

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-29177

(P2019-29177A)

(43) 公開日 平成31年2月21日(2019.2.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z 5E078
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06	5H050
HO 1 G 11/38 (2013.01)	HO 1 G 11/38	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-146958 (P2017-146958)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成29年7月28日 (2017.7.28)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
		(72) 発明者	後藤 英樹 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	隠岐 一雄 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研 究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス電極用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】電極への良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性を有する蓄電デバイス電極用樹脂組成物の提供。

【解決手段】本開示は、一態様において、ポリマー粒子を含む蓄電デバイス電極用樹脂組成物であって、前記ポリマー粒子は、イオン透過性を有し、前記ポリマー粒子の電解液による処理前後における弾性変化率〔(処理後弾性率)/(処理前弾性率)〕が、30%以下である、蓄電デバイス電極用樹脂組成物に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー粒子を含む蓄電デバイス電極用樹脂組成物であって、
前記ポリマー粒子は、イオン透過性を有し、
前記ポリマー粒子の電解液による処理前後における弾性変化率〔（処理後弾性率）／（処理前弾性率）〕が、30%以下である、蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリマー粒子は、エステル（メタ）アクリレート由来の構成単位を含む、請求項 1 に記載の蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【請求項 3】

界面活性剤を実質的に含まない、請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【請求項 4】

水性媒体をさらに含有し、
前記樹脂組成物の形態が、前記ポリマー粒子が前記水性媒体に分散したポリマー粒子分散体である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【請求項 5】

正極用バインダーである、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【請求項 6】

負極用バインダーである、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の蓄電デバイス電極用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、蓄電デバイス電極用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のスマートフォンの普及や自動車市場でのゼロエミッション規制、さらには自然エネルギー活用の拡大等により、蓄電デバイスの需要は大きくなってきている。そのため、蓄電デバイスには、小型、軽量、大容量化が望まれ、自動車等においてはさらに高出力、高エネルギー密度を求める声が大きくなってきている。このような要求において、リチウムイオン二次電池やアルカリイオン二次電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスの開発が進められている。

【0003】

このような蓄電デバイスは、一般的に金属箔上に活物質等を含む合材層が塗布された電極を備えており、合材層の剥落を防止するために蓄電デバイス電極用樹脂（バインダー）が合材層に添加されているが、バインダー自体が絶縁性かつイオン透過性に乏しい材料であるために、電池の容量や入出力特性に対して阻害要因となっている。特に低温下や圧密した極板ではイオン伝導性が大きく損なわれることが知られており、耐久性の悪化や容量低下を招く原因となっていた。

【0004】

このような問題を解決するため、電池特性を向上可能なバインダーが提案されている（例えば、特許文献 1、2 及び 3）。

【0005】

特許文献 1 には、カルボキシル基含有単量体（a - 1）0.01～30質量%と、アクリロニトリル（a - 2）20～60質量%とを含み、残部が共重合可能な単量体（a - 3）からなるモノマー混合物を共重合して得られる樹脂を含むリチウム二次電池電極用バインダーが開示されている。

【0006】

10

20

30

40

50

特許文献2には、バインダー樹脂100重量部当たりに、(a)(メタ)アクリル酸エステル系単量体1~80重量部と、(b)不飽和カルボン酸系単量体1~20重量部、及び(c)ビニル系単量体0.001~40重量部の重合により得られた樹脂粒子を含んだバインダーが開示されている。

【0007】

特許文献3には、弾性率の異なる2種の高分子を用いた電極用バインダーが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-4229号公報

【特許文献2】特表2008-537841号公報

【特許文献3】特開2009-224239号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1~3で提案されているような従来の蓄電デバイス電極用樹脂(バインダー)は、電解液への溶解性が高く、あるいは電解液との親和性に乏しく、このような従来の蓄電デバイス電極用樹脂を用いた電極は、電解液に含まれるアルカリイオンが樹脂内部を透過する性能を備えておらず、電池のイオン抵抗を低減するのに十分な効果が得られにくいものであった。すなわち、従来の蓄電デバイス電極用樹脂を用いた電極の電池特性は十分ではなかった。

従来の蓄電デバイス電極用樹脂(バインダー)を用いた電極の電池特性が十分ではない理由としては、イオン抵抗があるためと考えられる。そして、電極の電池特性を改善するため、新たな特性を有する蓄電デバイス電極用樹脂が求められている。

【0010】

本開示は、電極への良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性を示す蓄電デバイス電極用樹脂組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示は、ポリマー粒子を含む蓄電デバイス電極用樹脂組成物であって、前記ポリマー粒子は、イオン透過性を有し、前記ポリマー粒子の電解液による処理前後における弾性変化率 $[(\text{処理後弾性率}) / (\text{処理前弾性率})]$ が、30%以下である、蓄電デバイス電極用樹脂組成物に関する。

【発明の効果】

【0012】

本開示によれば、電極への良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性を有する蓄電デバイス電極用樹脂組成物を提供できるという効果を奏し得る。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示は、蓄電デバイス電極用バインダーに、イオン透過性を有し、かつ、電解液による処理前後における弾性変化率 $[(\text{処理後弾性率}) / (\text{処理前弾性率})]$ が所定の範囲内であるポリマー粒子を含有させることで、バインダーとして良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性を付与できるという知見に基づく。

【0014】

すなわち、本開示は、一態様において、ポリマー粒子を含む蓄電デバイス電極用樹脂組成物であって、前記ポリマー粒子は、イオン透過性を有し、前記ポリマー粒子の電解液による処理前後における弾性変化率 $[(\text{処理後弾性率}) / (\text{処理前弾性率})]$ が、30%以下である、蓄電デバイス電極用樹脂組成物(以下、「本開示に係る樹脂組成物」ともいう)に関する。本開示によれば、電極への良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性

10

20

30

40

50

を有する樹脂組成物を提供できる。

【0015】

本開示の効果発現のメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のことが推定される。

本開示に係る樹脂組成物は、所定の弾性変化率を有するポリマー粒子を有することで、バインダーとして良好な結着性を有するとともに、弾性を大幅に減少させることにより電極間のイオン流路を確保することができ、低温時など電荷移動等の運動性の落ちた場面であってもイオン移動を阻害することが抑制されるものと考えられる。

但し、これらは推定であって、本開示はこれらメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

【0016】

以下、本開示に係る樹脂組成物について具体的に説明する。

【0017】

[ポリマー粒子]

本開示に係る樹脂組成物は、イオン透過性を有するポリマー粒子（以下、「本開示のポリマー粒子」ともいう）を含む。イオン透過性は、例えば、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）を用いた測定方法にて評価でき、具体的には、実施例に記載の方法により評価できる。

【0018】

本開示のポリマー粒子は、電解液による処理前後における弾性変化率〔（処理後弾性率）／（処理前弾性率）〕が、低温でのイオン透過性の観点から、30%以下であって、10%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、そして、バインダーの安定性の観点から、0.01%以上が好ましく、0.05%以上が好ましい。弾性率及び弾性変化率は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。弾性率を調整する方法としては、例えば、ポリマーがアクリレート系ポリマーの場合、低級アルキル基を多く有するモノマー量を増やすことや、アクリレートエステルやアクリルアミドのモル比を増やすことが挙げられる。

【0019】

本開示において、電解液は、蓄電デバイスに用いられる電解液であり、例えば、溶解度パラメータ sp が $8.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $11.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下の電解液が挙げられる。電解液としては、通常、有機溶媒に電解質を溶解した溶液やイオン液体類が用いられうる。

有機溶媒としては、例えば、エステル類が挙げられ、具体的には、炭酸エチレン（EC、 $sp: 11.0$ ）、炭酸プロピレン（PC、 $sp: 10.19$ ）等の環状炭酸エステル；炭酸ジメチル（DMC、 $sp: 8.51$ ）、炭酸エチルメチル（EMC、 $sp: 8.52$ ）、炭酸ジエチル（DEC、 $sp: 8.53$ ）等の鎖状炭酸エステル；プロピオン酸エチル（ $sp: 8.72$ ）等の鎖状カルボン酸エステル；環状ラクトン類；から選ばれる1種、2種又は3種以上の組合せが挙げられる。特に、酸化・還元に対する安定性の観点からは、環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルとの混合溶媒が好ましい。混合溶媒の具体例としては、例えば、ECとDECとを体積比1/1で含有する混合溶媒（ $sp: 10.12$ ）、ECとDECとを体積比3/7で含有する混合溶媒（ $sp: 9.61$ ）、ECとMECとを体積比3/7で含有する混合溶媒（ $sp: 9.50$ ）、PCとDECとを体積比2/8で含有する混合溶媒（ $sp: 9.18$ ）、ECとDECとDMCとを体積比1/1/1で含有する混合溶媒（ $sp: 9.58$ ）、ECとDECとEMCとを体積比1/1/1で含有する混合溶媒（ $sp: 9.65$ ）等が挙げられる。

電解質とは、有機溶媒に溶解して電気を伝導する働きを有するイオン性化合物を示す。電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3CO_2 、 LiCl 、 LiBr 、 LiSCN 等のリチウム塩を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 を用いるのが好ましい。

その他のイオン液体類としては、例えば、ビス（フルオロスルフォニル）アミド（FS

10

20

30

40

50

A)、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド(TFSA)のアルキル塩; N-メチルプロピルピロリジニウム(P13); ジエチルメチルメトキシエチルアンモニウム(DEME); トリグライム(G3)等が挙げられる。

【0020】

本開示のポリマー粒子は、電解液に対し安定に存在するために溶解度が低い方が好ましい。本開示のポリマー粒子の電解液に対する溶解度は、電解液中での安定性の観点から、3質量%未満が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましく、1質量%未満が更に好ましい。溶解度は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

【0021】

本開示のポリマー粒子の溶解度パラメータ s_p は、電解液との親和性の観点から、 $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上が好ましく、 $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上がより好ましく、 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が好ましく、 $10.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下がより好ましく、 $10.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が更に好ましい。本開示において、溶解度パラメータ s_p は、Fedorsの方法[R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14, 147(1974)]により計算される値である。本開示のポリマー粒子が上記の範囲内の溶解度パラメータを有する場合、本開示に係る樹脂組成物と電解液との親和性が良好となり、電解液の透過をスムーズに行うことができる。溶解度パラメータ s_p の調整は、例えば、ポリマーがアクリレート系ポリマーの場合、モノマーに用いられる原料の親水性官能基と疎水性官能基の割合やその極性の強さを考慮することにより行うことができる。

【0022】

本開示において、ポリマー粒子と電解液との溶解度パラメータの差 s_p が、電解液との親和性の観点から、 $1.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が好ましく、 $0.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下がより好ましく、 $0.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下が更に好ましく、 $0.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下がより更に好ましい。 s_p の値を一定値範囲内にすることにより、電解液を透過しやすくすることができる。

【0023】

本開示のポリマー粒子のガラス転移温度(T_g)は、結着性及びイオン透過性の観点から、一定範囲内にあることが好ましい。本開示のポリマー粒子の T_g は、電解液の透過性を阻害せず、電極との結着性の観点から、一定値以下であることが好ましく、具体的には、 60 以下が好ましく、 30 以下がより好ましい。本開示のポリマー粒子の T_g は、電解液中での安定性の観点から、一定値以上であることが好ましく、具体的には、 -50 以上が好ましく、 -30 以上がより好ましい。ポリマー粒子自体の T_g の違いにより、電解液中での温度によるバインダーの形状変化によって電解液の通液及び結着力を左右するためであると考えられる。 T_g の調整は、既知の各種ホモポリマーにおける T_g を参考にモノマー組成比や分子量を適宜選択することにより行うことができる。ガラス転移温度(T_g)は、例えば、実施例に記載の方法により測定できる。

【0024】

本開示のポリマー粒子としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート、単官能(メタ)アクリルアミド、酸性基を有する単官能モノマー、スチレン系の単官能モノマー、及び窒素含有複素環を有する単官能モノマーから選ばれる少なくとも1種の単官能モノマー由来の構成単位を含むポリマーが挙げられる。本開示において、単官能モノマーとは、不飽和結合を1個有するモノマーをいう。単官能モノマーは1種単独でもよいし、2種以上の組合せでもよい。本開示において、(メタ)アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

【0025】

単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エステル(メタ)アクリレートが挙げられ、具体的には、アルキルエステル(メタ)アクリレート、シクロアルキル基含有エス

10

20

30

40

50

テル(メタ)アクリレート、芳香族基含有エステル(メタ)アクリレート、水酸基含有エステル(メタ)アクリレート、及び窒素原子含有エステル(メタ)アクリレートから選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。

【0026】

アルキルエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ノルマルプロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ノルマルブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、セカンダリーブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、ノルマルペンチル(メタ)アクリレート、ノルマルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0027】

シクロアルキル基含有エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0028】

芳香族基含有エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0029】

水酸基含有エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0030】

窒素原子含有エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、アミノ基含有エステル(メタ)アクリレートが挙げられ、具体的には、N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N'-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0031】

単官能(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

30

【0032】

酸性基を有する単官能モノマーとしては、例えば、カルボン酸基、リン酸基、硫酸基、及びスルホン酸基から選ばれる1種以上の酸性基を含む単官能モノマーが挙げられる。カルボン酸基を有する単官能モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、不飽和二塩基酸等が挙げられる。スルホン酸基を有する単官能モノマーとしては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0033】

スチレン系の単官能モノマーとしては、例えば、スチレン等が挙げられる。

【0034】

窒素含有複素環を有する単官能モノマーとしては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等が挙げられる。

40

【0035】

本開示のポリマー粒子の一実施形態としては、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、単官能(メタ)アクリレート(以下、「モノマー(A)」ともいう)由来の構成単位(以下、「構成単位(A)」ともいう)を含むポリマーが好ましく挙げられる。

本開示のポリマー粒子のその他の実施形態としては、同様の観点から、単官能(メタ)アクリレートのモノマー(A)由来の構成単位(A)と酸性基を有する単官能モノマー(以下、「モノマー(B)」ともいう)由来の構成単位(以下、「構成単位(B)」ともいう)とを含むポリマーが好ましく挙げられる。モノマー(A)及び(B)はそれぞれ、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

50

【0036】

モノマー(A)の単官能(メタ)アクリレートとしては、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、上述した単官能(メタ)アクリレートの中でも、エステル(メタ)アクリレートが好ましく、炭素数1以上8以下のアルキルエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、及びポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートから選ばれる1種又は2種以上の組合せがより好ましい。

【0037】

本開示のポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(A)の含有量は、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、70質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、85質量%以上がより更に好ましく、そして、同様の観点から、100質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましい。構成単位(A)が複数種類のモノマー(A)由来の構成単位からなる場合、構成単位(A)の含有量は、それらの合計量をいう。

10

【0038】

モノマー(B)の酸性基を有する単官能モノマーとしては、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、上述した酸性基を有する単官能モノマーの中でも、カルボン酸基を有する単官能モノマーが好ましい。カルボン酸基を有する単官能モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸；マレイン酸、イタコン酸及びこれらの塩等の不飽和二塩基酸；等が挙げられ、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、(メタ)アクリル酸が好ましい。(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの塩から選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。塩としては、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、アンモニウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩及びカリウム塩から選ばれる少なくとも1種が好ましく、リチウム塩及びナトリウム塩の少なくとも一方がより好ましい。モノマー(B)が(メタ)アクリル酸の塩である場合、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方のモノマーを、アルカリ(アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等)で中和したものであってもよいし、少なくともどちらか一方のモノマーを重合したポリマーの構成単位となってから中和されたものでもあってもよい。重合反応制御の観点から重合後にポリマーの構成単位となってから中和されたものであることが好ましい。

20

30

【0039】

本開示のポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(B)の含有量は、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、0質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、そして、同様の観点から、10質量%以下が好ましく、8質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更に好ましい。構成単位(B)が複数種類のモノマー(B)由来の構成単位からなる場合、構成単位(B)の含有量は、それらの合計量をいう。

【0040】

本開示のポリマー粒子中の構成単位(B)に対する構成単位(A)の質量比(A/B)は、合成の容易性、結着性及びイオン透過性の観点から、5以上が好ましく、10以上がより好ましく、15以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、100以下が好ましく、70以下がより好ましく、50以下が更に好ましい。

40

【0041】

本開示のポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(A)及び(B)の合計含有量は、合成の容易性の観点から、80質量%超が好ましく、90質量%以上がより好ましく、100質量%が更に好ましい。

【0042】

本開示のポリマー粒子は、本開示の効果を損なわない範囲で、モノマー(A)及びモノマー(B)等の単官能モノマー由来の構成単位以外のその他の構成単位を含んでもよい。その他の構成単位としては、上述した単官能モノマーと共重合可能なモノマー(以下

50

、「モノマー（C）」ともいう）由来の構成単位（以下、「構成単位（C）」ともいう）が挙げられる。モノマー（C）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0043】

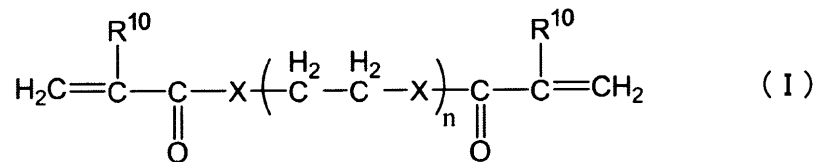
モノマー（C）としては、例えば、多官能モノマーが挙げられ、具体的には、ビニル基を2個以上有する架橋性モノマーが挙げられる。ビニル基を2個以上有する架橋性モノマーとしては、例えば、多官能（メタ）アクリレート、芳香族ジビニル系化合物等が挙げられる。本開示において、多官能モノマーとは、不飽和結合を2個以上有するモノマーをいう。本開示のポリマー粒子が多官能モノマー（C）由来の構成単位（C）をさらに含む場合、吸液による膨張を抑制できる。また、多官能モノマー（C）由来の構成単位（C）を含むポリマー粒子を用いて作製した電池は、電池の内部抵抗をより抑制でき、とりわけ高容量の電池に好適である。

10

【0044】

多官能（メタ）アクリレートのモノマー（C）としては、例えば、下記式（I）で表される化合物が挙げられる。

【化1】



20

【0045】

前記式（I）中、R¹⁰は、合成の容易性及び吸液膨張抑制の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。Xは、吸液膨張抑制の観点から、-O-又は-NH-が好ましい。nは、吸液膨張抑制の観点から、1以上20以下の整数が好ましい。

【0046】

上記式（I）で表される化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、デカエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びペンタデカエチレングリコールジ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

30

【0047】

その他の多官能（メタ）アクリレートのモノマー（C）としては、例えば、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、フタル酸ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピパリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、及びウレタン（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

40

【0048】

芳香族ジビニル系化合物のモノマー（C）としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0049】

本開示のポリマー粒子が多官能モノマー（C）由来の構成単位を含む場合、本開示のポリマー粒子中の構成単位（C）の含有量は、吸液膨張抑制の観点から、構成単位（A）及び（B）の合計モル数に対し、0.001モル%以上が好ましく、0.01モル%以上が

50

より好ましく、0.05モル%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、1モル%以下が好ましく、0.9モル%以下がより好ましく、0.8モル%以下が更に好ましい。構成単位(C)が2種以上のモノマー(C)由来の構成単位からなる場合、構成単位(C)の含有量はそれらの合計含有量をいう。

【0050】

[ポリマー粒子の製造方法]

本開示のポリマー粒子は、例えば、モノマー(A)、並びに必要に応じてモノマー(B)及びモノマー(C)を重合させることによって製造できる。すなわち、本開示は、一態様において、モノマー(A)、並びに必要に応じてモノマー(B)及びモノマー(C)を含むモノマー混合物を重合させる重合工程を含む、ポリマー粒子の製造方法に関する。重合法としては、例えば、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の公知の重合法が挙げられ、ポリマーの製造容易性の観点から、乳化重合法が好ましい。

10

【0051】

本開示において、ポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(A)の含有量は、重合に用いるモノマー全量に対する、モノマー(A)の使用量の比と見なすことができる。ポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(B)の含有量は、重合に用いるモノマー全量に対する、モノマー(B)の使用量の比と見なすことができる。構成単位(B)に対する構成単位(A)の含有量の比(A/B)は、重合に用いるモノマー全量における、モノマー(B)の使用量に対するモノマー(A)の使用量の比と見なすことができる。ポリマー粒子の全構成単位中の構成単位(A)及び構成単位(B)の合計含有量は、重合に用いるモノマー全量に対する、モノマー(A)及びモノマー(B)の合計使用量の比と見なすことができる。ポリマー粒子中の構成単位(C)の含有量は、重合に用いるモノマー(A)及び(B)の合計モル数に対する、モノマー(C)の使用量の比と見なすことができる。

20

【0052】

乳化重合法としては、乳化剤を使用する公知の方法及び乳化剤を実質的に使用しない方法(いわゆる、ソープフリー乳化重合法)が挙げられ、電池特性の観点から、ソープフリー乳化重合法が好ましい。本開示のポリマー粒子としては、例えば、モノマー(A)を含有するモノマー混合物を乳化重合、好ましくはソープフリー乳化重合させてなるポリマー粒子が挙げられる。

【0053】

前記重合工程で乳化剤を用いる場合、乳化剤としては、合成の容易性の観点から、水溶性の乳化剤が好ましい。水溶性の乳化剤としては、合成の容易性の観点から、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、及び反応性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤が挙げられ、結着性及びイオン透過性の観点から、反応性界面活性剤が好ましい。反応性界面活性剤とは、重合中にポリマーに取り込まれる界面活性剤をいう。界面活性剤の種類は、1種でもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。

30

【0054】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩、アルキルアрилポリエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等が挙げられる。

40

【0055】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセロールのモノラウレート等の脂肪酸モノグリセライド類、ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体、エチレンオキサイドと脂肪酸アミン、アミド又は酸との縮合生成物等が挙げられる。

【0056】

50

カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルピリジニルクロライド、アルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0057】

両性界面活性剤としては、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサド等が挙げられる。

【0058】

高分子界面活性剤としては、変性でんぷん、変性セルロース、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸カリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アンモニウム、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、これらの重合体の構成単位である重合性単量体の2種以上の共重合体又は他の単量体との共重合体等が挙げられる。

10

【0059】

乳化重合に用いられる乳化剤量は、結着性及びイオン透過性の観点から、モノマー全量に対して、0.05質量%以下が好ましい。

【0060】

前記重合工程では、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、重合安定性の観点から、水溶性の重合開始剤が好ましい。水溶性の重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等が挙げられる。前記重合工程における重合開始剤の使用量は、適宜設定できるが、モノマー全量に対し、0.01質量%以上2質量%以下が好ましい。

20

【0061】

前記重合工程では、イオン交換水等の水を溶媒として用いることができる。前記重合工程における水の使用量は、適宜設定できるが、例えば、モノマー全量100質量部に対し、40質量部以上1500質量部以下(重合固形分で6.25~71.4質量%)とすることができる。

【0062】

重合条件としては、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって適宜設定すればよい。例えば、重合反応は、窒素雰囲気下、60~100の温度範囲で行うことができ、重合時間は、例えば、0.5~20時間と設定できる。

【0063】

本開示におけるポリマー粒子を構成する各構成単位の配列は、ランダム、ブロック、又はグラフトのいずれでもよい。ポリマーの組成分析は、例えば、NMRスペクトル、UV-visスペクトル、IRスペクトル、アフィニティクロマトグラフィー等によって行うことができる。

30

【0064】

本開示のポリマー粒子の形態としては、粉体であってもよいし、ポリマー粒子を水に分散させたポリマー粒子分散体であってもよい。

【0065】

本開示のポリマー粒子の平均粒径は、電池特性、結着性及びイオン透過性の観点から、0.1 μm 以上が好ましく、0.2 μm 以上がより好ましく、そして、1 μm 以下が好ましく、0.9 μm 以下がより好ましく、0.8 μm 以下が更に好ましく、0.7 μm 未満が更に好ましい。

40

【0066】

本開示のポリマー粒子は、電池特性の観点から、電解液に対して吸液する性質を有することが好ましい。すなわち、本開示のポリマー粒子の電解液に対する吸液量(以下、「電解液吸液量」ともいう)は、電池特性の観点から、130%以上が好ましく、200%以上がより好ましく、300%以上が更に好ましく、500%以上が更に好ましく、そして、同様の観点から、10000%以下が好ましく、8000%以下がより好ましく、5000%以下が更に好ましい。本開示において、電解液吸液量は、実施例に記載の方法により測定できる。本開示のポリマー粒子の電解液吸液量が所定値以上の場合、本開示に係る

50

樹脂組成物は、極板内で樹脂組成物の充填によって電解液の通液が困難な部分であっても樹脂内部を電解液とともにアルカリオンが透過しあるいは内部に保持され、活物質表面のイオンの出入りを容易にするものと考えられる。そして、本開示に係る樹脂組成物を用いて作製された電極を蓄電デバイスに使用すると、電池特性の向上につながると考えられる。

【0067】

本開示に係る樹脂組成物中のポリマー粒子の含有量は、電池特性の観点から、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上が更に好ましく、そして、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、60質量%以下が更に好ましい。

10

【0068】

[水性媒体]

本開示に係る樹脂組成物は、水性媒体をさらに含有することができる。水性媒体としては、イオン交換水等が挙げられる。本開示に係る樹脂組成物が水性媒体を含有する場合、本開示に係る樹脂組成物の形態としては、例えば、上記ポリマー粒子が水性媒体に分散されたポリマー粒子分散体が挙げられる。ポリマー粒子分散体としては、例えば、上述した乳化重合法で得られるポリマー粒子を含む混合液をそのまま使用できる。本開示に係る樹脂組成物中の水性媒体の含有量は、上記ポリマー粒子及び後述するその他の任意成分の残余とすることができる。

20

【0069】

[その他の任意成分]

本開示に係る樹脂組成物は、本開示の効果を損なわない範囲で、上記ポリマー粒子及び水性媒体以外にその他の任意成分を含有してもよい。その他の任意成分としては、例えば、界面活性剤、増粘剤、消泡剤、及び中和剤から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

【0070】

界面活性剤としては、公知の界面活性剤が挙げられ、例えば、上述した乳化剤として用いられうる界面活性剤であってもよい。本開示に係る樹脂組成物において、界面活性剤の含有量は、電池特性の観点から、樹脂組成物の全固形分量に対して、0.5質量%以下が好ましく、0.2質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下が更に好ましく、実質的に0質量%がより更に好ましい。すなわち、本開示に係る樹脂組成物は、結着性及びイオン透過性と電池特性向上の観点から、界面活性剤を実質的に含まないことが好ましい。本開示において、樹脂組成物中の界面活性剤の含有量には、乳化重合で使用される乳化剤由来の界面活性剤も含まれる。

30

【0071】

[樹脂組成物の製造方法]

本開示に係る樹脂組成物は、上述したポリマー粒子、並びに必要なに応じて上述した水性媒体及び任意成分を公知の方法で配合することにより製造できる。すなわち、本開示は、少なくともポリマー粒子を配合する配合工程を含む、樹脂組成物の製造方法(以下、「本開示に係る製造方法」ともいう)に関する。前記配合は、例えば、スターラー、ディスパー、ホモキサー等の公知の混合装置を用いて行うことができる。前記配合工程における各成分の配合量は、上述の樹脂組成物中の各成分の含有量と同様とすることができる。

40

【0072】

本開示に係る製造方法は、少なくともモノマーAを含むモノマー混合物を重合させてポリマー粒子を得る重合工程を含むことができる。本開示に係る製造方法の重合工程における、重合方法、重合に用いる各成分の種類及びその使用量については、上述したポリマー粒子の製造方法の重合工程と同様とすることができる。

【0073】

本開示に係る樹脂組成物は、例えば、蓄電デバイス電極材料、蓄電デバイス電極用バインダー等として使用できる。また、本開示に係る樹脂組成物は、例えば、正極用バインダーであってもよいし、負極用バインダーであってもよい。好ましくは負極のバインダーで

50

ある。蓄電デバイスとしては、二次電池、キャパシタ等が挙げられる。本開示に係る樹脂組成物は、例えば、リチウムイオン二次電池の材料に好適に用いられる。

【0074】

[蓄電デバイス用電極]

本開示に係る樹脂組成物は、蓄電デバイス用電極（正極及び／又は負極）の合材層の作製に使用されうる。すなわち、本開示は、一態様において、集電体、及び前記集電体上に形成された合材層を含む蓄電デバイス用電極であって、前記合材層が、活物質、及び本開示に係る樹脂組成物を含む、蓄電デバイス用電極（以下、「本開示に係る電極」ともいう）に関する。

【0075】

前記合材層は、例えば、活物質、本開示に係る樹脂組成物、及び溶媒を含むスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、スラリー中の溶媒を乾燥除去することにより得られる。活物質としては、蓄電デバイスの種類等に応じて適宜選択できる。例えば、本開示に係る電極がリチウムイオン二次電池用負極である場合、活物質としては、炭素材料、珪素材料、チタン材料、スズ材料等が挙げられる。本開示に係る電極がリチウムイオン二次電池用正極である場合、活物質としては、金属酸化物、金属リン酸塩、硫黄材料等が挙げられる。溶媒としては、本開示に係る樹脂組成物を分散できる溶媒であればよく、例えば、水、N-メチルピロリドン（NMP）等が挙げられる。集電体としては、導電性を有する材料から選ぶことができ、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等の金属箔が挙げられる。

【実施例】

【0076】

以下、実施例により本開示を説明するが、本開示はこれに限定されるものではない。

【0077】

1. ポリマー粒子分散体の調製（実施例1～4及び比較例1）

表1に示す実施例1～4及び比較例1のポリマー粒子分散体の調製には、下記原料を用いた。表1及び以下の実施例に用いた原料の略号は次の通りである。

【0078】

<モノマー（A）>

MMA：メチルメタクリレート（和光純薬工業製）

EA：エチルアクリレート（和光純薬工業製）

BA：ブチルアクリレート（和光純薬工業製）

2-EHA：2エチルヘキシルアクリレート

<モノマー（B）>

AA：アクリル酸（和光純薬工業製）

<モノマー（C）>

EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート（和光純薬工業製）

<重合開始剤>

APS：過硫酸アンモニウム

KPS：過硫酸カリウム

<中和塩>

Na：ナトリウム

Li：リチウム

NH₄：アンモニウム

<乳化剤>

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0079】

[実施例1のポリマー粒子分散体]

モノマー（A）としてEA 194 g、モノマー（B）としてAA 6 g、モノマー（C）としてEGDMA 0.20 g [モノマー（A）及び（B）の合計モル数に対して0

10

20

30

40

50

・ 1 モル%]、及びイオン交換水 340 g を、内容量 1 L のガラス製 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で一定時間 (0 . 5 時間) 攪拌した。そして、フラスコ内の反応溶液を 70 付近まで昇温した後、イオン交換水 10 g に A P S 1 g を溶解した重合開始剤溶液をフラスコ内に添加し、フラスコ内の反応溶液を 70 ~ 75 付近で 6 時間保持することで重合・熟成し、ポリマー粒子分散体を得た。その後、フラスコ内のポリマー粒子分散体を室温まで冷却し、1 N の L i O H 水溶液 29 . 14 g を加えて中和した後、200 メッシュ濾布を用いて凝集物を除去し、濃度が 30 ~ 35 質量% 程度になるまで濃縮し、実施例 1 のポリマー粒子分散体を得た。実施例 1 のポリマー粒子分散体の調製に用いた各成分の量及び種類を表 1 に示す。

【 0080 】

[実施例 2 のポリマー粒子分散体]

モノマー (C) の使用量を 1 . 0 g [モノマー (A) 及び (B) の合計モル数に対して 0 . 5 モル%] に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 のポリマー粒子分散体を得た。実施例 2 のポリマー粒子分散体の調製に用いた各成分の量及び種類を表 1 に示す。

【 0081 】

[実施例 3 のポリマー粒子分散体]

モノマー (C) を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 のポリマー粒子分散体を得た。実施例 3 のポリマー粒子分散体の調製に用いた各成分の量及び種類を表 1 に示す。

【 0082 】

[実施例 4 のポリマー粒子分散体]

モノマー (A) の種類及び配合量を、M M A 60 g 及び B A 120 g に変更したこと、モノマー (B) の種類及び配合量を、A A 20 g に変更したこと、モノマー (C) を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 のポリマー粒子分散体を得た。実施例 4 のポリマー粒子分散体の調製に用いた各成分の量及び種類を表 1 に示す。

【 0083 】

[比較例 1 のポリマー粒子分散体]

モノマー (A) として 2 - E H A 69 g、モノマー (B) として A A 3 . 75 g、モノマー (C) として E G D M A 2 . 25 g [モノマー (A) 及び (B) の合計モル数に対して 2 . 66 モル%]、イオン交換水 183 g、及び乳化剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) 1 . 5 g を、内容量 1 L のガラス製 4 つ口セパラブルフラスコに入れ、窒素雰囲気下で一定時間 (0 . 5 時間) 攪拌した。そして、フラスコ内の反応溶液を 70 付近まで昇温した後、イオン交換水 10 g に K P S 0 . 23 g を溶解した重合開始剤溶液をフラスコ内に添加し、フラスコ内の反応溶液を 60 ~ 65 付近で 6 時間保持することで重合・熟成し、ポリマー粒子分散体を得た。その後、フラスコ内のポリマー粒子分散体を室温まで冷却し、10% アンモニア水を加えて p H 6 に調製した後、200 メッシュ濾布を用いて凝集物を除去し、濃度が 30 ~ 35 質量% 程度になるまで濃縮し、比較例 1 のポリマー粒子分散体を得た。比較例 1 のポリマー粒子分散体の調製に用いた各成分の量及び種類を表 1 に示す。

【 0084 】

2 . ポリマー粒子の物性について

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の各ポリマー粒子の弾性率、弾性変化率、溶解度、ガラス転移温度、平均粒径、及び吸液量を下記のようにして求め、これらの結果を表 2 に示す。さらに、各ポリマー粒子の s p 及び各ポリマー粒子と E C / D E C (体積比 1 / 1) との s p を表 2 にまとめて示す。

【 0085 】

[弾性率及び弾性変化率]

ポリマー粒子分散体を平板上で乾燥して得られた皮膜状となったポリマー (以下、ポリマー粒子皮膜) 1 g を電解液 100 g に浸し、常温 (25) で 72 時間放置した。

10

20

30

40

50

電解液には、EC / DEC 混合溶媒（体積比 1 / 1）を用いた。浸漬後のポリマー粒子皮膜を取出し、余分な電解液を拭き取った後、1 cm 角に裁断した。Anton Paar 社製レオメーター「MCR 302」を用い、測定温度 25、治具 PP08、ノーマルフォース 1 N、周波数 2 Hz、ひずみ 0.01 ~ 1000 % の条件で測定し、角速度 0.01 (1 / s) の貯蔵弾性率を弾性変化率算出に用いた。電解液浸漬前のポリマー粒子皮膜についても同様の条件で測定した。

弾性変化率 (%) = 浸漬後の皮膜の貯蔵弾性率 / 浸漬前の皮膜の貯蔵弾性率 × 100

【0086】

[溶解度]

溶解度は、物質固有の既存の測定テーブルを用いて算出した。混合物の場合は配合割合により按分により算出した。電解液には、EC / DEC 混合溶媒（体積比 1 / 1）、EC / DEC 混合溶媒（体積比 3 / 7）を用いた。

【0087】

[ガラス転移温度 (Tg)]

ガラス転移温度 Tg は、Fox 式 [T.G.Fox, Bull.Am.Physics Soc., 第1巻、第3号、123 ページ(1956)] に従って、ポリマーを構成する各々のモノマーの単独重合体の Tgn より、下記式 (I) から計算により求めた。

$$1 / Tg = (Wn / Tgn) \quad (I)$$

式 (I) 中、Tgn は、各モノマー成分の単独重合体の絶対温度で表した Tg を示し、Wn は各モノマー成分の質量分率を示す。

【0088】

[ポリマー粒子の平均粒径]

ポリマー粒子の平均粒径は、レーザー回折法の粒径測定器（堀場製作所製 LA - 920）を用いて、室温下、機器の所定の光量範囲になるまで分散媒（水）で希釈し、測定した。

【0089】

[吸液量]

ポリマー粒子分散体を乾燥して得られたポリマー粒子皮膜 1 g を電解液 300 g に浸し、常温 (25) で 72 時間放置した。沈殿物をメンブランフィルターで濾別し、重量を測定し、下記式により吸液量を算出した。電解液には、EC / DEC 混合溶媒（体積比 1 / 1）を用いた。

吸液量 (%) = [電解液を吸液した沈殿物の重量 (g) - 浸漬前のポリマー重量 (g)] / 浸漬前のポリマーの重量 (g) × 100

【0090】

3. イオン透過性の評価

[誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP - MS) を用いた評価]

まず、リチウム (Li) 塩を含まない EC / DEC 混合溶媒（体積比 1 / 1）I と、過塩素酸リチウムを EC / DEC 混合溶媒（体積比 1 / 1）に溶解させたリチウム含有溶媒 II (1 mol / L : LiClO₄) を準備した。次に、ポリマー粒子分散体を、テフロン（登録商標）シートを備えたトレイに、乾燥後の厚みが 0.7 mm になる量を流し込み、105 で 24 時間乾燥を行うことで、ポリマー皮膜（厚さ：0.7 mm）を作製した。そして、ポリマー皮膜の一方の面に EC / DEC 混合溶媒 I を接触させ、他方の面にリチウム含有溶媒 II を接触させた状態で 8 時間振盪した。その後、EC / DEC 混合溶媒 I 中の Li の有無を誘導結合プラズマ質量分析計 ICP - MS で確認した。結果を表 2 に示す。Li が検出された場合、イオン透過性があると判断し、表 2 では「A」と表記する。Li が検出されなかった場合、イオン透過性はないと判断し、表 2 では「B」と表記する。

【0091】

[交流インピーダンス法による評価]

<測定用電極の作製>

10

20

30

40

50

負極活物質としてグラファイト（日立化成社製、「SMG」） 94.8重量部、導電助材としてアセチレンブラック（デンカ社製、「HS-100」） 1.7質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム（和光純薬工業製） 1.5質量部、バインダーを2質量部と、水 122質量部を混合したスラリーを厚さ20 μm の銅箔上に、塗布し、乾燥、プレスして27 μm 厚の負極活物質層を形成した後、18mmの大きさに打ち抜いて測定用電極とした。

<測定用セルの組み立て>

3極式セル（東陽テクニカ製「TSB-1」）の作用極に上記測定用電極をセットし、参照極および補助極には金属Liをセットした。そして、非水電解液として濃度1MのLiPF₆溶液〔溶媒：EC/EMC混合溶媒（体積比3/7）、キシダ化学社製〕を注入し、測定セルとした。

<交流インピーダンスの測定>

ソーラトロン社製のポテンショ・ガルバノスタット「SI 1287」を用いて、25で上記参照極に対して、電圧が0.1Vになるまで定電流（0.45mA）で充電した。その後、-10までセルを冷却したのち、ソーラトロン社製のインピーダンスゲインアナライザー（FRA）「1260A」を用いて、交流インピーダンス法（10mV、周波数0.05Hz~100kHz）の測定を行った。得られたコールコールプロットの円弧幅より抵抗値を算出した。測定結果を表2に示す。抵抗値が小さいほど、イオン透過性が良好であると判断できる。

【0092】

【表1】

表1	ポリマーのモノマー組成						重合開始剤	乳化剤	中和塩	
	モノマー (A)				モノマー (B)	モノマー (C)				
	MMA	EA	BA	2-EHA	AA	EGDMA				
	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	モル% (対モノマー(A)+(B))				質量% (対モノマー)
実施例1	-	97	-	-	3	32.3	0.1	0.5	0	Li
実施例2	-	97	-	-	3	32.3	0.5	0.5	0	Li
実施例3	-	97	-	-	3	32.3	-	0.5	0	Li
実施例4	30	-	60	-	10	9	-	0.5	0	Li
比較例1	-	-	-	92	5	18.4	2.66	0.3	2.0	NH ₄

【0093】

【表2】

表2	弾性率		弾性変化率	電解液に対する溶解度		溶解度パラメータ sp (cal/cm ³) ^{1/2}	Δsp EC/DEC =1/1 (cal/cm ³) ^{1/2}	Tg ℃	粒径 μm	電解液吸液量 EC/DEC =1/1 %	イオン透過性	
	浸潤前	浸潤後		EC/DEC =1/1	EC/DEC =3/7						ICP-MS	交流インピーダンス
	%	%		質量%	質量%						イオン検出	-10℃抵抗
												Ω
実施例1	4.63 $\times 10^5$	8.64 $\times 10^2$	0.19	<1	<1	10.33	0.21	-17.5	0.27	1720	A	259
実施例2	4.50 $\times 10^5$	8.16 $\times 10^2$	0.18	<1	<1	10.34	0.22	-17.5	0.30	1720	A	260
実施例3	3.97 $\times 10^5$	6.04 $\times 10^2$	0.15	<1	<1	10.33	0.21	-17.5	0.38	3860	A	250
実施例4	4.58 $\times 10^5$	4.26 $\times 10^5$	9.30	<1	<1	10.31	0.19	-9.7	0.38	130	A	483
比較例1	3.14 $\times 10^5$	1.35 $\times 10^5$	43.00	<1	<1	9.77	0.35	-38.1	0.09	50	不明	567

【0094】

表2に示すように、実施例1~4のポリマー粒子は、比較例1に比べて、弾性変化率が

顕著に低減されていた。比較例 1 では、電解液の浸潤前の弾性率は実施例 1 ~ 4 と近いものの、浸潤後の弾性率が高いままであることがわかった。

【 0 0 9 5 】

3 . 電極の作製及び評価 (実施例 5 ~ 6)

[負極の作製]

表 3 に示す組成で実施例 5 ~ 6 の負極ペーストを調製し、各負極ペーストを用いて負極を以下のようにして作製した。負極ペーストに用いた材料は以下の通りである。

樹脂組成物：実施例 1、2 及び比較例 1 のポリマー粒子分散体

負極活物質：グラファイト、昭和電工製、「 A F - C 」

負極導電材：カーボンファイバー、昭和電工製、「 V G C F - H 」

負極増粘剤：カルボキシメチルセルロースナトリウム (C M C)、ダイセル製、「 # 2 2 0 0 」

10

【 0 0 9 6 】

まず、負極活物質 2 8 8 g、負極導電材 3 g 及び負極増粘剤 3 g を混合した後、最終固形分濃度が 5 0 ~ 5 5 質量% となるのに必要な量の蒸留水を徐々に加えてディスペーを用いて混練した。そして、混練物に樹脂組成物をポリマー固形分として 6 g を加え、さらにディスペーで混練を行った。その後、攪拌脱泡機 (シンキー製「あわとり練太郎」) で脱泡を行い、1 5 0 メッシュ濾布で粗大粒子を除去し、実施例 5 ~ 6 の負極ペーストを得た。ここで、負極ペーストの固形分濃度 (質量%) とは、負極ペーストが含有する、負極活物質、負極導電材、負極増粘剤及び樹脂組成物からなる材料の固形分の合計量 (質量%) である。負極ペーストおよび樹脂組成物の固形分濃度は、1 0 5 ° C で 2 4 時間乾燥し重量減量を測定することにより算出した。負極ペーストの粘度は、B 型粘度計 (温度 2 5 ° C 、回転速度 6 r p m、ローター N o . 3) を用いて測定した。

20

【 0 0 9 7 】

次に、実施例 5 ~ 6 の負極ペーストをそれぞれ、集電体である銅箔上に乾燥後 8 0 g / m² となるように厚さを調節してパーコーターで塗工した。塗膜は、送風乾燥器を用いて 8 0 ° C で 5 分乾燥し、さらに 1 5 0 ° C で 1 0 分乾燥した。その後、ロールプレスにより電極密度が 1 . 3 ~ 1 . 4 g / c m³ に調整し、ドライルームにて 1 晩以上放置し、負極合材層を有する負極を作製した。

30

【 0 0 9 8 】

[負極の結着性の評価]

負極を 4 5 m m x 4 5 m m に打ち抜き、角と角を合わせて三角形に谷折りにしたのち、指で折り目を付け、再度開いた際に塗膜 (負極合材層) の剥がれのないものを A、剥がれが見られるものを B とした。結果を表 3 に示した。

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

表 3	負極ペースト							結着性
	樹脂組成物 (ポリマー粒子分散体)		活物質	導電材	増粘剤	固形分 濃度	粘度	
	種類	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	mPa・s	
実施例 5	実施例 1	2	96	1	1	52.5	11460	A
実施例 6	実施例 2	2	96	1	1	52.6	9400	A

40

【 0 1 0 0 】

表 3 に示すように、リチウムイオン透過量及びリチウムイオン保持量に優れる実施例 1 又は 2 の樹脂組成物を用いた実施例 5 ~ 6 の負極は、結着性が良好であった。

【 産業上の利用可能性 】

50

【 0 1 0 1 】

以上説明したとおり、電極への良好な結着性を確保しつつ、優れたイオン透過性を有する本開示の樹脂組成物は、リチウムイオン電池を始め、リチウムイオンキャパシタやその他の蓄電デバイスにおいて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 慶

和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

(72)発明者 平石 篤司

和歌山市湊1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 5E078 AA03 AA10 AB06 BA42 BA48

5H050 AA02 AA12 AA14 BA17 CA01 CA02 CA07 CA11 CB07 CB11

DA11 EA23 EA28 HA00