

(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2012-164675

(P2012-164675A)

(43) 公開日 平成24年8月30日(2012.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	5 H O 5 0

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-92995 (P2012-92995)	(71) 出願人	000229117
(22) 出願日	平成24年4月16日 (2012.4.16)		日本ゼオン株式会社
(62) 分割の表示	特願2007-509339 (P2007-509339)		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
	の分割	(74) 代理人	100129838
原出願日	平成18年3月23日 (2006.3.23)		弁理士 山本 典輝
(31) 優先権主張番号	特願2005-84312 (P2005-84312)	(74) 代理人	100101203
(32) 優先日	平成17年3月23日 (2005.3.23)		弁理士 山下 昭彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	干場 弘治
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	中村 栄太郎
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池電極用バインダー、電極、ならびに非水電解質二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】電極活物質の分散性に優れた非水電解質二次電池電極用バインダーを提供する。また、電極活物質が高密度に充填され、表面平滑性に優れた非水電解質二次電池用電極、さらには、レート特性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】硫黄原子を含む酸またはその塩の基を、共重合体 100 g あたり 0.0005 ~ 0.05 モル含有する所定の共重合体からなる、電極活物質の分散性に優れた非水電解質二次電池電極用バインダー、このバインダーと電極活物質とを含有する電極用組成物を用いて形成された非水電解質二次電池用電極、および、この電極を有する非水電解質二次電池。

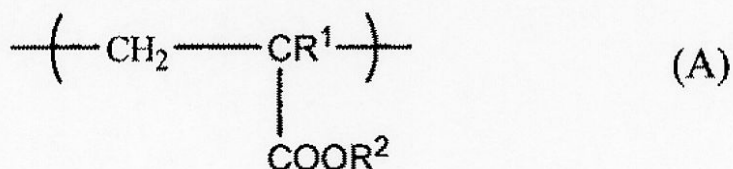
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共重合体からなる非水電解質二次電池電極用バインダーであって、
 前記共重合体が、硫黄原子を含む酸またはその塩の基を、前記共重合体 100 g あたり
 0.0005 ~ 0.05 モル含有し、
 前記共重合体は、一般式 (A)

【化 1】



10

(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 16 のアルキル基またはシクロアルキル基を表す)

で表される構造単位を 50 ~ 99.9 質量% 有し、且つ、

前記共重合体の前記一般式 (A) で表される構造単位中で、 R^2 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である前記一般式 (A) で表される構造単位の量が 50 質量% 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池電極用バインダー。

20

【請求項 2】

前記共重合体が、架橋性基をさらに含有する請求項 1 に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。

【請求項 3】

前記架橋性基が、エポキシ基およびヒドロキシル基から選ばれる少なくとも一つである請求項 2 に記載の非水電解質二次電池電極用バインダー。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池電極用バインダー、および該非水電解質二次電池電極用バインダーと架橋可能な化合物を含有する非水電解質二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池電極用バインダー、および電極活物質を含有する非水電解質二次電池電極用組成物。

30

【請求項 6】

請求項 5 に記載の非水電解質二次電池電極用組成物を用いて形成された活物質層が集電体に結着されてなる非水電解質二次電池用電極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の非水電解質二次電池用電極、電解液、およびセパレータを有する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池の製造に用いることができるバインダー、該バインダーを含有するバインダー組成物および電極用組成物に関する。また、本発明は、該電極用組成物を用いてなる電極、および該電極を用いてなる非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度が評価され、鉛二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池等の二次電池に代わって、エレクトロニクス用小型二次電池の主役を担うようになってきており、さらに自動車

50

用などの動力用への展開が期待されている。より高い電力密度を求めて、活物質の高容量化および電極中での高充填化、電極層の厚肉化、ならびにセパレータや集電体の薄肉化などの検討が続けられてきた。

【 0 0 0 3 】

電極活物質を電極中に高充填するためにバインダー配合比率を減じると、電極が脆くなってその裁断や電池組立の工程における不良率が増大したり、電池のサイクル特性が低下したりしやすくなる。また、電極中の導電材の配合比を減じると、電池のレート特性が低下してしまうという問題があった。

【 0 0 0 4 】

また、電極の表面は平滑でないと、セパレータにより隔てられた正負両極間の距離が局部的に近くなって、電流が一部に集中して局部的に発熱するおそれがある。そこで一般に、電極層形成後にロールプレスなどの方法により電極表面の平滑化と電極層の密度向上が図られる。ロールプレス前の電極層の、表面が粗かったり、密度が小さかったりすると、圧縮プレス圧力を大きくしても平滑な表面が得られにくく、高い圧力で無理に活物質の充填率を高めると、圧縮時に電極層内にマイクロクラックを生じ、結果的に電極層が脆くなるため、裁断や電池組立工程の不良を増加させる。

【 0 0 0 5 】

電極層を厚くすると、電池中での活物質比率を増加できるので、エネルギー密度を大きくするのに有効であるが、電極がたわみ難くなって電池組立工程の不良率を大きくしたり、集電体までの平均距離が大きくなったりする結果、電池のレート特性が低下してしまうという問題があった。

【 0 0 0 6 】

バインダーにゴム質のものを用いることによって、電極の柔軟性を高め、前記したサイクル特性を維持し、裁断・巻回工程の電極破損を低減する提案がなされている（例えば、特許文献 1 ～ 3）。また、反応硬化型のバインダーを用いることで可撓性、結着性に優れた電極を得ることも提案されている（特許文献 4）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開平 5 - 7 4 4 6 1 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 2 0 0 6 0 8 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 0 - 2 2 8 1 9 7 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 6 - 3 2 5 7 5 2 号公報

【 特許文献 5 】 米国特許第 5 8 4 6 6 7 4 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかし、上記の特許文献 1 ～ 5 に記載のバインダーを用いて電極用スラリーを製造すると、活物質や導電材の分散が不十分で塗布性の劣るスラリーとなることが多く、活物質が高密度に充填した破損し難い電極を得ることが困難であった。

【 0 0 0 9 】

そこで、本発明は、以上のような従来技術の問題点に鑑み、電極活物質の分散性に優れた非水電解質二次電池電極用バインダーを提供することを目的とする。また、本発明は、電極活物質が高密度に充填され、表面平滑性に優れた非水電解質二次電池用電極、さらには、レート特性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは以上の目的を達成するために鋭意検討した結果、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する共重合体をバインダーとして用いると、

10

20

30

40

50

電極活物質の分散性に優れること、および該バインダーを用いて製造した電極は強度および表面平滑性に優れること、さらにこの電極を用いることにより、レート特性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られることを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 1 】

かくして本発明によれば、下記の発明が提供される。

(1) 共重合体からなる非水電解質二次電池電極用バインダーであって、前記共重合体が、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を、前記共重合体 1 0 0 g あたり 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 モル含有することを特徴とする非水電解質二次電池電極用バインダー。

10

ここで、「カルコゲン元素」とは、狭義の意味のカルコゲン元素をいい、硫黄、セレン、テルルからなる原子群を意味する。

【 0 0 1 2 】

(2) 前記非水電解質二次電池電極用バインダーにおいて、前記窒素族元素またはカルコゲン元素は、リン原子または硫黄原子であることが好ましい。

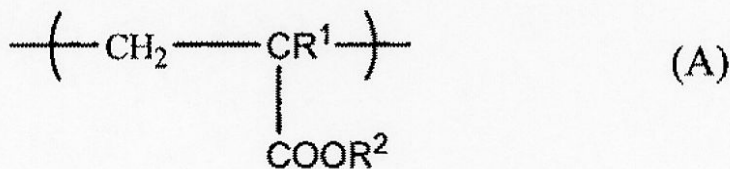
【 0 0 1 3 】

(3) 前記非水電解質二次電池電極用バインダーにおいて、前記共重合体は、一般式 (A)

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】

20



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 16 のアルキル基またはシクロアルキル基を表す)

で表される構造単位を 5 0 ~ 9 9 . 9 質量 % 有するものであることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

30

(4) (3) に記載の非水電解質二次電池電極用バインダーにおいて、前記共重合体の前記一般式 (A) で表される構造単位中で、 R^2 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である前記一般式 (A) で表される構造単位の量が 5 0 質量 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

(5) 前記非水電解質二次電池電極用バインダーにおいて、前記共重合体は、架橋性基をさらに含有していることが好ましい。

(6) (5) に記載の非水電解質二次電池電極用バインダーにおいて、前記架橋性基は、エポキシ基およびヒドロキシル基から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

(7) 上記の非水電解質二次電池電極用バインダー、および該非水電解質二次電池電極用バインダーと架橋可能な化合物を含有する非水電解質二次電池電極用バインダー組成物。

40

【 0 0 1 8 】

(8) 上記の非水電解質二次電池電極用バインダー、および電極活物質を含有する非水電解質二次電池電極用組成物。

(9) (8) に記載の非水電解質二次電池電極用組成物を用いて形成された活物質層が集電体に結着されてなる非水電解質二次電池用電極。

(1 0) (9) に記載の非水電解質二次電池用電極、電解液、およびセパレータを有する非水電解質二次電池。

【 発明の効果 】

50

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、電極活物質の分散性に優れる非水電解質二次電池電極用バインダーが提供される。該バインダーを用いて電極を製造すると、電極活物質が高密度に充填され、強度および表面平滑性に優れる電極を得ることができる。また、本発明の電極を用いることにより、放電レート特性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

< 非水電解質二次電池電極用バインダー >

本発明の非水電解質二次電池電極用バインダー（以下、単に「バインダー」ということがある。）は、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含む共重合体からなる。

10

【 0 0 2 1 】

このような共重合体をバインダーとして用いることにより、電極活物質の分散性が良好な電極用組成物を得ることができる。ここで、「窒素族元素」とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスからなる原子群を表す。また、本発明において、「カルコゲン元素」とは、狭義の意味のカルコゲン元素であり、硫黄、セレン、テルルからなる原子群を表す。また、この中でも、窒素族元素としてはリンが好ましく、カルコゲン元素としては硫黄が好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基の具体例としては、解離度の大きい強電解質基を好ましい例として挙げることができ、とりわけ、硫酸基、スルホン酸基、リン酸基、酸性リン酸エステル基およびホスホン酸基などの、硫黄原子もしくはリン原子を含む強酸の基、またはその塩の基を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

前記共重合体における、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基の含有量は、前記共重合体 1 0 0 g あたり 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 モルであり、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 モル、より好ましくは 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 1 モルである。前記窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基が前記範囲にあると、電極活物質などの分散性に優れ、良好なレート特性を有する電池を得ることができる。

30

【 0 0 2 4 】

前記共重合体における、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基の含有量は、元素分析により共重合体中の窒素族元素またはカルコゲン元素の含有量を測定して求めることができる。

【 0 0 2 5 】

本発明のバインダーに用いる共重合体の製造方法としては、例えば、（第一方法）窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する単量体およびこれと共重合可能な重合性単量体を共重合させる方法、（第二方法）上記重合性単量体から得られた重合体に窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する化合物を付加させる方法、（第三方法）窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有するラジカル開始剤を用いて、上記重合性単量体を重合させる方法などが挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

前記（第一方法）において用いられる窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する単量体としては、不飽和有機スルホン酸塩および不飽和有機硫酸塩などの硫黄原子を有する強酸の塩の基を含有する単量体；不飽和有機リン酸塩および不飽和有機ホスホン酸塩などのリン原子を有する強酸の塩の基を含有する単量体などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

具体的には、不飽和有機スルホン酸塩としては、ビニルスルホン酸、メチルビニルスル

50

ホン酸、アリル（またはメタリル）スルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリル酸（またはメタクリル酸）- 2 - スルホン酸エチル、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、および 3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパンスルホン酸などの有機スルホン酸の、アルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。不飽和有機硫酸塩としては、アクリル酸（またはメタクリル酸）- 2 - 硫酸エチルおよび 3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパン硫酸などの有機硫酸の、アルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

不飽和有機リン酸塩としては、アクリル酸（またはメタクリル酸）- 3 - クロロ - 2 - リン酸プロピル、アクリル酸（またはメタクリル酸）- 2 - リン酸エチル、および 3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパンリン酸などの有機リン酸の、アルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。不飽和有機ホスホン酸塩としては、ビニルホスホン酸、アクリルアミドメタンホスホン酸、2 - ホスホン酸エチル - アクリレート（またはメタクリレート）、および 3 - アリロキシ - 2 - ヒドロキシプロパンホスホン酸などの有機ホスホン酸の、アルカリ金属塩およびアンモニウム塩が挙げられる。

10

【 0 0 2 9 】

本発明に用いられる共重合体の骨格（主鎖）は、炭素鎖からなるポリメチレンおよびポリブタジエンならびにその置換体、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリウレアなどの複素線状高分子化合物およびその複合体、置換体などから任意に選択することができる。

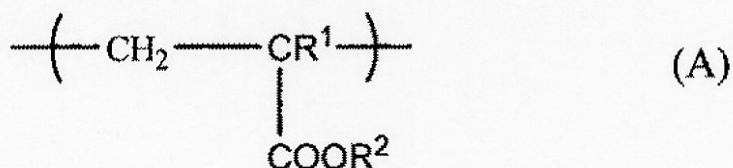
20

【 0 0 3 0 】

共重合体の骨格（主鎖）は、この中でも炭素鎖からなるポリメチレンおよびその置換体であることが好ましく、特に、前記共重合体全体の質量を基準（100質量%）として、一般式（A）

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



30

（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 16 のアルキル基またはシクロアルキル基を表す）

で表される構造単位を 50 ~ 99.9 質量% 有するものであることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、上記共重合体の前記一般式（A）で表される構造単位全体の質量を基準（100質量%）として、 R^2 が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である前記一般式（A）で表される構造単位の量が 50 質量% 以上であることがより好ましい。この範囲にある共重合体を用いると、得られる電極用組成物は流動性に優れ、表面平滑性の高い電極を得ることができる。

40

【 0 0 3 3 】

このような共重合体の骨格（主鎖）を形成するために、前記（第一方法）、（第二方法）および（第三方法）において用いられる重合性単量体としては、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が 1 ~ 6 である、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸ヘキシルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸

50

ヘキシルなどのメタクリル酸アルキルエステル；を挙げることができる。これらを重合性単量体として用いると、得られる共重合体を、前記一般式（A）において R^2 が炭素数1～6のアルキル基である構造単位を有する共重合体とできる。

【0034】

また、重合性単量体としては、非カルボニル性酸素原子に結合するアルキル基の炭素数が7～16である、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルも挙げることができる。その具体例としては、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；を挙げることができる。これらを重合性単量体として用いると、得られる共

10

【0035】

その他の重合性単量体としては、例えば、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ブチルベンジル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジイソプロピルなどの不飽和多価カルボン酸のアルキルエステル；アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチルなどのアルコキシ基を有する不飽和カルボン酸エステル；

【0036】

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α 、 β -不飽和ニトリル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなどのスチレン系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンなどのハロゲン化オレフィン；メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；シアン化ビニリデン；などが挙げられる。

20

【0037】

本発明のバインダーである共重合体は、架橋性基をさらに含有することが好ましい。架橋性基を含有していると、電極の製造時における加熱処理によってバインダーを架橋させることができ、電解液への溶解や膨潤が抑制できるので、強靱で柔軟な電極が得られる。架橋性基としては、エポキシ基、ヒドロキシ基、N-メチロールアミド基およびオキサゾリン基などが挙げられ、この中でも、エポキシ基およびヒドロキシ基が好ましい。

30

【0038】

前記架橋性基を共重合体に導入するために、前記（第一方法）、（第二方法）および（第三方法）で用いられる重合性単量体として、エポキシ基含有単量体、ヒドロキシ基含有単量体、N-メチロールアミド基含有単量体、オキサゾリン基含有単量体などの架橋性基含有単量体を用いることができる。エポキシ基含有単量体としては、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテルなどの不飽和アルコールのグリシジルエーテル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジル-p-ビニルベンゾエート、メチルグリシジルイタコネート、グリシジルエチルマレート、グリシジルビニルスルホネート、グリシジルアリルスルホネート、グリシジルメタリルスルホネートなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；ブタジエンモノオキシド、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、2-メチル-5,6-エポキシヘキセンなどのエポキシドオレフィン類；などが挙げられる。

40

【0039】

ヒドロキシ基含有単量体としては、アリル（またはメタリル）アルコール、3-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オールなどの不飽和アルコール；アクリル酸-2-

50

ヒドロキシエチル、アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、マレイン酸ジ - 2 - ヒドロキシエチル、マレイン酸ジ - 4 - ヒドロキシブチル、イタコン酸ジ - 2 - ヒドロキシプロピルなどの不飽和カルボン酸のアルカノールエステル類；一般式 $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - \text{COO} - (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m - \text{H}$ (m は2ないし9の整数、 n は2ないし4の整数、 R^1 は水素またはメチル基を表す) で表されるポリアルキレングリコールとアクリル酸 (またはメタクリル酸) とのエステル類；

【0040】

2 - ヒドロキシエチル - 2' - アクリロイル (またはメタクリロイル) オキシフタレート、2 - ヒドロキシエチル - 2' - アクリロイル (またはメタクリロイル) オキシサクシネートなどのジカルボン酸のジヒドロキシエステルのモノアクリル酸 (またはメタクリル酸) エステル類；2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシエチルエーテル、アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシプロピルエーテル、アリル (またはメタリル) - 3 - ヒドロキシプロピルエーテル、アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシブチルエーテル、アリル (またはメタリル) - 3 - ヒドロキシブチルエーテル、アリル (またはメタリル) - 4 - ヒドロキシブチルエーテル、アリル (またはメタリル) - 6 - ヒドロキシヘキシルエーテルなどのアルキレングリコールのモノアリル (またはメタリル) エーテル類；ジエチレングリコールモノアリル (またはメタリル) エーテル、ジプロピレングリコールモノアリル (またはメタリル) エーテルなどのポリオキシアルキレングリコールモノアリル (またはメタリル) エーテル類；グリセリンモノアリル (またはメタリル) エーテル、アリル (またはメタリル) - 2 - クロロ - 3 - ヒドロキシプロピルエーテル、アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシ - 3 - クロロプロピルエーテルなどの、(ポリ)アルキレングリコールのハロゲンおよびヒドロキシ置換体のモノアリル (またはメタリル) エーテル；オイゲノール、イソオイゲノールなどの多価フェノールのモノアリル (またはメタリル) エーテルおよびそのハロゲン置換体；アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシエチルチオエーテル、アリル (またはメタリル) - 2 - ヒドロキシプロピルチオエーテルなどのアルキレングリコールのアリル (またはメタリル) チオエーテル類；などが挙げられる。

10

20

30

【0041】

N - メチロールアミド基含有単量体としては、N - メチロールアクリル (またはメタクリル) アミドなどのメチロール基を有するアクリル (またはメタクリル) アミド類が挙げられる。

【0042】

オキサゾリン基含有単量体としては、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 4 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 4 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 5 - エチル - 2 - オキサゾリン等が挙げられる。

40

【0043】

前記 (第一方法) における重合方法は特に制限はなく、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法も用いることができる。重合に用いられる重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシドなどの有機過酸化物； α , α' - アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；が挙げられる。

【0044】

懸濁重合において用いられる懸濁剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、メチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルピロリド

50

ン、無水マレイン酸 - 酢酸ビニル共重合体、ポリアクリルアミドなどの合成高分子物質、およびデンプン、ゼラチンなどの天然高分子物質などが挙げられる。乳化重合において用いられる乳化剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性乳化剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステルなどの非イオン性乳化剤などが挙げられる。また必要に応じてトリクロロエチレン、チオグリコール、ドデシルメルカプタンなどの分子量調整剤を用いることもできる。前記した重合開始剤、単量体、懸濁剤または乳化剤、分子量調整剤などは重合開始時に一括して重合系に添加してもよいし、重合中に分割して添加することもできる。重合は通常 35 ~ 80 の温度で攪拌下にて行われる。

【0045】

10

前記（第二方法）においては、まず重合体を形成させ、ついで該重合体に窒素元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する化合物を付加させる。この場合、重合方法としては、前記と同様に、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法のいずれも用いることができ、後の付加反応の条件や得られる重合体の特性に応じて最適な製造方法を選択すればよい。例えば、付加反応を水系で行う場合には、乳化重合により微細な水性分散粒子として重合体を得るのが有利である。また、付加反応を溶剤系で行う場合には、溶液重合法またはメタノールなどの低級アルコールを重合媒体とする懸濁重合法が好ましいが、通常の懸濁重合法も用いることができる。

【0046】

20

このようにして得られた重合体に付加させる、窒素元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有する化合物としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩類；硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硫酸水素アンモニウムなどの硫酸水素塩類；リン酸水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウムなどのリン酸水素塩類；亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素アンモニウムなどの亜リン酸水素塩類；タウリンナトリウム、スルファミン酸ナトリウム、スルファニル酸カリウムなどのアミノスルホン酸塩類；さらにはチオ硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0047】

上記の化合物を付加させる反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、水および有機溶媒のいずれをも用いることができるが、付加反応に用いられる前記塩類は水溶性であるので、水、または水を含んだ有機溶媒を用いるのが有利である。反応は、通常 40 ~ 120 程度の温度において、2 ~ 24 時間加熱することにより行われるが、反応温度が高すぎると共重合体の劣化を招く。この付加反応には、触媒を用いることができる。該触媒としては、例えばテトラブチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムプロミド、トリメチルラウリルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドなどの四級アンモニウム塩、四フッ化ホウ素亜鉛などのフッ化ホウ素類などが挙げられる。また、付加反応は、重合体を調製する際に、付加反応に必要な塩類や触媒を重合系に存在させることにより重合と同時に進行させることもできる。

30

【0048】

前記（第三方法）において用いられる窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基を含有するラジカル開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム、過リン酸アンモニウム、過リン酸ナトリウムなどが挙げられる。第三方法においては、共重合体にラジカル開裂した開始剤と付加反応しやすい官能基を導入する。これにより、共重合体の開始末端以外に前記ラジカル開始剤を導入することができ、共重合体における窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基の含有量を前記の範囲とすることができる。前記官能基としてはエポキシ基が好ましく、前記のエポキシ基含有単量体を共重合させることで共重合体にエポキシ基を導入することができる。重合方法としては、前記と同様に、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法のいずれも用いることができ、特に制限はない。

40

【0049】

50

本発明のバインダーである共重合体は、電極の耐屈曲性を高くする観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が5以下であることが好ましい。

【0050】

共重合体の重量平均分子量は、通常、10,000以上、1,000,000以下、好ましくは20,000以上、500,000以下である。分子量がこの範囲であると、強度に優れ、かつ電極用組成物としたときに、電極活物質および導電材の分散性が高いバインダーとすることができる。

【0051】

<非水電解質二次電池電極用バインダー組成物>

本発明の非水電解質二次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」ということがある。）は、前記本発明のバインダーおよび該バインダーと架橋可能な化合物を含有する組成物である。前記架橋可能な化合物（以下、「架橋剤」ということがある。）は、本発明のバインダー中の、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基または架橋性基と反応して架橋構造を形成し得る化合物である。架橋構造の形成により、電極を製造したときの強度を向上させることができる。なお、本発明のバインダーは、単独で用いても分子間で架橋構造を形成し得る場合がある。例えば、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基として硫黄原子またはリン原子を含む強酸の塩の基を含有し、架橋性基としてエポキシ基を含有する場合は、強酸の塩の基とエポキシ基とが反応して架橋構造を形成する。しかしながら、その場合であっても、架橋剤を併用するとさらに架橋の密度や速度を高めることができるので好ましい。

10

20

【0052】

架橋剤は、バインダーとして用いる共重合体の、窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基または架橋性基に対応して適宜選択される。例えば該共重合体がエポキシ基を架橋性基として含む場合は、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリリン酸化合物などの、エポキシ樹脂の硬化剤として広く知られている化合物を架橋剤として用いることができる。該共重合体がヒドロキシル基を架橋性基として含む場合は、ポリイソシアネート化合物やポリカルボン酸無水物を架橋剤として用いることができる。また該共重合体が窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基として硫黄原子またはリン原子を含む強酸の塩の基を含む場合や、カルボキシル基を架橋性基として含む場合は、ポリエポキシ化合物を架橋剤として用いることができる。

30

【0053】

本発明のバインダー組成物を用いて得られる電極用組成物は、調製時や保存中、および塗布中には架橋反応が進まず、塗布した後に乾燥、加熱すると架橋が進むことが好ましい。そのために、これらの架橋剤には必要に応じ、室温付近での反応防止のためのブロック化処理が施される。例えば、ポリアミンは酢酸塩に、カルボン酸はアンモニウム塩にすることでブロック化できる。またポリイソシアネートは、フェノール、亜硫酸塩、アセト酢酸エチルなどの公知のブロック化剤によりブロック化して用いる。また、架橋剤が高分子であると架橋の効果が発現しやすく、かつ未架橋の架橋剤の残留による電池性能の低下の危険が小さいのでより好ましい。架橋剤の使用量は、対応するバインダーの窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基または架橋性基の量に対して、架橋剤中の窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基または架橋性基と反応する基の量が通常0.05～20当量、好ましくは0.2～5当量となる量である。

40

【0054】

<非水電解質二次電池電極用組成物>

本発明の非水電解質二次電池電極用組成物は、上記本発明のバインダーと、電極活物質とを含有する組成物である。非水電解質二次電池の正極用の電極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeVO_4$ 、 $Li_xNi_yCo_zMn_wO_2$ （ただし、 $x+y+z+w=2$ である）などのリチウム含有複合金属酸化物； $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ などのリチウム含有複合金属オキソ酸化物塩； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 などの遷移金属硫化物； $Cu_2V_2O_3$ 、

50

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；および、これらの化合物中の遷移金属の一部を他の金属で置換した化合物などが例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ - p - フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。また、これらの表面の一部または全面に、炭素材料や無機化合物を被覆させたものも用いられる。

【0055】

また、非水電解質二次電池の負極用の電極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ (MCM B)、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などが挙げられる。また、リチウムと合金化可能な Si、Sn、Sb、Al、Zn および W などの金属も挙げられる。正極用および負極用の電極活物質は、機械的改質法により表面に導電材を付着させたものも使用できる。導電材としては、以下において説明する、電極用組成物に含有させることができる、導電材と同様のものを用いることができる。

10

【0056】

非水電解質二次電池に用いる電極活物質の粒子形状は、高充填に適したものとするためには、球形に整粒されたものが好ましい。また、粒子径については $1\mu m$ 程度の細かな粒子と $3 \sim 8\mu m$ の比較的大きな粒子の混合物や、 $0.5 \sim 8\mu m$ にブロードな分布を持つ粒子が好ましい。粒子径が $50\mu m$ 以上の粒子が含まれる場合は、篩い掛けなどによりこれを除去して用いるのが好ましい。電極活物質のタップ密度が正極で $2g/cm^3$ 以上、負極で $0.8g/cm^3$ 以上であればさらに好ましい。

20

【0057】

本発明の電極用組成物に用いる上記のバインダーの量は、非水電解質二次電池に用いる場合は電極活物質 100 質量部に対して、好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量部、より好ましくは $0.2 \sim 4$ 質量部、特に好ましくは $0.5 \sim 3$ 質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質が脱落しやすくなるおそれがあり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電池反応が阻害されたり、内部抵抗が増大したりするおそれがある。

【0058】

本発明の電極用組成物は、導電材を含有することが好ましい。導電材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、グラファイト、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンを使用することができる。導電材を用いることにより、電極活物質同士の電気的接触を向上させることができ、非水電解質二次電池に用いる場合に放電レート特性を改善することができる。導電材の使用量は、電極活物質 100 質量部に対して通常 $0 \sim 20$ 質量部、好ましくは $1 \sim 10$ 質量部である。

30

【0059】

本発明の電極用組成物は、通常、さらに溶媒を含有し、電極活物質や導電材などが該溶媒に分散したスラリー状で用いられる。溶媒としては、前記本発明のバインダーを溶解し得るものを用いると、電極活物質や導電材の分散性に優れるので好ましい。

本発明のバインダーが溶媒に溶解した状態で用いることにより、バインダーが電極活物質などの表面に吸着してその体積効果により分散を安定化させていると推測される。

40

【0060】

このような溶媒としては、水および有機溶媒のいずれも使用できる。有機溶媒としては、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのアシロニトリル類；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの溶媒は、単独で、または2種以上を混合して、

50

乾燥速度や環境上の観点から適宜選択して用いることができる。

【0061】

良く分散した電極用組成物は比較的高い固形分濃度で適当な粘度の塗料状となる。本発明の電極用組成物は好ましくは100～100,000mPa・s、より好ましくは1,000～20,000mPa・sの粘度で用いられ、その時の電極用組成物中の不揮発分の体積分率は好ましくは25%以上である。電極用組成物中の固形分濃度が高いと、集電体に塗布、乾燥して得られる電極層の空隙率を低くできるので、後述のプレス処理による電極層の変形量が小さく、屈曲破壊限界径の小さい電極を容易に得ることができる。

【0062】

本発明の電極用組成物は、前記の架橋剤をさらに含有するものであることが好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、他のバインダーや、粘度調整剤などを含有していてもよい。粘度調整剤としては、特に限定されないが、各種の界面活性剤やカップリング剤が好ましい。界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤が好ましい。カップリング剤としては、シラン系、アルミ系、チタネート系、ホウ素系等の各種カップリング剤が挙げられる。電極活物質や導電材の分散性を高めるとの観点から、架橋剤、他のバインダーおよび粘度調整剤は上記の溶媒に可溶なものが好ましい。

【0063】

本発明の電極用組成物は、以上の各成分を混合して製造される。混合方法および混合順序は特に限定されない。本発明のバインダーを用いると、混合方法や混合順序によらず電極活物質や導電性付与剤が高度に分散された電極用組成物を得ることができる。混合には、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、遊星式攪拌機などの混合機を用いることができる。

【0064】

<非水電解質二次電池用電極>

本発明の非水電解質二次電池用電極（以下、単に「電極」ともいう）は、上記の電極用組成物を用いて形成された活物質層が集電体に結着されてなる。本発明の電極における活物質層は、少なくとも上記本発明のバインダーと電極活物質とを含有し、好ましくは集電体の両面に形成されている。

【0065】

電極活物質は、前記本発明の電極用組成物の説明において例示したものをいずれも用いることができる。集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、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が好ましい。中でも、非水電解質二次電池の正極用としてはアルミニウムが特に好ましく、負極用としては銅が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものが好ましい。

【0066】

また、上記の集電体に、前記本発明のバインダーを好ましくはカーボンブラックなどの導電性微粉末とともにプレコートして用いてもよい。本発明のバインダーをプレコートした集電体を用いることで、集電体と活物質層の密着が良好で電池の組立加工時の電極破損が少なく、長期信頼性の優れた電池を実現できる。

【0067】

本発明の電極における活物質層の厚さは、該電極を用いて製造される非水電解質二次電池の種類や用途により適宜選択されるが、50μm以上であることが好ましく、60～150μmであることがより好ましい。活物質層の厚さが薄すぎると該電極を用いて製造した非水電解質二次電池の容量が低くなる場合がある。一方、厚すぎると、活物質層の柔軟性が低下し、活物質層が割れたり、集電体から剥離したりしやすくなる。

【0068】

上記本発明の電極は、前記本発明の電極用組成物を、集電体に塗布し、乾燥して活物質

層を形成して製造される。上記の特性を全て有する電極を得るためには、電極用組成物中で、電極活物質や導電材などの固形分が均一に分散していることが必要である。分散が不均一であると電極用組成物の流動性が乏しくて塗布工程の生産性が低くなるばかりでなく、得られた活物質層の充填率が小さくかつ表面が粗いものになる結果、プレス工程後の電極が脆いものになる。また、良く分散した電極用組成物を用いると、安定して高速塗布することが可能になるので、電極の生産性を飛躍的に高めることができる。

【0069】

本発明の電極の好ましい製造方法は、前記本発明の電極用組成物を集電体に塗布、加熱乾燥して活物質層を形成する方法である。電極用組成物の集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。

10

【0070】

さらに乾燥後に加熱処理すると、電極中の溶媒を完全に除去することができるとともに、バインダーが架橋性基を有するか、または電極用組成物が架橋剤を有する場合は、バインダーが架橋するので電極の強度が向上し、かつバインダーが電解液に膨潤または溶解することを防止できる。加熱処理温度は、好ましくは140 ～ 210 であり、加熱処理時間は、好ましくは4時間～48時間である。架橋に要する加熱処理時間は前記の窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基、架橋性基および架橋剤の量や種類により適宜調整できる。また、以上のような加熱による架橋の他、過酸化物による架橋、電子線架橋などの高エネルギー線の照射による架橋も適用可能である。

20

【0071】

また、前記の製造法において、乾燥後、加熱処理の前または加熱処理に引き続き、プレス処理することが好ましい。プレス処理により活物質層表面の平滑度および電極密度を高めることができる。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0072】

上記本発明の電極は、非水電解質二次電池用電極として、好ましくはリチウムイオン二次電池用電極として用いられる。

【0073】

30

< 非水電解質二次電池 >

本発明の非水電解質二次電池は、上記した本発明の電極と、電解液およびセパレータを有する。本発明の非水電解質二次電池は、上記した本発明の電極を、正極あるいは負極のいずれか一方において用いていればよく、これにより本発明の効果を奏することができる。また、本発明の効果をより良好に奏するためには、本発明の非水電解質二次電池は、上記した本発明の電極を、正極および負極の両方において用いていることが好ましい。

【0074】

非水電解質二次電池は、上記の電極や電解液、セパレータ等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、負極と正極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する。さらに必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をすることもできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであってもよい。

40

【0075】

電解液は、通常の非水電解質二次電池に用いられるものであれば特に制限されない。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。中でも、電解質塩を有機溶媒に溶解して得られる、液状またはゲル状の非水電解液が好ましい。

【0076】

50

電解質塩としては、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{S}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0077】

これらの電解質塩を溶解させる有機溶媒（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、エチル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 -ブチロ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等が挙げられ、中でもカーボネート類が化学的、電気化学的および熱安定性に優れているので好ましい。

【0078】

セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布；無機セラミック粉末を含む多孔質の樹脂；など公知のものをを用いることができる。

【実施例】

【0079】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例における部および％は、特に断りがない限り質量基準である。実施例および比較例において得た、バインダー、電極用組成物、電極および電池について、以下の評価方法に従って評価した。

【0080】

（評価方法）

<窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基の含有量>

窒素族元素もしくはカルコゲン元素を含む酸またはその塩の基含有量は、バインダーとして用いた共重合体のN-メチルピロリドン（以下、NMPという。）溶液に多量の水を加えて共重合体を析出させ、その析出物を水洗して残留塩類を精製除去した後、元素分析により求められた窒素族元素およびカルコゲン元素の質量分率から算出した。

【0081】

<電極用組成物の経時増粘指数>

電極用組成物の粘度を、製造直後と製造から5時間室温（25℃）で保存後のものについて、Brookfield M型粘度計（東京計器社製）でローター番号4、回転数60rpmで1分間回転後に測定し、（5時間保存後の粘度）/（製造直後の粘度）を経時増粘指数とした。経時増粘指数が1に近いほど、固形分が均一に分散し安定な状態となっていることを示す。

【0082】

<電極柔軟性>

得られた非水電解質二次電池用電極を、長さ100mm、幅50mmの長方形に2枚切り出して試験片とし、JIS K5600-5-1に記載の方法に準じて測定した。試験装置はタイプ1の装置を用いた。試験片を試験装置に取り付け、ちょうつがいを用いた状態で180°折り曲げた後、ルーペで電極のクラックを観察した。マンドレルの直径を変えて測定したとき、クラックが見られたマンドレルの直径から以下のように評価した。マンドレルの直径が小さいときにクラックが見られない電極は、電極柔軟性に優れることを示す。

マンドレルの直径が3mmでクラックが見られない：A

マンドレルの直径が5mmでクラックが見られない：B

マンドレルの直径が8mmでクラックが見られない：C

マンドレルの直径が 8 mm でクラックが見られる : D

【 0 0 8 3 】

<ピール強度>

電極を幅 2 . 5 c m × 長さ 1 0 c m の矩形に切って試験片とし、活物質層面を上にして固定する。試験片の活物質層表面にセロハンテープを貼り付けた後、試験片の一端からセロハンテープを 5 0 m m / 分の速度で 1 8 0 ° 方向に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を 1 0 回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とした。ピール強度が大きいほど活物質層の集電体への結着力が大きいことを示す。

【 0 0 8 4 】

<電極表面粗さ>

J I S B 0 6 0 1 に基づいて、電極の活物質層面の、2 0 μ m 四方の算術平均粗さ (R a) を、原子間力顕微鏡で観測した。同種の電極活物質を用いる場合において、R a の値が小さいほど電極活物質や導電付与材が活物質層中で均一に分散し、かつ活物質層表面が平滑であることを示す。

【 0 0 8 5 】

<電池性能>

試験条件は、2 5 の温度で充電は 0 . 5 時間率の定電流で 4 . 2 V まで、さらに 4 . 2 V 定電圧で 2 時間充電した。その後、0 . 5 時間率の定電流で 2 . 7 5 V まで放電した。続いて上記の条件で充電を行った後、2 時間率の定電流で 2 . 7 5 V まで放電した。0 . 5 時間率の放電容量に対する 2 時間率の放電容量の割合を百分率で示し、放電レート特性とした。また、上記の条件での充電および 0 . 5 時間率の定電流での放電を 1 0 0 サイクル繰り返したときの 1 サイクル目に対する 1 0 0 サイクル目の放電容量の割合を百分率で示し、サイクル特性とした。

【 0 0 8 6 】

(バインダーの作製)

実施例 1

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 3 0 0 部、アクリル酸エチル 5 0 部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 4 0 部、メタクリル酸グリシジル 1 0 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 部および過硫酸カリウム 1 . 0 部を入れ、十分に攪拌した後、7 0 に加温して重合し、ラテックスを得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ 9 9 % であった。このラテックス 1 0 0 部に N M P 3 2 0 部を加え、減圧下に水を蒸発させて、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーであるエチルアクリレート・アクリロニトリル系共重合体 (以下、「重合体 A 」という。) の 8 % N M P 溶液を調製した。重合体 A は、固形分 1 0 0 g あたり硫酸塩の基が 0 . 0 0 3 モルであった。モノマー組成等および酸またはその塩の基の含有量を表 1 に示した。

【 0 0 8 7 】

実施例 2

攪拌機付きのオートクレーブに、イオン交換水 3 0 0 部、アクリル酸 n - ブチル 8 0 部、アクリロニトリル 1 5 部、メタクリル酸 - 2 - 硫酸アンモニウムエチル 1 部、メタクリル酸グリシジル 4 部、ドデシルメルカプタン 0 . 5 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 部および α , α ' - アゾイソプロピロニトリル 0 . 7 部を入れ、十分に攪拌した後、8 0 に加温して重合し、ラテックスを得た。固形分濃度から求めた重合転化率はほぼ 9 9 % であった。このラテックス 1 0 0 部に N M P 3 2 0 部を加え、減圧下に水を蒸発させて、本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーであるエチルアクリレート・アクリロニトリル系共重合体 (以下、「重合体 B 」という。) の 8 % N M P 溶液を調製した。重合体 B は、固形分 1 0 0 g あたりの硫酸塩の基が 0 . 0 0 4 モルであった。モノマー組成等および酸またはその塩の基の含有量を表 1 に示した。

【 0 0 8 8 】

実施例 3 , 4、

モノマー組成として、表 1 に示したものをを用いた以外は、実施例 2 と同様にして、本発明

10

20

30

40

50

の非水電解質二次電池電極用バインダーであるエチルアクリレート・アクリロニトリル系共重合体（以下、「重合体C」、「重合体D」という。）の8%NMP溶液を調製した。重合体Cは、固形分100gあたりのリン酸塩の基が0.010モルであった。モノマー組成および酸またはその塩の基の含有量を表1に示した。また、重合体Dは、固形分100gあたりの硫酸塩の基が0.004モルであった。モノマー組成等および酸またはその塩の基の含有量を表1に示した。

【0089】

比較例1, 2

モノマー組成として、表1に示したものを除いた以外は、実施例2と同様にして、バインダーであるエチルアクリレート・アクリロニトリル系共重合体（以下、「重合体E」「重合体F」という。）の8%NMP溶液を調製した。重合体Fは、固形分100gあたりの硫酸塩の基が0.065モルであった。モノマー組成等および酸またはその塩の基の含有量を表1に示した。

10

【0090】

（電極の作製）

実施例5

アセチレンブラック40部と、平均粒子径 $3.8\mu\text{m}$ 、タップ密度 2.7g/cm^3 の LiCoO_2 2,000部とを、接粉部がジルコニアでできた10L高速混合機（三井三池製作所製ヘンシェルミキサー）に投入して3,800rpmで60分混合し、 LiCoO_2 の周りにアセチレンブラックが付着した粒子からなる粉体流動性の良好な正極活物質混合物を得た。

20

該混合物1020部をプラネタリーミキサーに入れ、重合体Aの8%NMP溶液150部とNMPを加えて固形分濃度を81%とし、60rpmで60分混合した。ついでNMPを徐々に添加して固形分濃度を77%とし、減圧下で脱泡処理して艶のある流動性の良い正極電極用組成物を得た。この電極用組成物の製造直後の粘度は $11,900\text{mPa}\cdot\text{s}$ で、経時増粘指数は1.13であった。この電極用組成物をコンマコーターで厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に乾燥厚さ約 $110\mu\text{m}$ 前後になるように両面に塗布し、60で乾燥後活物質層密度 $3.5\times 10^3\text{kg/m}^3$ 、厚さ $190\mu\text{m}$ （アルミ箔含む）となるようにロールプレスでプレス後、150で12時間減圧下で加熱処理して正極用電極aを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

30

【0091】

実施例6

電極活物質として平均粒子径が $2.9\mu\text{m}$ の LiFePO_4 を用いた以外は、実施例5と同様にして、正極活物質混合物を得た。該混合物1020部をプラネタリーミキサーに入れ、重合体Bの8%NMP溶液150部とNMPを加えて固形分濃度を65%とし、60rpmで60分混合した。ついでNMPを徐々に添加して固形分濃度を59%とし、減圧下で脱泡処理して艶のある流動性の良い正極電極用組成物を得た。この電極用組成物の製造直後の粘度は $8,500\text{mPa}\cdot\text{s}$ で、経時増粘指数は0.98であった。この電極用組成物をコンマコーターで厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上に乾燥厚さ約 $110\mu\text{m}$ 前後になるように両面に塗布し、60で乾燥後活物質層密度 $1.8\times 10^3\text{kg/m}^3$ 、厚さ $190\mu\text{m}$ （アルミ箔含む）となるようにロールプレスでプレス後、150で12時間減圧下で加熱処理して正極用電極bを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

40

【0092】

実施例7

メゾカーボンマイクロビーズ（MCMB：大阪ガスケミカル社製）500部をプラネタリーミキサーに入れ、重合体Cの8%NMP溶液125部とNMPを加えて固形分濃度70.5%とし、60rpmで60分混合した。ついで、NMPを徐々に添加して固形分濃度63.5%とし、減圧下で脱泡処理して艶のある流動性の良い負極電極用組成物を得た。この電極用組成物をコンマコーターで厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上に乾燥厚さ $100\mu\text{m}$ 前後に

50

なるように両面に塗布し、60 で乾燥後150 で12時間加熱処理して電極原反を得た。この電極原反を活物質層密度が $1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ となるようにロールプレスでプレスして厚さ170 μm の負極用電極cを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0093】

実施例8

アセチレンブラック40部と、平均粒子径3.8 μm 、タップ密度2.7 g/cm^3 の LiCoO_2 2,000部とを、接粉部がジルコニアでできた10L高速混合機(三井三池製作所製ヘンシェルミキサー)に投入して3,800rpmで60分混合し、 LiCoO_2 の周りにアセチレンブラックが付着した粒子からなる粉体流動性の良好な正極活物質混合物を得た。

該混合物1020部をプラネタリーミキサーに入れ、重合体Dの8%NMP溶液150部とNMPを加えて固形分濃度を81%とし、60rpmで60分混合した。ついでNMPを徐々に添加して固形分濃度を77%とした後、ヘキサメチレンジイソシアネートのアセト酢酸エチルブロック体を0.3部添加混合し、減圧下で脱泡処理して艶のある流動性の良い正極電極用組成物を得た。この電極用組成物をコンマコーターで厚さ20 μm のアルミニウム箔上に乾燥厚さ約110 μm 前後になるように両面に塗布し、60 で乾燥後活物質層密度 $3.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、厚さ190 μm (アルミ箔含む)となるようにロールプレスでプレス後、150 で12時間減圧下で加熱処理して正極用電極dを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0094】

比較例3

バインダーとして重合体Eを用いた以外は、実施例5と同様にして、正極用電極eを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0095】

比較例4

バインダーとして重合体Fを用いた以外は、実施例5と同様にして、正極用電極fを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0096】

比較例5

メゾカーボンマイクロビーズ(MCMB:大阪ガスケミカル社製)500部をプラネタリーミキサーに入れ、PVDF(呉羽化学工業社製、KF1300)の12%NMP溶液125部とNMPを加えて固形分濃度70.5%とし、60rpmで60分混合した。ついで、NMPを徐々に添加して固形分濃度63.5%とし、減圧下で脱泡処理して艶のある流動性の良い負極電極用組成物を得た。この電極用組成物をコンマコーターで厚さ18 μm の銅箔上に乾燥厚さ100 μm 前後になるように両面に塗布し、60 で乾燥後150 で2時間加熱処理して電極原反を得た。この電極原反をロールプレスでプレスして厚さ170 μm の負極用電極gを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0097】

比較例6

バインダーとしてPVDF(呉羽化学工業社製、KF1300)を用いた以外は、実施例5と同様にして、正極用電極hを得た。使用したバインダー等の種類および評価結果を表2に示した。

【0098】

(電池の作製)

実施例9

実施例5で得た正極aを幅54mm×長さ480mmに裁断し、片面のみ端部より長さ方向に10mmまで電極層を除去して集電体を露出させた。また、実施例7で得た負極cを幅56mm×長さ510mmに裁断し、正極と同様にして片面のみ10mm幅で集電体を

露出させた。ついで上記正極と負極を用い、両極の集電体を露出させていない面が対向し、かつ集電体を露出させた部分が長さ方向で逆側になるように配置してセパレータを挟み、さらに負極の集電体を露出させた面の電極層上にセパレータを積層した。なお、セパレータとしては、厚さ20 μ mの多孔性ポリエチレン製シートを用いた。

ついでこれを正極の集電体露出面を起点にして直径2.5mmのアルミ製集電棒に渦巻状に巻きつけて、最外面が負極の電極積層体を得た。この電極積層体を外径18mmで高さ67mmの有底円筒状のステンレス鋼製電池ケース内に挿入し、正極リード体および負極リード体の溶接を行った。ついで電極タブを接合し脱気し、電解液を注入した後、封口板を取り付けて筒形リチウムイオン二次電池を作製した。なお、電解液としてはエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とをEC:DEC=1:2(20での容積比)で混合してなる混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。作製したリチウムイオン二次電池の放電レート特性およびサイクル特性を測定した。使用した正極および負極の種類および評価結果を表3に示す。

【0099】

実施例10～12、比較例7～8

正極および負極として表3に示すものを用いた他は、実施例9と同様にしてリチウムイオン二次電池を作成し、放電レート特性およびサイクル特性を測定した。使用した正極および負極の種類および評価結果を表3に示した。

【0100】

【表1】

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
		重合体A	重合体B	重合体C	重合体D	重合体E	重合体F
単量体 (部)	アクリル酸エチル	50		45	82		
	アクリル酸ブチル		80	45			30
	アクリル酸2-エチルヘキシル	40				79	40
	アクリロニトリル		15	5	15	20	10
	メタクリル酸グリシジル	10	4	3			5
	メタクリル酸-2-硫酸アンモニウムエチル		1		1		15
	メタクリル酸-2-リン酸エチル			2			
	アクリル酸-2-ヒドロキシエチル				2		
重合開始剤 (部)	メタクリル酸					1	
	過硫酸カリウム	1					
	α, α' -アゾイソブチロニトリル		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
酸またはその塩の基の含有量(モル)		0.003	0.004	0.010	0.004	0.00	0.065

【0101】

【表 2】

表 2	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
バインダー（電極活物質分散時添加）	重合体A	重合体B	重合体C	重合体D※	重合体E	重合体F	PVDF	PVDF
活物質	LiCoO ₂	LiFePO ₄	MCMB	LiCoO ₂	LiCoO ₂	LiCoO ₂	MCMB	LiCoO ₂
溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
電極用組成物の粘度 (mPa・s)	11900	8500	5200	7900	8800	16500	6300	13400
経時増粘指数	1.13	0.98	1.1	1.22	1.6	0.71	0.96	1.1
電極	a	b	c	d	e	f	g	h
電極表面粗さRa(μm)	1.2	1.1	4.2	1.2	1.9	2.6	4.2	1.7
ピール強度 (N/m)	10	21	15	20	3	5	4	5
電極柔軟性	A	A	A	A	A	B	C	D

※共重合体と架橋可能な化合物を含む

【0102】

表 2 に示した結果によると、本発明の電極（実施例 5 ～ 8）は、電極表面粗さが小さく、電極活物質等が活物質層中で均一に分散し、活物質層表面が平滑であった。また、経時

10

20

30

40

50

粘度指数は、いずれも良好な値を示した。また、ピール強度が大きく、電極柔軟性が良好であった。これに対して、比較例 3 ～ 6 の電極は、いずれかの評価において劣った結果を示した。なお、活物質として M C M B を用いている場合（実施例 7、比較例 5）において、電極表面粗さが大きくなっている理由は、活物質である M C M B の粒径が他の活物質に比べて大きいためである。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

表 3

	電極構成		放電レート (%)	サイクル特性 (%)
	正極	負極		
実施例 9	電極 a	電極 c	93.5	95.6
実施例 10	電極 b	電極 g	92.1	94.1
実施例 11	電極 d	電極 c	93.7	95.2
実施例 12	電極 e	電極 c	92.6	93.6
比較例 7	電極 f	電極 g	90.1	87.8
比較例 8	電極 h	電極 g	88.6	85.9

10

【 0 1 0 4 】

表 3 に示した結果によると、本発明の電池（実施例 9 ～ 12）は、放電レート特性およびサイクル特性のいずれにおいても良好な結果を示した。これに対して、比較例 7 および 8 の電池においては、いずれの特性においても劣った結果を示した。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 5 】

本発明の非水電解質二次電池電極用バインダーは、電極活物質の分散性が優れている。そして、このバインダーを用いることにより、電極活物質が高密度に充填され、強度および表面平滑性が優れた本発明の電極を製造することができる。さらに、この電極を用いることによって、放電レート特性およびサイクル特性が優れた非水電解質二次電池を製造することができる。このような性能を有する二次電池は、エレクトロニクス用小型二次電池の主役を担うようになってきており、また、自動車用などの動力用への展開が期待されている。

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AL08 AL11 AM03
AM04 AM07 DJ08 EJ12 EJ14 HJ01 HJ02
5H050 AA02 AA07 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11
CB07 CB08 CB09 CB11 DA11 EA10 EA23 EA28 HA01 HA02