

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6431651号  
(P6431651)

(45) 発行日 平成30年11月28日(2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	
CO 8 K 5/17 (2006.01)	CO 8 K 5/17	
CO 8 L 29/04 (2006.01)	CO 8 L 29/04	C
請求項の数 11 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-548238 (P2018-548238)	(73) 特許権者	000001085
(86) (22) 出願日	平成30年5月25日(2018.5.25)		株式会社クラレ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/020146		岡山県倉敷市酒津1621番地
審査請求日	平成30年9月12日(2018.9.12)	(74) 代理人	100067828
(31) 優先権主張番号	特願2017-112716 (P2017-112716)		弁理士 小谷 悦司
(32) 優先日	平成29年6月7日(2017.6.7)	(74) 代理人	100115381
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 小谷 昌崇
(31) 優先権主張番号	特願2017-112717 (P2017-112717)	(74) 代理人	100162765
(32) 優先日	平成29年6月7日(2017.6.7)		弁理士 宇佐美 綾
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	太田 有紀
(31) 優先権主張番号	特願2017-112718 (P2017-112718)		岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
(32) 優先日	平成29年6月7日(2017.6.7)		会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	岩崎 秀治
早期審査対象出願			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池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用バインダー水溶液、非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池用電極、及び非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリビニルアルコール、

(B) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つ、及び、

(C) アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも1つ

を含むことを特徴とする、非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 2】

前記(B) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つが、ブロック共重合の形態で共重合している、請求項1に記載の非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 3】

前記(B) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つが、グラフト共重合の形態で共重合している、請求項1に記載の非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 4】

前記(B) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つにおける、エチレン性不飽和カルボン酸変性量が0.1～60モル%である、請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質電池用バインダー組成

10

20

物。

【請求項 5】

前記バインダー組成物中における、前記 (B) 成分の含有量が 50.0 ~ 99.9 重量 % である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 6】

前記 (C) 成分が、カルボン酸含有高分子を含み、該カルボン酸高分子が、マレイン酸 - アクリル酸の共重合体、イソブテン - マレイン酸の共重合体及びこれらの中和塩からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 7】

前記 (C) 成分が、ポリアミン類を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質電池用バインダー組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のバインダー組成物と水とを含有する、非水電解質電池用バインダー水溶液。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のバインダー組成物と活物質と水とを含有する、非水電解質電池用スラリー組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 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、非水電解質電池用電極。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の非水電解質電池用電極を有する、非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池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用バインダー水溶液、非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池用電極、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、リチウムイオン二次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】

リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、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または溶剤に溶解、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、水または溶剤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

10

20

30

40

50

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 $\text{LiCoO}_2$ 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】

近年、環境への負荷低減および、製造装置の簡便性の観点から、溶剤を用いたスラリーから、水を用いたスラリーへの関心が高まり、特に負極では急速に移行が進んでいる。

【0006】

水媒体用のバインダーとして、最も工業的に用いられているものはスチレン・ブタジエンゴム（SBR）などのジエン系ゴムに増粘剤としてカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩（CMC-Na）を添加した系である（例えば、特許文献1）。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。さらに2液系であるために、保存安定性が低い、スラリー作製工程が煩雑であるといった製造上の課題も抱えている。

【0007】

SBR/CMC-Na添加系の課題を解消するため、ポリアクリル酸などのアクリル系バインダー（例えば、特許文献2）、ポリアミド/イミド系のバインダー（例えば、特許文献3）または、ポリビニルアルコール系バインダー（例えば、特許文献4）が開発されている。

【0008】

アクリル系バインダーは高い接着性を示し、電解液に対する低い膨潤性を有するという点において優れている。一方で、電気抵抗が高く、柔軟性が乏しく電極が容易に割れるという課題がある。柔軟性については、例えば特許文献5のようにニトリル基を導入し、改善する報告も見られているが、未だ電気抵抗は高い傾向にある。

【0009】

また、ポリアミド/イミド系のバインダーも高い接着性を示し、特に電氣的、熱的安定性、機械的強度に優れている。課題としては、アクリル系バインダーと同様、電気抵抗が高く、柔軟性が乏しく電極が容易に割れることが挙げられるが、機械的強度を活かして、充放電時のリチウムイオンの挿入と脱離に伴う電極の膨張収縮が大きい金属酸化物を負極活物質として用いることで柔軟性を補う例が報告されている（例えば、特許文献6）。しかし、ポリアミド/イミド系のバインダーと金属酸化物との組み合わせでは、抵抗が高い、柔軟性が乏しいという問題を十分に解消できておらず、さらに、ポリアミド/イミド系のバインダーは価格が高いという難点もある。

【0010】

さらに、ポリビニルアルコール系バインダーも高い接着性を示し、原料樹脂が安価であるため工業的には優れているものの、抵抗が高く、活物質が凝集し易いためスラリー安定性が低いという課題がある。これに対し、増粘剤を用いたバインダーの高粘度化を目的としたセルロース誘導体類等の汎用的な分散剤やチクソトロピー性付与剤を添加する例が報告されている（例えば、特許文献7、8）。しかしながら、抵抗が高いという課題は解消されていない。

【0011】

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、特に、電池の高容量化（低抵抗化、高効率化）、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。

【0012】

本発明は上記課題事情に鑑みてなされたものであり、高接着性でありながらスラリー安定性に優れ、さらに低抵抗性に優れたポリビニルアルコール系バインダー組成物を提供し、非水電解質電池における電池特性の向上（高効率化）を図ることを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】特開2014-13693号公報

【特許文献2】特開2002-260667号公報

【特許文献3】特開2001-68115号公報

【特許文献4】特開平11-250915号公報

【特許文献5】特開2003-282061号公報

【特許文献6】特開2015-65164号公報

【特許文献7】特開2017-59527号公報

【特許文献8】特開2001-266855号公報

10

## 【発明の概要】

## 【0014】

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。

## 【0015】

すなわち、本発明の一局面に係る非水電解質電池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、（A）ポリビニルアルコール、（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つ、及び、（C）アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも1つを含むことを特徴とする。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

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。

## 【0017】

本実施形態の非水電解質電池用バインダー組成物は、下記（A）、（B）及び（C）を含むことを特徴とする：

（A）ポリビニルアルコール、

30

（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つ、及び

（C）アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも1つ。

## 【0018】

このような構成により、高接着性とスラリー安定性を備えた非水電解質電池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、非水電解質電池の電池特性（高効率化）の向上を実現することができる。

## 【0019】

本実施形態のバインダー組成物中における、（A）成分であるポリビニルアルコールの含有量としては、特に限定されるものではないが、50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、30重量%以下であることが更に好ましい。また、前記ポリビニルアルコールの含有量の下限値は、0.1重量%以上であることが好ましく、0.5重量%以上であることがより好ましく、1重量%以上であることが更に好ましい。（A）成分の含有量が50重量%を超えると、電気抵抗が高くなり高い充放電効率を得ることができなくなるおそれがあり、0.1重量%未満となると、スラリー安定性が悪くなる場合がある。

40

## 【0020】

（A）成分であるポリビニルアルコールを含有することで、ヒドロキシル基によるバインダーの凝集性と集電極との親和性が高まり接着性が向上する効果が期待できる。また、

50

異なるポリマーを混合することで、見かけ上、分子量分布がブロードとなり、さらにポリマーの結晶性が低下するために柔軟性が向上する効果が期待できる。加えて、単独ポリマーでの凝集を、異種ポリマーとの分子間相互作用により抑制することで、スラリー安定性を向上する効果が期待できる。

#### 【0021】

本実施形態において、ポリビニルアルコールのけん化度も、特に限定されるものでなく、通常50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは95モル%以上である。けん化度が低い場合、バインダー組成物中に含まれるアルカリ金属により、加水分解され、安定性が定まらないことがあり好ましくない。

#### 【0022】

本実施形態において、(B)成分を構成するエチレン性不飽和カルボン酸とは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸を挙げられる。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、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸が好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸は、1種を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。

#### 【0023】

本実施形態の(B)成分の共重合体におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との含有割合は、モル比で100/1~1/100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。エチレン性不飽和カルボン酸が少なすぎると接着性及び柔軟性が低下し、多すぎると熱・電気安定性が低下する。

#### 【0024】

本実施形態の共重合体における(B)ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体およびその中和塩から選択される少なくとも一つにおいて、その共重合形態は特に限定されず、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等が挙げられる。特に、高い接着性を得るためには規則的にビニルアルコールが配列したブロック共重合、グラフト共重合が好ましい。また、接着性と柔軟性の両立の観点からは、グラフト共重合(体)であることがより好ましい。

#### 【0025】

本実施形態の共重合体を製造する方法もまた、特に制限されることはなく、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合など、いずれの重合開始方法でも良く、重合体の製造方法としても、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、分散重合、またはエマルジョン重合など、いずれの方法であってもよい。

#### 【0026】

本実施形態の(B)成分であるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体およびその中和塩から選択される少なくとも一つにおいて、そのエチレン性不飽和カルボン酸変性量は、0.1~60モル%程度であることが好ましい。それにより、靱性及び低抵抗性を付与できるという利点がある。より好ましいエチレン性不飽和カルボン酸変性量は、1~40モル%程度である。本実施形態のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は、例えば、核磁気共鳴分光法(NMR)によって定量することができる。また、耐熱性の観点からは、上記エチレン性不飽和カルボン酸変性量は、20モル%未満であることが好ましく、15モル%未満であることがより好ましい。また、低抵抗性向上の観点からは、上記エチレン性不飽和カルボン酸変性量が11モル%以上であることも好ましい態様である。

#### 【0027】

本実施形態の(B)成分である共重合体の平均分子量は、数平均分子量で5,000~250,000であることが好ましい。前記共重合体の数平均分子量が5,000未満の場合、バインダーの機械的強度が低下するおそれがある。さらに数平均分子量が10,000以上であることがより好ましく、15,000以上であることがさらに好ましい。一

10

20

30

40

50

方、共重合体の数平均分子量が250,000を超える場合、非水電解質電池用スラリー組成物の粘度安定性が低下したり、スラリーの凝集を引き起こしたりする等、取り扱い性が不十分になるおそれがある。数平均分子量が200,000以下であることがより好ましく、150,000以下であることがさらに好ましい。なお、本発明における共重合体の数平均分子量は、標準物質としてポリエチレンオキシド及びポリエチレングリコールを用い、カラムとして水系カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を意味する。

#### 【0028】

本実施形態において、共重合体の中和塩とは、エチレン性不飽和カルボン酸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（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び／又はその中和塩においては、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。

10

#### 【0029】

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、リチウムイオン二次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、中和物を調製してもよい。

20

#### 【0030】

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、エチレン性不飽和カルボン酸から生成するカルボン酸に対し、0.1～1当量の範囲にあることが好ましく、より好ましくは、0.3～1当量範囲で、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。

30

#### 【0031】

本実施形態において、中和度の決定方法は、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。

40

#### 【0032】

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、エチレン性不飽和カルボン酸単位に対し0.1～1当量となる量であることが好ましい。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に対し0.3～1.0当量、より好ましくは0.4～1.0当量となる量とすると、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。

#### 【0033】

本実施形態において、（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び／又はその中和塩の反応は、常法に従って実施できるが、水の存在下に実施し、中和物を水溶液として得る方法が簡便であり、好ましい。

50

## 【0034】

本実施形態のバインダー組成物中における、(B)成分であるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び/又はその中和塩の含有量としては、特に限定されるものではないが、99.9重量%以下であることが好ましく、99.5重量%以下であることがより好ましく、99重量%以下であることが更に好ましい。また、前記含有量の下限値は、50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることが更に好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。(B)成分の含有量が99.9重量%を超えると、スラリー安定性が悪くなるおそれがあり、50重量%未満となると、電気抵抗が高くなり高い充放電効率を得ることができなくなる場合がある。

10

## 【0035】

前記(C)成分はスラリーの安定化剤として作用するが、本実施形態の(C)成分が有するアミノ基及び/またはカルボキシル基が前記(A)及び(B)成分のヒドロキシル基及びカルボキシル基をキャッピングすることでスラリーを安定化させる効果があると考えられる。なお、(C)成分添加による増粘効果はなく、ゲル化や高粘度化によるスラリー安定性を狙った添加剤とは全く異なる。

## 【0036】

本実施形態において、(C)成分は、アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも一つである。

## 【0037】

20

前記(C)成分を構成するアミノ酸は特に限定されるものではないが、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、セリン、アスパラギン、グルタミン、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシン、システイン、リシン、ヒスチジン、アルギニン等、もしくは、これらの中和塩が挙げられる。これらは単独で使用しても、複数を使用しても構わない。アミノ酸中の全アミノ基に対する全カルボキシ基の含有量比(全カルボキシ基/全アミノ基;モル比)は0.1を超えることが好ましく、0.5以上であることが好ましく、0.8以上であることがより好ましく、1.0以上であることがさらに好ましい。また、前記含有量比は10.0以下であることが好ましく、7.0以下であることがより好ましく、6.0以下であることがさらに好ましい。

## 【0038】

30

本実施形態におけるアミノ酸は高分子量体ではないことが好ましい。特に、前記アミノ酸の分子量は通常500未満であることが好ましく、400未満であることがより好ましく、300未満であることがさらに好ましい。また、アミノ酸の分子量は通常50以上であることが好ましい。このように比較的分子量のアミノ酸を使用することにより、スラリーの粘度を増粘することなく、スラリーを安定化できるという利点がある。

## 【0039】

中でも、特にカルボキシル基ユニットが多い、アスパラギン酸やグルタミン酸、アミノ基ユニットの多いリシン等においては高い効果が期待されるため、好ましく用いられる。一方で、特に黒鉛系活物質と組み合わせる場合には、黒鉛の表面が疎水性であるため、疎水性アミノ酸であるアラニンやバリンなども好ましく使用できる。あるいは、入手性や価格の観点からは、グリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸等が好ましい。

40

## 【0040】

また、(C)成分を構成するカルボン酸含有高分子は特に限定されるものではないが、例えば、不飽和モノカルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 $\alpha$ -シアノ桂皮酸、 $\alpha$ -スチリルアクリル酸、 $\alpha$ -フルフリルアクリル酸などを主骨格として持つホモポリマー及び共重合体、不飽和ジカルボン酸として、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、2-ペンテン二酸、メチレンコハク酸、アリルマロン酸、イソプロピリデンコハク酸、2,4-ヘキサジエン二酸、アセチレンジカルボン酸などを主骨格として持つホモポリマー及び共重合体、フミン酸、フルボ酸などの天然物、グリシン、リシンなどのアミノ酸の高分子量体、及びカルボン酸の一部を中和したものが挙げ

50

られる。また、本実施形態で使用するカルボン酸含有高分子は、当該カルボン酸含有高分子内のカルボン酸とアミノ基が相互作用し、前記（Ａ）及び（Ｂ）成分へのキャッピング効果が低下し、スラリー安定化に寄与し難くなる懸念があることからアミノ基を含有しないことが好ましい。なお、上述した（Ｂ）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩は、本実施形態の（Ｃ）成分であるカルボン酸含有高分子には該当しないことに留意すべきである。すなわち、本実施形態の（Ｃ）成分であるカルボン酸含有高分子からは、上記（Ｂ）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩は除かれる。

【００４１】

この中でも特に、共重合体ユニットとしてカルボキシ基が多い方が、キャッピング効果が高いと考えられるため、マレイン酸が含有されているような共重合体、例えば、マレイン酸 - アクリル酸の共重合体、イソブテン - マレイン酸の共重合体及び中和塩等がより好ましく例示される。さらに、マレイン酸はある程度高温（８０以上）になってくると徐々に脱水し、閉環する。よって電極を乾燥する時に、閉環することとなり、（Ａ）成分であるポリビニルアルコールのヒドロキシ基とのキャッピングが外れ、集電極との接着性を担っているヒドロキシ基が増えた状態となると考えられるため、より接着性が高くなることも期待される。

【００４２】

また、入手性の点からポリアクリル酸、フミン酸等も好ましく使用できる。

【００４３】

本実施形態において、（Ｃ）成分を構成するポリアミン類は特に限定されるものではないが、例えば、アミノ基含有ポリマーが挙げられ、その好ましい具体例として、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリテトラメチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン及びそれらを含む共重合体、ジシアンジアミド - ホルマリン縮合物、ジシアンジアミド - アルキレン（ポリアミン）縮合物等が挙げられる。これらは単独で使用しても、複数を使用しても構わない。本実施形態で使用するポリアミン類は、カルボキシ基を含有しない化合物であることが好ましい。カルボキシ基を含有する場合は、全アミノ基に対する全カルボキシ基の含有量比（全カルボキシ基／全アミノ基；モル比）が０．１以下であることが好ましく、０．０１以下であることが好ましい（含有しない場合は０である）。

【００４４】

また、本実施形態のポリアミン類は、ｐＨ１０未満の溶液に溶解するものであることが好ましい。

【００４５】

中でも、１級アミンが最も反応しやすいため、１級アミンが含まれているアミノ基含有ポリマーが好ましい。具体的には、ポリアリルアミン、ポリエチレンジアミンの使用が好ましい。

【００４６】

また、本実施形態において、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の組成比は、固形分重量比で０．１：９９．９～５０：５０程度であることが好ましい。より好ましくは、１：９９～４０：６０程度である。また、低抵抗性を得る観点からは、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の組成比は、１：９９～３０：７０であることが好ましく、１：９９～２０：８０程度であることがさらに好ましい。

【００４７】

また、本実施形態において、前記（Ｃ）成分は前記（Ａ）成分に対して、固形分重量で０．０２～５重量％であることが好ましい。より好ましくは０．０５～３重量％程度である。

【００４８】

さらに、本実施形態において、前記（Ｃ）成分は前記（Ａ）成分と（Ｂ）成分との合計量に対して、固形分重量で０．０５～１０重量％であることが好ましい。より好ましくは

10

20

30

40

50



0.1～6重量%程度である。(C)成分が少なすぎるとスラリー安定性が得られず、多すぎると電気抵抗となり高い充放電効率を得ることができなくなる場合がある。

【0049】

本実施形態において、前記(C)成分は、(B)成分を得るために一価の金属を含む塩基性物質を反応させると同時に添加することもできるし、(B)成分と一価の金属を含む塩基性物質を反応させた後に添加することもできる。

【0050】

本実施形態のバインダー組成物は、通常、上述のバインダー組成物と水とからなる、非水電解質電池用バインダー水溶液として使用される。

【0051】

本実施形態の非水電解質電池用バインダー組成物は、通常、上述のバインダー組成物に加えて、さらに活物質と水とを含有する、非水電解質電池用スラリー組成物(以下、単に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。すなわち、本実施形態のスラリー組成物は、上述した本実施形態のバインダー組成物と、活物質と水とを含有する。

【0052】

また、本実施形態において非水電解質電池用電極は集電体に、少なくとも本実施形態のバインダー組成物および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。この電極は、上述の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

【0053】

前記非水電解質電池用スラリー組成物において、活物質の重量を100とした場合の、バインダー組成物の使用量は、通常、0.1～15重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～8重量%である。バインダー組成物の量が過度に少ないと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バインダー組成物が過度に多いと放電容量が低下する可能性がある。

【0054】

一方、上記スラリー組成物における水の量は、活物質の重量を100とした場合、通常、30～150重量%であることが好ましく、より好ましくは70～120重量%である。

【0055】

本実施形態のスラリー組成物における溶媒としては、上記水以外に、例えば、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を使用することもできる。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。

【0056】

また、本実施形態のスラリー組成物の溶媒として水以外にも、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。

【0057】

本実施形態のスラリー組成物を負極に用いる場合、該スラリー組成物に添加される負極活物質としては、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

10

20

30

40

50

電性高分子； $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$ 、 $\text{LiTiO}_x$ 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； $\text{TiS}_2$ 、 $\text{LiTiS}_2$ などの金属化合物などが例示される。

#### 【0058】

本実施形態のスラリー組成物を正極用に用いる場合、該スラリー組成物に添加される正極活物質としては、例えば、リン酸鉄リチウム( $\text{LiFePO}_4$ )、リン酸マンガンリチウム( $\text{LiMnPO}_4$ )、リン酸コバルトリチウム( $\text{LiCoPO}_4$ )、ピロリン酸鉄( $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ )、コバルト酸リチウム複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )、スピネル型マンガン酸リチウム複合酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、マンガン酸リチウム複合酸化物( $\text{LiMnO}_2$ )、ニッケル酸リチウム複合酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、ニオブ酸リチウム複合酸化物( $\text{LiNbO}_2$ )、鉄酸リチウム複合酸化物( $\text{LiFeO}_2$ )、マグネシウム酸リチウム複合酸化物( $\text{LiMgO}_2$ )、カルシウム酸リチウム複合酸化物( $\text{LiCaO}_2$ )、銅酸リチウム複合酸化物( $\text{LiCuO}_2$ )、亜鉛酸リチウム複合酸化物( $\text{LiZnO}_2$ )、モリブデン酸リチウム複合酸化物( $\text{LiMoO}_2$ )、タンタル酸リチウム複合酸化物( $\text{LiTaO}_2$ )、タングステン酸リチウム複合酸化物( $\text{LiWO}_2$ )、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ )、 $\text{Li}$ 過剰系ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物( $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{Bm}_n\text{CO}_2$  固溶体)、酸化マンガンニッケル( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )、酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、バナジウム系酸化物、硫黄系酸化物、シリケート系酸化物、などが例示される。

#### 【0059】

本実施形態では、前記スラリー組成物に、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、不飽和カルボン酸類およびその変性物、 $\alpha$ -オレフィン - マレイン酸類およびその変性物、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。

#### 【0060】

スラリー組成物に必要に応じて配合される増粘剤の使用量は、活物質の重量を100とした場合、0.1～4重量%程度であることが好ましく、より好ましくは0.3～3重量%、さらに好ましくは0.5～2重量%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。

#### 【0061】

また、スラリー組成物に必要に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、活物質の重量を100とした場合、通常、0.1～10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.8～7重量%である。

#### 【0062】

上述したように、本実施形態において非水電解質電池用電極は、集電体に、少なくとも本実施形態のバインダー組成物および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。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。

#### 【0063】

特に、負極用集電体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。これは、本実施形態のバインダー組成物と銅箔との親和性が高く、高い接着性を有した負極を作製できるためである。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。

#### 【0064】

10

20

30

40

50

さらに、正極用集電体としてアルミニウムを用いた場合に、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。これは、本実施形態のバインダー組成物とある無ニウム箔との親和性が高く、高い接着性を有した負極を作製できるためである。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。

#### 【0065】

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、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。

10

#### 【0066】

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。

20

#### 【0067】

さらに、本発明には、上記電極を有する非水電解質電池も包含される。非水電解質電池には、通常、負極と、正極と、電解液が含まれる。

#### 【0068】

本実施形態における非水電解質電池として、例えば、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、全固体電池等が挙げられる。

#### 【0069】

正極に本実施形態のバインダー組成物を使用する場合、負極は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に通常使用される負極が特に制限なく使用される。例えば、負極活物質としては、黒鉛、ハードカーボン、Si系酸化物などが使用される。また、負極活物質を、上記に示す導電助剤と、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以上300以下の溶媒などに混合して調製した負極用スラリーを、例えば、銅箔等の負極集電体に塗布して溶媒を乾燥させて負極とすることができる。

30

#### 【0070】

負極に本実施形態のバインダー組成物を使用する場合、正極は、リチウムイオン二次電池等の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、上記に示す導電助剤と、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以上300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。

40

#### 【0071】

また、正極および負極のいずれにも本実施形態のバインダー組成物を含む電極を用いることもできる。

#### 【0072】

50

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、通常のリチウムイオン二次電池等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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

#### 【0073】

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； - 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 - 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；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3 - メチル - 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。

#### 【0074】

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。

#### 【0075】

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。

#### 【0076】

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。

#### 【0077】

すなわち、本発明の一局面に係る非水電解質電池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、（A）ポリビニルアルコール、（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つ、及び、（C）アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする。

#### 【0078】

このような構成により、活物質間および集電極との結着性及びスラリー安定性を保持し、電池特性の向上を図ることができると考えられる。

#### 【0079】

また、前記非水電解質電池用バインダー組成物において、前記（B）ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1

10

20

30

40

50

つが、ブロック共重合の形態で共重合していることが好ましい。それにより、より高い接着性が得られると考えられる。

【 0 0 8 0 】

さらに、前記 ( B ) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも 1 つが、グラフト共重合の形態で共重合している、ことが好ましい。それにより、接着性と柔軟性を両立することができると考えられる。

【 0 0 8 1 】

また、前記非水電解質電池用バインダー組成物において、前記 ( B ) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも 1 つにおける、エチレン性不飽和カルボン酸変性量が 0 . 1 ~ 6 0 モル % であることが好ましい。それにより、靱性および低抵抗性を付与できると考えられる。

10

【 0 0 8 2 】

さらに、前記バインダー組成物中における、前記 ( B ) 成分の含有量が 5 0 . 0 ~ 9 9 . 9 重量 % であることが好ましい。それにより、スラリー安定性やより高い充放電効率を得ることができると考えられる。

【 0 0 8 3 】

また、前記非水電解質電池用バインダー組成物において、前記 ( C ) 成分が、カルボン酸含有高分子を含み、該カルボン酸高分子が、マレイン酸 - アクリル酸の共重合体、イソブテン - マレイン酸の共重合体及びこれらの中和塩からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。それにより、得られるスラリーの安定性がより高まると考えられる。

20

【 0 0 8 4 】

あるいは、前記非水電解質電池用バインダー組成物において、前記 ( C ) 成分が、ポリアミン類を含むことも好ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池用バインダー水溶液は、上記バインダー組成物と水とを含有することを特徴とする。

【 0 0 8 6 】

本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池用スラリー組成物は、上記バインダー組成物と活物質と水とを含有することを特徴とする。

30

【 0 0 8 7 】

また、本発明のさらに他の局面に係る非水電解質電池用電極は、上記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ことを特徴とする。

【 0 0 8 8 】

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用電極を有することを特徴とする。

【実施例】

【 0 0 8 9 】

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。

40

【 0 0 9 0 】

[ 試験例 1 : ( C ) 成分としてアミノ酸を使用したバインダー組成物の試験 ]

( 実施例 1 )

< ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の合成 >

市販のポリビニルアルコール ( 株式会社クラレ製、28 - 98 s ) 100 g に電子線 ( 30 k G y ) を照射した。次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び粒子の添加口を備えた反応器に、アクリル酸 33 . 4 g、メタノール 466 . 6 g を仕込み、窒素パブリングをしながら 30 分間系内を窒素置換した。ここに電子線を照射したポリビニルアルコールを 100 g 添加し、攪拌して粒子が溶液中に分散した状態で 300 分間加熱還流してグラフト重合を行った。その後、ろ別して粒子を回収し、40 で終夜真空乾燥することに

50

より、目的の共重合体を得た。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は7.3モル%であった。

#### 【0091】

< ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩の調製 >

上記で得られたビニルアルコールとアクリル酸共重合体10重量%水溶液100gに水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加し、80℃、2時間加熱撹拌し、その後、室温まで冷却した。

#### 【0092】

< ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩の数平均分子量 >

昭和電工株式会社製サイズ排除高速液体クロマトグラフィー装置「GPC-101」を用い、カラム：東ソー株式会社製水系カラム「TSKgell GMPWXL」を2本直列で接続、標準試料：ポリエチレンオキシド及びポリエチレングリコール、溶媒及び移動相：0.1mol/L硝酸ナトリウム水溶液、流量：0.7L/min、温度：25℃、検出器：RI、の条件で、一部のビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩について数平均分子量を測定した。結果はそれぞれ表1～3に記載する。

#### 【0093】

< バインダー水溶液の調製 >

上記で得られたビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩の10重量%水溶液（B-1）に、市販のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、28-98s、けん化度：98）（A-1）を固形分として、重量比で（A-1）：（B-1）=10：90となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシン（和光純薬工業株式会社製）を（A-1）と（B-1）の混合物に対し、固形分として0.3重量%添加し、バインダー水溶液の調製を行った。

#### 【0094】

< バインダー組成物の融点の測定 >

上記バインダー水溶液1gを熱風乾燥機にて105℃、1時間乾燥して得られた固体を用い、熱分析計（ヤマト科学社製）を用いて示差走査熱量測定を行った。測定温度範囲50～1000℃、昇温速度10℃/分にて測定を行った。結果を下記表1に示す。

#### 【0095】

< 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人造黒鉛（FSN-1、中国杉杉製）96重量部に対して、前記バインダー組成物の10重量%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、スラリー固形分濃度が表1に記載の濃度となるように水を添加して、遊星撹拌器（ARE-250、シンキー株式会社製）を用いて混練し、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（重量比）である。

#### 【0096】

< スラリーの安定性 >

得られたスラリーの安定性を確認するため、スラリー調製直後の粒子沈降の様子を目視で確認した。評価基準としては、3時間以上沈降が生じなかったスラリーを○、3時間～30分で沈降が生じたスラリーを△、30分以内に沈降が生じたスラリーを×と判断した。結果を下記表1に示す。

#### 【0097】

< 電池用負極の作製 >

得られた前記スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製）上に塗工し、80℃、30分、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった。その後、電池用電極（14mm）として打ち抜き後、140℃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。

10

20

30

40

50

## 【0098】

## &lt; 剥離強度、韌性試験用電極の作製 &gt;

得られた前記スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いて集電体の銅箔（CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製）上に塗工し、80、30分、熱風乾燥機で一次乾燥後、ロールプレス（宝泉株式会社製）を用いて圧延処理を行なった電極（膜厚約35  $\mu\text{m}$ ）を用いて試験を行った。

## 【0099】

## &lt; 電極の剥離強度測定 &gt;

集電極である銅箔から前記剥離強度試験用電極を剥離したときの強度を測定した。当該剥離強度は、50Nのロードセル（株式会社イマダ製）を用いて180°剥離強度を測定した。上記で得られた電池用塗工電極のスラリー塗布面とステンレス板とを両面テープ（ニチバン製両面テープ）を用いて貼り合わせ、180°剥離強度（剥離幅10mm、剥離速度100mm/min）を測定した。上記結果を下記表1に示す。

10

## 【0100】

## &lt; 電池の作製 &gt;

上記で得られた電池用負極をアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（株式会社美和製作所製）に移送した。正極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm、16mm）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、ポリポア株式会社製）を使用して、電解液は六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）のエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）にビニレンカーボネート（VC）を添加した混合溶媒系（1M-LiPF<sub>6</sub>、EC/EMC=3/7vol%、VC2重量%）を用いて注入し、コイン電池（2032タイプ）を作製した。

20

## 【0101】

## &lt; 充放電特性試験 &gt;

作製したコイン電池は、市販充放電試験機（TOSCAT3100、東洋システム株式会社製）を用いて充放電試験を実施した。コイン電池を25の恒温槽に置き、充電はリチウム電位に対して0Vになるまで活物質質量に対して0.1C（約0.5mA/cm<sup>2</sup>）の定電流充電を行い、更にリチウム電位に対して0.02mAの電流まで0V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0.1C（約0.5mA/cm<sup>2</sup>）の定電流放電を1.5V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。上記結果を下記表1に示す。

30

## 【0102】

## （実施例2）

グリシンを（A-1）と（B-1）の混合物に対し、固形分として5重量%添加したこと以外は、実施例1と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

## 【0103】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表1に示す。

40

## 【0104】

## （実施例3）

（A-1）と（B-1）の混合物比を重量比で（A-1）：（B-1）=35：65となるようにしたこと以外は、実施例2と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

## 【0105】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン

50

電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

( 実施例 4 )

( A - 1 ) と ( B - 1 ) の混合物比を重量比で ( A - 1 ) : ( B - 1 ) = 4 5 : 5 5 となるようにしたこと以外は、実施例 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 0 7 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 1 0 8 】

( 実施例 5 )

実施例 1 で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体 1 0 重量 % 水溶液 1 0 0 g に水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0 . 2 当量、水酸化ナトリウムを 0 . 3 当量添加したこと以外は、実施例 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 0 9 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 1 1 0 】

( 実施例 6 )

アミノ酸を L - グルタミン酸 ( 和光純薬工業株式会社製 ) にしたこと以外は、実施例 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 1 1 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

30

【 0 1 1 2 】

( 実施例 7 )

アミノ酸を L - アスパラギン酸 ( 和光純薬工業株式会社製 ) にしたこと以外は、実施例 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 1 3 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

40

【 0 1 1 4 】

( 実施例 8 )

アミノ酸を L - リシン ( 和光純薬工業株式会社製 ) にしたこと以外は、実施例 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 1 5 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

50



## 【0116】

## (実施例9)

アクリル酸を100g、メタノールを400g添加したこと以外は実施例1と同様にし、目的の共重合体を合成した。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は26.2モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、前記共重合体の中和塩(B-2)の調製を行った。その後、実施例1で用いた市販のポリビニルアルコール(A-1)を固形分として、重量比で(A-1):(B-2)=7:93となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを(A-1)と(B-2)の混合物に対し、固形分として5重量%添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

10

## 【0117】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0118】

## (実施例10)

市販のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、Elvanol 71-30)100gに電子線(30kGy)を照射した。次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び粒子の添加口を備えた反応器に、メタクリル酸25g、メタノール475gを仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。ここに電子線を照射したポリビニルアルコールを100g添加し、攪拌して粒子が溶液中に分散した状態で300分間加熱還流してグラフト重合を行った。その後、ろ別して粒子を回収し、40℃で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を得た。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は7.0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、前記共重合体の中和塩(B-3)の調製を行った。その後、市販のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、Elvanol 71-30、けん化度:99)(A-2)を固形分として、重量比で(A-2):(B-3)=12:88となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを(A-2)と(B-3)の混合物に対し、固形分として5重量%添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

20

30

## 【0119】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0120】

## (実施例11)

メタクリル酸を100g、メタノールを400g添加したこと以外は実施例10と同様にし、目的の共重合体を合成した。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は34.0モル%であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.5当量添加して、前記共重合体の中和塩(B-4)の調製を行った。その後、実施例10と同様の市販のポリビニルアルコール(A-2)を固形分として、重量比で(A-2):(B-4)=5:95となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを(A-2)と(B-4)の混合物に対し、固形分として5重量%添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

40

## 【0121】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強

50

度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

( 実施例 1 2 )

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、開始剤の添加口を備えた反応器に、水 3 7 0 g、市販のポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、M 1 1 5）1 0 0 g を仕込み、攪拌下 9 5 で加熱して該ポリビニルアルコールを溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に 0 . 5 規定（N）の硫酸を添加して pH を 3 . 0 にした。ここに、攪拌下アクリル酸 9 . 9 g を添加した後、該水溶液中に窒素をバブリングしながら 7 0 まで加温し、さらに 7 0 のまま 3 0 分窒素をバブリングして窒素置換した。窒素置換後、当該水溶液に過硫酸カリウム水溶液（濃度 2 . 5 重量 %）8 0 . 7 g を 1 . 5 時間かけて滴下した。全量添加後、7 5 に昇温してさらに 1 時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた水溶液を PET フィルム上に流涎し、8 0 で 3 0 分熱風乾燥することでフィルムを作製した。当該フィルムを液体窒素で凍結した後、遠心粉碎機を用いて粉碎し、さらに 4 0 で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を得た。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は 6 . 0 モル % であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0 . 5 当量添加して、前記共重合体の中和塩（B - 5）の調製を行った。その後、実施例 1 と同様の市販のポリビニルアルコール（A - 1）を固形分として、重量比で（A - 1）：（B - 5）= 1 0 : 9 0 となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを（A - 1）と（B - 5）の混合物に対し、固形分として 5 重量 % 添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 2 3 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 4 】

( 実施例 1 3 )

アクリル酸を 2 0 g、過硫酸カリウム水溶液（濃度 2 . 5 重量 %）1 5 0 g 添加したこと以外は実施例 1 2 と同様にして、目的の共重合体を合成した。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は 1 2 . 0 モル % であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0 . 5 当量添加して、前記共重合体の中和塩（B - 6）の調製を行った。その後、実施例 1 で用いた市販のポリビニルアルコール（A - 1）を固形分として、重量比で（A - 1）：（B - 6）= 1 0 : 9 0 となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを（A - 1）と（B - 6）の混合物に対し、固形分として 5 重量 % 添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 2 5 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

( 実施例 1 4 )

実施例 1 3 で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体 1 0 重量 % 水溶液 1 0 0 g に水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0 . 2 当量、水酸化ナトリウムを 0 . 3 当量添加したこと以外は、実施例 1 3 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 2 7 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強

度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 2 8 】

( 実施例 1 5 )

攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管、開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル 6 4 0 g、メタノール 2 4 0 . 4 g、アクリル酸 0 . 8 8 g を仕込み、窒素バブリングをしながら 3 0 分間系内を窒素置換した。これとは別に、モノマーの逐次添加溶液（以降ディレー溶液と表記する）としてアクリル酸のメタノール溶液（濃度 2 0 重量 % ）を調製し、3 0 分間アルゴンをバブリングした。反応器の昇温を開始し、内温が 6 0 となったところで、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル 0 . 1 5 g を添加し重合を開始した。重合反応の進行中は、調製したディレー溶液を系内に滴下することで、重合溶液におけるモノマー組成（酢酸ビニルとアクリル酸のモル比率）が一定となるようにした。6 0 で 2 1 0 分重合した後、冷却して重合を停止した。続いて、3 0 、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応のモノマーの除去を行い、アクリル酸で変性されたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を 2 5 重量 % に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 4 0 0 g に、2 0 . 4 g の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度 1 8 . 0 重量 % ）、メタノール 7 9 . 6 g を添加して、4 0 でけん化を行った。水酸化ナトリウムメタノール溶液を添加後数分でゲル化物が生成したので、これを粉碎機にて粉碎し、4 0 のまま 6 0 分間放置してけん化を進行させた。得られた粉碎ゲルをメタノールで繰り返し洗浄した後、4 0 で終夜真空乾燥することにより、目的の共重合体を合成した。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は 5 . 0 モル % であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0 . 5 当量添加して、前記共重合体の中和塩（B - 7）の調製を行った。その後、実施例 1 で用いた市販のポリビニルアルコール（A - 1）を固形分として、重量比で（A - 1）：（B - 7）= 1 0 : 9 0 となるように添加した。さらに、アミノ酸としてグリシンを（A - 1）と（B - 7）の混合物に対し、固形分として 5 重量 % 添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 1 2 9 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 0 】

( 比較例 1 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

( 比較例 2 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 9 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 2 】

( 比較例 3 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 0 と同様にしてバインダー水溶液の調

製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 3 】

( 比較例 4 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 1 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 1 3 4 】

( 比較例 5 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 2 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 1 3 5 】

( 比較例 6 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 3 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 6 】

( 比較例 7 )

グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 5 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

30

【 0 1 3 7 】

( 比較例 8 )

グリシン、ポリビニルアルコールを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

40

【 0 1 3 8 】

( 比較例 9 )

グリシン、ポリビニルアルコールを添加しなかったこと以外は、実施例 1 3 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、

50

実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 3 9 】

( 比較例 1 0 )

グリシン、ポリビニルアルコールを添加しなかったこと以外は、実施例 1 4 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

10

【 0 1 4 0 】

( 比較例 1 1 )

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体の中和塩、グリシンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 1 4 1 】

( 比較例 1 2 )

アミノ酸の代わりに、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（セロゲン B S H - 6、第一工業製薬株式会社製）を添加したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 4 2 】

30

【表 1】

バインダー組成物													効果						
(A)ポリニールアルコール		(B)ビニールアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び／又はその中和塩							(C)アミノ酸		耐熱性	スライ-固形分濃度	剥離強度	スライ-安定性	充電容量	放電容量	不可逆容量	充放電効率	
含有量 (重量%)	けん化度 (wt%)	含有量 (重量%)	エチレン性不飽和カルボン酸残基量(mol%)	エチレン性不飽和カルボン酸加算残基量(mol%)	共重合体形態	中和度	塩種	数平均分子量	(A)+(B)に対する含有量(重量%)	種類	融点(°C)	[wt%]	(N/m)		(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	
実施例1	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	0.3	グリッ	215	53.3	73	◎	354	332	22	93.9
実施例2	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	グリッ	214	53.3	67	◎	349	326	23	93.4
実施例3	35	98	65	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	グリッ	216	53.3	74	◎	364	339	25	93.1
実施例4	45	98	55	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	グリッ	219	53.3	78	◎	359	333	26	92.8
実施例5	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li/Na	24200	5	グリッ	218	53.3	76	◎	369	343	26	93.0
実施例6	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	カルギン酸	216	53.3	60	◎	370	344	26	93.1
実施例7	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	アミノ酸	216	53.3	59	◎	373	347	26	93.0
実施例8	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	リッ	215	53.3	76	◎	367	342	25	93.2
実施例9	7	98	93	26.2	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	25100	5	グリッ	200	54.1	71	◎	363	338	25	93.2
実施例10	12	99	88	7.0	マタリル酸	グラフト	0.5	Li		5	グリッ	220	54.1	72	◎	363	338	25	93.0
実施例11	5	99	95	34.0	マタリル酸	グラフト	0.5	Li		5	グリッ	210	54.6	70	◎	355	330	25	93.0
実施例12	10	98	90	6.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		5	グリッ	212	53.3	87	◎	353	331	22	93.8
実施例13	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		5	グリッ	210	53.3	90	◎	349	326	23	93.4
実施例14	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li/Na		5	グリッ	210	53.3	88	◎	353	329	24	93.1
実施例15	10	98	90	5.0	アクリル酸	ランダム	0.5	Li		5	グリッ	204	55.4	63	◎	376	349	27	92.8
比較例1	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	0	-	215	56.4	61	△	374	349	25	93.3
比較例2	7	98	93	26.2	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	25100	0	-	200	56.2	49	△	370	346	24	93.5
比較例3	12	99	88	7.0	マタリル酸	グラフト	0.5	Li		0	-	225	56.2	60	△	358	336	22	93.8
比較例4	5	99	95	34.0	マタリル酸	グラフト	0.5	Li		0	-	209	56.3	56	△	365	342	22	93.9
比較例5	10	98	90	6.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		0	-	211	56.4	70	△	365	341	25	93.2
比較例6	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		0	-	209	56.4	73	△	371	345	25	93.2
比較例7	10	98	90	5.0	アクリル酸	ランダム	0.5	Li		0	-	205	56.4	55	△	361	336	25	93.1
比較例8	0	-	100	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	0	-	212	57.1	35	×	372	347	25	93.2
比較例9	0	-	100	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		0	-	210	57.1	36	×	355	331	24	93.3
比較例10	0	-	100	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li/Na		0	-	203	57.1	35	×	358	333	25	93.0
比較例11	100	98	0	-	-	-	-	-	21600	-	-	220	58.3	38	×	353	321	32	90.8
比較例12	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	5	cmc	-	51.5	10	×	367	335	32	91.4

【0143】

(考察)

本発明の(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含む実施例1~15では、(A)成分および(B)成分に加えて(C)成分が添加されていることで、非常に安定性に優れた

10

20

30

40

50

スラリーを調製できることが明らかになった。

【0144】

また、(B)成分を構成している中和塩の効果で、本来なら抵抗成分となる(C)成分を添加しても92%以上の高い充放電効率を実現し、比較例1~7で示す充放電効率と遜色ないことが示された。これは(B)成分のポリマー塩が、粉末活性材料をコーティングしてイオン性導電性層を形成したために、容易にLiイオンが電池内を移動することができるようになった効果であり、(C)成分がゲル状物のような形成体をつくることなく、Liイオン輸送の妨げなかった結果だと想定される。

【0145】

このような本発明に係る実施例に対し、比較例1~11は高い充放電効率を示したものの、一方で、実施例と比べるとスラリー安定性が十分ではなかった。また比較例12に示した従来の増粘剤を添加したものでは、接着性、スラリー安定性、充放電効率ともに低下していることから、単純な増粘効果だけでは、これら物性の向上が達成できないことも示された。

【0146】

[試験例2:(C)成分としてカルボン酸含有高分子を使用したバインダー組成物の試験]

(実施例16)

カルボン酸含有高分子としてポリアクリル酸(アルドリッチ株式会社製、分子量:250,000)を(A-1)と(B-1)の混合物に対し、固形分として1重量%添加したこと以外は、実施例1と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0147】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表2に示す。

【0148】

(実施例17)

ポリアクリル酸を(A-1)と(B-1)の混合物に対し、固形分として4重量%添加したこと以外は、実施例16と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0149】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表2に示す。

【0150】

(実施例18)

(A-1)と(B-1)の混合物比を重量比で(A-1):(B-1)=35:65となるようにしたこと以外は、実施例17と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0151】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表2に示す。

【0152】

(実施例19)

(A-1)と(B-1)の混合物比を重量比で(A-1):(B-1)=45:55と

10

20

30

40

50

なるようにしたこと以外は、実施例 17 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0153】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0154】

(実施例 20)

実施例 16 で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体 10 重量% 水溶液 100 g に水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0.2 当量、水酸化ナトリウムを 0.3 当量添加したこと以外は、実施例 17 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0155】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0156】

(実施例 21)

カルボン酸含有高分子をリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 (中和度 0.5、分子量: 300, 000) にしたこと以外は、実施例 17 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0157】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0158】

(実施例 22)

カルボン酸含有高分子をポリ (アクリル酸 - マレイン酸) (アルドリッチ株式会社製、分子量: 1, 300) にしたこと以外は、実施例 17 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0159】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0160】

(実施例 23)

アクリル酸を 100 g、メタノールを 400 g 添加したこと以外は実施例 16 と同様にして、目的の共重合体を合成した。得られた共重合体のエチレン性不飽和カルボン酸変性量は 26.2 モル% であった。さらに、水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 1.0 当量添加して、前記共重合体の中和塩 (B-8) の調製を行った。その後、実施例 1 で用いた市販のポリビニルアルコール (A-1) を固形分として、重量比で (A-1) : (B-8) = 7 : 93 となるように添加した。さらに、カルボン酸含有高分子としてフミン酸 (アルドリッチ株式会社製) を (A-1) と (B-8) の混合物に対し、固形分として 0.01 重量% 添加しバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0161】



非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 2 】

( 実施例 2 4 )

カルボン酸含有高分子としてリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 ( 中和度 0 . 5 、分子量 : 3 0 0 , 0 0 0 ) を ( A - 2 ) と ( B - 3 ) の混合物に対し、固形分として 4 重量 % 添加したこと以外は、実施例 1 0 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

10

【 0 1 6 3 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

( 実施例 2 5 )

カルボン酸含有高分子としてリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 ( 中和度 0 . 5 、分子量 : 3 0 0 , 0 0 0 ) を ( A - 2 ) と ( B - 4 ) の混合物に対し、固形分として 4 重量 % 添加したこと以外は、実施例 1 1 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

20

【 0 1 6 5 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 6 】

( 実施例 2 6 )

カルボン酸含有高分子としてリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 ( 中和度 0 . 5 、分子量 : 2 5 0 , 0 0 0 ) を ( A - 1 ) と ( B - 5 ) の混合物に対し、固形分として 4 重量 % 添加したこと以外は、実施例 1 2 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

30

【 0 1 6 7 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 6 8 】

( 実施例 2 7 )

カルボン酸含有高分子としてリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 ( 中和度 0 . 5 、分子量 : 3 0 0 , 0 0 0 ) を ( A - 1 ) と ( B - 6 ) の混合物に対し、固形分として 4 重量 % 添加したこと以外は、実施例 1 3 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

40

【 0 1 6 9 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 7 0 】

( 実施例 2 8 )

50

実施例 27 で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体 10 重量 % 水溶液 100 g に水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0.2 当量、水酸化ナトリウムを 0.3 当量添加したこと以外は、実施例 27 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0171】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0172】

10

(実施例 29)

カルボン酸含有高分子としてリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合体 (中和度 0.5、分子量: 300,000) を (A-1) と (B-7) の混合物に対し、固形分として 4 重量 % 添加したこと以外は、実施例 15 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0173】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

20

【0174】

(比較例 13)

フミン酸を添加しなかったこと以外は、実施例 23 と同様にしてバインダー水溶液の調製を行いバインダー組成物として用いた。非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0175】

【表 2】

バインダー組成物																	効果			
(A)ポリビニルアルコール		(B)ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び/又はその中和塩					(C)カルボン酸含有ポリマー					耐熱性	スライ分濃度	剥離強度	充電容量	放電容量	不可逆容量	充電効率		
含有量 (wt%)	けん化度 (mol%)	含有量 (wt%)	エチレン性不飽和カルボン酸変性量 (mol%)	エチレン性不飽和カルボン酸含有量 (wt%)	共重合体形態	中和度	塩種	数平均分子量	(A)+(B)に対する含有量 (重量%)	種類	分子量	融点 (°C)	[wt%]	(N/m)	安定性	(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	
実施例16	10	98	90	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	1	ホリアクリル酸	250000	215	54.2	91	◎	372	349	23	93.8
実施例17	10	98	90	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	4	ホリアクリル酸	250000	216	54.2	83	◎	372	346	26	92.9
実施例18	35	98	65	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	4	ホリアクリル酸	250000	215	54.2	80	◎	371	345	26	93.0
実施例19	45	98	55	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	4	ホリアクリル酸	250000	219	54.2	76	◎	369	342	27	92.7
実施例20	10	98	90	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li/Na	24200	4	ホリアクリル酸	250000	220	54.2	75	◎	365	339	26	92.8
実施例21	10	98	90	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	216	53.9	100	◎	379	352	27	93.0
実施例22	10	98	90	7.3	7.3	アクリル酸	0.5	Li	24200	4	ホリ(アクリル酸-マレ(ン)酸)	1300	216	53.9	74	◎	360	338	22	93.8
実施例23	7	98	93	26.2	アクリル酸	ゲラフト	1.0	Li	25100	0.01	フミン酸	-	219	58.1	76	◎	361	339	22	94.0
実施例24	12	99	88	7.0	マクリル酸	ゲラフト	0.5	Li		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	220	53.9	67	◎	360	338	22	93.8
実施例25	5	99	95	34.0	マクリル酸	ゲラフト	0.5	Li		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	210	53.9	68	◎	360	337	23	93.7
実施例26	10	98	90	6.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	250000	215	53.9	58	◎	364	339	25	93.1
実施例27	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	212	53.9	68	◎	369	343	26	92.9
実施例28	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li/Na		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	208	53.9	73	◎	364	338	26	92.9
実施例29	10	98	90	5.0	アクリル酸	ランダム	0.5	Li		4	中1)変性(ゲリ)ン-無水(リ)ン酸共重合体	300000	204	53.9	61	◎	366	338	28	92.3
比較例13	7	98	93	26.2	アクリル酸	ゲラフト	1.0	Li	25100	0	-	-	219	54.3	82	△	391	364	27	93.0

【0176】

(考察)

本発明の(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含む実施例16~29では、(A)成分および(B)成分に加えて(C)成分が添加されていることで非常に安定性に優れた

10

20

30

40

50

スラリーを調製できることが明らかになった。このような本発明に係る実施例に対し、比較例 13 は高い充放電効率を示したものの、一方で、実施例と比べるとスラリー安定性が十分なものではなかった。

【0177】

[試験例3] (C) 成分としてポリアミン類を使用したバインダー組成物の試験  
(実施例30)

ポリアミン類としてポリアリルアミン(分子量1,600、ニッポーメディカル株式会社製)を(A-1)と(B-1)の混合物に対し、固形分として1.0重量%添加したこと以外は、実施例1と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

10

【0178】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0179】

(実施例31)

(A-1)と(B-1)の混合物比を重量比で(A-1):(B-1)=35:65となるようにしたこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

20

【0180】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0181】

(実施例32)

(A-1)と(B-1)の混合物比を重量比で(A-1):(B-1)=45:55となるようにしたこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

30

【0182】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0183】

(実施例33)

実施例1で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体10重量%水溶液100gに水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し0.2当量、水酸化ナトリウムを0.3当量添加したこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

40

【0184】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0185】

(実施例34)

ポリアミン類としてポリアリルアミン(分子量5,000、ニッポーメディカル株式会社製)を用いたこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行

50

い、バインダー組成物として用いた。

【0186】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0187】

(実施例35)

ポリアミン類としてポリジアリルアミン(分子量5,000、ニッポーメディカル株式会社製)を用いたこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

10

【0188】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0189】

(実施例36)

ポリアミン類としてポリエチレンイミン(分子量10,000、ニッポーメディカル株式会社製)を用いたこと以外は、実施例30と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

20

【0190】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0191】

(実施例37)

ポリアミン類としてポリアリルアミン(分子量1,600、ニッポーメディカル株式会社製)を(A-1)と(B-2)の混合物に対し、固形分として1重量%添加した以外は、実施例9と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

30

【0192】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0193】

(実施例38)

ポリアミン類としてポリアリルアミン(分子量1,600、ニッポーメディカル株式会社製)を(A-2)と(B-3)の混合物に対し、固形分として1重量%添加した以外は、実施例10と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

40

【0194】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例1と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例1と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表3に示す。

【0195】

(実施例39)

50

ポリアミン類としてポリアリルアミン（分子量 1,600、ニッポーメディカル株式会社製）を（A-2）と（B-4）の混合物に対し、固形分として 1 重量% 添加した以外は、実施例 11 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0196】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

【0197】

10

（実施例 40）

ポリアミン類としてポリアリルアミン（分子量 1,600、ニッポーメディカル株式会社製）を（A-1）と（B-5）の混合物に対し、固形分として 1 重量% 添加した以外は、実施例 12 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0198】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

20

【0199】

（実施例 41）

ポリアミン類としてポリエチレンイミン（分子量 1,600、ニッポーメディカル株式会社製）を用いたこと以外は、実施例 40 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0200】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

30

【0201】

（実施例 42）

ポリアミン類としてポリアリルアミン（分子量 1,600、ニッポーメディカル株式会社製）を（A-1）と（B-6）の混合物に対し、固形分として 1 重量% 添加した以外は、実施例 13 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0202】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

40

【0203】

（実施例 43）

実施例 42 で作製したビニルアルコールとアクリル酸共重合体 10 重量% 水溶液 100 g に水酸化リチウムを重合体中のカルボン酸単位に対し 0.2 当量、水酸化ナトリウムを 0.3 当量添加したこと以外は、実施例 42 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【0204】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン

50

電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

【 0 2 0 5 】

( 実施例 4 4 )

ポリアミン類としてポリアリルアミン ( 分子量 1 6 0 0 、ニッソーボーマディカル株式会社製 ) を ( A - 1 ) と ( B - 7 ) の混合物に対し、固形分として 1 重量 % 添加した以外は、実施例 1 5 と同様の方法でバインダー水溶液の調製を行い、バインダー組成物として用いた。

【 0 2 0 6 】

非水電解質電池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、スラリー安定性を確認した。さらに、実施例 1 と同様の方法によって電池用塗工負極を作製し、コイン電池を得て、充放電特性試験を行った。また同じく実施例 1 と同様の方法によって剥離強度用塗工電極を作製し、剥離強度測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

【 0 2 0 7 】

【表 3】

バインダー組成物																	効果			
(A)ポリビニルアルコール		(B)ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸共重合体及び／又はその中和塩							(C)ホリアミン			耐熱性	スリ－固形分濃度	剥離強度	スリ－安定性	充電容量	放電容量	不可逆容量	充放電効率	
含有量 (wt%)	けん化度 (mol%)	含有量 (wt%)	エチン性不飽和カルボン酸変性量 (mol%)	エチン性不飽和カルボン酸	共重合体形態	中和度	塩種	数平均分子量	(A)+(B)に対する含有量 (重量%)	種類	分子量	融点 (°C)	[wt%]	(N/m)		(mAh/g)	(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	
実施例30	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	1600	220	57.1	95	◎	357	332	25	93.1
実施例31	35	98	65	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	1600	216	57.1	89	◎	360	335	25	93.1
実施例32	45	98	55	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	1600	213	57.1	83	◎	369	343	26	93.0
実施例33	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li/Na	24200	1	ホリアミン	1600	225	57.1	93	◎	360	334	26	92.8
実施例34	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	5000	222	57.1	102	◎	361	335	26	92.8
実施例35	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	5000	219	56.9	80	◎	360	335	25	93.1
実施例36	10	98	90	7.3	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	24200	1	ホリアミン	10000	226	58.0	70	◎	360	336	25	93.2
実施例37	7	98	93	26.2	アクリル酸	グラフト	0.5	Li	25100	1	ホリアミン	1600	225	57.1	89	◎	370	344	26	93.0
実施例38	12	99	88	7.0	メタクリル酸	グラフト	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	227	57.5	98	◎	374	348	26	93.0
実施例39	5	99	95	34.0	メタクリル酸	グラフト	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	213	57.1	78	◎	373	348	25	93.3
実施例40	10	98	90	6.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	215	57.1	100	◎	362	338	24	93.3
実施例41	10	98	90	6.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	214	57.1	84	◎	359	334	25	93.0
実施例42	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	215	57.1	90	◎	362	339	23	93.6
実施例43	10	98	90	12.0	アクリル酸	ブロック	0.5	Li/Na		1	ホリアミン	1600	210	57.1	91	◎	365	339	26	92.8
実施例44	10	98	90	5.0	アクリル酸	ランダム	0.5	Li		1	ホリアミン	1600	209	58.3	91	◎	368	342	26	92.9

【0208】

(考察)

本発明の(A)成分、(B)成分及び(C)成分を含む実施例30～44では、(A)成分および(B)成分に加えて(C)成分が添加されていることで非常に安定性に優れた

10

20

30

40

50



スラリーを調製できることが明らかになった。また、(B)成分を構成している中和塩の効果で、本来なら抵抗成分となる(C)成分を添加しても92%以上の高い充放電効率を実現し、比較例1～13で示す充放電効率と遜色ないことが示された。これは(B)成分のポリマー塩が、粉末活性材料をコーティングしてイオン性導電性層を形成したために、容易にLiイオンが電池内を移動することができるようになった効果であり、(C)成分がゲル状物のような形成体をつくることなく、Liイオン輸送の妨げをしていない結果だと想定される。

#### 【0209】

この出願は、2017年6月7日に出願された日本国特許出願特願2017-112716、2017-112717および2017-112718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。

10

#### 【0210】

本発明を表現するために、前述において具体例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】

#### 【0211】

20

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池に関する技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

#### 【要約】

本発明は、(A)ポリビニルアルコール、(B)ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体及びその中和塩から選択される少なくとも1つ、及び(C)アミノ酸、カルボン酸含有高分子、およびポリアミン類から選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする、非水電解質電池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用バインダー水溶液、非水電解質電池用スラリー組成物、非水電解質電池電極、及び非水電解質電池等に関する。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 51/06	(2006.01)	C 0 8 L 51/06
C 0 8 L 53/00	(2006.01)	C 0 8 L 53/00

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 国際公開第2014/207967(WO,A1)  
国際公開第2014/057627(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H 0 1 M	4 / 6 2
C 0 8 K	5 / 1 7
C 0 8 L	2 9 / 0 4
C 0 8 L	5 1 / 0 6
C 0 8 L	5 3 / 0 0
H 0 1 M	4 / 1 3
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )	