

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/145295

発行日 令和3年11月18日(2021.11.18)

(43) 国際公開日 令和2年7月16日(2020.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z	5 E 0 7 8
H O 1 M 4/139 (2010.01)	H O 1 M 4/139	5 H 0 5 0
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	
H O 1 M 4/08 (2006.01)	H O 1 M 4/08 J	
H O 1 M 4/06 (2006.01)	H O 1 M 4/06 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2020-565174 (P2020-565174)	(71) 出願人	000001085
(21) 国際出願番号	PCT/JP2020/000271		株式会社クラレ
(22) 国際出願日	令和2年1月8日(2020.1.8)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願2019-3595 (P2019-3595)	(74) 代理人	100106518
(32) 優先日	平成31年1月11日(2019.1.11)		弁理士 松谷 道子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100162710
			弁理士 梶田 真理奈
		(72) 発明者	立川 賢悟
			岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
			会社クラレ内
		(72) 発明者	田中 俊充
			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】 非水電解質電池電極バインダー、非水電解質電池電極バインダー溶液、非水電解質電池電極スラリー、非水電解質電池電極および非水電解質電池

(57) 【要約】

本発明は、水溶性樹脂を含む非水電解質電池電極バインダーであって、固形分濃度が10質量%である水溶液状態において、前記水溶液の25でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ前記水溶液の25でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが1.8以上5以下である、非水電解質電池電極バインダーに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性樹脂を含む非水電解質電池電極バインダーであって、

固形分濃度が 10 質量%である水溶液状態において、前記水溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ前記水溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 1.8 以上 5 以下である、非水電解質電池電極バインダー。

【請求項 2】

固形分濃度が 7.5 質量%である N - メチル - 2 - ピロリドン溶液状態において、前記溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ前記溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 2 以上 6 以下である、請求項 1 に記載の非水電解質電池電極バインダー。

【請求項 3】

前記水溶性樹脂は架橋構造を有するビニルアルコール系重合体である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質電池電極バインダー。

【請求項 4】

前記水溶性樹脂の変性率は、前記水溶性樹脂を構成する全単量体単位の数に基づき、0.02 モル%以上 5 モル%以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダー。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダーと水とを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、

25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 1.8 以上 5 以下である、非水電解質電池電極バインダー溶液。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダーと N - メチル - 2 - ピロリドンとを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、

25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 2 以上 6 以下である、非水電解質電池電極バインダー溶液。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の非水電解質電池電極バインダー溶液と活物質とを含む、非水電解質電池電極スラリー。

【請求項 8】

前記非水電解質電池電極バインダーの含有量は、前記活物質 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 20 質量部以下である、請求項 7 に記載の非水電解質電池電極スラリー。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の非水電解質電池電極スラリーの硬化体と集電体とを含む、非水電解質電池電極。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の非水電解質電池電極を含む、非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質電池電極バインダー、非水電解質電池電極バインダー溶液、非水電解質電池電極スラリー、非水電解質電池電極およ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等の携帯端末の普及が著しい。携帯端末にはより快適な携帯性が求められ、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が急速に進むに伴い、携帯端末に用いられる電池にも、小型化、薄型化、軽量化および高性能化が要求されている。このような携帯端末の電源に用いられる二次電池として、リチウムイオン二次電池が多用されている。リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、セパレータを介して正極と負極を設置し、 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。

10

【0003】

非水電解質電池を構成する負極および正極は、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、これに活物質や導電助剤（導電付与剤）等を混合して得られる電極用スラリーを集電体に塗布した後、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。

【0004】

環境への負荷低減や製造装置の簡便性の観点から、特に負極の製造において、水媒体を用いる電極用スラリーへの移行が急速に進んでいる。このような水媒体用のバインダーとしては、ビニルアルコール系重合体、アクリル酸等のアクリル系重合体、アミドノイミド系の重合体のバインダー等が知られている（例えば、特許文献1および2）。

20

【0005】

一方、正極の製造においては、一般的に、溶剤を用いる電極用スラリーが使用されている。かかる溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルメタンサルホンアミド、ヘキサメチルフォスホリクトリアミド等の有機溶剤が挙げられる。このような有機溶剤用のバインダーとしては、フッ化ビニリデン系重合体、テトラフルオロエチレン系重合体、フッ素ゴム等を用いることができる（例えば、特許文献3および4）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-250915号公報

【特許文献2】特開2017-59527号公報

【特許文献3】特開2017-107827号公報

【特許文献4】特開2013-37955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、負極および正極のいずれの製造においても、バインダー、溶媒（水または溶剤）および活物質や導電助剤（導電付与剤）等を混合して得られるスラリーは、スラリー中におけるバインダー等の材料の形態やスラリー調製における種々の条件が影響して、集電体に塗布して電極を形成する際に多くの問題が生じ得る。

40

【0008】

例えば、負極のバインダーとして一般的に使用されるビニルアルコール系重合体と水とを含有させて調製したスラリーは低粘度であり、そのため活物質等が沈降し易く、スラリーの安定性に欠ける。一方、スラリー中の水溶性樹脂の分子量を大きくすることによって高粘度とした場合であっても、スラリー中の活物質等が分散し難くなり、電極を均一に形成することが困難になるため、十分な性能、特に高い放電容量維持率を得ることは難しい

50

。

【 0 0 0 9 】

一方、正極のバインダーとして主として使用されるフッ化ビニリデン系重合体と有機溶剤とを含有させて調製したスラリーであっても、溶媒が水である場合と同様に、その調製条件の影響によって有機溶剤に対する溶解性の問題が生じ、均一な電極を形成すること、かつ形成した電極において好適な放電容量維持率を保つことが困難となり得る。その上、特に一般的に使用されているフッ化ビニリデン系重合体を含有するスラリーを用いて電極を形成する場合（例えば、特許文献 3 および 4）、バインダーと電極の集電体における金属箔の接着性が弱いため、電極の剥離強度が低くなり、そのため、電極層中の活物質が金属箔から欠落し易くなる。

10

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明は、非水電解質電池電極に用いた場合に、好適に均一な電極を形成することができ、かかる電極が優れた剥離強度を有し、かつ高い放電容量維持率を有する非水電解質電池電極バインダー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 1 】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、水溶性樹脂を含む非水電解質電池電極バインダーが所定の水溶液状態にあるとき、該水溶液が所定の条件下における所定の範囲内の粘度と所定の条件下における所定の範囲内のチクソトロピックインデックスとを有することによって、バインダーを電極に用いた場合に、好適に均一な電極を形成することができ、かかる電極が優れた剥離強度を有し得、かつ高い放電容量維持率を有し得ることが分かった。

20

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

〔 1 〕 水溶性樹脂を含む非水電解質電池電極バインダーであって、

固形分濃度が 10 質量%である水溶液状態において、前記水溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ前記水溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 1.8 以上 5 以下である、非水電解質電池電極バインダー。

30

〔 2 〕 固形分濃度が 7.5 質量%である N - メチル - 2 - ピロリドン溶液状態において、前記溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ前記溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 2 以上 6 以下である、前記〔 1 〕に記載の非水電解質電池電極バインダー。

〔 3 〕 前記水溶性樹脂は架橋構造を有するビニルアルコール系重合体である、前記〔 1 〕または〔 2 〕に記載の非水電解質電池電極バインダー。

〔 4 〕 前記水溶性樹脂の変性率は、前記水溶性樹脂を構成する全単量体単位のモル数に基づき、0.02 モル%以上 5 モル%以下である、前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダー。

〔 5 〕 前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダーと水とを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、

40

25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが 1.8 以上 5 以下である、非水電解質電池電極バインダー溶液。

〔 6 〕 前記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の非水電解質電池電極バインダーと N - メチル - 2 - ピロリドンとを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、

25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} にお

50

る粘度との粘度比で定義されるチクソトロピックインデックスが2以上6以下である、非水電解質電池電極バインダー溶液。

〔7〕前記〔5〕または〔6〕に記載の非水電解質電池電極バインダー溶液と活物質とを含む、非水電解質電池電極スラリー。

〔8〕前記非水電解質電池電極バインダーの含有量は、前記活物質100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下である、前記〔7〕に記載の非水電解質電池電極スラリー。

〔9〕前記〔7〕または〔8〕に記載の非水電解質電池電極スラリーの硬化体と集電体とを含む、非水電解質電池電極。

〔10〕前記〔9〕に記載の非水電解質電池電極を含む、非水電解質電池。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、非水電解質電池電極に用いた場合に、好適に均一な電極を形成することができ、かかる電極が優れた剥離強度を有し、かつ高い放電容量維持率を有する非水電解質電池電極バインダーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、本発明を以下の実施形態に制限する趣旨ではない。

【0015】

20

<非水電解質電池電極バインダー>

本発明の非水電解質電池電極バインダー（以下、単に「本発明のバインダー」または「バインダー」ともいう）は、水溶性樹脂を含み、固形分濃度が10質量%である水溶液状態（以下、「所定の水溶液状態」ともいう）において、該水溶液の25℃でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0016】

バインダーの所定の水溶液状態での25℃、せん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることにより、後述する本発明の非水電解質電池電極スラリー（以下、単に「本発明のスラリー」または「スラリー」ともいう）での状態において、その硬化体、特に硬化体に含まれ得る活物質および場合により導電助剤等と集電体との接着性が向上して、優れた剥離強度を有する電極を形成することができる。バインダーの所定の水溶液状態での25℃、せん断速度 10 s^{-1} における粘度が $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることによって、スラリーにおける活物質等の分散性を保つことができ、その結果、活物質等の凝集または沈降抑制効果を強くする。

30

【0017】

さらに、本発明のバインダーを含ませたスラリーは安定しているため、本発明の非水電解質電池電極（以下、単に「本発明の電極」または「電極」ともいう）を形成する際にムラが生じにくく、最終的に得られる本発明の非水電解質電池（以下、単に「本発明の電池」または「電池」ともいう）の放電容量維持率を高く保つことができ、かつ電気抵抗を低くすることができる。

40

【0018】

バインダーの所定の水溶液状態での25℃、せん断速度 10 s^{-1} における粘度の下限は、好ましくは $4.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $4.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、よりさらに好ましくは $6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、またさらに好ましくは $9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である。バインダーの所定の水溶液状態での25℃、せん断速度 10 s^{-1} における粘度の上限は、好ましくは $29\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $28.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $28\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、よりさらに好ましくは $27.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0019】

本発明のバインダーは、所定の水溶液状態において、該水溶液の25℃でのせん断速度

50

10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比(せん断速度 10 s^{-1} における粘度/せん断速度 100 s^{-1} における粘度)で定義されるチクソトロピックインデックス(以下、単に「 TI 」ともいう)が 1.8 以上 5 以下である。

【0020】

バインダーの所定の水溶液状態における TI が上記範囲内であることによって、スラリーを集電体に塗工する際、均一な電極膜を形成することができ、その結果、最終的に得られる電池の放電容量維持率を高め、かつ電気抵抗を低減することができる。

【0021】

バインダーの所定の水溶液状態での該粘度比で定義される TI の下限は、好ましくは 1.82 以上、より好ましくは 2 以上、さらに好ましくは 2.01 以上、よりさらに好ましくは 2.2 以上、またさらに好ましくは 2.22 以上である。バインダーの所定の水溶液状態での該粘度比で定義される TI の上限は、好ましくは 4.1 以下、より好ましくは 5 以下、さらに好ましくは 4 以下、よりさらに好ましくは 3.5 以下である。

【0022】

本明細書において、溶液中の固形分濃度は、例えば、溶液(すなわち、バインダーを含む溶液)をアルミカップに秤量し、熱風乾燥機にて乾固させた後、残った固形分の質量より算出することができる。

【0023】

本発明のバインダーは、固形分濃度が 7.5 質量%である N -メチル-2-ピロリドン(以下、単に「 NMP 」ともいう)溶液状態(以下、「所定の NMP 溶液状態」ともいう)において、該溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $35\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ該溶液の 25 でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義される TI が 2 以上 6 以下であり得る。

【0024】

バインダーの所定の NMP 溶液状態での 25 、せん断速度 10 s^{-1} における粘度が $4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることにより、 NMP を溶媒とするスラリーでの状態において、その硬化体、特に硬化体に含まれ得る活物質および場合により導電助剤等と集電体との接着性が向上して、極めて優れた剥離強度を有する電極を形成することができる。バインダーの所定の NMP 溶液状態での 25 、せん断速度 10 s^{-1} における粘度が $35\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることによって、 NMP を溶媒とするスラリーにおける活物質等の分散性を保つことができ、その結果、活物質等の凝集または沈降抑制効果を強くする。

【0025】

バインダーの所定の NMP 溶液状態における TI が上記範囲内であることによって、 NMP を溶媒とするスラリーを集電体に塗工する際、より均一な電極を作製することができ、最終的に得られる電池の放電容量維持率をより高めることができる。

【0026】

バインダーの所定の NMP 溶液状態での 25 、せん断速度 10 s^{-1} における粘度の下限は、好ましくは $4.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $8.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、よりさらに好ましくは $15\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり得る。バインダーの所定の NMP 溶液状態での 25 、せん断速度 10 s^{-1} における粘度の上限は、好ましくは $33\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $27\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $24\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり得る。

【0027】

バインダーの所定の NMP 溶液状態での該粘度比で定義される TI の下限は、好ましくは 2.2 以上、より好ましくは 2.5 以上、さらに好ましくは 2.7 以上であり得る。バインダーの所定の NMP 溶液状態での該粘度比で定義される TI の上限は、好ましくは 5.7 以下、より好ましくは 5 以下、さらに好ましくは 4.79 以下、よりさらに好ましくは 3.2 以下であり得る。

【0028】

10

20

30

40

50

本明細書において、バインダーの所定の水溶液状態または所定のNMP溶液状態における25℃、せん断速度10 s⁻¹および100 s⁻¹での粘度は、各々の溶液を測定試料とし、例えば、E型粘度計を用いて測定することができる。

【0029】

水溶液またはNMP溶液の粘度およびTIは、後述するような、水溶性樹脂の変性率、粘度平均重合度、水溶性樹脂の加熱工程における各種温度条件等、バインダーに添加するその他の添加材料の種類およびその添加量、ならびに水またはNMP中におけるバインダーの含有量等を適宜変更することによって調整することが可能である。

【0030】

本明細書における水溶性樹脂は、水100gに対してかかる樹脂1g以上の溶解性を有する樹脂であればどのようなものでも構わない。例えば、水溶性樹脂は、ビニルアルコール系重合体とその誘導体、(メタ)アクリル酸等のアクリル系重合体とその誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸とその中和物、ポリビニルピロリドン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0031】

これらのうち、好ましくは、水溶性樹脂はビニルアルコール系重合体とその誘導体である。これは、ビニルアルコール系重合体(本明細書において、「ポリビニルアルコール」または単に「PVA」ともいう)は、炭素材、金属、金属酸化物等の非水電解質電池に用いられる活物質に対して良好な親和性を有するためである。より好ましくは、水溶性樹脂は架橋構造を有するPVAである。これは、架橋構造を有していることによって、バインダーの所定の水溶液状態における粘度およびTIを前述したような所定の範囲内に制御しやすいためである。

【0032】

PVAの架橋構造を形成する方法は、特に制限されない。該方法には、例えば、PVAを窒素または空気雰囲気下で加熱処理する方法、未変性のPVAを酸処理する方法、多官能性添加剤によって化学架橋する方法等を挙げることができる。あるいは、あらかじめ架橋構造を構築できる変性PVAを使用してもよい。

【0033】

未変性のPVAを酸処理する方法において使用可能な酸性物質は、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸およびp-トルエンスルホン酸等の有機酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウムおよび塩化アンモニウム等の塩、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、三塩化鉄、二塩化錫、四塩化錫および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体等のルイス酸等を挙げることができる。これらのうち、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの酸性物質の配合量は、好ましくは、PVA100質量部に対して0.0001質量部以上5質量部以下である。

【0034】

多官能性添加剤によって化学架橋する方法において使用可能な多官能性添加剤は、例えば、グリオキサール、1,4-ブタンジオール等のジオール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等のジエポキシド、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等のジイソシアネート等を使用することができる。これらの多官能性添加剤の配合量は、好ましくは、PVA100質量部に対して0.0001質量部以上5質量部以下である。

【0035】

PVAとしては、ビニルエステル系重合体をけん化することにより得られるものを用いることができる。

【0036】

ビニルエステル系重合体の製造に使用されるビニルエステル系単量体は、特に限定されないが、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安

10

20

30

40

50

息香酸ビニル等が挙げられる。これらのうち、経済的観点から酢酸ビニルが好ましい。

【0037】

PVAはビニルアルコール単位のみからなる未変性PVAであってもよいが、好ましくは、単量体(a)に由来する単位をさらに含む。架橋構造を有するPVAは、ビニルアルコール単量体と単量体(a)とから構成される重合体を加熱することによって、エステル結合の形成により架橋され、製造することができる。

【0038】

単量体(a)は、不飽和二重結合を有するカルボン酸、該カルボン酸のアルキルエステル、該カルボン酸の酸無水物、該カルボン酸の塩および不飽和二重結合を有するシリル化合物からなる群から選択される少なくとも1以上の単量体であり得る。

10

【0039】

不飽和二重結合を有するカルボン酸、該カルボン酸のアルキルエステル、該カルボン酸の酸無水物および該カルボン酸の塩としては、例えば、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、無水マレイン酸、シトラコン酸、シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、無水シトラコン酸、フマル酸、フマル酸モノメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル、無水イタコン酸、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等を挙げることができる。

20

【0040】

不飽和二重結合を有するシリル化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等の不飽和二重結合とトリアルコキシシリル基とを有する化合物を挙げることができる。

【0041】

これらの単量体(a)の中でも、粘度を制御しやすい架橋構造が構成され得る、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、シトラコン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、ビニルトリメトキシシランが好ましく、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸モノメチル、無水イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルまたはビニルトリメトキシシランがより好ましい。

30

【0042】

水溶性樹脂の変性率は、好ましくは、水溶性樹脂を構成する全単量体単位のモル数に基づき、0.02モル%以上5モル%以下である。なお、水溶性樹脂の変性率とは、水溶性樹脂の全単量体単位のモル数に基づく単量体(a)に由来する単位の含有率である。

【0043】

変性率の下限は、より好ましくは0.05モル%、さらに好ましくは0.1モル%、よりさらに好ましくは0.2モル%である。変性率の上限は、より好ましくは4.5モル%、さらに好ましくは3モル%、よりさらに好ましくは1.1モル%である。

【0044】

水溶性樹脂の変性率は、後述する実施例のように、水溶性樹脂、例えばPVAの前駆体であるビニルエステル系重合体を用いて、¹H-NMRを用いる方法により求めることができる。

40

【0045】

変性率が0.02モル%以上5モル%以下であることにより、水溶性樹脂を含むバインダーの溶液状態における粘度およびTIを所定の範囲内に容易に調整することができ、水溶性樹脂を含有するバインダーを含むスラリーから形成される接着層の接着性をより向上させることができる。

【0046】

具体的には、水溶性樹脂の変性率を高めると、所定の水溶液状態または所定のNMP溶

50

液状態における溶液の粘度およびＴＩは増加する。変性率を５モル％以下とすることによって、所定の水溶液状態および所定のＮＭＰ溶液における粘度およびＴＩを増加させすぎることなく所定の範囲内に保つことができ、該水溶性樹脂の水またはＮＭＰへの溶解度をより優れたものにすることができる。また、本発明のバインダーにより調製したスラリーを安定化し、スラリー中の活物質の凝集のおそれをより低減化することができ、より好適にムラなく電極を形成することが可能になる。そのため、最終的に製造される本発明の電池を、より低い抵抗、かつより高い放電容量維持率を有するように構成することができる。一方、変性率を０．０２モル％以上とすることによって、粘度を低下させすぎることなく、接着性に優れた電極を形成することができる。

【００４７】

水溶性樹脂、特にＰＶＡは、本発明の効果を損なわない範囲で、ビニルアルコール単位および単量体（ａ）に由来する単位以外の他の単量体に由来する単位を含んでよい。他の単量体に由来する単位としては、例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテンおよびイソブチレン等のα-オレフィン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテルおよび２，３-ジアセトキシ-１-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のシアン化ビニル類、塩化ビニルおよびフッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、塩化ビニリデンおよびフッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、酢酸アリル、２，３-ジアセトキシ-１-アリルオキシプロパンおよび塩化アリル等のアリル化合物、ならびに酢酸イソプロペニル等に由来する単位が挙げられる。水溶性樹脂、特にＰＶＡにおける該他の単量体に由来する単位の含有率は、水溶性樹脂を構成する全単量体単位のモル数に基づき、例えば１５モル％以下とすることができる。

【００４８】

水溶性樹脂、特にＰＶＡにおけるビニルアルコール単位、単量体（ａ）に由来する単位および上記の他の単量体に由来する単位の配列順序に特に制限はなく、ランダム、ブロック、および交互のいずれであってよい。

【００４９】

なお、水溶性樹脂の一次構造は、¹H-NMRにより定量することができる。

【００５０】

水溶性樹脂、特にＰＶＡにおけるけん化度（水溶性樹脂におけるヒドロキシル基とエステル結合との合計に対するヒドロキシル基のモル分率）の下限は、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上、さらに好ましくは７０モル％以上、よりさらに好ましくは７５モル％以上、またさらに好ましくは８０モル％以上である。けん化度は、後述する実施例と同様に、ＪＩＳ-K 6726：1994に準じて測定することができる。

【００５１】

水溶性樹脂、特にＰＶＡの粘度平均重合度の上限は、好ましくは５０００以下、より好ましくは４０００以下である。一方、水溶性樹脂の粘度平均重合度の下限は、好ましくは１００以上、より好ましくは５００以上、さらに好ましくは１０００以上である。なお、水溶性樹脂が架橋構造を有する場合、架橋前の水溶性樹脂の粘度平均重合度が前述の範囲であることが好ましい。水溶性樹脂の粘度平均重合度が大きいと、所定の水溶液状態または所定のＮＭＰ溶液状態における溶液の粘度は増加する。また、水溶性樹脂の粘度平均重合度が大きいと、所定の水溶液状態または所定のＮＭＰ溶液状態における溶液のＴＩは、所定の範囲に容易に調整することができる。水溶性樹脂の粘度平均重合度が１００以上であることにより、水溶性樹脂を含むバインダーの水溶液またはＮＭＰ溶液状態における粘度およびＴＩを減少させすぎることなく所定の範囲内に容易に調整することができ、水溶性樹脂を含有するバインダーを含むスラリー形成される接着層の接着性を向上させることができる。一方、水溶性樹脂の粘度平均重合度が５０００以下であることにより、水溶液またはＮＭＰ溶液状態における粘度およびＴＩが増加しすぎることなく、さらに、水溶性樹脂の生産性が向上し、より低コストで水溶性樹脂を製造することが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

水溶性樹脂の粘度平均重合度（ P ）は、水溶性樹脂を完全にけん化し、精製した後、単量体（ a ）に由来する単位を含む水溶性樹脂については30 の塩化ナトリウム水溶液（0.5モル/L）中で極限粘度[]（単位：リットル/g）を測定し、単量体（ a ）に由来する単位を含まない水溶性樹脂については30 の水溶液中で極限粘度[]（単位：リットル/g）を測定することによって算出することができる。この極限粘度[]から次式により水溶性樹脂の粘度平均重合度（ P ）が求められる。

$$P = ([] \times 104 / 8.29) (1 / 0.62)$$

【 0 0 5 3 】

以下、水溶性樹脂の1つである、PVAの製造方法の1例について述べる。

10

【 0 0 5 4 】

PVAを製造する工程は、例えば、ビニルエステル系単量体を含む単量体を重合する工程（以下、単に「重合工程」ともいう）と、重合工程により得られたビニルエステル系重合体をけん化する工程（以下、単に「けん化工程」ともいう）とを備える。好ましくは、ビニルエステル系重合体またはけん化後のPVAを加熱する工程（以下、単に「加熱工程」ともいう）をさらに備える。

【 0 0 5 5 】

重合工程では、ビニルエステル系単量体を含む単量体の重合を行い、ビニルエステル系重合体を合成する。重合工程で用いる単量体は、ビニルエステル系単量体のみであっても、前述したように、ビニルエステル系単量体と、単量体（ a ）および/または他の単量体とを含んでもどちらでもよい。

20

【 0 0 5 6 】

ビニルエステル系単量体を含む単量体の重合方式としては、回分重合、半回分重合、連続重合、および半連続重合のいずれでもよい。重合方法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の任意の方法を採用することができる。これらの中で、無溶媒またはアルコール等の溶媒中で重合を進行させる塊状重合法または溶液重合法が通常採用される。高重合度のビニルエステル系重合体を得る場合には、乳化重合法が採用され得る。溶液重合法の溶媒は特に限定されないが、例えばアルコール等が挙げられる。溶液重合法の溶媒に使用されるアルコールは、例えばメタノール、エタノール、 n -プロパノール等の低級アルコールである。溶媒は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。重合系における溶媒の使用量は、目的とするPVAの重合度等に応じて溶媒の連鎖移動を考慮して選択すればよい。例えば、溶媒がメタノールの場合、溶媒と重合系に含まれる全単量体との質量比 $\{ = (\text{溶媒}) / (\text{全単量体}) \}$ の下限は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上である。一方、該質量比の上限は、好ましくは10以下、より好ましくは3以下である。

30

【 0 0 5 7 】

重合に使用される重合開始剤としては、公知の重合開始剤、例えば、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等から重合方法に応じて適宜選択すればよい。アゾ系開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等を挙げることができる。過酸化物系開始剤としては、例えば、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およびジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物、 t -ブチルパーオキシネオデカネート、 γ -クミルパーオキシネオデカネートおよび t -ブチルパーオキシデカネート等のパーエステル化合物、過酸化アセチル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ならびに2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等を挙げることができる。さらに、これらの開始剤に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて開始剤としてもよい。レドックス系開始剤としては、例えば、上記の過酸化物系開始剤と、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組

40

50

み合わせたものを挙げることができる。

【0058】

重合開始剤の使用量は、重合触媒等により異なるために一概には決定できないが、例えば重合速度に応じて適宜選択すればよい。例えば、重合開始剤に2,2'-アゾビスイソブチロニトリルまたは過酸化アセチルを用いる場合、該重合開始剤の使用量の下限は、ビニルエステル系単量体に対して、好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.02モル%以上である。一方、該重合開始剤の使用量の上限は、好ましくは0.2モル%以下、より好ましくは0.15モル%以下である。

【0059】

重合工程における温度の下限は、好ましくは0℃以上、より好ましくは30℃以上である。重合温度の上限は、200℃以下が好ましく、140℃以下がより好ましい。重合温度が0℃以上であることによって、重合速度を向上させることができる。一方、重合温度が200℃以下であることによって、例えば単量体(a)を用いる場合においても水溶性樹脂中の単量体(a)に由来する単位の含有率を適切な割合に保つことが容易になる。重合温度を上記範囲内に制御する方法は、例えば重合速度を制御することで、重合により生成する熱と反応器の表面からの放熱とのバランスをとる方法、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等が挙げられる。安全性の観点から、好ましい方法は、後者である。

【0060】

重合は、本発明の効果を損なわない範囲で、連鎖移動剤の存在下で行ってもよい。連鎖移動剤は、例えば、アセトアルデヒドおよびプロピオンアルデヒド等のアルデヒド類、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン類、2-ヒドロキシエタナチオール等のメルカプタン類、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ならびにホスフィン酸ナトリウム水和物等のホスフィン酸塩類等を挙げることができる。これらのうち、アルデヒド類およびケトン類が好ましい。重合系への連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動係数および目的とする水溶性樹脂の重合度等に応じて決定することができる。一般にビニルエステル系単量体100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下が好ましい。

【0061】

高温下で重合を行った場合、例えば水溶性樹脂としてPVAを用いる場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するPVAの着色等が見られることがある。この場合には、着色防止の目的で重合系に酒石酸のような酸化防止剤を、ビニルエステル系単量体に対して1ppm以上100ppm以下程度添加するとよい。

【0062】

けん化工程では、例えば水溶性樹脂としてPVAを用いる場合、ビニルエステル系重合体をけん化する。重合体をけん化することにより、重合体中のビニルエステル単位はビニルアルコール単位に変換される。

【0063】

けん化に用いる反応は、特に制限されないが、例えば溶媒中にビニルエステル系重合体が溶解した状態で行われる公知の加アルコール分解反応または加水分解反応を採用することができる。

【0064】

けん化に使用する溶媒は、例えば、メタノールおよびエタノール等の低級アルコール、酢酸メチルおよび酢酸エチル等のエステル類、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン類、ならびにベンゼンおよびトルエン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。これらの溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらのうち、メタノールおよびメタノールと酢酸メチルとの混合溶液のうちのいずれかが好ましい。

【0065】

けん化に使用する触媒は、例えば、アルカリ金属の水酸化物(水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等)およびナトリウムアルコキシド(ナトリウムメトキシド等)等のアルカリ

10

20

30

40

50

触媒、ならびに p - トルエンスルホン酸および鉍酸等の酸触媒等を挙げることができる。これらのうち、使用が簡便であるため、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0066】

けん化を行う温度は、特に限定されないが、20 以上 60 以下が好ましい。けん化の進行に従ってゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉碎し、さらにけん化を進行させるのがよい。その後、得られた溶液を中和することで、けん化を終了させ、洗浄、乾燥して、水溶性樹脂を得ることができる。けん化方法としては、上述した方法に限らず、その他公知の方法を採用することができる。

【0067】

加熱工程では、例えば水溶性樹脂として PVA を用いる場合、ビニルエステル系重合体または PVA を加熱する。具体的には、けん化工程と同時に加熱することによりビニルエステル系重合体を加熱するか、けん化工程終了後に得られた PVA を加熱する。この加熱により架橋構造が形成された PVA を容易に得ることができ、加熱温度がより高くより長い程多く架橋構造が形成され、粘度が増加する。かかる加熱工程の条件の調整によって、PVA を含むバインダーの溶液状態における粘度を所定の範囲内に容易に調整することができ、PVA を含有するバインダーを含むスラリーから形成される接着層の接着性がより向上する。加熱処理は、空気または窒素雰囲気下で行うことが好ましい。また、加熱工程はけん化後に行われることが好ましい。

【0068】

加熱工程における加熱温度の下限は、好ましくは 70 以上、より好ましくは 90 以上である。加熱温度の上限は、好ましくは 170 以下、より好ましくは 150 以下である。加熱工程における加熱時間の下限は、30 分以上が好ましく、1 時間以上がより好ましく、2 時間以上がさらに好ましい。加熱時間の上限は、10 時間以下が好ましく、7 時間以下がより好ましく、5 時間以下がさらに好ましい。加熱温度を高くする、または加熱時間を長くすると、所定の水溶液状態または NMP 溶液状態における粘度および TI は増加する。加熱温度を 170 以下および / または加熱時間を 10 時間以下とすることによって、後に水または NMP に溶解させるときに、不溶解成分が生じることを防止することができる。

【0069】

本発明のバインダーは、バインダーの水溶液状態または NMP 溶液状態における粘度を調整する材料をさらに含有してよい。粘度を調整する材料としては、例えば、クエン酸、酒石酸、アスパラギン酸等の多価塩基酸およびその塩、その縮合物、フュームドシリカ、アルミナ等の無機物が挙げられる。これらの添加量は、特に限定されないが、通常、PVA 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 質量部以上 10 質量部以下、より好ましくは、0.02 質量部以上 8 質量部以下、さらに好ましくは、0.05 質量部以上 5 質量部以下である。かかる粘度を調整する材料は、より多く含有させる程、本発明のバインダーの溶液状態における粘度および TI を増加させることができ、所定の範囲内により容易に調整することができる。無機物は、より粒径が小さいものを含有させるほど、バインダーの水溶液状態または NMP 溶液状態における粘度および TI を増加させ易い。

【0070】

本発明のバインダーまたは後述する本発明の非水電解質電池電極バインダー溶液は、本発明の効果を損なわない範囲で、配合剤をさらに含有することができる。配合剤としては、例えば、光安定化剤、紫外線吸収剤、凍結安定化剤、増粘剤、レベリング剤、レオロジー安定化剤、チクソ化剤、消泡剤、可塑剤、潤滑剤、防腐剤、防錆剤、静電防止剤、帯電防止剤、黄変防止剤、pH 調整剤、成膜助剤、硬化触媒、架橋反応触媒、架橋剤（グリオキザール、尿素樹脂、メラミン樹脂、多価金属塩、多価イソシアネート、ポリアミドエピクロロヒドリン等）、分散剤等が挙げられる。それぞれの目的に応じて選択したり、組み合わせたりして配合することができる。配合剤の含有量は、バインダーまたは非水電解質電池電極バインダー溶液の総量に基づいて、例えば 10 質量% 以下、好ましくは 5 質量% 以下、より好ましくは 1 質量% 以下である。

10

20

30

40

50

【0071】

本発明のバインダーは、水溶性樹脂、特にPVAと、必要に応じて含まれる水溶性樹脂以外の成分とを、溶媒（水またはNMP）に溶解させ溶液とし、溶媒を除去することにより得てもよい。また、該溶液をそのまま後述する本発明の非水電解質電池電極バインダー溶液として続くスラリーの調製に用いてもよい。その場合、該バインダー溶液中の溶媒以外の成分の組成物が、本発明のバインダーである。本発明のバインダーは、本発明のスラリー組成物の硬化体中においては、活物質等の成分と混合された状態で含まれている。

【0072】

<非水電解質電池電極バインダー溶液>

本発明の非水電解質電池電極バインダー溶液（以下、単に「バインダー溶液」または「本発明のバインダー溶液」ともいう）は、前述の本発明のバインダーと水とを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、25℃でのせん断速度10 s⁻¹における粘度が4 Pa・s以上30 Pa・s以下であり、かつ25℃でのせん断速度10 s⁻¹における粘度とせん断速度100 s⁻¹における粘度との粘度比で定義されるTIが1.8以上5以下である。すなわち、かかるバインダー水溶液は、固形分濃度が10質量%であるバインダー水溶液だけでなく、前述の条件下での該粘度範囲および前述の条件下での該TI範囲を満たし得る特定の範囲内の固形分濃度を有するバインダー水溶液も含む。

【0073】

あるいは、本発明のもう1つの非水電解質電池電極バインダー溶液は、前述の本発明のバインダーとN-メチル-2-ピロリドンとを含む非水電解質電池電極バインダー溶液であって、25℃でのせん断速度10 s⁻¹における粘度が4 Pa・s以上35 Pa・s以下であり、かつ25℃でのせん断速度10 s⁻¹における粘度とせん断速度100 s⁻¹における粘度との粘度比で定義されるTIが2以上6以下である。すなわち、かかるバインダーNMP溶液は、固形分濃度が7.5質量%であるバインダーNMP溶液だけでなく、前述の条件下での該粘度範囲および前述の条件下での該TI範囲を満たし得る特定の範囲内の固形分濃度を有するバインダーNMP溶液も含む。

【0074】

上述するとおり、本発明のバインダー溶液は、本発明のバインダーと、少なくとも1種の溶媒とを含む。溶媒は、水またはNMPである。溶媒が水である場合は、環境負荷低減や設備の簡便性の観点から好適である。一方、溶媒がNMPである場合は、特に正極用スラリーとして適用される場合に、スラリー中の活物質を劣化させることがないため好適である。

【0075】

バインダー溶液は、前述の本発明のバインダーの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、溶媒に溶解することが可能な添加剤（添加剤Aとする）を含有することができる。添加剤Aとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンイミン等が挙げられる。添加剤Aの含有量は、バインダー溶液の総量に基づいて、例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。特に、添加剤Aを含まないことが好ましい。

【0076】

バインダー溶液は、PVA等の水溶性樹脂と、溶媒（水またはNMP）と、必要に応じて含まれる前述したような水溶液樹脂以外の成分とを、公知の方法、例えば攪拌等の方法で混合して得られる。混合温度や混合時間は、溶媒の種類に応じて適宜調整し得る。なお、バインダー溶液は、前述した水溶性樹脂が溶媒に溶解された状態の溶液を示す。溶解された状態とは、溶媒に完全に溶解した水溶性樹脂、特にPVAの質量が、バインダー溶液を作製する際に使用された水溶性樹脂の総質量（100質量%）に対して、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上、よりさらに好ましくは99質量%以上、またさらに好ましくは100質量%である状態を意味する。

10

20

30

40

50

【0077】

本発明のバインダー溶液における水溶性樹脂、特にPVAの含有量は、バインダー溶液の総量に基づいて、好ましくは1質量%以上30質量%以下、より好ましくは3質量%以上20質量%以下、特に好ましくは5質量%以上15質量%以下である。該水溶性樹脂の含有量が1質量%以上であると、電極を形成する際の集電体への活物質の接着性を向上しやすい。該水溶性樹脂の含有量が30質量%以下であると、電極を形成する際の活物質が急激に凝集することを抑制することができる。

【0078】

<非水電解質電池電極スラリー>

本発明の非水電解質電池電極スラリーは、前述の本発明のバインダー溶液と活物質とを含む。

10

【0079】

本発明のスラリーは、正極および負極のうちのいずれの電極に使用してもよい。また、正極および負極の両方に使用してもよい。そのため、活物質は、正極活物質および負極活物質のいずれであってよい。好ましくは、本発明のバインダー溶液が水を含む場合（溶媒が水である場合）、負極活物質を含み、負極用スラリーとして使用される。好ましくは、本発明のバインダー溶液がNMPを含む場合（溶媒がNMPである場合）、正極活物質を含み、正極用スラリーとして使用される。

【0080】

負極活物質は、例えば、従来から非水電解質電池の負極活物質として用いられている材料を使用することができる。その例として、アモルファスカーボン、人工グラファイト、天然グラファイト（黒鉛）、メソカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、ピッチ系炭素繊維、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、ハードカーボン、ソフトカーボン、メソポーラスカーボンおよびポリアセン等の導電性高分子等の炭素質材料、 SiO_x 、 SnO_x および 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、リチウム合金等のリチウム系金属、 TiS_2 および LiTiS_2 等の金属化合物、ならびに、金属酸化物と炭素質材料との複合材料等が挙げられる。これらの中でも、経済性と電池容量の観点から、好ましくは黒鉛、特に好ましくは球状天然黒鉛である。これらの負極活物質は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。

20

【0081】

正極活物質は、例えば、従来から非水電解質電池の正極活物質として用いられている材料を使用することができる。その例として、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 および V_6O_{13} 等の遷移金属酸化物、ならびに LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有複合金属酸化物等が挙げられる。これらの正極活物質は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。

30

【0082】

スラリーは、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤は、非水電解質電池を高出力化するために用いられるものであり、正極または負極に使用する場合に応じて適宜選択できる。その例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が挙げられる。得られる非水電解質電池が高出力化しやすい観点から、これらの中でも、好ましくはアセチレンブラックである。

40

【0083】

スラリーが導電助剤を含有する場合、導電助剤の含有量は、活物質100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上15質量部以下、より好ましくは1質量部以上10質量部以下、さらに好ましくは3質量部以上10質量部以下である。導電助剤の含有量が該範囲であると、スラリーが適用される電池容量を低下させることなく、十分な導電補助効果を得ることができる。

【0084】

好ましくは、スラリーにおけるバインダーの含有量は、活物質100質量部に対して、

50

0.1質量部以上20質量部以下である。該含有量が0.1質量部以上であると、集電体への活物質の接着性が向上され、適用される電池の耐久性維持の観点から有利である。さらに、該含有量が20質量部以下であると、放電容量が向上されやすい。該含有量の範囲は、より好ましくは0.2質量部以上18質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以上16質量部以下、よりさらに好ましくは1質量部以上12質量部以下である。

【0085】

スラリーは、バインダー、活物質、導電助剤および溶媒以外にも、必要に応じて、難燃助剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を含むことができる。これらの添加剤を含む場合、添加剤の含有量は、スラリーの総量に基づいて、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下程度である。

10

【0086】

スラリーは、バインダー、活物質、および必要に応じて、導電助剤、溶媒ならびに添加剤を、慣用の方法により、例えばボールミル、ブレンダーミル、3本ロール等の混合機を用いて混合することにより、得ることができる。

【0087】

<非水電解質電池電極>

本発明の非水電解質電池電極は、前述の本発明のスラリーの硬化体と集電体とを含む。スラリーの硬化体は、スラリー中の溶媒を乾燥等により除去して得られる硬化物である。

【0088】

本発明の電極（正極および負極）は、集電体への活物質の接着性に優れている。そのため、電極の剥離強度は、電解液浸漬前において、好ましくは30N/m以上、より好ましくは50N/m以上、さらに好ましくは60N/m以上、特に好ましくは70N/m以上である。特に、正極の場合は、より接着性に優れており、該剥離強度は、好ましくは300N/m以上、より好ましくは500N/m以上、さらに好ましくは600N/m以上、特に好ましくは700N/m以上である。なお、電極の剥離強度の上限値は、1000N/m以下である。

20

【0089】

電極は、本発明のスラリーを集電体に塗布し、溶媒を乾燥等により除去して得ることができる。また、乾燥後に電極を圧延処理してもよい。

【0090】

集電体は、導電性材料からなるものであれば、特に限定されない。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、白金等の金属材料等が挙げられる。これらの集電体は、単独または二種以上組み合わせて使用できる。集電体の中でも、活物質の接着性および放電容量の観点から、負極集電体としては銅が好ましく、正極集電体としてはアルミニウムが好ましい。

30

【0091】

スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、押出しコーター、リバースローラー、ドクターブレード、アプリケーター等が挙げられる。スラリーの塗布量は、スラリー組成物由来の硬化体の所望とする厚みに応じて、適宜選択される。

【0092】

電極の圧延方法としては、金型プレスやロールプレス等の方法が挙げられる。プレス圧としては、電池容量を高めやすい観点から、1MPa以上40MPa以下が好ましい。

40

【0093】

本発明の電極において、集電体の厚みは、好ましくは1μm以上20μm以下、より好ましくは2μm以上15μm以下である。硬化体の厚みは、好ましくは10μm以上400μm以下、より好ましくは20μm以上300μm以下である。電極の厚みは、好ましくは20μm以上200μm以下である。

【0094】

<非水電解質電池>

本発明の非水電解質電池は、前述の本発明の非水電解質電池電極を負極および/または

50

正極として含む。

【0095】

本発明の電池としては、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、リチウムイオンキャパシタ、リチウム電池等が挙げられる。

【0096】

本発明の電池は、高い放電容量を有し、充放電を繰り返してもその放電容量を維持することができる。本発明の電池の容量維持率（放電容量維持率）は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、よりさらに好ましくは98%以上、またさらに好ましくは99%以上である。

【0097】

なお、電池の放電容量維持率は、例えば、後述する実施例に示すように、市販の充放電試験機を用いて充放電試験を実施する方法を用いて算出することができる。

【0098】

電池に含まれる電解液は、電解質を溶媒に溶解させる溶液である。該電解質は、通常の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、負極活物質および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、公知のリチウム塩を好適に使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_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等が挙げられる。

【0099】

電解液に含まれる溶媒は、特に限定されない。その具体例としては、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およびビニレンカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチラクトン等のラクトン類、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および2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1,3-ジオキソランおよび4-メチル-1,3-ジオキソラン等のオキソラン類、アセトニトリルやニトロメタン等の含窒素化合物類、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およびプロピオン酸エチル等の有機酸エステル類、リン酸トリエチル、炭酸ジメチルおよび炭酸ジエチル等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-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類、1,3-プロパンスルトン、ならびに1,4-ブタンスルトンおよびナフタスルトン等のスルトン類等が挙げられる。これらは、単独または二種以上組み合わせて使用することができる。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、アルキレンオキサライド系重合体等を加えることができる。

【0100】

本発明の電極を正極または負極のいずれかに使用する場合、本発明の電極を使用しない方の電極には、慣用の電極を用いることができる。

【0101】

好ましい実施態様の1つにおいて、本発明の電池は、本発明の電極を負極として含み、慣用の電極を正極として含む。正極は、水電解質電池に通常使用される正極であれば特に限定されない。

【0102】

あるいは、好ましい別の実施態様の1つにおいて、本発明の電池は、本発明の電極を正極として含み、慣用の電極を負極として含む。負極は、水電解質電池に通常使用される負極であれば特に限定されない。この場合、正極を形成する際に使用される本発明のスラリー中に含まれる本発明のバインダー溶液が、本発明のバインダーとN-メチル-2-ピロリドンとを含むバインダー溶液であって、25℃でのせん断速度10 s⁻¹における粘

10

20

30

40

50

度が $4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ該溶液の 25°C でのせん断速度 10 s^{-1} における粘度とせん断速度 100 s^{-1} における粘度との粘度比で定義される TI が 2 以上 6 以下であると好ましい。これは、スラリー中の溶媒が NMP であることによって、スラリー中の正極活物質の劣化を防止し、かつバインダー NMP 溶液の前述の条件下での粘度および TI が各々前述の所定の範囲内であることによって、正極の剥離強度をより高めることができるためである。

【0103】

また、正極および負極が、いずれも本発明のバインダーを含む電極であってもよい。

【0104】

本発明の電池を製造する方法としては、特に限定はないが、例えば、次のように製造することができる。すなわち、負極と正極とを、ポリプロピレン多孔膜等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、および/または折る等して、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、扁平型等のいずれであってもよい。

【0105】

本発明の電池は、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。また、柔軟性が求められる機器の電池、例えば巻回型乾電池、ラミネート型電池にも好適に用いることができる。

【実施例】

【0106】

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。実施例中の % は、特に断らない限り質量に関するものである。まず、測定方法および評価方法を以下に示す。なお、本明細書中に記載する物性値（または評価値）は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

【0107】

後述する各実施例および比較例において使用した各 PVA の物性値、該各 PVA を含むバインダー水溶液および NMP 溶液の評価、負極用スラリーの評価、電極適用における評価、および電池適用における評価について、以下の方法に従って測定した。

【0108】

< バインダーにおける PVA の変性率 >

後述する各実施例および比較例で使用した PVA の変性率（各 PVA の全単量体単位のモル数に基づく単量体（a）に由来する単位の含有率）は、各 PVA の前駆体であるビニルエステル系重合体を用いて、 ^1H -NMR を用いた方法により求めた。

【0109】

< バインダーにおける PVA のけん化度 >

後述する各実施例および比較例で使用した PVA のけん化度は、JIS - K 6726 : 1994 に従って求めた。

【0110】

< バインダーにおける PVA の重合度 >

後述する各実施例および比較例で使用した PVA の重合度（粘度平均重合度）は、JIS - K 6726 : 1994 に記載の方法により求めた。

【0111】

例えば、単量体（a）としてマレイン酸モノメチルを用いた場合、上記含有率は以下の手順により求められる。すなわち、溶媒に n - ヘキサン / アセトンを用いて PVA の前駆体であるビニルエステル系重合体の再沈精製を 3 回以上十分に行った後、得られた精製物を 50°C の減圧下で乾燥を 2 日間行い、分析用のサンプルを作製する。このサンプルを CDCl_3 に溶解させ、 ^1H -NMR を用い室温で測定する。ビニルエステル系重合体におけるビニルエステル単位のメチン構造に由来するピーク（ $4.7 \sim 5.2 \text{ ppm}$ ）と、単量体（a）に由来する単位のメチルエステル部分のメチル基に由来するピーク（ $3.5 \sim 4.0 \text{ ppm}$ ）とを比較し、メチン構造のピーク強度とメチル基のピーク強度の比から含有率を求める。

6 ~ 3 . 8 p p m) とから、下記式を用いて、単量体 (a) に由来する単位の含有率 S を算出することができる。

$$S \text{ (モル \%)} = \{ (\quad \text{のプロトン数} / 3) / (\quad \text{のプロトン数} + (\quad \text{のプロトン数} / 3)) \} \times 100$$

【 0 1 1 2 】

< バインダー水溶液および N M P 溶液における粘度測定および T I の算出 >

後述する各実施例および比較例で調製した固形分濃度 1 0 質量 % のバインダー水溶液および固形分濃度 7 . 5 質量 % のバインダー N M P 溶液のいずれかを測定試料とし、E 型粘度計 (ブルックフィールド社製) を用いて、2 5 でのせん断速度 1 0 s ⁻¹ および 1 0 0 s ⁻¹ における粘度を測定した。さらに、測定された値から、2 5 でのせん断速度 1 0 s ⁻¹ における粘度とせん断速度 1 0 0 s ⁻¹ における粘度との粘度比で定義される T I を算出した。

10

【 0 1 1 3 】

< 負極用スラリーにおける安定性の評価 >

後述する各実施例および比較例で調製した負極用スラリーの安定性を確認するため、負極用スラリー調製直後 (1 時間後) の粒子沈降の様子を、目視にて確認した。沈降が確認されなかったスラリーを、沈降が確認されたスラリーを x として評価した。

【 0 1 1 4 】

< 負極および正極適用におけるリチウム二次電池の剥離強度 (N / m) の測定 >

後述する各実施例および比較例で作製したリチウム二次電池用電極 (負極および正極) について、集電体である銅箔 (負極) またはアルミニウム箔 (正極) から硬化体 (実施例および比較例において調製したスラリーに由来する部分) を剥離したときの強度を測定した。具体的には、得られたリチウム二次電池用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、5 0 N のロードセル (株式会社イマダ製) を用いて、1 8 0 ° 剥離強度 (剥離幅 1 0 m m 、剥離速度 1 0 0 m m / 分) を測定した。

20

【 0 1 1 5 】

< 負極および正極適用におけるリチウム二次電池の放電容量維持率 (%) の測定 >

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、市販の充放電試験機 (T O S C A T 3 1 0 0 、東洋システム製) を用いてレート試験を実施した。初期充電前に 0 . 1 m A の電流を 3 秒流したときの抵抗値を直流抵抗とした。充電では、0 . 2 C (約 1 m A / c m ²) の定電流充電を行い、さらにリチウム電位に対して 0 . 0 2 m A の電流まで 0 V の定電圧充電を行った。放電では、リチウム電位に対して 0 . 2 C (約 0 . 5 m A / c m ²) の定電流放電を 1 . 5 V まで行った。コイン電池を 2 5 の恒温槽に置き、上述の条件で、初期充放電を 3 サイクル実施した後、放電のレートを 2 C に変更し 1 サイクル充放電を行った。このときの 0 . 2 C の放電容量に対する 2 C の放電容量の比を放電容量維持率 (%) とした。

30

【 0 1 1 6 】

< 負極適用におけるリチウム二次電池の直流抵抗値 () の測定 >

後述する各実施例および比較例で作製したコイン電池について、上述した放電容量維持率 (%) の測定と同様に、市販の充放電試験機 (T O S C A T 3 1 0 0 、東洋システム製) を用いて実施した。直流抵抗値は、1 回の充電を行った後 (満充電状態) の抵抗値を採用して評価した。

40

【 0 1 1 7 】

< 正極用バインダー溶液の N M P 溶解性の評価 >

後述する各実施例および比較例で調製した正極適用のためのバインダー N M P 溶液において、N M P 溶解性を確認するため、P V A 7 . 5 質量部に N M P 9 2 . 5 質量部を加えて攪拌しながら 8 0 に昇温し、P V A の溶解の様子を目視で観察した。昇温を開始してから完全に溶解するまでの時間を測定し、以下の基準に従って、N M P 溶解性の評価を行った。評価が A または B のものに関しては、バインダーとして使用可能であり、実用性に

50

優れる。

A：2時間未満で完全に溶解した。

B：2時間以上4時間未満で完全に溶解した。

C：完全に溶解せず、溶け残りが確認された。

【0118】

<正極適用における均一性の評価>

後述する各実施例および比較例で作製した正極の均一性を評価するため、正極表面の状態を目視にて確認した。正極の表面が均一で凹凸がないものを、活物質等の凝集により粗大粒子が発生し、電極に凹凸が生じたものを×と判定した。

【0119】

(PVAの製造)

[PVA-1]

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口および重合開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル740質量部およびメタノール260質量部を仕込み、窒素バブリングをしながら30分間系内を窒素置換した。単量体(a)として無水イタコン酸を選択し、無水イタコン酸のメタノール溶液(濃度20%)を窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.25質量部を添加し重合を開始した。上記反応器に、上記無水イタコン酸のメタノール溶液を滴下して重合溶液中の単量体組成比を一定に保ちながら、60℃で3時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合停止までに加えた単量体(a)の総量は、2.6質量部であり、重合停止時の固形分濃度は33.3%であった。続いて、30℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の単量体の除去を行い、ビニルエステル系重合体のメタノール溶液(濃度35%)を得た。次に、このメタノール溶液にさらにメタノールを加えて調製したビニルエステル系重合体のメタノール溶液790.8質量部(溶液中における上記重合体は200.0質量部である)に、水酸化ナトリウムの10%メタノール溶液9.2質量部を添加して、40℃でけん化を行った。けん化溶液の上記重合体濃度は25%であり、上記重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比は0.010であった。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加した後、約15分でゲル状物が生成したので、これを粉砕器にて粉砕し、さらに40℃で1時間放置してけん化を進行させた。その後、酢酸メチル500質量部を加え、残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得た。この白色固体にメタノール2000質量部を加えて、室温で3時間放置および洗浄した。この洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を、乾燥機にて120℃で4.5時間加熱処理してPVA-1を得た。PVA-1の各種製造材料等とその物性を表1にまとめて示す。

【0120】

[PVA-2~PVA-8]

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用する単量体(a)の種類とその添加量および重合率(重合停止時のモノマー(酢酸ビニルおよび単量体(a))の反応率(%))、100×重合停止時におけるビニルエステル系重合体質量/モノマー仕込み量によって算出)等の重合条件、ならびに、水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を、以下に示す表1に示すように変更したこと以外は、PVA-1の製造方法と同様に各種のPVAを製造した。各PVAの物性を以下の表1にまとめて示す。

【0121】

10

20

30

40

【表 1】

	酢酸ビニル (質量部)	メタノール (質量部)	単量体(a) の種類	単量体(a)の 添加量 (質量部)	重合率 (%)	けん化でのNaOH モル比
PVA-1	740	260	無水イタコン酸	2.6	45	0.01
PVA-2	920	80	無水イタコン酸	0.7	25	0.007
PVA-3	600	400	マレイン酸ジメチル	7.0	60	0.01
PVA-4	920	80	マレイン酸モノメチル	0.6	25	0.01
PVA-5	920	80	フマル酸モノメチル	4.9	25	0.007
PVA-6	920	80	メタクリル酸メチル	2.1	25	0.01
PVA-7	920	80	ビニルトリメトキシシラン	2.9	25	0.014
PVA-8	920	80	マレイン酸モノメチル	26.3	25	0.007

10

【0122】

以下、実施例1～1～1-10において、上記にて製造したPVA-1～PVA-7について、リチウム二次電池用負極を形成し、その性能について評価した。比較例1-1～1-9においては、上記にて製造したPVA-8および後述する各種PVA等を用いてリチウム二次電池用負極を形成し、その性能について評価した。

【0123】

(実施例1-1)

・バインダー水溶液の調製

実施例1-1では、バインダーとなるPVAとしてPVA-1を用いた。まず、前述した方法で、PVA-1の変性率、けん化度および重合度を求めた。次いで、PVA-1に水を加えて80で1時間加熱混合し、ビニルアルコール系重合体を含有する固形分濃度約10質量%のバインダー水溶液を得た。固形分濃度は、バインダー溶液3gをアルミカップに秤量し、105、3時間熱風乾燥機にて乾固させた後、残った固形分の質量より算出した。該バインダー水溶液について、前述した方法で粘度測定およびTIを算出した。バインダーの物性(変性率、けん化度および重合度)およびバインダー水溶液の物性(粘度およびTI)を後の表2にまとめて示す。

20

【0124】

・負極用スラリーの調製

さらに、前述の固形分濃度10質量%のバインダー水溶液、負極活物質としての人造黒鉛(FSN-1、中国杉杉製)、および導電助剤(導電付与剤)としてのSuper-P(ティムカル社製)を専用容器に投入し、遊星攪拌器(ARE-250、シンキー株式会社製)を用いて混練し、負極用スラリーを調製した。投入の際、バインダー水溶液中の固形分が3質量部、人造黒鉛の固形分が96質量部、Super-Pの固形分が1質量部となるようにした。すなわち、負極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、黒鉛粉末：導電助剤：バインダー＝96：1：3(質量比)である。調製したスラリーについて、前述した方法で安定性の評価を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

30

【0125】

・リチウム二次電池用負極の作製

前述したように得られた負極用スラリーを、バーコーター(T101、松尾産業株式会社製)を用いて銅箔(CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製)の集電体上に塗工した。80で30分間にわたり、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)として打ち抜いた後、140で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用負極を作製した。作製したコイン電池用負極について、前述した方法で剥離強度の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

40

【0126】

・リチウム二次電池の作製

前述したように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(美

50

和製作所株式会社製)に移送した。正極には金属リチウム箔(厚さ0.2mm、16mm)を用い、セパレーターにはポリプロピレン系(セルガード#2400、ポリポア製)を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)についてエチレンカーボネート(EC)および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-LiPF₆、EC/EMC=3/7vol%、VC₂質量%)を用いて注入した。かかる構成にて、コイン電池(2032タイプ)を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量維持率および直流抵抗値の測定を行った。結果は、後の表3にまとめて示す。

【0127】

(実施例1-2)

PVAとしてPVA-2を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0128】

(実施例1-3)

PVAとしてPVA-3を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0129】

(実施例1-4)

PVAとしてPVA-4を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0130】

(実施例1-5)

PVAとしてPVA-5を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0131】

(実施例1-6)

PVAとしてPVA-6を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0132】

(実施例1-7)

PVAとしてPVA-7を使用した以外は、実施例1-1と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表2および表3にまとめて示す。

【0133】

(実施例1-8)

PVAとしてPVA-2を使用し、バインダー水溶液の代わりに固形分濃度7.5質量%のバインダーNMP溶液を使用した事以外は、実施例1-1と同様の手法によって、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。なお、固形分濃度7.5質量%のバインダーNMP溶

10

20

30

40

50

液の調製方法は、後述する実施例 2 - 1 に示す方法と同様である。以下の実施例 1 - 9、実施例 1 - 10 および比較例 1 - 8 についても同様である。

【0134】

(実施例 1 - 9)

PVA として PVA - 3 を使用し、バインダー水溶液の代わりに固形分濃度 7.5 質量 % のバインダー NMP 溶液を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0135】

(実施例 1 - 10)

PVA として PVA - 4 を使用し、バインダー水溶液の代わりに固形分濃度 7.5 質量 % のバインダー NMP 溶液を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0136】

(比較例 1 - 1)

PVA として重合度 1700、変性率 0、けん化度 88 の PVA を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0137】

(比較例 1 - 2)

PVA として重合度 2400、変性率 0、けん化度 88 の PVA を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0138】

(比較例 1 - 3)

PVA として重合度 3500、変性率 0、けん化度 88 の PVA を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0139】

(比較例 1 - 4)

PVA として重合度 4500、変性率 0、けん化度 88 の PVA を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0140】

(比較例 1 - 5)

PVA として重合度 4500、変性率 0、けん化度 95 の PVA を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【0141】

(比較例 1 - 6)

PVA として PVA - 8 を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 2 】

(比較例 1 - 7)

P V A の代わりにポリアクリル酸 (分子量 2 5 万、富士フイルム和光純薬製) を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、バインダー水溶液の調製、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【 0 1 4 3 】

(比較例 1 - 8)

P V A として重合度 3 5 0 0、変性率 0、けん化度 8 8 の P V A を使用し、バインダー水溶液の代わりに固形分濃度 7 . 5 質量 % のバインダー N M P 溶液を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

10

【 0 1 4 4 】

(比較例 1 - 9)

負極用バインダー組成物として水溶性のリチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合樹脂 (平均分子量 4 7 0 , 0 0 0、中和度 1 . 0、開環率 1 0 0 %) の 1 0 質量 % 水溶液を調製した。リチウム変性イソブテン - 無水マレイン酸共重合樹脂は、水酸化リチウムをイソブテン - 無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸単位に対して 2 当量加えることで調製した。

20

P V A の代わりに上記バインダー組成物を使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様の手法によって、負極用スラリーの調製、リチウム二次電池用負極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 2 および表 3 にまとめて示す。

【 0 1 4 5 】

【表 2】

	PVAの種類	変性率	けん化度	PVA重合度 (PVA1～ PVA-8は熱処理前の 重合度)	10s ⁻¹ における 水溶液粘度 [Pa・s]	10s ⁻¹ における NMP溶液粘度 [Pa・s]	100s ⁻¹ における 水溶液粘度 [Pa・s]	100s ⁻¹ における NMP溶液粘度 [Pa・s]	TI値 (10s ⁻¹ における粘度 /100s ⁻¹ における粘度) (水溶液粘度)	TI値 (10s ⁻¹ における粘度 /100s ⁻¹ における粘度) (NMP溶液粘度)
実施例	1-1	PVA-1	0.6	88	1700	7.468	-	4.103	-	1.82
	1-2	PVA-2	0.2	80	3500	14.594	-	6.985	-	2.01
	1-3	PVA-3	1.1	88	1000	4.852	-	2.651	-	1.83
	1-4	PVA-4	0.2	88	3500	15.633	-	7.051	-	2.22
	1-5	PVA-5	1.1	80	3500	22.367	-	6.54	-	3.42
	1-6	PVA-6	0.6	88	3500	24.754	-	9.412	-	2.63
	1-7	PVA-7	0.2	95	3500	27.388	-	11.179	-	2.45
	1-8	PVA-2	0.2	80	3500	-	15.178	-	-	2.72
	1-9	PVA-3	1.1	88	1000	-	5.24	-	-	2.57
	1-10	PVA-4	0.2	88	3500	-	15.507	-	-	2.70
比較例	1-1	PVA	0	88	1700	0.824	-	0.545	-	1.51
	1-2	PVA	0	88	2400	2.396	-	1.936	-	1.24
	1-3	PVA	0	88	3500	8.362	-	5.049	-	1.66
	1-4	PVA	0	88	4500	13.171	-	7.717	-	1.71
	1-5	PVA	0	95	4500	14.23	-	8.225	-	1.73
	1-6	PVA-8	7.6	80	3500	32.134	-	7.994	-	4.02
	1-7	ポリアクリル酸	-	-	-	0.995	-	0.53	-	1.88
	1-8	PVA	0	88	3500	-	8.027	-	-	1.77
	1-9	リチル変性 イソブテン-無水 マレイン酸の 共重合体	0	88	-	2.25	-	1.17	-	1.92
										-

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

【表 3】

		PVAの種類	スラリー 溶媒	スラリーの 安定性	剥離強度 [N/m]	放電容量 維持率 [%]	直流抵抗値 [Ω]
実施例	1-1	PVA-1	水	○	76	99.2	354
	1-2	PVA-2	水	○	102	99.5	342
	1-3	PVA-3	水	○	66	99.3	345
	1-4	PVA-4	水	○	111	99.6	368
	1-5	PVA-5	水	○	132	99.4	372
	1-6	PVA-6	水	○	137	99.6	375
	1-7	PVA-7	水	○	163	99.2	363
	1-8	PVA-2	NMP	○	107	99.2	339
	1-9	PVA-3	NMP	○	72	99.5	352
	1-10	PVA-4	NMP	○	108	99.4	356
比較例	1-1	PVA	水	×	27	94.3	458
	1-2	PVA	水	×	34	93.3	434
	1-3	PVA	水	○	84	95.2	418
	1-4	PVA	水	○	98	96.1	412
	1-5	PVA	水	○	102	96.2	420
	1-6	PVA-8	水	×	162	98.8	381
	1-7	ポリアクリル酸	水	×	37	99	371
	1-8	PVA	NMP	○	87	94.8	432
	1-9	リチウム変性 イソフタル酸-無水 マレイン酸の 共重合体	水	×	21	99	214

10

20

【0147】

上記表3に示されるように、比較例と比べて実施例は、スラリーが安定しており、良好な剥離強度、高い放電容量維持率および低い直流抵抗値を有していた。これは、電極が均一に形成されていることを示している。

【0148】

以下、実施例2-1～2-7において、上記にて製造したPVA-1～PVA-7について、リチウム二次電池用正極を形成し、その性能について評価した。比較例2-1～2-8においては、上記にて製造したPVA-8および後述する各種PVA等を用いてリチウム二次電池用負極を形成し、その性能について評価した。

30

【0149】

(実施例2-1)

・バインダーNMP溶液の調製

実施例2-1では、バインダーとなるPVAとしてPVA-1を用いた。7.5質量部のPVA-1に92.5質量部のNMP（富士フイルム和光純薬社製）を加えて攪拌しながら80℃に昇温し、さらに目視で完全に溶解が確認されるまで加熱攪拌し、ビニルアルコール系重合体を含有する固形分濃度約7.5質量%のバインダーNMP溶液を得た。固形分濃度は、バインダー溶液3gをアルミカップに秤量し、120℃、4時間熱風乾燥機にて乾固させた後、残った固形分の質量より算出した。該バインダーNMP溶液について、前述した方法で粘度測定およびTIを算出した。さらに、調製したバインダーNMP溶液について、前述した方法でNMP溶解性の評価を行った。バインダーの物性（変性率、けん化度および重合度）、バインダーNMP溶液の物性（粘度およびTI）およびNMP溶解性の評価結果を後の表4にまとめて示す。

40

【0150】

・正極用スラリーの調製

さらに、前述の固形分濃度約7.5質量%のバインダーNMP溶液、正極活物質としてのNCM（日本化学工業社製、「セルシードC-5H」）、および導電助剤（導電付与剤）としてのSuper-P（ティムカル社製）を専用容器に投入し、遊星攪拌器（ARE-250、シンキー株式会社製）を用いて混練し、正極用スラリーを調製した。投入の際

50

、バインダー-NMP溶液中の固形分が3質量部、NCMが95質量部、Super-Pの固形分が2質量部となるようにした。すなわち、正極用スラリー中の活物質と導電助剤とバインダーとの組成比は、固形分として、NCM粉末：導電助剤：バインダー＝95：2：3（質量比）である。

【0151】

・リチウム二次電池用正極の作製

前述したように得られた正極用スラリーを、バーコーター（T101、松尾産業株式会社製）を用いてアルミニウム箔（CST8G、福田金属箔粉工業株式会社製）の集電体上に塗工した。80 で30分間にわたり、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）として打ち抜いた後、140 で3時間にわたり、減圧条件の二次乾燥によってコイン電池用正極を作製した。作製したコイン電池用正極について、前述した方法で剥離強度の測定および正極の均一性の評価を行った。結果は、後の表5にまとめて示す。

10

【0152】

・リチウム二次電池の作製

前述したように得られた電池用正極を、アルゴンガス雰囲気下のグローブボックス（美和製作所株式会社製）に移送した。負極には金属リチウム箔（厚さ0.2mm、16mm）を用い、セパレーターにはポリプロピレン系（セルガード#2400、ポリポア製）を用い、電解液には六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）についてエチレンカーボネート（EC）および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-LiPF₆、EC/EMC＝3/7vol%、VC₂質量%）を用いて注入した。かかる構成にて、コイン電池（2032タイプ）を作製した。作製したコイン電池について、前述した方法で放電容量維持率の測定を行った。結果は、後の表5にまとめて示す。

20

【0153】

（実施例2-2）

PVAとしてPVA-2を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダー-NMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

30

【0154】

（実施例2-3）

PVAとしてPVA-3を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダー-NMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0155】

（実施例2-4）

PVAとしてPVA-4を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダー-NMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

40

【0156】

（実施例2-5）

PVAとしてPVA-5を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダー-NMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0157】

（実施例2-6）

50

PVAとしてPVA-6を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0158】

(実施例2-7)

PVAとしてPVA-7を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

10

【0159】

(比較例2-1)

PVAとして重合度1700、変性率0、けん化度88のPVAを使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0160】

(比較例2-2)

PVAとして重合度2400、変性率0、けん化度88のPVAを使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

20

【0161】

(比較例2-3)

PVAとして重合度3500、変性率0、けん化度88のPVAを使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0162】

(比較例2-4)

PVAとして重合度4500、変性率0、けん化度88のPVAを使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製を行った。しかし、バインダーNMP溶液において完全に溶解しなかったため、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製およびリチウム二次電池の作製は行えなかった。測定可能であった結果を、後の表4にまとめて示す。

30

【0163】

(比較例2-5)

PVAとして重合度4500、変性率0、けん化度95のPVAを使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製を行った。しかし、バインダーNMP溶液において完全に溶解しなかったため、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製およびリチウム二次電池の作製は行えなかった。測定可能であった結果を、後の表4にまとめて示す。

40

【0164】

(比較例2-6)

PVAとしてPVA-8を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製、リチウム二次電池の作製を行い、同様の測定および評価を実施した。結果は後の表4および表5にまとめて示す。

【0165】

(比較例2-7)

50

PVAの代わりにポリアクリル酸（分子量25万、富士フイルム和光純薬製）を使用した以外は、実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製を行った。しかし、バインダーNMP溶液において完全に溶解しなかったため、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製およびリチウム二次電池の作製は行えなかった。測定可能であった結果を、後の表4にまとめて示す。

【0166】

（比較例2-8）

水溶性のリチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合樹脂（平均分子量470,000、中和度1.0、開環率100%）の10質量%水溶液を調製した。リチウム変性イソブテン-無水マレイン酸共重合樹脂は、水酸化リチウムをイソブテン-無水マレイン酸共重合体中の無水マレイン酸単位に対して2当量加えることで調製した。上記10質量%水溶液を120℃乾燥し、得られた固体を実施例2-1と同様の手法によって、バインダーNMP溶液の調製を行った。しかし、バインダーNMP溶液において完全に溶解しなかったため、正極用スラリーの調製、リチウム二次電池用正極の作製およびリチウム二次電池の作製は行えなかった。測定可能であった結果を、後の表4にまとめて示す。

【0167】

【表 4】

	PVAの種類	変性率	けん化度	PVA重合度 (PVA1～ PVA-8は熱処理前の 重合度)	NMP 溶解性	10s ⁻¹ における NMP溶液粘度 [Pa・s]	100s ⁻¹ における NMP溶液粘度 [Pa・s]	TI値 (10s ⁻¹ における粘度 /100s ⁻¹ における粘度) (NMP溶液粘度)	
実施例	2-1	PVA-1	0.6	88	1700	A	7.692	3.364	2.29
	2-2	PVA-2	0.2	80	3500	A	15.178	5.588	2.72
	2-3	PVA-3	1.1	88	1000	A	5.240	2.041	2.57
	2-4	PVA-4	0.2	88	3500	A	15.507	5.739	2.70
	2-5	PVA-5	1.1	80	3500	A	23.485	4.905	4.79
	2-6	PVA-6	0.6	88	3500	A	26.734	7.153	3.74
	2-7	PVA-7	0.2	95	3500	B	30.127	8.272	3.64
比較例	2-1	PVA	0	88	1700	A	0.783	0.474	1.65
	2-2	PVA	0	88	2400	B	2.324	1.704	1.36
	2-3	PVA	0	88	3500	B	8.028	4.544	1.77
	2-4	PVA	0	88	4500	C	-	-	-
	2-5	PVA	0	95	4500	C	-	-	-
	2-6	PVA-8	7.6	80	3500	B	41.774	5.596	7.47
	2-7	ポリアクリル酸	-	-	-	C	-	-	-
2-8	リナム変性 イブテン-無水 マレイン酸の 共重合体	-	-	-	C	-	-	-	

【表 5】

		PVAの種類	電極の 均一性	剥離強度 [N/m]	放電容量 維持率 [%]
実施例	2-1	PVA-1	○	467	99.6
	2-2	PVA-2	○	642	99.1
	2-3	PVA-3	○	420	99.3
	2-4	PVA-4	○	683	99.1
	2-5	PVA-5	○	701	98.8
	2-6	PVA-6	○	713	98.7
	2-7	PVA-7	○	754	98.5
比較例	2-1	PVA	○	69	94.2
	2-2	PVA	○	148	92.8
	2-3	PVA	○	279	93.9
	2-4	PVA	-	-	-
	2-5	PVA	-	-	-
	2-6	PVA-8	×	744	95.4
	2-7	ポリアクリル酸	-	-	-
	2-8	リチウム変性 イソブテン-無水 マレイン酸の 共重合体	-	-	-

10

20

30

40

【0169】

上記表 5 に示されるように、比較例と比べて実施例は、均一な電極が形成され、極めて優れた剥離強度を有し、かつ高い放電容量維持率を有していた。

【0170】

本発明のバインダーは、リチウム一次電池に用いられる活物質に対しても均一な電極形成、優れた剥離強度を発現可能である。参考例 1 - 1 および 1 - 2 においては、上記にて製造した PVA - 2 または PVA - 4 について、リチウム一次電池用の正極を形成し、その性能を評価した。

【0171】

(参考例 1 - 1)

PVA - 2 を使用し、前述の固形分濃度 10 質量 % のバインダー水溶液、正極活物質として電解二酸化マンガンを用いた以外は実施例 2 - 1 と同様の手法によって、正極用スラリーの調製、リチウム一次電池用正極の作製、リチウム一次電池の作製を行い、電極の均一性、剥離強度に関して同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 6 に示す。

【0172】

(参考例 1 - 2)

PVA - 2 の代わりに PVA - 4 を使用した以外は、参考例 1 - 2 と同様の手法によって、正極用スラリーの調製、リチウム一次電池用正極の作製、リチウム一次電池の作製を行い、電極の均一性、剥離強度に関して同様の測定および評価を実施した。結果は後の表 6 に示す。

【0173】

【表 6】

		PVAの種類	電極の 均一性	剥離強度 [N/m]
参考例	1-1	PVA-2	○	655
	1-2	PVA-4	○	679

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/000271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/38(2013.01)i
 FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01G11/38

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)

H01M4/139; H01M4/62; H01G11/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2004-095198 A (SONY CORP.) 25.03.2004 (2004-03-25) claims, paragraphs [0033], [0039]-[0042], examples	1-3, 5-10 1-10
Y	JP 2013-105549 A (KURARAY CO., LTD.) 30.05.2013 (2013-05-30) claims, paragraph [0011], examples	1-10
Y	JP 2016-021391 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 04.02.2016 (2016-02-04) claims, paragraphs [0036], [0041], examples	1-10
A	JP 2013-500556 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 07.01.2013 (2013-01-07)	1-10
A	JP 2012-099251 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 24.05.2012 (2012-05-24)	1-10
A	JP 2018-005989 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 11.01.2018 (2018-01-11)	1-10



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
23 March 2020 (23.03.2020)

Date of mailing of the international search report
07 April 2020 (07.04.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/000271

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-095198 A	25 Mar. 2004	(Family: none)	
JP 2013-105549 A	30 May 2013	(Family: none)	
JP 2016-021391 A	04 Feb. 2016	(Family: none)	
JP 2013-500556 A	07 Jan. 2013	US 2012/0208081 A1	
		WO 2011/012343 A1	
		EP 2460213 A1	
		KR 10-2012-0038973 A	
JP 2012-099251 A	24 May 2012	CN 102498594 A	
JP 2012-099251 A	11 Jan. 2018	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/000271

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/38(2013.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/139; H01G11/38		
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）） H01M4/139; H01M4/62; H01G11/38		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	JP 2004-095198 A (ソニー株式会社) 25.03.2004 (2004-03-25) 特許請求の範囲、[0033]、[0039]～[0042]、実施例	1-3, 5-10
Y		1-10
Y	JP 2013-105549 A (株式会社クラレ) 30.05.2013 (2013-05-30) 特許請求の範囲、[0011]、実施例	1-10
Y	JP 2016-021391 A (日本ゼオン株式会社) 04.02.2016 (2016-02-04) 特許請求の範囲、[0036]、[0041]、実施例	1-10
A	JP 2013-500556 A (エボニック デグサ ゲーエムペーハー) 07.01.2013 (2013-01-07)	1-10
A	JP 2012-099251 A (日本ゼオン株式会社) 24.05.2012 (2012-05-24)	1-10
A	JP 2018-005989 A (積水化学工業株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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 “I” 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抵触するものではなく、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 23.03.2020		国際調査報告の発送日 07.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 阿川 寛樹 4X 4437 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/000271

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-095198	A	25.03.2004	(ファミリーなし)	
JP	2013-105549	A	30.05.2013	(ファミリーなし)	
JP	2016-021391	A	04.02.2016	(ファミリーなし)	
JP	2013-500556	A	07.01.2013	US 2012/0208081	A1
				WO 2011/012343	A1
				EP 2460213	A1
				KR 10-2012-0038973	A
				CN 102498594	A
JP	2012-099251	A	24.05.2012	(ファミリーなし)	
JP	2018-005989	A	11.01.2018	(ファミリーなし)	

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/38 (2013.01) H 0 1 G 11/38

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 乾 能久
 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩崎 秀治
 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 5E078 AA02 AA10 AB06 BA47 BA71 BA73
 5H050 AA07 AA14 AA19 BA15 BA16 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11
 CB02 CB03 CB07 CB08 CB09 CB12 DA11 DA18 EA23 GA10
 HA01 HA02 HA10 HA14 HA20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。