

(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2009-295405
(P2009-295405A)

(43) 公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 1 O 1 Z	5 E 0 7 8
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-147506 (P2008-147506)	(71) 出願人	000000044
(22) 出願日	平成20年6月4日(2008.6.4)		旭硝子株式会社
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
		(74) 代理人	100095599
			弁理士 折口 信五
		(72) 発明者	山田 亮治
			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内
		Fターム(参考)	5E078 AA15 AB02 BA13 BA44 BA60
			5H050 AA17 BA05 BA14 BA16 BA17
			CA02 CA03 CA04 CA07 CA08
			CB01 CB07 CB08 CB09 CB11
			CB12 CB16 DA09 DA10 DA11
			DA18 EA08 EA09 EA10 EA22
			EA24 EA28 GA10 GA22 HA01
			HA02

(54) 【発明の名称】 蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】活物質、導電助剤、結着剤が微細で均質に分散され、高い加工性を有し、環境負荷及び人体の健康を損ねる危険性の小さな、蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法、及び蓄電素子電極を提供する。

【解決手段】活物質、導電助剤、結着剤、式(1): R - X (1) (式中、Rは炭素原子数が3~15、フッ素原子数が7~13である、含フッ素アルキル基またはエーテル性酸素原子を有する含フッ素アルキル基であり、含フッ素アルキル基は炭素原子数1~3の含フッ素アルキル基の側鎖を有してもよく、Xはカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、スルホン酸、スルホン酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩であり、R - X中の全炭素原子数は4~16である。)で表される含フッ素化合物、及び水性媒体を、式(1)で表される含フッ素化合物の含有量が、水性ペースト全体量に対し、0.0005~5質量%の割合になるよう混合する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極活物質、導電助剤、結着剤、一般式(1)：



(式中、Rは炭素原子数が3～15でありフッ素原子数が7～13である、含フッ素アルキル基またはエーテル性酸素原子を有する含フッ素アルキル基であり、含フッ素アルキル基は炭素原子数1～3の含フッ素アルキル基の側鎖を有してもよく、Xはカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スルホン酸、又はスルホン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩であり、R-X中の全炭素原子数は4～16である。)で表される含フッ素化合物、及び水性媒体を、前記一般式(1)で表される含フッ素化合物の含有量が、水性ペーストの全体量に対し、0.0005～5質量%の割合になるように、混合することを特徴とする蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

10

【請求項 2】

前記水性媒体の含有量が、水性ペーストの全体量に対して30～90質量%である請求項1に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

【請求項 3】

前記結着剤が含フッ素ポリマーである請求項1又は2に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

【請求項 4】

前記含フッ素ポリマーが水に分散された及び/又は水に乳化された水性分散液として用いられる請求項3に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

20

【請求項 5】

前記含フッ素ポリマーの水性分散液が、結晶性含フッ素ポリマーの水性分散液と非晶性含フッ素ポリマーの水性分散液を混合して調製したものである請求項4に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

【請求項 6】

前記結晶性含フッ素ポリマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2)： $CF_2 = C(OR^f)_n F_{2-n}$ (式中、 R^f は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基または分子内に1個以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキルオキシアルキル基であり、nは1または2であり、いずれの炭素鎖も直鎖状でも分岐を含んでも、また環状構造を有しても良い。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類及びパーフルオロ(アルキルオキシアルキルビニルエーテル)類、クロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも1種から誘導される単位を有する結晶性含フッ素コポリマーである請求項5に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

30

【請求項 7】

前記非晶性含フッ素ポリマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2)： $CF_2 = C(OR^f)_n F_{2-n}$ (式中、 R^f は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基または分子内に1個以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキルオキシアルキル基であり、nは1または2であり、いずれの炭素鎖も直鎖状でも分岐を含んでも、また環状構造を有しても良い。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類及びパーフルオロ(アルキルオキシアルキルビニルエーテル)類、クロロトリフルオロエチレンの群の中から選ばれた少なくとも2種から誘導される単位を有する非晶性含フッ素コポリマー、又は前記含フッ素モノマーから選ばれた少なくとも1種から誘導される単位と一般式(3)： $CH_2 = CHOR$ (式中、Rは炭素数1～8のアルキル基又はエーテル結合を1個以上含むアルキルオキシアルキル基であり、いずれの炭素鎖も直鎖状、分岐状または環状構造を有しても良い。)で表されるアルキルビニルエーテル類又はアルキルオキシアルキルビニルエーテル類、エチレン、プロピレンの群の中から選ばれた少なくとも1種から誘導される単位を共に含有してなる非晶性含フッ素コポリマーである請求項5又は6に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

40

50

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法により製造された蓄電素子電極形成用水性ペーストから形成された蓄電素子電極を有することを特徴とする蓄電素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板との密着性に優れ、優れた加工性を有する蓄電素子電極を形成でき、環境負荷及び人体の健康を損ねる危険性の小さな蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法、及びその製造方法より得られる水性ペーストから形成される蓄電素子電極を有する蓄電素子に関する。

10

【背景技術】**【0002】**

蓄電素子はモバイル機器用エネルギー源、車載用蓄放電システム・エネルギー源、電力貯蔵システム用等としてさまざまな機構・形態の素子が広く利用されている。これらの素子には、高出力、高エネルギー密度、低温下、高温下等さまざまな環境にあっても安心して使用できる信頼性、不慮の事態にも安全である等の特性が求められる。従来、それらの特性を改善するための検討は、機能を担う主たる材料の改良にあった。しかしながら材料の持つ特性を如何なく発揮できる素子構造、特に電極コンポジット構造を実現するための素子構造の検討も極めて重要である。

20

【0003】

蓄電素子の電極は、少なくとも主たる機能を担う電極活物質、導電助剤、結着剤等のコンポジットから成っている。コンポジット形成においては、電極活物質と導電助剤を微細に均質に分散して配置し、結着剤に担持して保持する技術が、各構成材料の持てる特性を最大限に引き出すために重要となる。コンポジットの形成は、各電極構成材料を溶媒中に分散させたペーストを調製し、これを集電体に塗布、乾燥させることにより、行われている。ペースト調製のための溶媒は、従来有機溶媒が使用されてきた。少ないポリマーで電極構成材料を担持して保持するためには、ポリマー溶液を用いるのが好ましいと考えられていた（特許文献 1 参照）。

30

【0004】

一方、水性ペーストを用いることも従来から提案されており、材料面でも、設備面でも、設備稼働面でも、大きな環境負荷の低減とコスト削減が図れるものと期待された。しかしながら、通常導電助剤として使われる導電性炭素質材料は疎水的で水への分散は極めて困難なため、水性ペーストから電池特性良好な電極を製造することは出来なかった。しかも、非水系蓄電素子にあっては水の浸入は素子特性を大きく損ねてしまうことから、むしろ製造プロセスに水を持ち込まないように配慮されてきた。

【0005】

この問題点を解消するものとして、含フッ素ポリマー水性分散液の調製に用いられる乳化剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウム（以下、A P F O と称する。）とカルボキシメチルセルロース（以下、C M C と称する。）共存下に、導電性炭素質材料を水中に微細に分散することが提案されている（特許文献 2 参照）。この場合、電極形成用材料が均質に配置された水性ペーストが調製できる。かかる水性ペーストから調製された電極は良好な蓄電素子特性を発現でき、リチウム電池やリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等においても水性ペーストから形成された電極が採用されるようになってきた。

40

【0006】

しかし、パーフルオロオクタン酸及びその誘導体（以下、P F O A 類という。）は、体内残留・蓄積性の高いことがわかった。体内に残った P F O A 類の人体に対する毒性・危険性はまだ不明な点が多いが、自然界に無い危険性をはらんだ化合物は極力使用しないことが望まれている。このため含フッ素ポリマー水性分散液の調製ではクローズドシステム

50

で P F O A 類を使用して乳化重合し、重合後分散液から P F O A 類を除去すると同時にラウリル硫酸ナトリウムやポリオキシエチレンアルキルエーテル等の炭化水素系界面活性剤を加えて水性分散液を安定化させる技術が開発されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、炭化水素系界面活性剤を加えた含フッ素ポリマー水性分散液を結着剤として水性ペーストを製造すると、水性ペーストが異常に増粘し、均質な塗膜を集電体表面に塗布することができない。そのため、曲げや巻取り等の加工性が良好で、蓄電素子特性に優れた電極コンポジット層が形成出来ない問題があった。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特公平 0 8 - 4 0 0 7 号公報

10

【特許文献 2】特公平 0 7 - 4 0 4 8 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、前記従来技術の課題を克服し、電極活物質、導電助剤、結着剤を微細で均質に分散可能で、得られた電極コンポジット層が高い加工性を有し、環境負荷及び人体の健康を損ねる危険性の小さい、蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法、及び該製造方法から得られる水性ペーストから形成された蓄電素子電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

20

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究を進めたところ、一般式 (1) : R - X (式中、R は炭素原子数が 3 ~ 1 5 でありフッ素原子数が 7 ~ 1 3 である、含フッ素アルキル基またはエーテル性酸素原子を有する含フッ素アルキル基であり、含フッ素アルキル基は炭素原子数 1 ~ 3 の含フッ素アルキル基の側鎖を有してもよく、X はカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スルホン酸、又はスルホン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩であり、R - X 中の全炭素原子数は 4 ~ 1 6 である。) で表される含フッ素化合物を、水性ペーストに混合することにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、以下の構成を有する蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法を提供する。

30

[1] 電極活物質、導電助剤、結着剤、一般式 (1) :

R - X (1)

(式中、R は炭素原子数が 3 ~ 1 5 でありフッ素原子数が 7 ~ 1 3 である、含フッ素アルキル基またはエーテル性酸素原子を有する含フッ素アルキル基であり、含フッ素アルキル基は炭素原子数 1 ~ 3 の含フッ素アルキル基の側鎖を有してもよく、X はカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スルホン酸、又はスルホン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩であり、R - X 中の全炭素原子数は 4 ~ 1 6 である。) で表される含フッ素化合物、及び水性媒体を、前記一般式 (1) で表される含フッ素化合物の含有量が、水性ペーストの全体量に対し、0 . 0 0 0 5 ~ 5 質量%の割合になるように、混合することを特徴とする蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

40

【 0 0 1 2 】

[2] 前記水性媒体の含有量が、水性ペーストの全体量に対して 3 0 ~ 9 0 質量%である

[1] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

[3] 前記結着剤が含フッ素ポリマーである [1] または [2] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペースト。

【 0 0 1 3 】

[4] 前記含フッ素ポリマーが水に分散された及び / 又は水に乳化された水性分散液である [3] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

[5] 前記含フッ素ポリマーの水性分散液が、結晶性含フッ素ポリマーの水性分散液と非

50

晶性含フッ素ポリマーの水性分散液を混合して調製したものである [4] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

[6] 前記結晶性含フッ素ポリマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式 (2) : $CF_2 = C(OR^f)_n F_{2-n}$ (式中、 R^f は炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基または分子内に 1 個以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキルオキシアルキル基であり、 n は 1 または 2 であり、いずれの炭素鎖も直鎖状でも分岐を含んでも、また環状構造を有しても良い。) で表されるパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類及びパーフルオロ (アルキルオキシアルキルビニルエーテル) 類、クロロトリフルオロエチレンの中から選ばれた少なくとも 1 種から誘導される単位を有する結晶性含フッ素コポリマーである [6] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

10

【 0 0 1 4 】

[7] 前記非晶性含フッ素ポリマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式 (2) : $CF_2 = C(OR^f)_n F_{2-n}$ (式中、 R^f は炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基または分子内に 1 個以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキルオキシアルキル基であり、 n は 1 または 2 であり、いずれの炭素鎖も直鎖状でも分岐を含んでも、また環状構造を有しても良い。) で表されるパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類及びパーフルオロ (アルキルオキシアルキルビニルエーテル) 類、クロロトリフルオロエチレンの群の中から選ばれた少なくとも 2 種から誘導される単位を有する非晶性含フッ素コポリマー、又は前記含フッ素モノマーから選ばれた少なくとも 1 種から誘導される単位と一般式 (3) : $CH_2 = CHOR$ (式中、 R は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はエーテル結合を 1 個以上含むアルキルオキシアルキル基であり、いずれの炭素鎖も直鎖状、分岐状または環状構造を有しても良い。) で表されるアルキルビニルエーテル類又はアルキルオキシアルキルビニルエーテル類、エチレン、プロピレンの群の中から選ばれた少なくとも 1 種から誘導される単位を共に含有してなる非晶性含フッ素コポリマーである [5] または [6] に記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法。

20

[8] [1] ~ [7] のいずれかに記載の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法により製造された水性ペーストから形成された蓄電素子電極を有することを特徴とする蓄電素子。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明の蓄電素子電極形成用水性ペーストの製造方法は、極めて疎水的なカーボンなどの導電助剤を微細に、かつ均質に水性ペースト中に分散することができることから、本発明の製造方法により得られる水性ペーストは、均質な電極コンジット層を有する、蓄電素子電極を製造することができる。得られた蓄電素子電極は、基板との密着性に優れ、耐溶剤性、耐熱性に優れ、優れた加工性を有し、電極活物質、導電助剤、結着剤を微細に均質に配置するよう作用してスムーズな界面電荷移動反応とイオン伝導、電子伝導を担うように機能し、良好な蓄電素子特性を発現する効果も有する。しかも、本発明の製造方法により得られる蓄電素子電極形成用水性ペーストは、PFOA類を使用した蓄電素子電極形成用水性ペーストに比べて体内残留・蓄積性が低く、人体及び環境に及ぼす危険性が極めて小さい。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

本発明の蓄電素子電極用水性ペーストの製造方法 (以下、単に本発明の製造方法、又は本発明の水性ペーストの製造方法ということがある。) は、一般式 (1) で表される含フッ素化合物類を混合することに特徴がある。



(式中、 R は炭素原子数が 3 ~ 15 でありフッ素原子数が 7 ~ 13 である、含フッ素アルキル基またはエーテル性酸素原子を有する含フッ素アルキル基であり、含フッ素アルキル

50

基は炭素原子数 1 ~ 3 の含フッ素アルキル基の側鎖を有してもよく、X はカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スルホン酸、又はスルホン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩であり、R - X 中の全炭素原子数は 4 ~ 16 である。

【0017】

一般式(1)の含フッ素化合物におけるRは、直鎖状の含フッ素アルキル基または含フッ素アルキルオキシアルキル基である。含フッ素アルキル基は炭素数 1 ~ 3 の含フッ素アルキル基の側鎖を有することも好ましい。

一般式(1)の含フッ素化合物は、有機酸やその塩であり、Xは、特にカルボン酸、カルボン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スルホン酸、又はスルホン酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩である。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等を例示できる。なかでもNH₄塩及びナトリウム塩が調製容易であることから好ましい。特にNH₄塩の場合、残留して電極に悪影響を及ぼす危険性が小さいことからより好ましい。

【0018】

一般式(1)の含フッ素化合物は、電極活物質、導電助剤、結着剤の分散性を高めることができ、また、分散安定性を高めることができる。

一般式(1)の含フッ素化合物と電極活物質、導電助剤、結着剤との混合方法としては、種々の方法が挙げられる。例えば、一般式(1)の含フッ素化合物を水性媒体に溶解した後に、電極活物質、導電助剤、及び/又は結着剤と混合する方法(方法1)、電極活物質、導電助剤、及び/又は結着剤を含有する水性ペーストに、一般式(1)の含フッ素化合物を添加する方法(方法2)、予め、結着剤と一般式(1)の含フッ素化合物を混合した水性分散液を、電極活物質、導電助剤と混合する方法(方法3)も採用できる。

【0019】

後者の方法3の場合、水性分散液としては、一般式(1)の含フッ素化合物を結着剤である含フッ素ポリマーの水性分散液に添加して得られる含フッ素ポリマー水性分散液、一般式(1)の含フッ素化合物を、乳化剤として用いて含フッ素モノマーを乳化重合して、含フッ素化合物を含有する含フッ素ポリマー水性分散液などが挙げられる。

また、含フッ素ポリマー水性分散液を他の乳化剤で調製した後、一般式(1)の含フッ素化合物を添加する、または一般式(1)の含フッ素化合物で置き換える等の方法で調製した含フッ素ポリマー水性分散液も使用できる。なお、ポリマー水性分散液の濃縮のため、本発明の一般式(1)の化合物類を乳化安定剤として添加してもよい。さらに、本発明の水性ペーストには、炭化水素系界面活性剤等を乳化安定剤等の目的で添加してもよい。

【0020】

一般式(1)の含フッ素化合物の特に好ましい例としては以下のものが挙げられるが、これらのみ限定されるものではない。NH₄塩である場合の例としては、C₄F₉SO₃NH₄、C₂F₅OCF₂COONH₄、C₂F₅OCF₂CF₂SO₃NH₄、C₅F₁₁SO₃NH₄、C₃F₇OCF₂CF₂SO₃NH₄、CF₃OCF₂CF₂OCF₂CF₂SO₃NH₄、CF₃OCF₂OCF₂OCF₂CF₂SO₃NH₄、C₂F₅OCF(CF₃)CF₂SO₃NH₄、C₄F₉COONH₄、C₃F₇OCF₂COONH₄、CF₃OCF₂CF₂OCF₂COONH₄、C₂F₅OCF(CF₃)COONH₄、CF₃OCF₂OCF₂OCF₂COONH₄、C₃F₇C₃H₆SO₃NH₄、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂SO₃NH₄、C₃F₇C₂H₄COONH₄、C₅F₁₁COONH₄、C₄F₉OCF₂COONH₄、C₂F₅OCF₂CF₂OCF₂COONH₄、C₃F₇OCF(CF₃)COONH₄、CF₃O(CF₂)₃OCF₂COONH₄、C₆F₁₃COONH₄、C₅F₁₁OCF₂COONH₄、C₃F₇OCF₂CF₂OCF₂COONH₄、C₃F₇OCH₂CF₂OCH₂COONH₄、C₃F₇OCH₂CF₂OCH₂CF₂SO₃NH₄、C₄F₉OCF(CF₃)COONH₄、CF₃O(CF₂)₃O(CF₂)₂COONH₄、CF₃O(CF₂)₃OCF(CF₃)COONH₄、C₂F₅O(CF₂)₂O(CF₂)₂COONH₄、C₂

10

20

30

40

50

$F_5O(CF_2)_3OCF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9C_4H_8SO_3NH_4$ 、 $C_4F_9C_3H_6COONH_4$ 、 $C_4F_9OCH_2CF_2OCH_2CF_2SO_3NH_4$ 、 $C_4F_9OCH_2CF_2OCH_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}OCH_2CF_2OCH_2COONH_4$ 、 $C_4F_9C_5H_{10}COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CH_2CF_2O)_3CH_2COONH_4$ 、 $C_3F_7O(CH_2CF_2O)_3CH_2COONH_4$ 、 $C_6F_{13}C_5H_{10}COONH_4$ 、 $C_3F_7C_9H_{18}COONH_4$ 、 $C_6F_{13}C_7H_{14}COONH_4$ 等。

【0021】

これらの含フッ素化合物は、本発明の製造方法により得られる電極形成のための水性ペーストにおいても電極活物質や導電助剤の強力な分散力を発現し、塗膜形成性に優れた安定な水性ペーストを調製できることから好ましい。これら一般式(1)の含フッ素化合物は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いることが出来る。

10

【0022】

一般式(1)の含フッ素化合物における全炭素原子数が5~12のものは含フッ素モノマーの乳化重合用乳化剤としても使用可能であり、最も好ましい。中でも、 $C_3F_7OCF_2CF_2SO_3NH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2COONH_4$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_3NH_4$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $CF_3OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2SO_3NH_4$ 、 $CF_3OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}COONH_4$ 、 $C_4F_9OCF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$ 、 $CF_3O(CH_2CF_2)_3OCF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}OCF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 等が人体への蓄積性が低く、重合用乳化剤として適する。

20

【0023】

本発明の水性ペーストの製造方法においては、一般式(1)の含フッ素化合物は、水性ペーストの全体量に対し、0.0005~5質量%の割合になるように、混合する。一般式(1)の含フッ素化合物の含有量が0.0005質量%より少ないと、カーボン等導電助剤の分散不良を起こし、電極形成が困難となったり、電極を形成できても好ましい蓄電素子特性を発現できない。また、一般式(1)の含フッ素化合物の含有量が5質量%を超えると、電極形成や電極特性に顕著な不具合は見られないが、含有量に見合う効果が得られない傾向がある。一般式(1)の含フッ素化合物の含有量は、水性ペーストの全体量に対し、より好ましくは0.001~3質量%である。

30

【0024】

本発明における結着剤としては、結晶性樹脂や非晶性樹脂、ゴム、エラストマー等のポリマーが水に分散された水性分散液が好ましい。ポリマーとしてはフッ素を含有しないポリマーもフッ素を含有するポリマーも好ましく使用できる。フッ素を含有しない結着剤用ポリマーとしては天然ゴム類、スチレンブタジエン共重合体、アクリル変性スチレンブタジエン共重合体、酢酸ビニル共重合体、ニトリルブチルゴム、水素化ニトリルブチルゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリン、ポリウレタン等の合成ゴム・エラストマー類、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリイミド等の合成樹脂類等を例示でき、いずれも本発明に好ましく使用できる。

40

【0025】

本発明における結着剤としては、含フッ素ポリマーの水性分散液がより好ましい。含フッ素ポリマーとしては、含フッ素モノマーなどを重合して得られる含フッ素ポリマーであれば、特に制限ないが、一般式(1)の化合物類を乳化剤として用いて含フッ素モノマーなどを重合して得られる含フッ素ポリマーが好ましい。含フッ素モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2): $CF_2=C(OR^f)_nF_{2-n}$ (式中、 R^f は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基または分子内に1個以上のエーテル結合を含むパーフルオロアルキルオキシアルキル基であり、nは1又は2であり、いずれの炭素鎖も直鎖状、分岐状または環状構造を有しても良い。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類及びパーフルオロ(アルキ

50

ルオキシアルキルビニルエーテル)類、クロロトリフルオロエチレンから選ばれる少なくとも1種か2種以上の組み合わせの含フッ素モノマーが挙げられる。

【0026】

また、含フッ素モノマー以外に、一般式(3)： $CH_2 = CHOR$ (式中、Rは炭素数1~8のアルキル基又はエーテル結合を1個以上含むアルキルオキシアルキル基であり、いずれの炭素鎖も直鎖状、分岐状または環状構造を有しても良い。)で表されるアルキルビニルエーテル類及びアルキルオキシアルキルビニルエーテル類、エチレン、プロピレン等の共重合性モノマーの1種または2種以上を共重合させても良い。

その他に、共重合性モノマーとしては1-プロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示できる。

10

【0027】

本発明の水性ペーストの製造方法における結着剤として含フッ素ポリマーを用いると、均質に分散された電極活物質と導電助剤を長期に安定して担持されるので好ましい。さらに、集電体とかかる電極コンジット層の密着性をさらに高める目的から、結晶性含フッ素ポリマーと非晶性含フッ素ポリマーを混合して用いることがより好ましい。

結晶性含フッ素ポリマーとしては、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2)のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類及びパーフルオロ(アルキルオキシアルキルビニルエーテル)類、クロロトリフルオロエチレンから選ばれた1種を重合して得られる、結晶性含フッ素ホモポリマー、及び結晶性含フッ素コポリマーが好適である。

20

【0028】

非晶性含フッ素ポリマーとしては、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、一般式(2)のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類及びパーフルオロ(アルキルオキシアルキルビニルエーテル)類、クロロトリフルオロエチレン等の第1の群のモノマーと、一般式(3)のアルキルビニルエーテル類又はアルキルオキシアルキルビニルエーテル類、エチレン、プロピレン等の第2の群のモノマーのうち、第1の群のモノマーから選ばれた少なくとも2種を重合して得られる非晶性含フッ素コポリマー、あるいは第1の群のモノマーから選ばれた少なくとも1種と第2の群のモノマーから選ばれた少なくとも1種を共重合して得られる非晶性含フッ素コポリマーなどが好適である。

30

【0029】

非晶性含フッ素ポリマーとしては、上記モノマーと共重合可能なその他の共重合性モノマーを共重合したものであってもよい。その他の共重合可能なモノマーとしては、1-プロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示でき、いずれも好適に用いることができる。

本発明において、結晶性含フッ素ポリマーと非晶性含フッ素ポリマーの混合割合(質量比)は、1:99~99:1の範囲が好ましく、2:98~98:2の範囲がより好ましく、3:97~97:3の範囲が最も好ましい。結晶性含フッ素ポリマーと非晶性含フッ素ポリマーの混合割合がこの範囲にあると、蓄電素子電極は基板との密着性に優れ、耐溶剤性、耐熱性に優れる。

40

【0030】

本発明における結着剤として、結晶性含フッ素ポリマーと非晶性含フッ素ポリマーの混合物を用いる場合、結晶性含フッ素ポリマーの水性分散液と非晶性含フッ素ポリマーの水性分散液を混合して調製したものが好ましい。

【0031】

含フッ素ポリマーの水性分散液の製造は通常乳化重合により成される。この乳化重合における乳化剤としては、連鎖移動定数の小さいPFOA類や含フッ素エーテルカルボン酸化合物類等のフッ素系乳化剤が使用される。乳化重合後これらフッ素系乳化剤を除去、低

50

減し、炭化水素系乳化剤で分散安定化した含フッ素ポリマーの水性分散液を用いることが好ましい。フッ素系乳化剤の除去は公知の方法で行うことができる。アニオン界面活性剤から成るフッ素系乳化剤はアニオン交換樹脂に吸着させて除去できる。またED法(Electro-decantation法)や相分離法(ふっ素樹脂ハンドブック(里川孝臣編集、日刊工業新聞社1990年発行)に記載されている。)により濃縮してフッ素系乳化剤を除去できる。本発明の蓄電素子電極形成用水性ペーストにはかかる方法でフッ素系乳化剤を除去または低減された含フッ素ポリマーの水性分散液を用いることが好ましい。

【0032】

結着剤として、ポリマーの水性分散液を用いる場合、ポリマーの水性分散液のポリマー濃度は、通常10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましい。

結着剤の含有量は電極活物質の種類やその特性に応じて決定されるものであるが、結着剤の含有量は、通常は電極活物質質量に対して0.01～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～12質量%である。

【0033】

本発明の水性ペーストの製造方法に用いられる電極活物質としては、種々の電池類の電極活物質が挙げられる。例えば、リチウム電池類の正極電極活物質としては、一般的には金属酸化物類、金属硫化物類、導電性有機化合物類等が用いられる。特にリチウム金属複合酸化物やリチウム金属フォスフォオリビン類等の金属酸化物類は、安定した電池特性を長期に亘って発現できることから好ましい。これらの金属酸化物類は、Liと他の1種の金属の複合酸化物として使用されることもあるが、Liと他の複数の金属からなる複合酸化物としても用いられる。例えばリチウムニッケル複合酸化物類であると、 $LiNiO_2$ をそのままリチウムイオン電池の正極とすることはほとんど無く、リチウムやニッケルの一部をCo、Mn、Al、B、Cr、Cu、F、Fe、Ga、Mg、Mo、Nb、O、Sn、Ti、V、Zn、Zr、その他等の中から選ばれる1種あるいは複数の元素で置き換えられた材料が好ましい。

【0034】

リチウム電池類の負極電極活物質としては、黒鉛系炭素、非黒鉛系炭素あるいは金属系等の材料が好ましく適用できる。例えば炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ炭化物、石油系ピッチ炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス。フェノール樹脂やセルロース等の炭化物及びこれら炭化物の部分黒鉛化物、ファーンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等が好適に用いられる。スズ系、シリコン系、チタン系、金属窒化物、リチウム、リチウム合金等の金属系も好適に用いられる。

【0035】

電気二重層キャパシタ用電極活物質としては活性炭が好適に用いられる。負荷特性や静電容量を高める目的からホウ酸処理を施した活性炭等の改質された活性炭も好適に用いられる。

ニッケル水素電池用電極活物質としては、正極にニッケル水酸化物やコバルト酸化物を複合化させたニッケル水酸化物が、負極にニッケル系やチタン系水素吸蔵合金が好適に用いられる。

【0036】

電極活物質の平均粒径は、通常0.05～500 μ mが好ましく、0.1～100 μ mがより好ましい。本発明の製造方法において、水性ペースト中の、電極活物質の含有量に制限はないが、一般的には水性ペースト全体量に対して5～65質量%が好ましく、20～55質量%がより好ましい。5質量%より少なくても形成された電極自体に特性上の不具合は無いが、生産性が低く非効率であることから好ましくない。

【0037】

本発明の水性ペーストの製造方法における導電助剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト類、サーマルブラック、ファーンブラック、チャンネルブラック、ランプ

10

20

30

40

50

ブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック類及びケッチェンブラック、ニードルコークス、カーボンファイバー等が好適に用いられる。導電助剤の平均粒径は、通常3～1000nmが好ましく、5～200nmがより好ましい。

導電助剤の含有量は、電極活物質の種類やその特性に応じて決定されるものであるが、導電助剤の含有量は、通常は電極活物質に対して0.01～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～12質量%である。

【0038】

本発明の水性ペーストの製造方法においては、その他にメチルセルロース類、カルボキシメチルセルロース類、クラウンエーテル類、デキストリン類、水溶性食物繊維類等の、水性ペーストの分散安定剤および/または増粘剤を混合してもよい。分散安定剤および/または増粘剤の混合量は、水性ペーストの全体量に対して0.01～10質量%が好ましい。

10

【0039】

本発明の水性ペーストの製造方法に用いられる水性媒体としては、イオン交換水などの水のみでもよいが、電極コンポジットと集電体間の密着性を高める目的から、水性媒体として、水に、水より沸点の高い水溶性化合物を添加した水性媒体を用いることができる。水より沸点の高い水溶性化合物としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、N-メチルピロリドン、エチレングリコール類、プロピレングリコール類、グリセリン等の有機溶媒を例示できる。有機溶媒の含有割合は、通常、水と有機溶媒の合計量に対して0～50質量%が好ましい。

20

【0040】

本発明の水性ペーストの製造方法において、水性媒体の含有割合は、水性ペーストの全体量に対して30～90質量%が好ましく、40～75質量%がより好ましい。

蓄電素子の特性を担う主たる材料は電極活物質である。したがって蓄電容量に寄与しない電極活物質以外の材料は求められる機能を発現できる最小量の添加が好ましい。

【0041】

本発明の水性ペーストの製造方法は、一般式(1)の含フッ素化合物、電極活物質、導電助剤、結着剤及び水性媒体を、さらに、必要に応じて上記他の成分を混合することにより、行う。なお、結着剤としてポリマーの水性分散液を用いる場合、このポリマーの水性分散液に水性媒体が含まれているので、別の水性媒体を加えなくてもよいし、別の水性媒体を追加してもよい。

30

【0042】

本発明の製造方法により得られる水性ペーストから蓄電素子電極を形成する方法としては、例えば、基板に本発明の製造方法から得られる水性ペーストを塗布し、乾燥し、熱処理する方法が挙げられる。基板への塗布に好ましい水性ペーストの粘度は、塗布方法にも依存するが、一般には100～10000mPa・Sが好ましいとされている。粘度が100mPa・Sより小さいと塗膜の形態保持が困難となることがあり、膜厚を制御し難くなることから好ましくない。一方、粘度が10000mPa・Sよりも大きいと塗膜に凹凸を生じて均一成形成し難くなることから好ましくない。水性ペーストの粘度は、より好ましくは300～8000mPa・Sであり、さらに好ましくは500～6000mPa・Sである。これらの範囲であれば、膜厚制御が容易であり均質な塗膜を形成できる。

40

【0043】

基板としては、リチウムイオン電池の正極にアルミニウム箔、負極に銅箔やアルミニウム箔、キャパシター電極にはアルミニウム箔、ニッケル水素電池電極にはニッケル箔やニッケルメッシュ等が用いられる。本発明の製造方法により得られる水性ペーストからは、これらいずれの基板にも良好な電極コンポジット層を形成できる。その他の基板にも良好な塗膜を形成できる。

本発明の蓄電素子としては、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム一次電池といったリチウム電池類やニッケル水素電池等の一次、二次電池類、電気二重層キャパシター等のキャパシタ類が挙げられる。これら蓄電素子の電極コンポジット層形成に

50

本発明の製造方法により得られる水性ペーストは好適である。

【0044】

本発明の製造方法から得られる水性ペーストを塗布して形成されたコンポジット電極は、上述のとおり電極活物質、導電助剤、結着剤、その他のコンポジット構成成分を微細に均質に配置した構造を実現できることから、スムーズな電荷移動反応を発現できる。こうした特長を持つ本発明の電極を用いた蓄電素子は、大きな充放電容量と高いエネルギー密度を持ち、優れたサイクル特性、高負荷特性、低温特性、高温特性、安全性を実現できる。特にパワーの取れるエネルギー密度及び高負荷特性と、信頼性の高い安全性を両立できることから、中・大型素子においても高出力、高エネルギー密度、高い信頼性と安全性を実現できる。

10

【実施例】

【0045】

以下に実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

(1) 結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(A)の調製

100Lの耐圧重合槽にパラフィンワックス736g、超純水59L、APFO15gを仕込んだ。70に昇温後、窒素パージしてから脱気し、攪拌しながらテトラフルオロエチレンを内圧1.9MPaまで導入した。これに0.5質量%ジコハク酸パーオキシド水溶液の1Lを圧入して重合開始した。重合はテトラフルオロエチレンを供給しながら重合圧力1.9MPaに保持して45分間行った後、90まで昇温して2.5質量%のAPFO水溶液1Lを加え、95分間継続した。得られた乳濁液から凝集物やパラフィン等を除去し、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと称する。)含有量26.0質量%、APFO含有量0.05質量%の結着剤用結晶性含フッ素ポリマー水性分散液25.1kgを得た。

20

【0046】

この水性分散液に0.2kgのポリオキシエチレン(平均重合度9)ラウリルエーテルを主成分としたノニオン界面活性剤を加えて溶解させ、0.3kgのアニオン交換樹脂(三菱化学製ダイアイオンWA-30)を分散させて24時間攪拌後、ろ過してアニオン交換樹脂を取り除いた。ろ液に28質量%アンモニア水0.04kgを加え、相分離法により80にて10時間濃縮し、上澄み液を除去した後15gのC₅F₁₁COONH₄(以下APFHと称する。)を新たに加えて、PTFE含有量59.7質量%、APFH含有量0.15質量%、APFO含有量0.01質量%の結着剤用結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(A)10.5kgを得た。(A)の一部から取り出し、精製、乾燥したポリマーは、熱分析した結果、融点が327の結晶性含フッ素ポリマーであった。

30

【0047】

(2) 結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(B)の調製

APFHに替えてラウリル硫酸ナトリウム(以下、SLSと称する。)の15gを用いること以外、水性分散液(A)と同様にして濃縮を行い、PTFE含有量59.7質量%、PFOA含質量0.01質量%、SLSの含有量1.1質量%である結着剤用結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(B)10.5kgを得た。

40

【0048】

(3) 非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(C)の調製

3Lの耐圧重合槽にイオン交換水1.5L、リン酸水素二ナトリウム12水和物40g、水酸化ナトリウム0.5g、第3級ブタノール198g、APFH8g、過硫酸アンモニウム2.5gを仕込んで溶解させた。続いて0.4gのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・2水和物と0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液200gを投入後、攪拌しながらモル比85/15のテトラフルオロエチレン/プロピレン混合ガスを投入して内圧2.5MPaとし、2.5質量%のロンガリット水溶液を添加して重合開始した。重合はモル比56/44のテトラフルオロエチレン/プロピレン混合ガス800gを追加供給しながら重合圧2.5MPaに保持して5.5時間行った。得られた乳濁液から

50

凝集物等を除去し、テトラフルオロエチレンとプロピレンのコポリマー含有量30.8質量%、APFH0.32質量%である結着剤用非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(C)の2520gを得た。水性分散液(C)の一部を取り出し、精製、乾燥したポリマーは、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合比率が56.3/43.7の非晶性含フッ素ポリマーであった。

【0049】

(4) 含フッ素分散剤を含有しない非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)の製造

3Lの耐圧重合槽にイオン交換水1.0L、炭酸カリウム2.2g、過硫酸アンモニウム0.7g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル31g、ラウリル硫酸ナトリウム1g、エチルビニルエーテル161g、シクロヘキシルビニルエーテル178g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル141gを仕込み、冷却と窒素ガス加圧を繰り返して脱気した後、クロロトリフルオロエチレン482gを仕込んで、30にて12時間重合反応を行った。得られた乳濁液から凝集物を除去したらポリマー含有量50.1質量%である結着剤用非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)の1250gを得た。水性分散液(D)の一部を取り出し、精製、乾燥したポリマーは、結晶融点を持たない非晶性含フッ素コポリマーであった。

10

【0050】

(5) 含フッ素分散剤を含有しない非晶性の炭化水素系ポリマー水性分散液(E)の製造

3Lの耐圧反応槽にイオン交換水1000g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5g、過硫酸カリウム5g、重亜硫酸ナトリウム2.5g、スチレン235g、ブタジエン195g、メタクリル酸メチル50g、イタコン酸20gを仕込み、冷却と窒素ガス加圧を繰り返して脱気した後、45にて6時間重合反応を行った。得られた乳濁液から凝集物を除去したらポリマー含有量35.5質量%である結着剤用アクリル変性スチレンブタジエンゴム水性分散液(E)の1300gを得た。水性分散液(E)の一部を取り出し、精製、乾燥したポリマーは、結晶融点を持たない非晶性含フッ素コポリマーであった。

20

【0051】

(6) リチウムイオン電池用正極活物質(F) [リチウム(ニッケル・マンガン・コバルト)複合酸化物]の調製

炭酸ニッケルを大気中700にて15時間焼成して調製した酸化ニッケル3.3モル、炭酸マンガンは大気中700にて15時間焼成して調製した二酸化マンガン3.3モル、結晶性の低いオキシ水酸化コバルト3.3モル、炭酸リチウム5.1モルを純水に分散させ、直径0.1mmのジルコニアビーズで2時間ビーズミル処理した後、噴霧乾燥して乾燥粉を得た。これを大気中850にて15時間焼成し、平均粒径3.6μmであるリチウム(ニッケル・マンガン・コバルト)複合酸化物を得た。

30

【0052】

(7) リチウムイオン電池正極活物質(G) [リチウム鉄フォスフェート]の調製

313.1gの85%リン酸を純水1000gで希釈した。このリン酸水溶液を攪拌しながら100.3gの炭酸リチウムを加えて溶解させ、リン酸リチウムの水溶液を得た。この水溶液に鉄1当量あたりの分子量が92.4であるオキシ水酸化鉄を加え、さらに純水400gを追加してリチウム鉄フォスフェート用原料の水性ペーストを得た。このペーストを直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて1時間ビーズミル処理した後、平均分子量8500のデキストリン51.4gを115gの純水に溶かした水溶液を加えて溶解させてから噴霧乾燥し、乾燥粉を得た。この乾燥粉を、水素5%含有窒素ガス0.8リットル/分の流速で供給しながら5/分の昇温速度で600まで加熱し、600にて5時間保持した後、-5/分の降温速度設定で冷却して、平均粒径が4.2μmであるリチウム鉄フォスフェートを得た。

40

【0053】

(8) リチウムイオン電池負極活物質(H) [不均化シリコン]の調製

平均粒径0.38μmの一酸化ケイ素240gを630gの純水加えて攪拌し、得られ

50

たペーストから噴霧乾燥して乾燥粉を調製した。この乾燥粉をアルゴンガス 1 リットル / 分の流速で供給しながら 5 / 分の昇温速度で 1 2 0 0 まで加熱し、1 2 0 0 にて 5 時間保持した後、- 5 / 分の降温速度設定で冷却して、平均粒径が 4 . 2 μ m である不均化シリコンを得た。

その他、リチウムイオン二次電池用正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物、リチウムイオン二次電池用負極活物質である天然黒鉛、ニッケル水素二次電池用正極活物質である水酸化ニッケル、電気二重層キャパシタ用電極活物質である活性炭は市販品を用いた。

【 0 0 5 4 】

[例 1]

メチルセルロース 0 . 7 4 g と - シクロデキストリン 5 g をイオン交換水 7 5 g に溶解した後、アセチレンブラック 2 . 3 g を加えて、ディスクタービン翼を取り付けたスリーワンモーターを 4 5 0 r p m の速度で回転させながら 1 分間攪拌して分散させた。これに結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (A) の 3 . 1 g (ポリマー成分は 1 . 8 5 g に相当) と 2 5 g のイオン交換水に分散させたリチウムイオン電池用正極活物質 (F) の 6 0 g を加えて上記と同様にして 1 分間攪拌し、蓄電素子電極形成用水性ペースト (1) を得た。得られた蓄電素子電極形成用水性ペースト (1) は、電極活物質、導電助剤、結着剤が微細で均質に分散されていた。

【 0 0 5 5 】

続いてアルミシート上に蓄電素子電極形成用水性ペースト (1) を塗工して 1 2 0 にて 2 時間乾燥後、3 0 0 にて 1 0 分間熱処理してロールプレス圧延し、電極コンポジット層膜厚を 1 2 0 μ m に調製した。得られた電極板から幅 2 c m 、長さ 1 0 c m の大きさに切り抜いた試験片を直径 2 m m の丸棒に沿って 1 0 0 回折り曲げ、電極コンポジット層の強度と電極活物質保持力を調べた。基板との密着性は、1 0 0 マスの碁盤目状に浅く切り込みを入れ、粘着テープ (登録商標「セロテープ」) を軽く接着させてから引き剥がして残存する目数を計測して評価した。その結果を表 2 に示した。表 2 より蓄電素子電極形成用水性ペースト (1) から形成されたリチウムイオン電池用正極板は良好な電極活物質担持力と基板との密着力を有していた。

【 0 0 5 6 】

[例 2]

結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (A) 3 . 1 g に替えて結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (B) 3 . 1 g (ポリマー成分は 1 . 8 5 g に相当) を用いること以外は、例 1 と同様にして電極形成用ペースト (2) を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。しかしながらこの電極板は、電極活物質担持力及び基板との密着性が共に低く、電池への使用は困難であった。これはフッ素系分散剤が少ないため、蓄電素子電極形成用水性ペースト (2) では均質に分散できなかったことによると判断された。

【 0 0 5 7 】

[例 3]

結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (B) の 3 . 1 g に替えて、結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (B) の 3 . 1 g に A P F H 0 . 0 2 g を混合して用いたこと以外は、例 2 と同様にして蓄電素子電極形成用水性ペースト (4) を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は良好な電極活物質担持力と基板との密着性を有していた。これは E E A の追加により、電極活物質、導電助剤、結着剤が微細で均質に分散されている分散性良好な蓄電素子電極形成用水性ペーストを調製できたためである。

【 0 0 5 8 】

[例 4]

カルボキシメチルセルロース 0 . 7 4 g をイオン交換水 7 5 g に溶解した後、アセチレンブラック 2 . 3 g を加えて、ディスクタービン翼を取り付けたスリーワンモーターを 4 5 0 r p m の速度で回転させながら 1 分間分散させた。これに結晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (B) 2 . 5 g と非晶性含フッ素ポリマー水性分散液 (C) 1 . 2 g (結晶性ポ

10

20

30

40

50

リマーと非晶性ポリマーの質量比率は8対2で、両者のポリマー成分合わせて1.85gに相当)の混合物と25gのイオン交換水に分散させたリチウムイオン電池用正極活物質(G)の60gを加えて上記と同様にして1分間攪拌し、蓄電素子電極形成水性ペースト(4)を得た。得られた蓄電素子電極形成水性ペースト(4)は、電極活物質、導電助剤、結着剤が微細で均質に分散されていた。蓄電素子電極形成水性ペースト(4)を用いたこと以外は例1と同様にして電極板を調製して評価した結果、電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

【0059】

[例5]

非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(C)の1.2gに替えて、非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)の0.7gを用いたこと以外は、例4と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(5)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。しかしながらこの電極板は、電極活物質担持力及び基板との密着性が共に低く、電池への使用は困難であった。これはフッ素系分散剤が少ないため、蓄電素子電極形成水性ペースト(5)では均質に分散できなかったことによると判断された。

10

【0060】

[例6]

結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(B)2.5gと非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)0.7gの混合物にAPFH0.02gを混合して用いたこと以外は、例5と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(6)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

20

【0061】

[例7]

APFHに替えて $C_2F_5OCF_2CF_2SO_3NH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(7)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

【0062】

[例8]

APFHに替えて $CF_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(8)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

30

【0063】

[例9]

APFHに替えて $C_4F_9OCF(CF_3)COONH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(9)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

40

【0064】

[例10]

APFHに替えて $C_4F_9C_3H_6COONH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(10)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

【0065】

[例11]

APFHに替えて $C_4F_9OCH_2CF_2OCH_2COONH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成水性ペースト(11)を調製してリチ

50

ウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

【0066】

[例12]

非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)の0.7gに替えて非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(E)の1.0gを用いたこと以外は、例6と同様にして蓄電素子電極形成用水性ペースト(12)を調製してリチウムイオン電池電極板を得た。この電極板は電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわかった。

【0067】

[例13]

カルボキシメチルセルロース0.74gをイオン交換水75gに溶解した後、アセチレンブラック2.3gを加えて、ディスクタービン翼を取り付けたスリーワンモーターを450rpmの速度で回転させながら1分間分散させた。これに結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(B)2.5gと非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)0.7g及び0.02gのAPFHを混合して加え、さらに25gのイオン交換水に分散させた市販のリチウムコバルト複合酸化物(平均粒径5.8 μ m)の60gを加えて上記と同様にして1分間攪拌し、蓄電素子電極形成用水性ペースト(13)を得た。得られた蓄電素子電極形成用水性ペースト(13)は、電極活物質、導電助剤、結着剤が微細で均質に分散されていた。蓄電素子電極形成用水性ペースト(13)を用いたこと以外は例1と同様にして電極板を調製して評価した結果、電極活物質担持力及び基板との密着性共に良好であることがわ

10

20

【0068】

[例14]

リチウムコバルト複合酸化に替えて市販の活性炭(BET比表面積が2900 m^2/g)を用いたこと以外は、例13と同様にして電極形成用ペースト(14)を調製し、電気二重層キャパシタ用電極板を得た。この電極板も良好な電極活物質担持力と基板との密着性を有していた。

【0069】

[例15]

結晶性含フッ素ポリマー水性分散液(B)の2.5gと非晶性含フッ素ポリマー水性分散液(D)の0.7gに代えて(B)の0.6gと(D)の3.0g(結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの比率は2対8で、両者のポリマー成分合わせて1.85g)を、リチウムコバルト複合酸化物の60gに変えてリチウムイオン電池負極活物質(H)の30gと市販の天然黒鉛(平均粒径3.3 μ m)30gを用いたこと以外は、例13と同様にして電極形成用ペースト(15)を調製し、リチウムイオン電池用電極板を得た。この電極板は、最も良好な電極活物質担持力と基板との密着性を有していた。

30

【0070】

[例16]

アセチレンブラック2.3gに代えてオキシ水酸化コバルト5.0gを、リチウムイオン電池負極活物質(H)の30gと市販の天然黒鉛30gに代えて市販の水酸化ニッケル(平均粒径8.0 μ m)60gを用いたこと以外は、例15と同様にして電極形成用ペースト(16)を調製し、ニッケル水素電池用電極板を得た。この電極板も良好な電極活物質担持力と基板との密着性を有していた。

40

【0071】

[例17]

APFHに替えて $C_2F_5COONH_4$ の0.04gを用いたこと以外は、例13と同様にして蓄電素子電極形成用水性ペースト(17)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。しかしながらこの電極板は、電極活物質担持力及び基板との密着性が共に低く、電池への使用は困難であった。これは $C_2F_5COONH_4$ がフッ素系分散剤としての機能が乏しかったため、蓄電素子電極形成用水性ペースト(17)においては電極活物質

50

、導電助剤、結着剤を微細で均質に分散させることができなかつたことによると判断された。

【0072】

[例18]

APFHに替えて $C_8F_{17}O(CF_2)_3O(CF_2)_3O(CF_2)_2COONH_4$ の0.02gを用いたこと以外は、例13と同様にして蓄電素子電極形成用水性ペースト(18)を調製してリチウムイオン電池用電極板を得た。しかしながらこの電極板は、電極活物質担持力及び基板との密着性が共に低く、電池への使用は困難であった。これは $C_8F_{17}O(CF_2)_3O(CF_2)_3O(CF_2)_2COONH_4$ がフッ素系分散剤としての機能が乏しかったため、蓄電素子電極形成用水性ペースト(18)においては電極活物質、導電助剤、結着剤を微細で均質に分散させることができなかつたことによると判断された。

例1から例18までの蓄電素子電極形成用水性ペーストを構成する主要成分の含有量を表1に示した。

【0073】

【表1】

		水性ペーストを構成する主要成分							
		電極活物質 (質量%)	導電助剤 (質量%)	結着剤			水 含有量 (質量%)	含フッ素 化合物 (質量%)	APFO (質量%)
				含有量 (質量%)	構成質量比				
					結晶性	非晶性			
1	実施例	35.1	1.3	1.1	10	0	59.2	0.003	0.0001
2	比較例	35.1	1.3	1.1	10	0	59.2	0	0.0001
3	実施例	35.1	1.3	1.1	10	0	59.2	0.012	0.0001
4	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.8	0.003	0.0001
5	比較例	36.1	1.4	1.1	8	2	61.0	0	0.0001
6	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
7	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
8	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
9	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
10	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
11	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
12	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	61.0	0.012	0.0001
13	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
14	実施例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0.012	0.0001
15	実施例	35.9	1.4	1.1	2	8	60.8	0.012	0
16	実施例	35.3	—	1.1	2	8	60.0	0.012	0
17	比較例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0	0.0001
18	比較例	36.0	1.4	1.1	8	2	60.9	0	0.0001

【0074】

【表 2】

		水性ペースト 粘度 (mPa・S)	ペースト 適合性	電極板曲げ試験	基盤目テスト 後の残存数
1	実施例	3,500	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	45/100
2	比較例	11,500	不適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落多	31/100
3	実施例	3,800	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	47/100
4	実施例	2,500	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
5	比較例	15,000	不適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落多	45/100
6	実施例	4,000	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
7	実施例	3,500	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
8	実施例	4,000	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
9	実施例	3,700	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
10	実施例	4,500	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
11	実施例	4,200	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
12	実施例	4,600	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
13	実施例	3,900	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
14	実施例	—	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
15	実施例	—	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
16	実施例	—	適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落無し	100/100
17	比較例	—	不適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落多	33/100
18	比較例	—	不適合	亀裂の発生及び電極活物質の欠落多	41/100

10

20