

(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
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113876 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055570
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010)
- (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 2009-090338 2009 年 4 月 2 日(02.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大高 剛史 (OTAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 吉田 文平 (YOSHIDA, Bunpei) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 古谷 信也 (FURUTANI, Shinya); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目 1 番 2 7 号古谷内外特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 FOR POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池正極用結着剤及び正極材料

(57) Abstract: Disclosed are: a binder for electrodes, which enables a lithium ion secondary battery to have a higher output and to maintain adequate cycle characteristics during high-rate charge/discharge; and an electrode material. Specifically disclosed is a binder (A) for a positive electrode of a lithium ion secondary battery, which is characterized by containing a substituted polythiophene (P) in which at least some of thiophene repeating units are thiophene repeating units (a) in which the 3-position and/or the 4-position of a thiophene ring is substituted by (a) a polyether group that has an alkoxy group with 1-15 carbon atoms at one end, while having 1-9 repeating units each of which is composed of an oxyalkylene group with 2-4 carbon atoms, (b) an alkoxy group, (c) an alkoxyalkyl group or (d) an alkyl group that is substituted by the polyether group (a).

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の高出力化が可能で、高速充放電時でもサイクル特性が維持できる電極用結着剤及び電極材料を提供するための、チオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部が、(a) 炭素数 2~4 のオキシアルキレン基からなる繰り返し単位を 1~9 個有し、片末端が炭素数 1~15 のアルコキシ基であるポリエーテル基、(b) アルコキシ基、(c) アルコキシアルキル基又は (d) 前記ポリエーテル基 (a) で置換されたアルキル基によって、チオフェン環の 3 位及び/又は 4 位が置換されたチオフェン繰り返し単位 (a) である置換ポリチオフェン (P) を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池正極用結着剤 (A)。

WO 2010/113876 A1

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池正極用結着剤及び正極材料 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池正極用結着剤及び正極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車のニーズに応えるため、リチウムイオン二次電池の高出力化が急務となっている。一般に、電池の高出力化には2つの重要な要素が考えられる。ひとつは電極材料において電子伝導性が高いこと、もうひとつはリチウムイオンの伝導性が高いことである。いずれか一方が劣る場合は、電池の内部抵抗が高くなり十分な出力特性は得られない。内部抵抗の主な原因となる箇所は、イオン伝導と電子伝導の反応界面が集中する電極材料である。

[0003] 一般に、リチウムイオン二次電池の正極材料は、集電体と活物質を結着剤によって結着することで構成されている。結着剤としては結着力の強いポリフッ化ビニリデンが使用されている。しかし、ポリフッ化ビニリデンには電子伝導性がなく、その対策として導電助剤を混合しているが、それでも尚導電性は十分ではない。またリチウムイオンの伝導性もないため高出力化の妨げとなっている。

[0004] 結着剤の導電性を改善するための導電助剤として、ポリアニリン等の導電性高分子化合物を用いることが提案されている（例えば特許文献1）。しかしながら、ポリアニリンを結着剤として使用した電極材料は電気化学的安定性に乏しく、保存安定性及びサイクル特性が充分でないという問題点を有する。サイクル特性とは、充電した後に放電することを1サイクルとし、そのサイクルを繰り返した場合の電池容量の劣化の程度をいう。

[0005] また、リチウムイオン二次電池の正極材料は現在 LiCoO_2 が汎用されているが、 160°C 付近から発熱しながら分解することから、安全性の観点から問題となっている。そこで、高温下でも発熱分解することがなく、より安

全性の高い LiFePO_4 への置き換えが検討されている。

しかし、 LiFePO_4 は電子伝導性に乏しく、特に高速充放電したときのサイクル特性の低下が激しいという課題を有する。導電性を補うためにカーボンで活物質をコーティングする等の対策が取られている（例えば特許文献2）が、高コストであると共に生産性に劣るため実用化の妨げとなっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-52940号公報

特許文献2：特開2006-302671号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、リチウムイオン二次電池の高出力化が可能で、高速充放電を繰り返した場合でも電池容量の劣化が少ない電極用結着剤及び電極材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を行った結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、

チオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部が、

（a）炭素数2～4のオキシアルキレン基からなる繰り返し単位を1～9個有し、片末端が炭素数1～15のアルコキシ基であるポリエーテル基、

（b）アルコキシ基、

（c）アルコキシアルキル基又は

（d）前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基によって、チオフェン環の3位及び／又は4位が置換されたチオフェン繰り返し単位（ α ）である置換ポリチオフェン（P）を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池正極用結着剤（A）；並びに該結着剤によって、活物質（B）を

集電体（C）に結着してなるリチウムイオン二次電池用正極材料である。

発明の効果

- [0009] 本発明のリチウムイオン二次電池正極用結着剤は、電池の出力特性を大幅に向上させ、更に高速充電時のサイクル特性を大幅に改善するという効果を奏する。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明のリチウムイオン二次電池正極用結着剤（A）は、チオフェン繰返し単位のうちの少なくとも一部が、（a）炭素数2～4のオキシアルキレン基からなる繰返し単位を1～9個有し、片末端が炭素数1～15のアルコキシ基であるポリエーテル基、（b）アルコキシ基、（c）アルコキシアルキル基又は（d）前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基によって、チオフェン環の3位及び／又は4位が置換されたチオフェン繰返し単位（ α ）（本明細書中、「チオフェン繰返し単位（ α ）」ともいう。）である置換ポリチオフェン（P）を含有する。

尚、上記（a）、（b）、（c）及び（d）の記号を付けて列挙される各要素を、本明細書中、それぞれ、ポリエーテル基（a）、アルコキシ基（b）、アルコキシアルキル基（c）及び前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基（d）ともいう。

- [0011] 本発明のリチウムイオン二次電池正極用結着剤（A）は、電子伝導性とリチウムイオン伝導性を兼ね備えた置換ポリチオフェン（P）を必須成分とすることにより、従来、導電助剤と活物質の接触点を介して行われていた電子伝導が、結着剤全体を通して行うことができるようになる。

また、本発明の正極用結着剤（A）は、ポリエーテル基（a）、アルコキシ基（b）、アルコキシアルキル基（c）及び前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基（d）で置換されたチオフェン繰返し単位（ α ）を有するため、従来の結着剤に比べてリチウムイオン伝導性が改善され、その結果として、内部抵抗と電気抵抗が大幅に改善されることにより、出力特性の向上と高速充放電時のサイクル特性が向上できる。

[0012] 上記ポリエーテル基（a）としては、炭素数2～4のオキシアルキレン基からなる繰り返し単位を有し、その繰り返し単位数が1～9であり、片末端が炭素数1～15のアルコキシ基であるポリエーテル基が挙げられる。

炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン等が挙げられる。

[0013] 末端の炭素数1～15のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-、*i*so-、*sec*-又は*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基及びペンタデシルオキシ基等が挙げられる。

[0014] 上記アルコキシ基（b）としては、前記ポリエーテル基（a）で例示したものと同様の炭素数1～15のアルコキシ基が挙げられる。

[0015] 上記アルコキシアルキル基（c）としては、炭素数1～15のアルコキシ基で置換された炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。

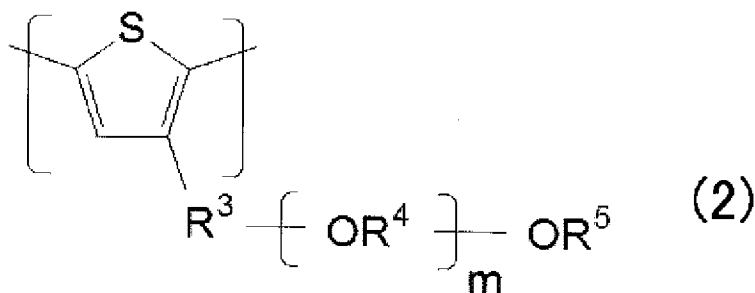
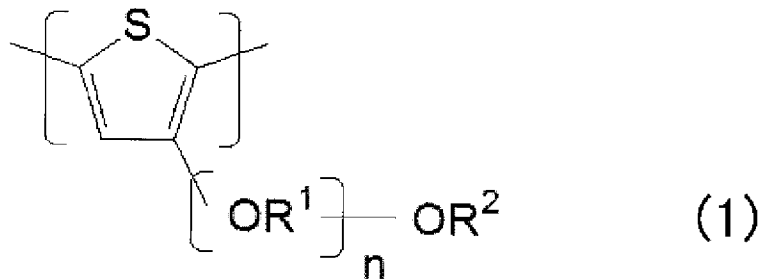
炭素数1～15のアルコキシ基としては、前記ポリエーテル基（a）において例示したものと同様のものが挙げられ、炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-又は*i*so-プロピル基及び*n*-、*sec*-、*i*so-又は*tert*-ブチル基等が挙げられる。

[0016] チオフェン繰り返し単位（ α ）が有する前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基（d）におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-又は*i*so-プロピル基及び*n*-、*sec*-、*i*so-又は*tert*-ブチル基等が挙げられる。

[0017] 本発明における置換ポリチオフェン（P）として、導電性及び溶剤溶解性の観点から好ましいのは、下記一般式（1）で表されるチオフェン繰り返し単位（ $\alpha 1$ ）及び／又は一般式（2）で表されるチオフェン繰り返し単位（ $\alpha 2$ ）を有する置換ポリチオフェン（P1）である。置換ポリチオフェン（P1）は、チオフェン繰り返し単位（ $\alpha 1$ ）又は（ $\alpha 2$ ）を有することによ

り、溶剤可溶となる。

[0018] [化1]



[0019] 上記一般式（１）又は（２）におけるOR¹及びOR⁴は、それぞれ独立にオキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基を表し、導電性の観点から好ましいのはオキシエチレン基である。

[0020] 上記一般式（１）又は（２）におけるR²及びR⁵は、それぞれ独立に炭素数１～１２の直鎖又は分岐のアルキル基（例えば、メチル基、*n*－又は*i s o o*－プロピル基、*n*－、*i s o o*－、*sec*－又は*tert*－ブチル基、*n*－又は*i s o o*－ペンチル基、シクロペンチル基、*n*－又は*i s o o*－ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*－又は*i s o o*－ヘプチル基、*n*－又は*i s o o*－オクチル基、２－エチルヘキシル基、*n*－又は*i s o o*－ノニル基、*n*－又は*i s o o*－デシル基、*n*－又は*i s o o*－ウンデシル基及び*n*－又は*i s o o*－ドデシル基）を表す。

[0021] 後述の*n*が１以上の場合、R²として導電性の観点から好ましいのは、炭素数１～６の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基である。

*n*が０の場合、R²として導電性の観点から好ましいのは、炭素数３～１２の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数６～１２の直鎖又

は分岐のアルキル基である。

[0022] 後述の m が1以上の場合、 R^5 として導電性の観点から好ましいのは、炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基である。

m が0の場合、 R^5 として導電性の観点から好ましいのは、炭素数3～12の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数6～12の直鎖又は分岐のアルキル基である。

[0023] 上記一般式(2)における R^3 は炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキレン基(例えば、メチレン基、1,2-又は1,3-プロピレン基及び1,2-、1,3-、2,3-又は1,4-ブチレン基)を表し、溶剤溶解性及び導電性の観点から好ましいのは、炭素数1～3の直鎖又は分岐のアルキレン基、更に好ましいのは、炭素数1又は2のアルキレン基である。

[0024] 上記一般式(1)又は(2)における n 及び m はそれぞれ独立に0～5の整数である。 n は、溶剤溶解性及び導電性の観点から、1～5であることが好ましく、更に好ましくは、2～5である。 m は、溶剤溶解性及び導電性の観点から、0～4であることが好ましく、更に好ましくは、0～3である。

[0025] 本発明における置換ポリチオフェン(P)は、チオフェン繰返し単位(α)のみからなってもよいし、置換されていないチオフェン繰返し単位を含んでもよい。

[0026] 置換ポリチオフェン(P)中の上記チオフェン繰返し単位(α)の含有量は、溶剤溶解性の観点から、好ましくは50～100モル%、更に好ましくは60～100モル%、特に好ましくは70～100モル%である。

[0027] 本発明における置換ポリチオフェン(P)は、それぞれのチオフェン繰返し単位に相当するモノマーのアニオン重合や酸化重合等、公知の方法で合成することができる。

[0028] 置換されたチオフェン繰返し単位(α)に相当するモノマーとしては、チオフェン環の3位及び/又は4位がポリエーテル基(a)、アルコキシ基(b)、アルコキシアルキル基(c)又は前記ポリエーテル基(a)で置換

されたアルキル基（d）で置換され、2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフエン等が挙げられる。

[0029] チオフエン環の3位がポリエーテル基（a）で置換されたモノマーの具体例としては、3-（1, 3-ジオキソペンチル）チオフエン、3-（1, 4, 7-トリオキサオクチル）チオフエン、3-（1, 4, 7, 10-テトラオキサウンデシル）チオフエン、3-（1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサヘキサデシル）チオフエン、3-（1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサオキシペンタデシル）チオフエン、3-（1, 5-ジオキサヘキシル）チオフエン、3-（1, 5, 9-トリオキサデシル）チオフエン、3-（1, 5, 9, 13-テトラオキサテトラデシル）チオフエン、3-（1, 4-ジオキサヘキシル）チオフエン、3-（1, 4, 7-トリオキサノニル）チオフエン又は3-（1, 4, 7, 10-テトラオキサドデシル）チオフエンの2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフエン等が挙げられる。

[0030] チオフエン環の3位がアルコキシ基（b）で置換されたモノマーの具体例としては、3-メトキシチオフエン、3-エトキシチオフエン、3-ブトキシチオフエン、3-ペンチルオキシチオフエン、3-ヘキシルオキシチオフエン、3-ヘプチルオキシチオフエン、3-オクチルオキシチオフエン、3-ノニルオキシチオフエン、3-デシルオキシチオフエン、3-ウンデシルオキシチオフエン又は3-ドデシルオキシチオフエンの2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフエン等が挙げられる。

[0031] アルコキシアルキル基（c）で置換されたモノマーの具体例としては、3-（2-オキサプロピル）チオフエン、3-（2-オキサブチル）チオフエン、3-（2-オキサペンチル）チオフエン、3-（2-オキサヘキシル）チオフエン、3-（2-オキサヘプチル）チオフエン、3-（2-オキサオクチル）チオフエン、3-（2-オキサノニル）チオフエン、3-（2-オキサデシル）チオフエン、3-（2-オキサウンデシル）チオフエン、3-（2-オキサドデシル）チオフエン、3-（2-オキサトリデシル）チオフエン、3-（2-オキサテトラデシル）チオフエン、3-（2-オキサペン

タデシル)チオフエン、3-(2-オキサヘキサデシル)チオフエン、3-(2-オキサヘプタデシル)チオフエン、3-(3-オキソノニル)チオフエン、3-(4-オキソデシル)チオフエン又は3-(5-ヘキサドデシル)チオフエン等が挙げられる。

[0032] 前記ポリエーテル基(a)で置換されたアルキル基(d)で置換されたモノマーの具体例としては、3-(2,5-ジオキサヘキシル)チオフエン、3-(2,5-ジオキサヘプチル)チオフエン、3-(2,5,8-トリオキサノニル)チオフエン又は3-(2,5,8-トリオキサデシル)チオフエンの2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフエン等が挙げられる。

[0033] 置換されていないチオフエン繰り返し単位に相当するモノマーとしては、チオフエンが挙げられる。

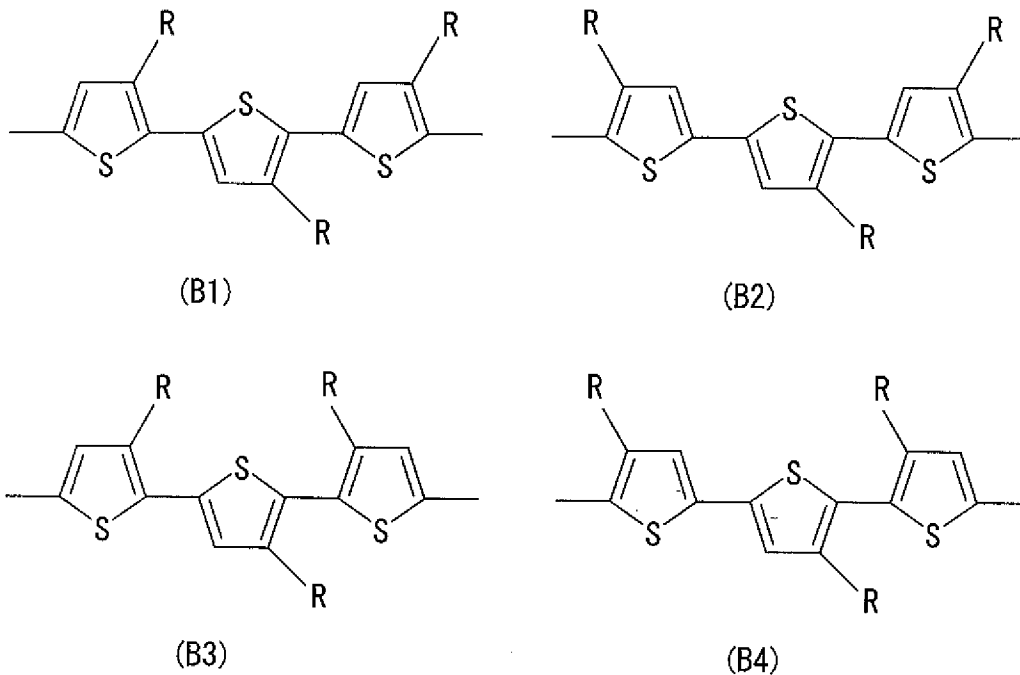
[0034] 本発明における置換ポリチオフエン(P)の立体規則性(RR)は、通常50%以上、導電性の観点から好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。

[0035] 本発明における立体規則性(Regioregularity:RR)の定義を以下に説明する。

置換ポリチオフエン(P)の結合の種類は下記の一般式B1~B4に示すように、HT-HT結合(B1)、TT-HT結合(B2)、HT-HH結合(B3)、TT-HH結合(B4)の4種類ある。尚ここで、HTはヘッドtoテール、TTはテールtoテール、HHはヘッドtoヘッドの略称である。

[0036]

[化2]



[0037] 上記4つの結合形式の化学式中のRは、ポリエーテル基（a）、アルコキシ基（b）、アルコキシアルキル基（c）又は前記ポリエーテル基（a）で置換されたアルキル基（d）を表す。

[0038] 本発明における立体規則性（RR）は、置換ポリチオフェン（P）中のHT-HT結合（ヘッドt o テールーヘッドt o テール結合）の割合（%）で定義され、下記数式（1）により算出される。

$$\text{立体規則性（RR）} = B1 \times 100 / (B1 + B2 + B3 + B4)$$

（1）

ただし、B1：HT-HT結合の個数、B2：TT-HT結合の個数、B3：HT-HH結合の個数、B4：TT-HH結合の個数を表す。

[0039] 具体的には、これらの結合が有するプロトンは、核磁気共鳴法（¹H-NMR）でそれぞれ特有のケミカルシフト（δ）を示すので、4種類の結合に該当するケミカルシフトの積分値から算出することができる。

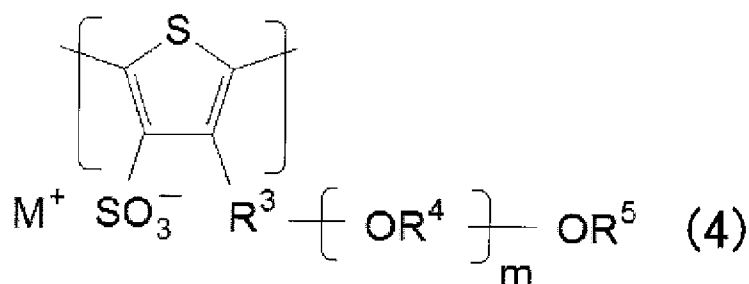
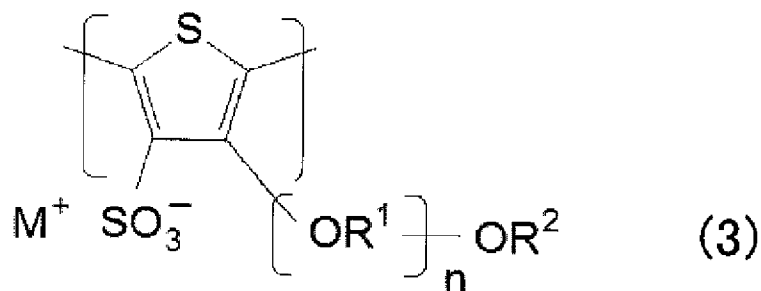
一般式（1）で表されるチオフェン繰り返し単位（α1）を有する置換ポリチオフェンの場合、具体的には、B1：δ=6.98、B2：δ=7.0

0、B 3 : $\delta = 7$. 0 2、B 4 : $\delta = 7$. 0 5を示す。よってB 1、B 2、B 3、B 4 特有のケミカルシフトにおける積分値S 1、S 2、S 3、S 4を計算し、その積分値の和に対するB 1 特有のケミカルシフトにおける積分値S 1の割合(%)から立体規則性(RR)を下記数式(2)を用いて算出する。

$$\text{立体規則性 (RR)} = S 1 \times 100 / (S 1 + S 2 + S 3 + S 4) \quad (2)$$

[0040] 上述の通り、置換ポリチオフェン(P)は、チオフェン繰返し単位(α 1)又は(α 2)有することにより、溶剤可溶となるが、更にイオン性親水性基を有する構造単位を導入することにより、水分散性の置換ポリチオフェン(P 2)とすることができる。このような置換ポリチオフェンとして好ましいのは、チオフェン繰返し単位(α 1)と一般式(3)で表されるチオフェン繰返し単位(β 1)とを有する置換ポリチオフェン(P 2 1)、及びチオフェン繰返し単位(α 2)と一般式(4)で表されるチオフェン繰返し単位(β 2)とを有する置換ポリチオフェン(P 2 2)が挙げられる。

[0041] [化3]



[0042] 一般式(3)におけるOR¹、R²及びnはそれぞれ前記一般式(1)にお

ける OR^1 、 R^2 及び n と同様である。また、一般式(4)における R^3 、 OR^4 、 R^5 は及び m は、それぞれ前記一般式(2)における R^3 、 OR^4 、 R^5 は及び m と同様である。

一般式(3)及び(4)における M^+ は、アルカリ金属カチオン(リチウムイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオン等)又はプロトンを表す。

M^+ は水への分散性の観点からアルカリ金属カチオンであることが好ましく、電解質に対する安定性の観点から更に好ましいのはリチウムイオンである。

[0043] チオフェン繰返し単位($\alpha 1$)とチオフェン繰返し単位($\beta 1$)とを有する置換ポリチオフェン(P21)は、置換されたチオフェン繰返し単位としてチオフェン繰返し単位($\alpha 1$)のみを有する置換ポリチオフェン(P11)をスルホン化することにより製造することができる。

また、チオフェン繰返し単位($\alpha 2$)とチオフェン繰返し単位($\beta 2$)とを有する置換ポリチオフェン(P22)は、置換されたチオフェン繰返し単位としてチオフェン繰返し単位($\alpha 2$)のみを有する置換ポリチオフェン(P12)をスルホン化試薬によりスルホン化することにより製造することができる。

スルホン化試薬としては、モノクロロ硫酸、発煙硫酸及び濃硫酸等を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0044] 置換ポリチオフェン(P21)中のチオフェン繰返し単位($\beta 1$)の含有量は、水分散性、導電性及び合成の容易性の観点から、通常5~70モル%であり、好ましくは30~60モル%、更に好ましくは50~60モル%である。

置換ポリチオフェン(P21)中のチオフェン繰返し単位($\alpha 1$)の含有量は、水分散性、導電性及び合成の容易性の観点から、通常30~95モル%、好ましくは40~70モル%、更に好ましくは40~50モル%である。

置換ポリチオフェン(P22)中のチオフェン繰返し単位($\beta 2$)及び

(α 2) の含有量は、それぞれ、上記 (P 2 1) におけるチオフェン繰り返し単位 (β 1) 及び (α 1) の含有量と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0045] 本発明における置換ポリチオフェン (P) として、導電性の観点から好ましいのは、置換ポリチオフェン (P 1 1) 又は (P 1 2) であり、有機溶剤を使用しないという環境負荷の観点から好ましいのは、置換ポリチオフェン (P 2 1) 又は (P 2 2) である。

[0046] 本発明における結着剤 (A) には、必要に応じて結着力を補助する高分子化合物や導電助剤を混合してもよい。

結着力を補助する高分子化合物を使用する際、置換ポリチオフェン (P) を後述の有機溶剤に溶解して使用する場合は、有機溶剤に可溶性の高分子化合物を混合することができ、また、置換ポリチオフェン (P) を水に分散させて使用する場合は、水溶性高分子化合物を混合することができる。

[0047] 有機溶剤に可溶性の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げる事ができる。

これらの中で特に好ましいのはポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリ

テトラフルオロエチレン（PTFE）である。

[0048] 水溶性高分子化合物としては、例えば、カルボキシメチルセルロース類、ポリ（メタ）アクリル酸類、ポリビニルアルコール、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、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、ポリオキシエチレン及びポリエリレンイミン等が挙げられる。

[0049] 特にカルボキシメチルセルロース類としては、カルボキシメチルセルロース（Li 塩、Na 塩、K 塩又はNH₄ 塩を含む）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、酸化スターチ及びりん酸化スターチが挙げられる。

また、ポリ（メタ）アクリル酸類としては、（メタ）アクリル酸の単独重合体、（メタ）アクリル酸とイタコン酸及び／又はマレイン酸等の共重合体、並びにこれらのLi 塩、Na 塩、K 塩又はNH₄ 塩等が挙げられる。

これらの中で好ましいのはセルロース類、更に好ましいのはカルボキシメチルセルロース類、特に好ましいのはカルボキシメチルセルロースである。

[0050] 結着剤（A）中の結着力を補助する高分子化合物の含有量は、通常0～80重量%であり、好ましくは1～50重量%である。高分子化合物の含有量が多すぎると出力の低下等が起こるため好ましくない。

[0051] 本発明の結着剤（A）に混合することができる導電助剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されない。

導電助剤としては、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック及びサーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維及び金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム及び銀等の金属粉末類、酸化亜鉛及びチタン

酸カリウム等の導電性ウィスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等並びにこれらの混合物が挙げられる。これらの導電剤の内、人造黒鉛、アセチレンブラック及びニッケル粉末が特に好ましい。

[0052] 結着剤（Ａ）中の導電助剤の含有量は、特に限定されないが、１～５０重量％が好ましく、更に好ましくは１～３０重量％である。カーボンやグラファイトでは、２～１５重量％が特に好ましい。

[0053] 本発明の正極材料は、結着剤（Ａ）と活物質（Ｂ）と溶媒とを混練した後、この混練物を乾燥させることにより得ることができる。

[0054] 具体的には、結着剤（Ａ）と活物質（Ｂ）とを所望の比率で混合し、これに溶媒を加えてスラリー状の混練物を得る。得られた混練物を、アルミ箔等の集電体に塗工して乾燥させ、更に必要に応じて所定の圧力でプレスして、電極材料とする。

尚、混練物を乾燥する際の乾燥温度は、１００～１５０℃とすることが好ましく、１２０～１４０℃とすることが更に好ましい。乾燥温度が１００℃未満の場合は、電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。また、１５０℃を超えると、結着剤の分解（炭化）が生じ易く、やはり電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。

[0055] 活物質（Ｂ）としては、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることができ、例えば、 Li_xFePO_4 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （但し、 M は、 Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 及び B から選ばれる少なくとも１種の原子、 x は０～１．２の数、 y は０～０．９の数、 z は２．０～２．３の数である。）等が挙げられる。

ここで、上記の x の値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。この中でも、コストの観点から Li_xFePO_4 又は Li_xCoO_2 が好ま

しく、更に160度以上の高温であっても発熱分解しないという安全性の観点から Li_xFePO_4 が好ましい。

[0056] 本発明における活物質（B）に対する結着剤（A）の量は、通常1～20重量%であり、好ましくは3～10重量%、更に好ましくは3～5重量%である。結着剤が少なすぎると活物質を十分に接着することができず、多すぎると電池のエネルギー密度が低下するため好ましくない。

[0057] 本発明の結着剤（A）と活物質（B）を混錬するときの溶媒は、結着剤（A）に含まれる置換ポリチオフェン（P）が置換ポリチオフェン（P11）又は（P12）であるときは、沸点が150℃未満の有機溶剤が好ましく、置換ポリチオフェン（P21）又は（P22）であるときは水であることが好ましい。

[0058] 有機溶媒としては、沸点が150℃未満のものが好ましい。沸点が150℃以上であると乾燥工程で電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。このような有機溶剤としては、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、テトラヒドロフラン（以下、THFと略記）、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン及びトルエン等が上げられる。この中でも置換ポリチオフェン（P）の溶解性の観点から1-メチル-2-ピロリドン及び1,3-ジオキサランが好ましい。

[0059] 本発明の正極材料を作製するときの溶媒の量としては活物質（B）に対して50～300重量%であり、好ましくは50～100重量%である。溶媒が少なすぎると活物質（B）と結着剤（A）を十分混錬することができず、多すぎると電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがあるため好ましくない。

[0060] 本発明で使用される集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に限定されず、例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素及び導電性樹脂等の他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、あるいはチタンを処理し

たものが用いられる。これらの内、特に好ましいのは、アルミニウム及びアルミニウム合金である。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。

集電体の形状としては、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス（l a t h）体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体等が挙げられる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

実施例

[0061] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

[0062] <製造例 1>

ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）（P-1）の合成：

（1）3-オクチルオキシチオフエンの合成；

N，N-ジメチルホルムアミド25部に水素化ナトリウム1.11部を分散させ、そこにオクタノール17.65部を滴下した。反応溶液は発泡し、白濁した。発泡が収まったところで、反応溶液に3-ブロモチオフエン（アルドリッチ社製）5部と臭化銅（I）0.445部を順に加えた。

反応溶液を 110°C まで加熱し、1時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、1Mの塩化アンモニウム水溶液30部を加え、酢酸エチル30部を使って分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水30部で2回洗浄した後、酢酸エチルを留去し、3-オクチルオキシチオフエン6部（収率97%）を得た。

[0063] （2）2，5-ジブロモ-3-オクチルオキシチオフエンの合成；

上記の3-オクチルオキシチオフエン6部とN-ブロモスクシンイミド13.96部をTHFに溶解させ、室温で2時間反応させた。

酢酸エチル50部を使ってガラスフィルターで沈殿物を除去し、THFと酢酸エチルを留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムで精製すること

により、2, 5-ジブロモ-3-オクチルオキシチオフエン 8. 4 1 部（収率 7 8. 7 %）を得た。

[0064] （3）ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）（P-1）の合成；

上記の2, 5-ジブロモ-3-オクチルオキシチオフエン 8. 4 1 部をTHF 3 0 部に溶かした後、メチルマグネシウムブロマイドTHF溶液2 5 部を加え、7 5 °Cで3 0 分反応させた。その反応溶液に[1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]-ジクロロニッケル（II）0. 1 2 7 部を加え、7 5 °Cのまま更に2 時間反応させた。

反応溶液を室温まで放冷した後、メタノール5 部を加えた。反応混合物をソックスレー抽出器に移し、メタノール1 5 0 部とヘキサン1 5 0 部で順に洗浄した。最後に残留物をクロロホルム1 5 0 部で抽出し、溶剤を留去してポリ（3-オクチルオキシチオフエン）（P-1）2. 9 5 部（収率6 3 %、全収率4 8 %）を得た。前述の¹H-NMRを用いた方法で算出した立体規則性は9 6. 3 %であった。

[0065] <製造例2>

ポリ（3-デシルオキシチオフエン）（P-2）の合成：

オクタノール1 7. 6 5 部の代わりにデカノール〔東京化成工業（株）製〕2 1. 4 5 部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が9 5. 6 %であるポリ（3-デカノキシチオフエン）（P-2）3. 0 5 部を得た（全収率4 1. 7 %）。

尚、オクタノールをデカノールに変更するに際して、反応成分のモル比及び非反応成分（溶剤等）の重量比が、製造例1における場合と同等となるように、各原料の量を調整して操作を行った。以下の製造例3、4、6～9及び11についても同様に行った。

[0066] <製造例3>

ポリ（3-ドデシルオキシチオフエン）（P-3）の合成：

オクタノール1 7. 6 5 部の代わりにドデカノール〔東京化成工業（株）製〕2 5. 2 6 部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が

96. 6%であるポリ（3-ドデシルオキシチオフェン）（P-3）3. 51部を得た（全収率42. 9%）。

[0067] <製造例4>

ポリ〔3-（1, 4-ジオキサヘキサデシル）チオフェン〕（P-4）の合成：

オクタノール17. 65部の代わりにエチレングリコールモノドデシルエーテル〔東京化成工業（株）製〕31. 23部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が96. 4%である（P-4）4. 27部を得た（全収率44. 8%）。

[0068] <製造例5>

ポリ〔3-（2, 5-ジオキサヘプチル）チオフェン〕（P-5）の合成：

（1）3-ブロモメチルチオフェンの合成；

3-メチルチオフェン〔東京化成工業（株）製〕5部（50. 9mmol）、N-ブロモスクシンイミド9. 97部（56. 0mmol）、ジベンゾイルパーオキサイド〔東京化成工業（株）製〕0. 12部（0. 50mmol）をベンゼン30部に溶解させた後、100℃まで昇温し、4時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、1Mのチオ硫酸ナトリウム水溶液30部を加え、分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水30部で2回洗浄した後、ベンゼンを留去し、3-ブロモメチルチオフェン6. 32部（35. 7mmol）（収率70. 1%）を得た。

[0069] （2）3-（2, 5-ジオキサヘプチル）チオフェンの合成；

2-エトキシエタノール3. 54部（39. 3mmol）をTHF15部に溶解させ、そこに水素化ナトリウム（60%パラフィン分散）を加えた。上記の3-ブロモメチルチオフェン6. 32部（35. 7mmol）をTHF15部に溶かし、2時間かけて滴下した後、100℃まで昇温し、4時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、蒸留水30部を加え、分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水30部で2回洗浄した後、THFを留去し、得られた混合物をシリカゲルカラムで精製することに

より、3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン5.68部（30.5 mmol）（収率85.4%）を得た。

[0070] （3）2，5-ジブロモ-3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエンの合成；

上記の3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン5.68部（30.5 mmol）とN-ブロモスクシンイミド11.9部（67.1 mmol）をTHFに溶解させ、室温で2時間反応させた。

酢酸エチル50部を使ってグラスフィルターで沈殿物を除去し、THFと酢酸エチルを留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムで精製することにより、2，5-ジブロモ-3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン8.11部（23.6 mmol）（収率77.3%）を得た。

[0071] （4）ポリ〔3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン〕（P-5）の合成；

上記の2，5-ジブロモ-3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン8.11部（23.6 mmol）をTHF30部に溶かした後、メチルマグネシウムブロマイドTHF溶液25部を加え、75℃で30分反応させた。その反応溶液に〔1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〕-ジクロロニッケル（II）0.127部を加え、75℃のまま更に2時間反応させた。反応溶液を室温まで放冷した後、メタノール5部を加えた。反応混合物をソックスレー抽出器に移し、メタノール150部とヘキサン150部で順に洗浄した。最後に残留物をクロロホルム150部で抽出し、溶剤を留去して、立体規則性が96.7%であるポリ〔3-（2，5-ジオキサヘプチル）チオフエン〕（P-5）2.85部（収率65.5%、全収率30.4%）を得た。

[0072] <製造例6>

ポリ〔3-（2，5-ジオキサヘキシル）チオフエン〕（P-6）の合成：

2-エトキシエタノール3.54部の代わりに2-メトキシエタノール2.99部〔東京化成工業（株）製〕を使用したこと以外は製造例5と同様に

して立体規則性が97.4%である(P-6)2.40部を得た(全収率27.7%)。

[0073] <製造例7>

ポリ{3-(2,5-ジオキサオクチル)チオフエン}(P-7)の合成:
2-エトキシエタノール3.54部の代わりに2-プロポキシエタノール4.09部[東京化成工業(株)製]を使用したこと以外は製造例5と同様にして立体規則性が95.9%である(P-7)2.72部を得た(全収率27.0%)。

[0074] <製造例8>

ポリ{3-(2,5,8-トリオキサデシル)チオフエン}(P-8)の合成:
2-エトキシエタノール3.54部の代わりにジエチレングリコールモノエチルエーテル5.27部[東京化成工業(株)製]を使用したこと以外は製造例5と同様にして立体規則性が95.8%である(P-8)3.13部を得た(全収率26.9%)。

[0075] <製造例9>

ポリ{3-(2-オキサペンチル)チオフエン}(P-9)の合成:
2-エトキシエタノール3.54部の代わりにn-プロパノール2.36部[東京化成工業(株)製]を使用したこと以外は製造例5と同様にして立体規則性が96.0%である(P-9)2.14部を得た(全収率27.2%)。

[0076] <製造例10>

スルホン化ポリ(3-オクチルオキシチオフエン)リチウム塩(P-10)の合成:

(1) スルホン化ポリ(3-オクチルオキシチオフエン)の合成;

製造例1で得られた(P-1)6.02部に発煙硫酸180部を混合し、85℃で24時間反応させた。反応混合物を蒸留水6000部で希釈した後、室温で1時間攪拌し、分散させた。遠心分離機を使って分散体を沈降させ

、上澄みを除いた後、遠心分離機で蒸留水 800 部を使って 2 回洗浄した。得られた沈殿物を蒸留水 6000 部に入れ、超音波を 30 分照射して分散させた。

得られた分散液を、イオン交換樹脂（Anberjet 4400、アルドリッチ社製）30 部を充填したカラムに通して、残留するスルホン酸を取り除いたのち、水を減圧留去し、スルホン化ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）7.12 g（収率 96%）を得た。

[0077] （2）スルホン化ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）リチウム塩（P-10）の合成；

上記スルホン化ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）7.12 部を蒸留水 50 部に分散させた後、炭酸リチウム 0.55 部を加えて室温で 1 時間反応させた。反応混合物を減圧して水を留去し、スルホン化ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）リチウム塩（P-10）7.21 部（収率 99%、全収率 95%）を得た。

得られたスルホン化ポリ（3-オクチルオキシチオフエン）リチウム塩を NMR により分析した結果、チオフエン繰り返し単位（ α 1）の含有量は 49 モル%、チオフエン繰り返し単位（ β 1）の含有量は 51 モル%であった。

[0078] <製造例 11>

スルホン化ポリ〔3-（2,5-ジオキサヘプチル）チオフエン〕リチウム塩（P-11）の合成；

（P-1）6.02 部の代わりに製造例 5 で得られた（P-5）5.27 部を使用したこと以外は製造例 10 と同様にしてスルホン化ポリ〔3-（2,5-ジオキサヘプチル）チオフエン〕リチウム塩（P-11）5.87 部を得た（全収率 91%）。得られたスルホン化ポリ〔3-（2,5-ジオキサヘプチル）チオフエン〕リチウム塩を NMR により分析した結果、チオフエン繰り返し単位（ α 2）の含有量は 52 モル%、チオフエン繰り返し単位（ β 2）の含有量は 48 モル%であった。

[0079] <製造例 1 2>

負極の作製；

平均粒径約 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末 92.5 部、ポリフッ化ビニリデン 7.5 部及び 1-メチル-2-ピロリドン〔東京化成工業（株）製〕200 部を乳鉢で十分に混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、 100°C で 15 分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $12\text{mm}\phi$ に打ち抜き、プレス機で厚さ $30 \mu\text{m}$ にして負極を作製した。

[0080] <製造例 1 3>

リチウムイオン二次電池電解質の調製；

エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：ビニレンカーボネート＝48.5：48.5：3（重量比）混合溶媒に、電解質として LiPF_6 を 1mol/L の濃度になるように溶解し、電解質溶液を調製した。

[0081] 実施例 1～15 及び比較例 1～2

<正極の作製>

上記の製造例 1～11 で得られた置換ポリチオフェン、結着力補助高分子化合物としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びポリアニリンスルホン酸（PAS）並びに導電助剤としてのアセチレンブラック（日本電化社製、平均粒径： $1.0 \mu\text{m}$ ）（AB）を表 1 に示した重量比率で混合して作製した結着剤 1.0 部と、 LiFePO_4 粉末 9.0 部と、1-メチル-2-ピロリドン〔東京化成工業（株）製〕7.0 部を乳鉢で十分に混練して、それぞれ実施例 1～15 及び比較例 1～2 用のスラリーを得た。

得られたスラリーを、大気中でワイヤーコーティングバーを用いて厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、 100°C で 15 分間乾燥させた後、更に減圧下（ 10mmHg ）、 80°C で 5 分間乾燥して、アルミニウム電解箔上に厚さ $10 \mu\text{m}$ の、活物質と結着剤からなる層を形成させ、全体膜厚 $30 \mu\text{m}$ の正極を作製した。

[0082]

[表1]

結晶成分の割合	ポリオフェン誘導体	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2
			(P-1)	(P-2)	(P-1)	(P-2)	(P-3)	(P-4)	(P-5)	(P-6)	(P-7)	(P-8)	(P-9)	(P-10)	(P-11)	(P-1)	(P-1)		
配合比率	結晶ナノ構造分子化合物	使用量	67%	67%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	3%	6%	-	-
		ポリアクリル酸	33%	33%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	-	-	47%	44%	50%	-
		カルボキシルセルロース	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	45%	45%	-	-	-	50%
性能評価	導電助剤	ポリエチレンスルホン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50%
		アセチレンブラック	-	-	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	-	50%
		結合力	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
性能評価		電池出力 (W)	55.0	56.1	55.3	54.4	54.8	52.4	56.1	53.7	54.3	53.6	55.1	52.1	52.2	52.1	56.3	45.0	42.8
		初回の容量 (mAh)	10.3	10.3	10.0	10.2	10.3	9.9	10.3	10.0	9.8	9.6	9.5	10.1	9.8	10.1	9.1	10.5	10.4
		50サイクル目の容量 (mAh)	10.1	10.0	9.7	9.9	10.0	9.3	10.2	9.7	9.6	9.2	9.3	9.6	9.3	9.6	8.5	9.6	7.6
性能評価		容量保持率 (%)	98.0	96.9	97.0	97.4	97.1	94.5	98.9	96.5	97.1	96.4	98.0	95.0	95.3	95.1	93.1	91.2	73.1
		初回の高速充放電容量 (mAh)	9.0	8.1	9.1	8.5	8.6	8.5	10.0	9.5	9.4	9.3	9.2	8.9	8.7	8.3	9.0	8.2	8.1
		50サイクル目の高速充放電容量 (mAh)	8.1	7.1	8.0	7.5	7.7	7.4	9.2	8.3	8.4	8.3	8.3	7.7	7.6	7.2	7.9	6.6	5.0
性能評価		高速充放電時の容量保持率 (%)	90.1	88.2	88.4	88.2	89.2	86.6	92.1	87.1	89.5	89.5	90.4	86.5	86.9	86.8	87.6	80.3	61.6
		高速充放電時のサイクル特性劣化率 (%)	92.0	91.0	91.1	91.0	91.8	91.6	93.1	90.2	92.2	92.8	92.3	91.1	91.2	91.3	94.1	88.0	84.3

[0083] <二次電池評価用セルの作製>

2032型コインセル内の両端に、実施例1～15及び比較例1～2用の正極と、製造例12で得られた負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置して二次電池用セルを作製した。製造例13で作製した電解質溶液をセル内に注入し評価用セルとした。

[0084] [評価例]

得られた正極及び評価用セルを用いて、以下の評価方法により、結着力、電池出力、容量保持率、高速充放電時の容量保持率及び高速充放電時のサイクル特性劣化率を評価した。結果を表1に示す。

[0085] <結着力の評価>

基盤目試験法JIS K5400に準じて正極膜表面に10×10マスの基盤目状の傷をつけて、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン製）を貼り付け、剥がした後に、活物質と結着剤からなる層が残ったマス目の数を目視により計数し、下記式から結着力を算出し、下記評価基準に基づいて判定した。

$$\text{結着力 (\%)} = (\text{残ったマス目の数} / 100) \times 100$$

◎；結着力（%）が95%以上

○；結着力（%）が90～95%未満

△；結着力（%）が50～90%未満

×；結着力（%）が50%未満

[0086] <電池出力の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」〔東陽テクニカ（株）製〕を用いて、SOC（State of charge：満充電状態における容量と所定時点における容量との比）が60%になるように充電を行った後、一定電流で放電し、10秒後の電圧を読み取る。この操作をいくつかの電流値で行い、横軸に電流値、縦軸に10秒後の電圧値をプロットして近似直線を作成し、近似直線が3Vと交差する際の電流値（ $I_{3.0V}$ と表記する）を読み取り、下記式から電池出力を算出した。

$$\text{電池出力 (W)} = I_{3.0V} \times 3.0$$

[0087] <容量保持率の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1470 型」を用いて、0.2 mA/cm²の電流で電圧 0 V から 2 V まで充電し、10 分間の休止後、0.2 mA/cm²の電流で電池電圧を 0 V まで放電し、この充放電を 50 サイクル繰り返した。

この時の初回充電時の電池容量と、50 サイクル目の充電時の電池容量を測定し、下記式から容量保持率を算出する。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

$$\text{容量保持率 (\%)} = (\text{50 サイクル目充電時の電池容量} / \text{初回充電時の電池容量}) \times 100$$

[0088] <高速充放電時の容量保持率の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1470 型」を用いて、0.5 mA/cm²の電流で電圧 0 V から 2 V まで充電し、10 分間の休止後、0.5 mA/cm²の電流で電池電圧を 0 V まで放電し、この充放電を繰り返した。

この時の初回充電時の電池容量と 50 サイクル目の充電時の電池容量を測定し、下記式から高速充放電時の容量保持率を算出する。数値が大きい程、高速充放電サイクル特性が良好であることを示す。

$$\text{高速充放電容量保持率 (\%)} = (\text{50 サイクル目充電時の電池容量} / \text{初回充電時の電池容量}) \times 100$$

[0089] <高速充放電時のサイクル特性劣化率の評価>

高速充放電時のサイクル特性劣化率を下記式に基づいて算出した。数値が大きいほど通常充放電時に比べて高速充放電時のサイクル特性が劣化せず、良好であることを示す。

$$\text{高速充放電時のサイクル特性劣化率 (\%)} = (\text{高速充放電容量保持率} / \text{容量保持率}) \times 100$$

容量保持率は上述の<容量保持率の評価>で測定し、算出した容積保持率

である。

[0090] 表 1 より、本発明の正極用結着剤は、アルミニウム電解箔面に塗布した塗膜の結着力が使用に十分耐えうるものであり、これらの正極用結着剤を用いて作製した正極は、出力特性に優れ、しかも高速充放電時にもサイクル特性が良好であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明のリチウムイオン二次電池正極用結着剤は、電子伝導性及びイオン伝導性が優れているため、リチウムイオン二次電池以外の電池用結着剤としても有用である。また、本発明の結着剤を用いたリチウムイオン二次電池は、出力及び安全性に優れるため、電気自動車用として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

チオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部が、

(a) 炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレン基からなる繰り返し単位を 1 ～ 9 個有し、片末端が炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基であるポリエーテル基、

(b) アルコキシ基、

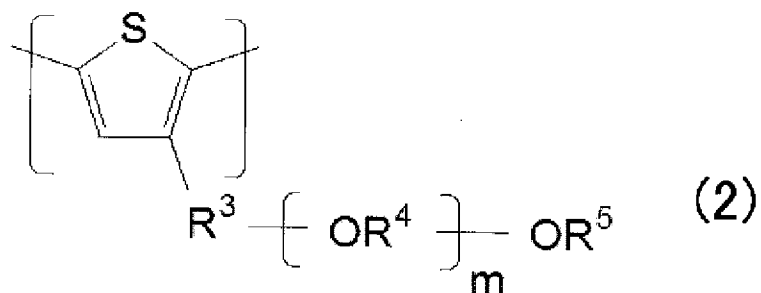
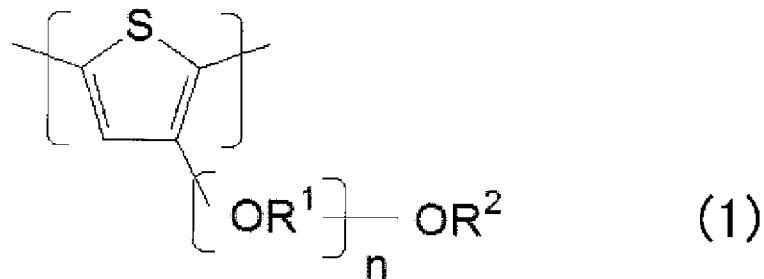
(c) アルコキシアルキル基又は

(d) 前記ポリエーテル基 (a) で置換されたアルキル基によって、チオフェン環の 3 位及び／又は 4 位が置換されたチオフェン繰り返し単位 (α) である置換ポリチオフェン (P) を含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池正極用結着剤 (A)。

[請求項2]

前記チオフェン繰り返し単位 (α) が、一般式 (1) で表されるチオフェン繰り返し単位 ($\alpha 1$) 及び／又は一般式 (2) で表されるチオフェン繰り返し単位 ($\alpha 2$) である請求項 1 記載の結着剤。

[化1]



[式中、OR¹及びOR⁴はそれぞれ独立にオキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基を表し、R²及びR⁵はそれぞれ

れ独立に炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、 R^3 は炭素数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、 n 及び m はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数である。]

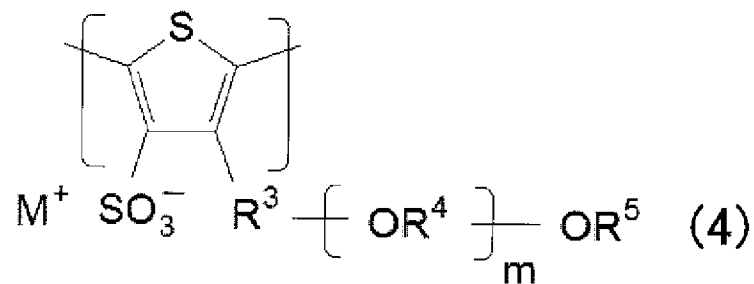
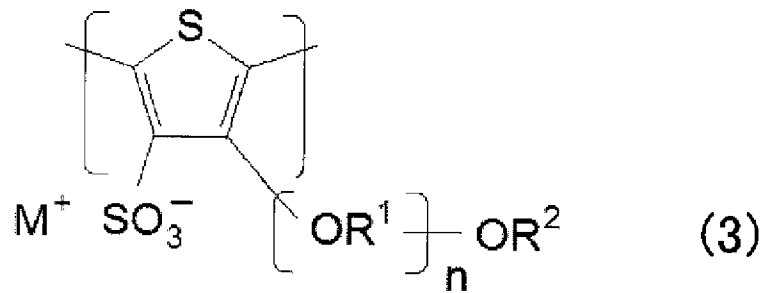
[請求項3] 前記チオフェン繰返し単位 ($\alpha 1$) が、一般式 (1) における OR^1 がオキシエチレン基であり、 n が 0 の場合には R^2 が炭素数 3 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 n が 1 以上の場合には R^2 が炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐のアルキル基であるものであり、前記チオフェン繰返し単位 ($\alpha 2$) が、一般式 (2) における R^3 が炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であって、 OR^4 がオキシエチレン基であり、 m が 0 の場合には R^5 が炭素数 3 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 m が 1 以上の場合には R^5 が炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐のアルキル基であるものである請求項 2 記載の結着剤。

[請求項4] 前記置換ポリチオフェン (P) における前記チオフェン繰返し単位 (α) の含有量が、置換ポリチオフェン (P) 中、50 ～ 100 モル%である請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の結着剤。

[請求項5] 前記置換ポリチオフェン (P) 中のヘッド to テールヘッド to テール結合の百分率で定義される立体規則性が、90%以上である請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の結着剤。

[請求項6] 前記置換ポリチオフェン (P) が、前記チオフェン繰返し単位 ($\alpha 1$) と一般式 (3) で表されるチオフェン繰返し単位 ($\beta 1$) とを有する置換ポリチオフェン (P21)、又は前記チオフェン繰返し単位 ($\alpha 2$) と一般式 (4) で表されるチオフェン繰返し単位 ($\beta 2$) とを有する置換ポリチオフェン (P22) である請求項 1 ～ 3 のいずれか記載の結着剤。

[化2]



[式中、OR¹及びOR⁴はそれぞれ独立にオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を表し、R²及びR⁵はそれぞれ独立に炭素数1～12の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、R³は炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表し、M⁺はアルカリ金属カチオン又はプロトンを表し、n及びmはそれぞれ独立に0～5の整数である。]

[請求項7] 請求項1～3のいずれか記載の結着剤によって、活物質（B）を集電体（C）に結着してなるリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項8] 請求項6記載の結着剤によって、活物質（B）を集電体（C）に結着してなるリチウムイオン二次電池用正極材料。

[請求項9] 前記活物質（B）が、リチウム遷移金属複合酸化物である請求項7記載の正極材料。

[請求項10] 前記活物質（B）が、リチウム遷移金属複合酸化物である請求項8記載の正極材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01M4/131(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, C08G61/12, H01M4/131

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
X Y A	WO 2006/080110 A1 (Shirouma Science Co., Ltd.), 03 August 2006 (03.08.2006), paragraphs [0001], [0022], [0023], [0034], [0037] & JP 2005-340165 A & US 2009/0095942 A & EP 1881544 A1 & CA 2596000 A & KR 10-2007-0092308 A & CN 101111954 A	1, 7, 9 2-5, 7, 9 6, 8, 10
Y	WO 2008/088028 A1 (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims 1, 15; paragraphs [0033], [0034] & CN 101583671 A	2-5, 7, 9

☒ 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
26 May, 2010 (26.05.10)Date of mailing of the international search report
08 June, 2010 (08.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055570

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-297484 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0013], [0014] (Family: none)	2-5, 7, 9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01M4/131(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, C08G61/12, H01M4/131

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
X Y A	WO 2006/080110 A1（シロウマサイエンス株式会社）2006.08.03 [0001], [0022], [0023], [0034], [0037] & JP 2005-340165 A & US 2009/0095942 A & EP 1881544 A1 & CA 2596000 A & KR 10-2007-0092308 A & CN 101111954 A	1, 7, 9 2-5, 7, 9 6, 8, 10
Y	WO 2008/088028 A1（荒川化学工業株式会社）2008.07.24 請求の範囲[1], 請求の範囲[15], [0033], [0034] & CN 101583671 A	2-5, 7, 9

☒ 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

26.05.2010

国際調査報告の発送日

08.06.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）

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）

青木 千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
Y	JP 2008-297484 A (信越ポリマー株式会社) 2008. 12. 11 【0013】 , 【0014】 (ファミリーなし)	2-5, 7, 9