

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第5673987号
(P5673987)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/62	(2006.01)
HO 1 M 2/16	(2006.01)
HO 1 G 11/30	(2013.01)
HO 1 G 11/52	(2013.01)
	HO 1 M 4/62
	HO 1 M 2/16
	HO 1 G 11/30
	HO 1 G 11/52

HO 1 M	4/62	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	2/16	HO 1 M	2/16	L
HO 1 G	11/30	HO 1 G	11/30	
HO 1 G	11/52	HO 1 G	11/52	

請求項の数 15 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2014-532161 (P2014-532161)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月25日 (2014.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/059388
 審査請求日 平成26年7月22日 (2014.7.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-66216 (P2013-66216)
 (32) 優先日 平成25年3月27日 (2013.3.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004178
 J S R 株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (74) 代理人 100109287
 弁理士 白石 泰三
 (72) 発明者 大塚 巧治
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 (72) 発明者 藤原 伸行
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】蓄電デバイス用バインダー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全繰り返し単位を 100 質量 % とした場合に、少なくとも
 脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル (a 1) に由来する第一の繰り返し
 単位 3 ~ 40 質量 % と、

、 - 不飽和ニトリル化合物 (a 2) に由来する第二の繰り返し単位 1 ~ 40 質量 % と

、 不飽和カルボン酸 (a 3) に由来する繰り返し単位 1 ~ 12 質量 % と、

フッ素原子を有する单量体 (a 4) に由来する繰り返し単位 50 質量 % 以下と、

不飽和カルボン酸エステル (a 5) に由来する繰り返し単位 ((a 1) および (a 4) に
 該当するものは除かれる) 30 ~ 90 質量 % と、 10

共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物よりなる群から選択される少なくとも一種 (a 6) に由来する繰り返し単位 65 質量 % 以下と、

を有する重合体を含有することを特徴とする、蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項 2】

前記重合体における第一の繰り返し単位の質量 M 1 と第二の繰り返し単位の質量 M 2 との比 M 1 / M 2 が 0.3 ~ 3.0 である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項 3】

上記脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル (a 1) に由来する繰り返し

単位が、

不飽和カルボン酸の、単環式シクロアルキルエステル、二環式シクロアルキルエステル、3つ以上の環を有する環式炭化水素エステルおよびスピロ環式シクロアルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも一種に由来する繰り返し単位である、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項4】

上記重合体が、脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル(a1)に由来する第一の繰り返し単位3~30質量%を有する、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項5】

上記重合体が、、-不飽和ニトリル(a2)に由来する第二の繰り返し単位2~25質量%を有する、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項6】

上記重合体が、不飽和カルボン酸(a3)に由来する繰り返し単位3~10質量%を有する、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項7】

上記重合体が、フッ素原子を有する单量体(a4)に由来する繰り返し単位1~50質量%を有する、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項8】

上記重合体が、不飽和カルボン酸エステル(a5)に由来する繰り返し単位((a1)および(a4)に由来するものは除かれる)40~85質量%を有する、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項9】

上記重合体が、共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物よりなる群から選択される少なくとも一種(a6)に由来する繰り返し単位30~65質量%を有し、且つフッ素原子を有する单量体に由来する繰り返し単位を有さない、請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物。

【請求項10】

少なくとも、
請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物と
電極活物質と
を含有することを特徴とする、蓄電デバイスの電極用スラリー。

【請求項11】

集電体と
前記集電体の表面上に請求項10に記載の電極用スラリーを塗布および乾燥して形成された層と
を備えることを特徴とする、蓄電デバイスの電極。

【請求項12】

少なくとも、
請求項1または2に記載の蓄電デバイス用バインダー組成物と
フィラーと
を含有することを特徴とする、蓄電デバイスの保護膜用スラリー。

【請求項13】

請求項12に記載の保護膜用スラリーから形成されたことを特徴とする、蓄電デバイスの保護膜。

【請求項14】

請求項13に記載の保護膜を備えることを特徴とする、蓄電デバイスの保護膜付きセパレータ。

【請求項15】

請求項13に記載の保護膜が正極と負極との間に挟持された構造を有することを特徴と

10

20

30

40

50

する、蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用バインダー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の駆動用電源として、高電圧であり、高エネルギー密度を有する蓄電デバイスが要求されている。この用途の蓄電デバイスとしては、リチウムイオン電池、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタなどが期待されている。

10

このような蓄電デバイスに使用される電極は、通常、電極活物質とバインダーとして機能する重合体粒子との混合物を集電体表面へ塗布・乾燥することにより製造される。この重合体粒子に要求される特性としては、電極活物質同士の結合能力および電極活物質と集電体との接着能力や、電極を巻き取る工程における耐擦性、その後の裁断などによっても塗布された電極組成物層（以下、「電極活物質層」あるいは単に「活物質層」ともいう。）から電極活物質の微粉などが発生しない粉落ち耐性などを挙げることができる。重合体粒子がこれらの種々の要求特性を満足することにより、得られる電極の折り畳み方法、捲回半径の設定などの蓄電デバイスの構造設計の自由度が高くなり、デバイスの小型化を達成することができる。なお、上記の電極活物質同士の結合能力および電極活物質層と集電体との接着能力、ならびに粉落ち耐性については、性能の良否がほぼ比例関係にあることが経験上明らかになっている。従って本明細書では、以下、これらを包括して「密着性」という用語を用いて表す場合がある。

20

バインダー材料に対する要求性能は年々過酷化している。該材料を正極に適用する場合には酸化、負極に適用する場合には還元に対する高度の耐性を有すべきことのほかに、例えば電解液との接触によって適度に膨潤して電解質の移動を容易化する性質と上記膨潤によっても電極抵抗の増加および密着性の低下を来たさない性質とが絶妙のバランスで両立すべきことが、バインダー材料に要求されている。さらに近年では、電気自動車用駆動電源として搭載した場合、急加速に対応し得る高速放電が可能な蓄電デバイスが求められている。

上記の事情により、従来技術においては、密着性、充放電特性および耐久性を向上すべく、バインダー材料の電解液に対する親和性を調整するための種々の提案がなされている。例えばバインダー材料である重合体にシクロヘキシリ基を導入する技術（特許文献1）、ニトリル基を導入する技術（特許文献2および特許文献3）などが提案されている。

30

上記の従来技術によても、電気自動車用駆動電源として搭載可能なレベルの高速放電特性は実現されていない。すなわち、特許文献1の技術は、バインダー材料の電解液耐性を向上することによって蓄電デバイスの経時的耐久性を高めようとの思想に基づく。しかし、この技術によると、バインダー成分の電解液に対する親和性が損なわれるため、高速放電特性は要求レベルに至らない。一方、特許文献2および3の技術は、バインダー材料の電解液親和性を向上することによって高速放電特性を実現しようというものである。しかし、この材料は、電解液との接触した場合の膨潤性が過度に大きいため、蓄電デバイスを特に高温において使用ないし保管したときの劣化が著しく、耐久性に問題がある。

40

このように、従来技術においては、蓄電デバイスの耐久性と、充放電特性（特に高速放電特性）とは、トレードオフの関係にあるものと考えられている。

【0003】

蓄電デバイスの小型化を実現するためには、正極と負極とを隔離するセパレータの薄膜化も必要となる。セパレータを薄くすることにより、正極と負極との距離が短くなるから、蓄電デバイスの高さを減ずることができる。しかし、正極と負極との距離が短くなると、短絡が発生する可能性が高くなる。特に、金属イオン伝導体（例えばリチウムイオン）を利用する蓄電デバイスにおいては、充放電の繰り返しによって電極表面にデンドライトが生じ、より短絡し易いこととなる。デンドライトは、金属イオンが金属となった析出物

50

であり、通常は針状に成長する。そのためデンドライトは、多孔質膜であるセパレータを貫通して成長することがあり、これが対極の表面に到達すると、蓄電デバイスの短絡が起ることとなる。

上記のような理由により、セパレータの薄膜化に伴って正極と負極との距離が短くなると、デンドライトによる短絡の危険性が高くなるのである。この現象を回避するため、セパレータ表面上に多孔質膜を設け、セパレータの耐貫通性を上げようとの試みがなされている。上記多孔質膜を構成する材料としては、例えば、特許文献4および特許文献5では、無機微粒子と、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂およびポリアミドイミド樹脂から選ばれる樹脂バインダーと、からなる材料が、

特許文献6では、金属酸化物微粒子と、フッ素系樹脂およびゴム系樹脂を含む接着剤と、からなる材料が、それぞれ提案されている。

特許文献4～6の技術は、確かに、金属イオン伝導体を利用する蓄電デバイスにおけるデンドライトによる短絡の防止には一定の効果が認められる。しかしながら、これらの保護膜は、電解液の浸透性および保液性が不十分であるから蓄電デバイスの内部抵抗が上昇することとなり、充放電特性が損なわれる結果となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-104406号公報

【特許文献2】特開平08-287915号公報

20

【特許文献3】特開2006-48932号公報

【特許文献4】国際公開第2009/041395号

【特許文献5】特開2009-87562号公報

【特許文献6】特開2009-54455号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記のような現状を打開しようとしてなされたものである。

従って本発明の目的は、酸化還元耐性に優れるとともに、耐久性と充放電特性（特に高速放電特性）とが両立された蓄電デバイスを与えるバインダー材料を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記目的および利点は、

全繰り返し単位を100質量%とした場合に、少なくとも
脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（a1）に由来する第一の繰り返し
単位3～40質量%と、

， - 不飽和ニトリル化合物（a2）に由来する第二の繰り返し単位1～40質量%と
、

不飽和カルボン酸（a3）に由来する繰り返し単位1～12質量%と、
フッ素原子を有する单量体（a4）に由来する繰り返し単位50質量%以下と、

不飽和カルボン酸エステル（a5）に由来する繰り返し単位（（a1）および（a4）に
該当するものは除かれる）30～90質量%と、

共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物よりなる群から選択される少なくとも一種（
a6）に由来する繰り返し単位65質量%以下と、

を有する重合体を含有することを特徴とする、蓄電デバイス用バインダー組成物によって
達成される。

上記蓄電デバイス用バインダー組成物は、
電極活物質を配合することによって蓄電デバイスの電極用スラリーとして；

フィラーを配合することによって蓄電デバイスの保護膜用スラリーとして、
50

それぞれ好適に使用することができる。

【発明の効果】

【0007】

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて調製された電極用スラリーから形成された電極は、酸化還元耐性に優れるとともに、密着性にも優れるから、初期の優れた充放電特性を長期間維持し得る耐久性を有する。該電極を具備する蓄電デバイス（例えばリチウムイオン二次電池）は、充放電特性、特に高速放電特性に優れる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて調製された保護膜用スラリーから形成された保護膜は、デンドライトによる短絡の防止を効果的に抑制できるとともに、電解液の浸透性および保液性が十分に高い。従って、該保護膜を有する蓄電デバイスは、充放電特性を損なうことなく短絡の危険が除去されている。10

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用い製造された蓄電デバイスは、例えば電気自動車、ハイブリッド自動車、電動工具などの駆動用電源；
パソコンコンピュータ、携帯電話機などの電池；
太陽光発電、風力発電などの発電装置に付属する蓄電池などに好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】蓄電デバイスの基本的な構造を示す断面模式図である。

【図2】保護膜を有する蓄電デバイスの構造の一例を示す断面模式図である。20

【図3】保護膜を有する蓄電デバイスの構造の別のー例を示す断面模式図である。

【図4】保護膜を有する蓄電デバイスの構造のさらに別のー例を示す断面模式図である。

【図5】セパレータの代わりに保護膜を有する蓄電デバイスの構造を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変型例も含むものとして理解されるべきである。

本明細書における「(メタ)アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」および「メタクリル酸～」の双方を包括する概念である。また、「～(メタ)アクリレート」とは、「～アクリレート」および「～メタクリレート」の双方を包括する概念である。30

【0010】

1. 蓄電デバイス用バインダー組成物

本実施の蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体を含有する組成物である。

本実施の蓄電デバイス用バインダー組成物は、

電極活物質を配合することによって蓄電デバイスの電極用スラリーとして；
フィラーを配合することによって蓄電デバイスの保護膜用スラリーとして、
それぞれ好適に使用される。

【0011】

1.1 重合体

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、少なくとも
脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステル（以下、「化合物(a1)」といふ
。）に由来する第一の繰り返し単位と

， - 不飽和ニトリル化合物（以下、「化合物(a2)」といふ。）に由来する第二の
繰り返し単位と

不飽和カルボン酸（以下、「化合物(a3)」といふ。）に由来する繰り返し単位と、
不飽和カルボン酸エステル（ただし、上記化合物(a1)および(a4)に該当するもの
を除く。以下同じ。以下、「化合物(a5)」といふ。）に由来する繰り返し単位と、
を有する重合体を含有する。

活性物質層または保護膜におけるバインダー成分が電解液により膨潤すると、リチウムイオンの拡散性が向上すると考えられ、その結果、蓄電デバイスの内部抵抗が低下することが期待される。しかしながら、バインダー成分が過度に膨潤すると、その結着能力が低下するため、充放電に伴って活性物質またはフィラーが剥落するなどして、充放電特性がかえつて低下することとなる。このように、従来の技術では電解液に対する膨潤性と密着性とのバランスをとることは困難であり、両者はトレードオフの特性であると考えられてきた。しかしながら、本発明においては、化合物(a1)に由来する第一の構成単位および化合物(a2)に由来する第二の構成単位、さらには化合物(a3)および(a5)に由来する構成単位のそれぞれの含有割合を上記の範囲内に調整することにより、電解液膨潤性と密着性とのバランスをとることに成功し、良好な充放電特性(特に高速放電特性)と耐久性とを両立することに成功したものである。10

上記重合体は、上記以外に、

フッ素原子を有する单量体(以下、「化合物(a4)」という。)に由来する繰り返し単位、

共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物よりなる群から選択される少なくとも一種(以下、「化合物(a6)」という。)に由来する繰り返し単位、

架橋性单量体(以下、「化合物(a7)」という。)に由来する繰り返し単位、ならびに
-オレフィン(以下、「化合物(a8)」という。)に由来する繰り返し単位

よりなる群から選択される一種以上の繰り返し単位を有してもよい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a1)~(a8)以外の单量体に由来する繰り返し単位を有さないことが好ましい。20

【0012】

1.1.1 重合体の繰り返し単位

1.1.1.1 化合物(a1)に由来する繰り返し単位

化合物(a1)は、脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルである。化合物(a1)としては、不飽和カルボン酸の、単環式シクロアルキルエステル、二環式シクロアルキルエステル、3つ以上の環を有する環式炭化水素エステルおよびスピロ環式シクロアルキルエステルよりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a1)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に3~40質量%である。この値は、3~30質量%であることが好ましく、3~25質量%であることがより好ましい。化合物(a1)に由来する繰り返し単位を上記の範囲で有する重合体は、活性物質層または保護膜においてバインダーとして機能している際に、電解質による溶解を抑制することができる。そのため、特に高温における使用なし保管の際の性能劣化を最小限とすることが可能となることとなり、好ましい。30

不飽和カルボン酸の単環式シクロアルキルエステルとしては、炭素数5~12の単環式シクロアルキル基を有するエステル化合物が好ましい。その具体例として、例えば(メタ)アクリル酸シクロペンチル、

(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、

(メタ)アクリル酸シクロヘプチル、

(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、

(メタ)アクリル酸3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、

(メタ)アクリル酸シクロオクチル、

(メタ)アクリル酸シクロデシル、

(メタ)アクリル酸メンチル

などを挙げることができる。不飽和カルボン酸の二環式シクロアルキルエステルとしては、炭素数6~20の二環式シクロアルキル基を有するエステル化合物が好ましい。その具体例として、例えば

(メタ)アクリル酸ノルボルニル、

(メタ)アクリル酸デカヒドロナフチル、

50

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸ビシクロウンデシル、

(メタ)アクリル酸イソボルニル

などを挙げることができる。

不飽和カルボン酸の、3つ以上の環を有する環式炭化水素エステルとしては、例えば

(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0².⁶]デシル、

(メタ)アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0².⁶]デカ-3-イル、

(メタ)アクリル酸2-アダマンチル、

(メタ)アクリル酸2-(2-メチルアダマンチル)、

(メタ)アクリル酸2-(2-エチルアダマンチル)

などのほか；

10

ステロイド骨格を有する不飽和カルボン酸エステルを好適に使用することができる。このステロイド骨格を有する不飽和カルボン酸エステルとしては、飽和または不飽和のステロイド骨格を有する不飽和カルボン酸エステルを使用することができ、例えば

(メタ)アクリル酸3-コレスタンイル、

(メタ)アクリル酸3-コレステリル、

(メタ)アクリル酸3-ラノスタニル、

(メタ)アクリル酸3-エストラニル

などを挙げることができる。

不飽和カルボン酸のスピロ環式シクロアルキルエステルとしては、例えば

(メタ)アクリル酸スピロ[5,5]ウンデシル

20

などを挙げることができる。

本発明における化合物(a1)をRCOO¹R'表記した場合、R'基に相当する基が1つ以上のエーテル結合で中断された化合物またはR'基に相当する基が有する水素原子の1つ以上が水酸基に置換された化合物を用いてもよい。このような化合物としては、例えば

1,4シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート、

ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレ-ト、

(メタ)アクリル酸1-(3-ヒドロキシアダマンチル)、

(メタ)アクリル酸1-(5-ヒドロキシアダマンチル)、

(メタ)アクリル酸1-(3,5-ジヒドロキシアダマンチル)

30

などを挙げることができる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a1)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0013】

1.1.1.2 化合物(a2)に由来する繰り返し単位

化合物(a2)は,-不飽和ニトリル化合物である。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a2)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に1~40質量%である。この値は、2~25質量%であることが好ましく、3~15質量%であることがより好ましい。化合物(a2)に由来する繰り返し単位を上記の範囲で有する重合体は、電解液と接触したときに適度の膨潤性を示すこととなり、その結果、密着性を長期間維持する点で、好ましい。

40

化合物(a2)の具体例としては、例えば(メタ)アクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-エチルアクリロニトリル、シアノ化ビニリデンなどを挙げることができ。これらのうち、(メタ)アクリロニトリルを使用することが好ましく、アクリロニトリルが特に好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a2)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

50

【0014】

1.1.1.3 化合物(a3)に由来する繰り返し単位

化合物(a3)は不飽和カルボン酸である。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a3)に由来する繰り返し単位を有していてもよく、これを有することが好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a3)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に1~12質量%である。この値は、3~10質量%であることがさらに好ましい。

化合物(a3)に由来する繰り返し単位を有する重合体は、活物質およびフィラーの分散性に優れる。従って、電極用スラリーを調製する際には活物質(および存在する場合に10は導電性付与剤)が凝集することがなく;

保護膜用スラリーを調製する際にはフィラーが凝集することがなく、

いずれの場合も均一性および安定性に優れるスラリーを調製することができ、好ましい。従って、該蓄電デバイス用スラリーを用いて製造された電極および保護膜は、結着欠陥が可及的に減少されることとなるから、密着性および均一性に優れるものとなる。

化合物(a3)としては、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸などを使用することができ、その具体例としては、

不飽和モノカルボン酸として、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸などを;

不飽和ジカルボン酸として、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを、それぞれ挙げることができる。これらの不飽和ジカルボン酸の無水物を用いてもよい。化合物(a3)としては、(メタ)アクリル酸およびイタコン酸よりなる群から選択される一種以上が特に好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a3)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0015】

1.1.1.4 化合物(a4)に由来する繰り返し単位

化合物(a4)はフッ素原子を有する单量体である。

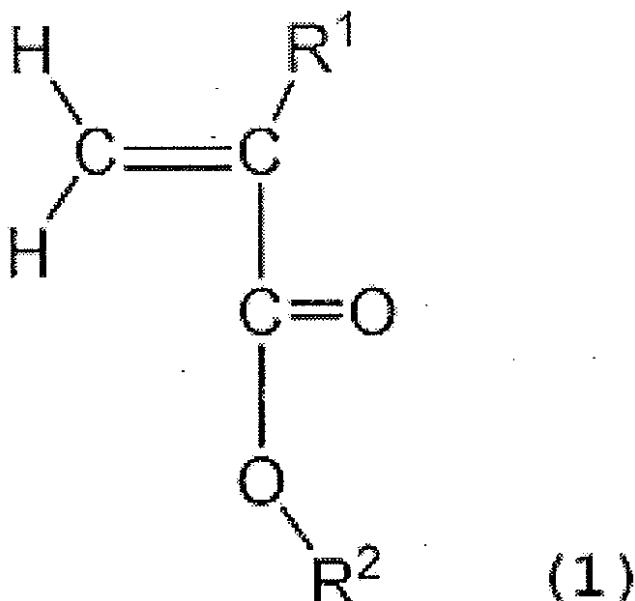
本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a4)に由来する繰り返し単位を有していてもよい。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a4)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に50質量%以下であることが好ましく、5~40質量%であることがより好ましく、15~30質量%であることがさらに好ましい。しかしながら本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体が後述の化合物(a6)に由来する繰り返し単位を有するものである場合には、この化合物(a4)に由来する繰り返し単位を有さないものであることが好ましい。

化合物(a4)に由来する繰り返し単位を有する重合体は耐酸化性に優れるから、該重合体を含有する蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造された正極または保護膜を具備する蓄電デバイスは、過充電に対する耐久性が向上することが期待され、好ましい。

化合物(a4)としては、例えばフッ素原子を有するオレフィン化合物、フッ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。フッ素原子を有するオレフィン化合物としては、例えばフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、パーカルオロアルキルビニルエーテルなどを挙げができる。フッ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば下記一般式(1)で表される化合物、(メタ)アクリル酸3[4[1-トリフルオロメチル-2,2-ビス[ビス(トリフルオロメチル)フルオロメチル]エチニルオキシ]ベンゾオキシ]2-ヒドロキシプロピルなどを挙げができる。

【0016】

【化1】



20

【0017】

(一般式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²はフッ素原子を含有する炭素数1～18の炭化水素基である。)

上記一般式(1)中のR²としては、例えば炭素数1～12のフッ化アルキル基、炭素数6～16のフッ化アリール基、炭素数7～18のフッ化アラルキル基などを挙げることができ、炭素数1～12のフッ化アルキル基であることが好ましい。上記一般式(1)中のR²の好ましい具体例としては、例えば2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3,3-ペントフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル基、-(パフルオロオクチル)エチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル基、1H,1H,9H-パフルオロ-1-ノニル基、1H,1H,11H-パフルオロウンデシル基、パフルオロオクチル基などを挙げができる。フッ素原子を有する単量体としては、これらのうち、フッ素原子を有するオレフィン化合物が好ましく、特に好ましくはフッ化ビニリデン、四フッ化エチレンおよび六フッ化プロピレンよりなる群から選択される少なくとも一種である。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a4)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0018】

40

1.1.1.5 化合物(a5)に由来する繰り返し単位

化合物(a5)は不飽和カルボン酸エステルである。ただし、上記化合物(a1)および(a4)に該当するものは除かれる。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a5)に由来する繰り返し単位を有していてよい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a5)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に、30～90質量%である。この値は、40～85質量%であることがさらに好ましい。

化合物(a5)に由来する繰り返し単位を有する重合体は、化合物(a5)の種類および割合を適宜に選択することにより、得られる重合体のガラス転移温度Tgを任意に調整することができるから、該重合体を含有する蓄電デバイス用バインダー組成物は高い密着

50

性を示す電極および保護膜を与えることができる点で、好ましい。

化合物(a5)としては、例えば不飽和カルボン酸のアルキルエステル、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、不飽和カルボン酸の多価アルコールエステルなどを挙げることができる。上記不飽和カルボン酸のアルキルエステルが有するアルキル基の炭素数は、1～18であることが好ましく；

不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルが有するヒドロキシアルキル基の炭素数は、1～8であることが好ましく、2～4であることがより好ましく；

不飽和カルボン酸の多価アルコールエステルが有する多価アルコール部位の炭素数は、2～12であることが好ましく、3～6であることがより好ましい。

上記不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシルなどを挙げができる。これらの不飽和カルボン酸のアルキルエステルが有するアルキル基の炭素数は、1～12であることが好ましい。上記不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとして、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどを；

上記不飽和カルボン酸の多価アルコールエステルとして、例えば(メタ)アクリル酸エチレン2,3-ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,6-ジヒドロキシヘキシリルなどを、それぞれ挙げができる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a5)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0019】

1.1.1.6 化合物(a6)に由来する繰り返し単位

化合物(a6)は共役ジエン化合物および芳香族ビニル化合物による群から選択される少なくとも一種である。ただし、後述の化合物(a7)に該当する化合物は、上記芳香族ビニル化合物から除かれる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a6)に由来する繰り返し単位を有していてよい。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a6)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に、65質量%以下であることが好ましく、30～65質量%であることがより好ましく、40～65質量%であることがさらに好ましい。しかしながら本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体が上述の化合物(a4)に由来する繰り返し単位を有するものである場合には、この化合物(a6)に由来する繰り返し単位を有さないものであることが好ましい。

化合物(a6)に由来する繰り返し単位を有する重合体は耐還元性に優れるから、該重合体を含有する蓄電デバイス用バインダー組成物は、負極を製造するため、および負極に接触する保護膜を製造するために好適に使用することができる。

化合物(a6)の具体例としては、共役ジエン化合物として、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどを；

芳香族ビニル化合物として、例えばスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロルスチレン、ヒドロキシスチレンなどを、それぞれ挙げができる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a6)

10

20

20

30

40

50

)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0020】

1.1.1.7 化合物(a7)に由来する繰り返し単位

化合物(a7)は架橋性单量体である。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a7)に由来する繰り返し単位を有していてよい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a7)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に、好みしくは5質量%以下であり、より好みしくは3質量%以下である。10

化合物(a7)の具体例としては、例えばジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、ヘキサ(メタ)アクリル酸ジペンタエリスリトールなどを挙げることができる。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体において、化合物(a7)に由来する構成単位は、一種単独でまたは二種以上が組み合わされて存在していてよい。

【0021】

1.1.1.8 化合物(a8)に由来する繰り返し単位

化合物(a8)は-オレфинである。本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、化合物(a8)に由来する繰り返し単位を有していてよい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体における化合物(a6)に由来する繰り返し単位の含有割合は、全繰り返し単位を100質量%とした場合に、好みしくは5質量%以下であり、より好みしくは3質量%以下である。

化合物(a8)の具体例としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテンなどを挙げることができる。

【0022】

1.1.2 重合体の形態

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体としては、化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)、化合物(a4)および化合物(a5)にそれぞれに由来する繰り返し単位を有し、任意的にさらに化合物(a7)に由来する繰り返し単位を有する重合体(以下「重合体(A)」という。)であるか、あるいは化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)、化合物(a5)および化合物(a6)にそれぞれに由来する繰り返し単位を有し、任意的にさらに化合物(a7)に由来する繰り返し単位を有する重合体(以下「重合体(B)」という。)であることが好みしい。

重合体(A)および(B)は、いずれも、上記した以外の单量体に由来する繰り返し単位を有さないことが好みしい。

1.1.2.1 重合体(A)

上記重合体(A)は、上記のような化合物の混合物を重合して得られる重合体であってもよいし；あるいは

上記のうちの化合物(a4)に由来する繰り返し単位(のみ)を有する重合体(Aa)と化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a5)にそれぞれに由来する繰り返し単位を有し、任意的にさらに化合物(a7)に由来する繰り返し単位を有する重合体(Ab)と

からなるポリマーアロイ粒子であってもよい。重合体(A)がポリマーアロイであるとき、イオン導電性および耐酸化性と、密着性とを同時に発現することができる点で好みしい。

「ポリマーアロイ」とは、「岩波 理化学辞典 第5版 岩波書店」における定義によ50

れば、「2成分以上の高分子の混合あるいは化学結合により得られる多成分系高分子の総称」であって「異種高分子を物理的に混合したポリマーブレンド、異種高分子成分が共有結合で結合したブロックおよびグラフト共重合体、異種高分子が分子間力によって会合した高分子錯体、異種高分子が互いに絡み合ったIPN(Interpenetrating Polymer Network、相互侵入高分子網目)など」をいう。しかしながら、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有されるポリマーアロイは、「異種高分子成分が共有結合によって結合していないポリマーアロイ」のうちのIPNからなる粒子であることが好ましい。

ポリマーアロイを構成する重合体(Aa)は、イオン導電性に優れるとともに、結晶性樹脂のハードセグメントが凝集して、主鎖にC-H...F-Cのような疑似架橋点を与えているものと考えられる。このためバインダー樹脂として重合体(Aa)を単独で用いると、そのイオン導電性および耐酸化性は良好であるものの、密着性および柔軟性が不十分であるため密着性は低い。一方、ポリマーアロイを構成する重合体(Ab)は、密着性および柔軟性には優れるものの、耐酸化性が低いから、これをバインダー樹脂として単独で使用した場合には、充放電を繰り返すことにより酸化分解して変質するため、良好な充放電特性を得ることができない。しかしながら、重合体(Aa)および重合体(Ab)を含有するポリマーアロイを使用することにより、イオン導電性および耐酸化性と、密着性とを同時に発現することができ、良好な充放電特性を有する正極および保護膜を製造することが可能となる。

ポリマーアロイは、JIS K 7121に準拠する示差走査熱量測定(DSC)によって測定した場合、-50～250の温度範囲において吸熱ピークを1つしか有さないものであることが好ましい。この吸熱ピークの温度は、-30～+30の範囲にあることがより好ましい。

ポリマーアロイを構成する重合体(Aa)は、これが単独で存在する場合には、一般的に-50～250に吸熱ピーク(融解温度)を有する。また、ポリマーアロイを構成する重合体(Ab)は、重合体(Aa)とは異なる吸熱ピーク(ガラス転移温度)を有することが一般的である。このため、重合体中における重合体(Aa)および重合体(Ab)が、例えばコア-シエル構造のように相分離して存在する場合、-50～250において2つの吸熱ピークが観察されるはずである。しかし、-50～250における吸熱ピークが1つのみである場合には、該重合体はポリマーアロイであると推定することができる。

さらに、ポリマーアロイの有する1つのみの吸熱ピークの温度が-30～+30の範囲にある場合、該ポリマーアロイは活物質層に対してより良好な柔軟性と粘着性とを付与することができ、従って密着性がより向上されたものであることとなり、好ましい。

【0023】

1.1.2.1.1 重合体(Aa)

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物における重合体(A1)としてのポリマーアロイは、化合物(a4)に由来する繰り返し単位を有する重合体(Aa)を含有する。この重合体(Aa)を構成する繰り返し単位を導く单量体としては、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレンおよび六フッ化プロピレンからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、これらののみからなることが最も好ましい。

重合体(Aa)における各单量体に由来する繰り返し単位の好ましい含有割合は、重合体(Aa)の全質量を基準として、それぞれ以下のとおりである。

重合体(Aa)におけるフッ化ビニリデンに由来する繰り返し単位：好ましくは50～99質量%、より好ましくは70～98質量%、さらに好ましくは75～96質量；四フッ化エチレンに由来する繰り返し単位：好ましくは50質量%以下、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは2～25質量%；そして六フッ化プロピレンに由来する繰り返し単位：好ましくは50質量%以下、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは2～25質量%。

【0024】

10

20

30

40

50

1.1.2.1.2 重合体 (A b)

本発明における重合体 (A) としてのポリマーアロイは、化合物 (a 4) 以外の、共重合可能な他の不飽和单量体に由来する繰り返し単位を有する。

一般的に重合体 (A b) のような成分は、密着性は良好であるが、イオン導電性および耐酸化性が不良であると考えられており、従来から正極には使用されてこなかった。しかし本発明においては、このような重合体 (A b) を、重合体 (A a) と共にポリマーアロイとして使用することにより、良好な密着性を維持しつつ、十分なイオン導電性および耐酸化性を発現することに成功したものである。

重合体 (A b) における各单量体に由来する繰り返し単位の含有割合は、それぞれ以下のとおりである。以下はいずれも重合体 (A b) の質量を 100 質量 %としたときの値である。
10

化合物 (a 1) に由来する繰り返し単位：好ましくは 3 ~ 40 質量 %、より好ましくは 5 ~ 30 質量 %；

化合物 (a 2) に由来する繰り返し単位：好ましくは 1 ~ 40 質量 %、より好ましくは 4 ~ 30 質量 %；

化合物 (a 3) に由来する繰り返し単位：好ましくは 1 ~ 15 質量 %、より好ましくは 2 ~ 10 質量 %；

化合物 (a 5) に由来する繰り返し単位：好ましくは 5 ~ 95 質量 %、より好ましくは 30 ~ 89 質量 %；

化合物 (a 7) に由来する繰り返し単位：好ましくは 5 質量 % 以下、より好ましくは 3 質量 % 以下。
20

【0025】

1.1.2.1.3 ポリマーアロイの製造

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体 (A) としてのポリマーアロイは、上記のような構成をとるものである限り、その合成方法は特に限定されないが、例えば公知の乳化重合工程またはこれを適宜に組み合わせることによって、容易に合成することができる。

例えば先ず、化合物 (a 4) に由来する繰り返し単位を有する重合体 (A a) からなる粒子を、公知の方法によって合成し、次いで

該重合体 (A a) からなる粒子に、重合体 (A b) を構成するための单量体を加え、重合体 (A a) からなる粒子の編み目構造の中に、前記单量体を十分吸収させた後、重合体 (A a) の編み目構造の中で、吸収させた单量体を重合して重合体 (A b) を合成する方法により、ポリマーアロイの粒子を容易に製造することができる。このような方法によってポリマーアロイを製造する場合、重合体 (A a) に、重合体 (A b) の单量体を十分に吸収せざるを得ない。吸収温度が低すぎる場合または吸収時間が短すぎる場合には單なるコアシェル型の重合体または表層の一部のみが I P N 型の構造である重合体となり、本発明におけるポリマーアロイを得ることができない場合が多い。ただし、吸収温度が高すぎると重合系の圧力が高くなりすぎ、反応系のハンドリングおよび反応制御の面から不利となり、吸収時間を過度に長くしても、さらに有利な結果が得られるわけではない。
30

上記のような観点から、吸収温度は、30 ~ 100 とすることが好ましく、40 ~ 80 とすることがより好ましく；
40

吸収時間は、1 ~ 12 時間とすることが好ましく、2 ~ 8 時間とすることがより好ましい。このとき、吸収温度が低い場合には吸収時間を長くすることが好ましく、吸収温度が高い場合には短い吸収時間で十分である。吸収温度 (°C) と吸収時間 (h) を乗じた値が、おおむね 120 ~ 300 (°C · h)、好ましくは 150 ~ 250 (°C · h) の範囲となるような条件が適当である。

重合体 (A a) からなる粒子の網目構造の中に重合体 (A b) の单量体を吸収させる操作は、乳化重合に用いられる公知の媒体中、例えば水中で行うことが好ましい。

ポリマーアロイ中の重合体 (A a) の含有量は、ポリマーアロイ 100 質量 % 中、3 ~ 60 質量 % であることが好ましく、5 ~ 55 質量 % であることがより好ましく、10 ~ 50
50

0質量%であることがさらに好ましく、特に20～40質量%であることが好ましい。ポリマーAロイが重合体(Aa)を前記範囲で含有することにより、イオン導電性および耐酸化性と、密着性とのバランスがより良好となる。また、各単量体に由来する繰り返し単位の含有割合が上記の好ましい範囲にある重合体(Ab)を用いた場合には、ポリマーAロイが重合体(Aa)を前記範囲で含有することにより、該ポリマーAロイ全体の各繰り返し単位の含有割合を上述の好ましい範囲に設定することが可能となり、このことにより蓄電デバイスの充放電特性が良好となることが担保される。

重合条件については後述する。

【0026】

1.1.2.2 重合体(B)

10

重合体(B)における各単量体に由来する繰り返し単位の含有割合は、それぞれ以下のとおりである。以下はいずれも重合体(B)の質量を100質量%としたときの値である。

化合物(a1)に由来する繰り返し単位：好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～25質量%；

化合物(a2)に由来する繰り返し単位：好ましくは1～40質量%、より好ましくは3～25質量%；

化合物(a3)に由来する繰り返し単位：好ましくは1～15質量%、より好ましくは2～10質量%；

化合物(a5)に由来する繰り返し単位：好ましくは4～30質量%、より好ましくは5～15質量%；

化合物(a6)に由来する繰り返し単位：好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下。

化合物(a7)に由来する繰り返し単位：好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下。

この重合体粒子(B)をDSCによって測定した場合、-40～+25の温度範囲において吸熱ピークを1つしか有さないものであることが好ましい。この吸熱ピークの温度は、-30～+20の範囲にあることがより好ましく、-25～+10の範囲にあることがさらに好ましい。DSC分析における重合体粒子(B)の吸熱ピークが1つのみであり、且つ該ピーク温度が上記の範囲にあるとき、該重合体は良好な密着性を示すとともに、厚物質層に適度の柔軟性を付与することとなり、好ましい。

20

30

【0027】

1.1.3 重合体の製造

本発明における重合体の製造、すなわち、

重合体(Aa)の重合、

重合体(Aa)の存在下における重合体(Alb)の重合、および

重合体(B)の重合

は、それぞれ、公知の乳化剤(界面活性剤)、重合開始剤、分子量調整剤などの存在下で行うことができる。

上記乳化剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、デヒドロアビエチン酸塩、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩などのアニオン性界面活性剤；

40

ポリエチレングリコールのアルキルエステル、ポリエチレングリコールのアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールのアルキルエーテルなどのノニオン性界面活性剤；パーカルオロブチルスルホン酸塩、パーカルオロアルキル基含有リン酸エステル、パーカルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーカルオロアルキルエチレンオキシド付加物などのフッ素系界面活性剤などを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上を使用することができる。

乳化剤の使用割合は、使用する単量体の合計(重合体(Aa)の製造においては重合体

50

(Aa) を導く単量体の合計、重合体(Aa)の存在下に重合体(Ab)を重合する場合においては重合体(Ab)を導く単量体の合計、重合体(B)の製造においては重合体(B)を導く単量体の合計をいう。以下同じ。) 100質量部に対して、0.01~10質量部とすることが好ましく、0.02~5質量部とすることがさらに好ましい。

上記重合開始剤としては、例えば過硫酸リチウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性重合開始剤；

クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)などの油溶性重合開始剤などを適宜選択して用いることができる。これらのうち、特に過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、クメンハイドロパーオキサイドまたはt-ブチルハイドロパーオキサイドを使用することが好ましい。重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、単量体組成、重合反応系のpH、他の添加剤などの組み合わせなどを考慮して適宜設定される。10

重合開始剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、0.3~3質量部とすることが好ましい。

上記分子量調整剤としては、例えばn-ヘキシリルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ステアリルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン；

ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイドなどのキサントゲン化合物；20

ターピノレン、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドなどのチウラム化合物；

2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノールなどのフェノール化合物；

アリルアルコールなどのアリル化合物；

ジクロルメタン、ジブロモメタン、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素化合物；

-ベンジルオキシスチレン、-ベンジルオキシアクリロニトリル、-ベンジルオキシアクリルアミドなどのビニルエーテル化合物などのほか、30

トリフェニルエタン、ペンタフェニルエタン、アクロレイン、メタアクロレイン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、2-エチルヘキシリチオグリコレート、-メチルスチレンダイマーなどを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上を使用することができる。

分子量調節剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、5質量部以下とすることが好ましい。

乳化重合は適当な水系媒体中で行うことが好ましく、特に水中で行うことが好ましい。この水系媒体中における単量体の合計の含有割合は、10~50質量%とすることができ、20~40質量%とすることが好ましい。

重合温度は、好ましくは40~95であり、より好ましくは50~85である。重合時間は、好ましくは1~24時間であり、より好ましくは2~18時間である。40

上記の各重合は、一段重合として行ってもよく、二段重合法によってもよい。重合を二段重合法によって行う場合、一段目重合に使用する単量体の使用割合は、単量体の全質量(一段目重合に使用する単量体の質量と二段目重合に使用する単量体の質量との合計)に対して、20~80質量%の範囲とすることが好ましく、40~75質量%の範囲とすることが好ましい。一段目重合をこのような量の単量体で行うことにより、分散安定性に優れ、凝集物が生じ難い重合体粒子を得るとともに、組成物の経時的なスラリー粘度の上昇も抑制されることとなり、好ましい。一段目重合に使用する単量体の種類およびその使用割合と、二段目重合に使用する単量体の種類およびその使用割合とは、同じとしてもよく、異ならしめてもよい。

1.1.4 重合体の最頻粒径

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に含有される重合体は、液状媒体中に分散したラテックス状の重合体粒子であることが好ましい。この場合、重合体粒子の最頻粒径は、50～800nmの範囲にあることが好ましく、75～500nmの範囲にあることがより好ましく、特に100～250nmの範囲にあることが好ましい。重合体粒子の最頻粒径が前記範囲にあることにより、電極活物質またはフィラーの表面への重合体粒子の吸着が効果的になれるから、これらの移動に伴って重合体粒子も追随して移動することができることとなる。その結果、両者の粒子のうちのどちらかのみが単独でマイグレートすることを抑制することができるので、電気的特性の劣化を抑制することができる。

この最頻粒径は、光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、粒子を粒径の小さい順に累積したときの粒子数の累積度数が50%となる粒子径(D50)の値である。このような粒度分布測定装置としては、例えばコールターLS230、LS100、LS13320(以上、Beckman Coulter Inc製)、FPAR-1000(大塚電子(株)製)などを挙げることができる。これらの粒度分布測定装置は、重合体粒子の一次粒子だけを評価対象とするものではなく、一次粒子が凝集して形成された二次粒子をも評価対象とすることができます。従って、これらの粒度分布測定装置によって測定された粒度分布は、蓄電デバイス用バインダー組成物中に含有される重合体粒子の分散状態の指標とすることができます。

重合体粒子の最頻粒径は、後述の電極用スラリーまたは保護膜用スラリーを遠心分離して電極活物質を沈降させた後、その上澄み液を上記の粒度分布測定装置によって測定する方法によっても測定することができる。

【0029】

1.2 液状媒体

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、好ましくは液状媒体を含有する。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物に好ましく含有される液状媒体は、水を含有する水系媒体であることが好ましい。この水系媒体は、水以外の非水媒体を含有していてもよい。この非水媒体としては、例えばアミド化合物、炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、アミン化合物、ラクトン、スルホキシド、スルホン化合物などを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上を使用することができる。液状媒体が、水と、水以外の非水媒体と、を含有する水系媒体である場合、液状媒体の全量100質量%中に占める水の割合としては、90質量%以上であることが好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、液状媒体として水系媒体を使用することにより、環境に対して悪影響を及ぼす程度が低くなり、取扱作業者に対する安全性も高くなる。

液状媒体の使用割合は、蓄電デバイス用バインダー組成物の固形分濃度(蓄電デバイス用バインダー組成物中の液状媒体以外の成分の合計質量が蓄電デバイス用バインダー組成物の全質量に占める割合をいう。以下同じ。)が、5～80質量%となる割合とすることが好ましく、10～60質量%となる割合とすることがより好ましい。

【0030】

1.3 蓄電デバイス用バインダー組成物

上記したように、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体が粒子状で液状媒体中に分散したラテックス状であることが好ましい。蓄電デバイス用バインダー組成物がラテックス状であることにより、電極活物質などを配合して調製される電極用スラリー、およびフィラーを配合して調製される保護膜用スラリーの安定性が良好となり、またこれらのスラリーの塗布性が良好となるため好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を蓄電デバイスの正極を製造するために用いる場合、これに含有される重合体としては、重合体(A)からなる粒子であることが好ましい。一方、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を蓄電デバイスの負極を製造するために用いる場合、これに含有される重合体としては、重合体(B)からなる粒子である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を蓄電デバイスの保護膜を製造するために用いる場合は、該保護膜が配置される位置によって好ましい重合体の種類が異なる。保護膜が正極と接触する位置に配置される場合には、これを製造するために用いられる蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体(A)からなる粒子を含有することが好ましい。一方、保護膜が負極と接触する位置に配置される場合には、蓄電デバイス用バインダー組成物中の重合体は、重合体(A)からなる粒子であっても重合体(B)からなる粒子であっても、どちらでもよい。

重合体の製造を乳化重合によった場合、得られたラテックスはそのままラテックス状の蓄電デバイス用バインダー組成物の調製に供することができる。従って、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、重合体および液状媒体のほかに、重合体の合成に使用される重合触媒またはその残滓、残存した单量体、乳化剤、界面活性剤、中和剤などを含有していても、本発明の効果が減殺されるものではない。しかしながら、得られる蓄電デバイスの電池特性を十分に高いレベルに維持する観点からは、これら重合体の製造に由来する成分の含有割合は可及的に少ないことが好ましく、蓄電デバイス用バインダー組成物の固形分に対して、5質量%以下とすることが好ましく、1質量%以下とすることがより好ましく、0.5質量%以下とすることがさらに好ましく、特に好ましくはこれらを全く含有しないことである。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、その液性が中性付近であることが好ましく、pH 6.0 ~ 8.5 であることがより好ましく、特に pH 7.0 ~ 8.0 であることが好ましい。組成物の液性の調整には、公知の酸または塩基を用いることができる。酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを；

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などを、それぞれ挙げることができる。

従って本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物は、上記の酸または塩基を、液性の調整に必要な範囲で含有していてもよい。

【0031】

2. 電極用スラリー

上記のような本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて、電極用スラリーを製造することができる。電極用スラリーとは、集電体の表面上に電極活物質層を形成するために用いられる分散液のことをいう。本発明における電極用スラリーは、少なくとも本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物および電極活物質を含有する。

【0032】

2.1 電極活物質

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造される電極用スラリーに使用される電極活物質としては、例えば炭素材料、リチウム原子を含む酸化物、ケイ素原子を含む化合物、鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物、ポリアセニ系有機半導体(PAS)などを挙げることができる。

上記炭素材料としては、例えばアモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、ピッチ系炭素纖維などを挙げることが得きる。

上記リチウム原子を含む酸化物としては、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、三元系ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$ などを挙げることができる。

上記ケイ素原子を含む化合物としては、例えばケイ素単体、ケイ素酸化物、ケイ素合金などを挙げができるほか、特開2004-185810号公報に記載されたケイ素材料を使用することができる。上記ケイ素酸化物としては、組成式 SiO_x ($0 < x < 2$ 、好ましくは $0.1 < x < 1$) で表されるケイ素酸化物が好ましい。上記ケイ素合金としては、ケイ素と、チタン、ジルコニウム、ニッケル、銅、鉄およびモリブデンよりなる群から選択される少なくとも一種の遷移金属との合金が好ましい。これらの遷移金属のケイ

10

20

30

40

50

化物は、高い電子伝導度を有し、且つ高い強度を有することから好ましく用いられる。また、活物質がこれらの遷移金属を含むことにより、活物質の表面に存在する遷移金属が酸化されて表面に水酸基を有する酸化物となるから、バインダーとの結着力がより良好になる点でも好ましい。ケイ素合金としては、ケイ素 - ニッケル合金またはケイ素 - チタン合金を使用することがより好ましく、ケイ素 - チタン合金を使用することが特に好ましい。ケイ素合金におけるケイ素の含有割合は、該合金中の金属元素の全部に対して 10 モル% 以上とすることが好ましく、20 ~ 70 モル% とすることがより好ましい。ケイ素原子を含む化合物は、単結晶、多結晶および非晶質のいずれであってもよい。

上記における「酸化物」とは、酸素と、酸素よりも電気陰性度の小さい元素と、からなる化合物または塩を意味する概念であり、金属酸化物の他、金属のリン酸塩、硝酸塩、ハロゲンオキソ酸塩、スルホン酸塩などをも包含する概念である。
10

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を蓄電デバイスの正極を製造するために使用する場合、電極用スラリーが含有する活物質としては、リチウム原子を含む酸化物であることが好ましい。

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を蓄電デバイスの負極を製造するために使用する場合、電極用スラリーが含有する活物質としては、ケイ素原子を含む化合物を含有するものであることが好ましい。ケイ素原子はリチウムの吸蔵力が大きいから、活物質がケイ素原子を含む化合物を含有することにより、得られる蓄電デバイスの蓄電容量を高めることができ、その結果、蓄電デバイスの出力およびエネルギー密度を高くすることができる。負極用の活物質としては、ケイ素原子を含む化合物と炭素材料との混合物からなることが好ましい。炭素材料は、充放電に伴う体積変化が小さいから、負極用活物質としてケイ素原子を含む化合物と炭素材料との混合物を使用することにより、ケイ素原子を含む化合物の体積変化の影響を緩和することができ、活物質層と集電体の密着性をより向上することができる。負極用活物質は、ケイ素原子を含む化合物とグラファイトとの混合物からなることが特に好ましい。活物質中に占めるケイ素原子を含む化合物の割合は、1 質量% 以上とすることが好ましく、1 ~ 50 質量% とすることがより好ましく、5 ~ 45 質量% とすることがさらに好ましく、特に 10 ~ 40 質量% とすることが好ましい。
20

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を電気二重層キャパシタ用の電極を製造するために使用する場合、電極用スラリーが含有する活物質としては、例えば炭素材料、アルミニウム化合物、ケイ素酸化物などを用いることが好ましい。
30

さらに、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物をリチウムイオンキャパシタ用の電極を製造するために使用する場合、電極用スラリーが含有する活物質としては、例えば炭素材料、ポリアセン系有機半導体 (PAS) などを用いることが好ましい。

活物質の形状としては、粒状であることが好ましい。粒子の粒径 (平均メジアン粒径) としては、0.1 ~ 100 μm であることが好ましく、1 ~ 20 μm であることがより好ましい。

活物質の使用割合は、蓄電デバイス用バインダー組成物中の重合体の量が活物質 100 質量部に対して、0.1 ~ 25 質量部となる割合とすることが好ましく、0.5 ~ 15 質量部となる割合とすることがより好ましい。このような使用割合とすることにより、密着性により優れ、しかも電極抵抗が小さく充放電特性により優れた電極を製造することができる。
40

【0033】

2.2 任意的添加成分

本発明における電極用スラリーは、前述した成分以外に、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。このようなその他の成分としては、例えば導電付与剤、増粘剤、液状媒体 (ただし、蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を除く。) などを挙げることができる。

【0034】

2.2.1 導電付与剤

導電付与剤の具体例としては、リチウムイオン二次電池においてはカーボンなどを挙げ
50

ることができる。カーボンとしては、活性炭、アセチレンブラック、ケッテンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレンなどを挙げることができる。これらの中でも、アセチレンブラックまたはファーネスブラックを好ましく使用することができる。導電付与剤の割合は、活物質100質量部に対して、好ましくは20質量部以下であり、より好ましくは1~15質量部であり、特に2~10質量部であることが好ましい。

【0035】

2.2.2 増粘剤

電極用スラリーは、その塗工性を改善する観点から、増粘剤を含有することができる。増粘剤の具体例としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロースなどのセルロース誘導体；

上記セルロース誘導体のアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；

ポリ(メタ)アクリル酸、変性ポリ(メタ)アクリル酸などのポリカルボン酸；

上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのポリビニルアルコール系(共)重合体；

(メタ)アクリル酸、マレイン酸およびフマル酸などの不飽和カルボン酸と、ビニルエステルとの共重合体の鹼化物などの水溶性ポリマーなどを挙げることができる。

増粘剤の使用割合としては、電極用スラリー中の増粘剤の重量(W_v)と活物質の重量(W_a)との比(W_v / W_a)が0.001~0.1となる割合である。この比(W_v / W_a)は、0.005~0.05であることが好ましい。

【0036】

2.2.3 液状媒体

電極用スラリーは、蓄電デバイス用バインダー組成物を含有するから、該蓄電デバイス用バインダー組成物が含有していた液状媒体を含有することとなる。しかしながら電極用スラリーは、蓄電デバイス用バインダー組成物から持ち込まれた液状媒体に加えて、さらなる液状媒体を追加で含有してもよい。

電極用スラリーに追加含有される液状媒体は、蓄電デバイス用バインダー組成物に含有されていた液状媒体と同種であってもよく、異なっていてもよいが、蓄電デバイス用バインダー組成物における液状媒体について上述した液状媒体から選択して使用されることが好ましい。

電極用スラリーにおける液状媒体(蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を含む。)の使用割合は、電極用スラリーの固形分濃度(電極用スラリー中の液状媒体以外の成分の合計質量が電極用スラリーの全質量に占める割合をいう。以下同じ。)が、30~70質量%となる割合とすることが好ましく、40~60質量%となる割合とすることがより好ましい。

【0037】

2.3 電極用スラリーの製造方法

電極用スラリーは、上記の各成分を含有するものである限り、どのような方法によって製造されたものであってもよい。

しかしながら、より良好な分散性および安定性を有する電極用スラリーを、より効率的且つ安価に製造するとの観点から、蓄電デバイス用バインダー組成物に、活物質および必要に応じて用いられる任意的添加成分を加え、これらを混合することにより製造することができる。

蓄電デバイス用バインダー組成物と他の成分とを混合するためには、公知の手法による攪拌によって行うことができる。

電極用スラリーの調製(各成分の混合操作)は、少なくともその工程の一部を減圧下で行うことが好ましい。これにより、得られる活物質層内に気泡が生じることを防止することができる。減圧の程度としては、絶対圧として、 $5.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ Pa程度とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

電極用スラリーを製造するための混合攪拌としては、スラリー中に活物質粒子の凝集体が残らない程度に攪拌し得る混合機と、必要にして十分な分散条件とを選択する必要がある。分散の程度は粒ゲージにより測定可能であるが、少なくとも $100\text{ }\mu\text{m}$ より大きい凝集物がなくなるように混合分散することが好ましい。このような条件に適合する混合機としては、例えばボールミル、ビーズミル、サンドミル、脱泡機、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを例示することができる。

【0038】

2.4 蓄電デバイス用電極の製造方法

蓄電デバイス用電極は、金属箔などの適宜の集電体の表面に、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造された電極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜から液状媒体を除去することにより、製造することができる。この様にして製造された電極は、集電体上に、前述の重合体および活物質、さらに必要に応じて使用される任意添加成分を含有する活物質層が結着されてなるものである。集電体の表面に前述した電極用スラリーから形成された層を有する電極は、集電体と活物質層間と間の結着性に優れるとともに、充放電特性（特に高速放電特性）に優れる蓄電デバイスを与える。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池においては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製の集電体が使用されるが、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いた場合、本発明の正極用スラリーの効果が最もよく現れる。ニッケル水素二次電池における集電体としては、パンチングメタル、エキスピンドメタル、金網、発泡金属、網状金属纖維焼結体、金属メッキ樹脂板などが使用される。

集電体の形状および厚みは特に制限されないが、厚さ $0.001\sim0.5\text{ mm}$ 程度のシート状のものとすることが好ましい。

電極用スラリーの集電体への塗布方法については、特に制限はない。塗布は、例えばドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの適宜の方法によることができる。電極用スラリーの塗布量も特に制限されないが、液状媒体を除去した後に形成される活物質層の厚さが、 $0.005\sim5\text{ mm}$ となる量とすることが好ましく、 $0.01\sim2\text{ mm}$ となる量とすることがより好ましい。

塗布後の塗膜からの液状媒体の除去方法についても特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；（遠）赤外線、電子線などの照射による乾燥などによることができる。乾燥速度としては、応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように適宜に設定することができる。

さらに、液状媒体除去後の集電体をプレスすることにより、活物質層の密度を高めることが好ましい。プレス方法としては、金型プレス、ロールプレスなどの方法が挙げられる。プレスの条件は、使用するプレス機器の種類および活物質層の密度の所望値によって適宜に設定されるべきである。この条件は、当業者による少しの予備実験により、容易に設定することができるが、例えばロールプレスの場合、ロールプレス機の線圧力は $0.1\sim10\text{ t/cm}$ 、好ましくは $0.5\sim5\text{ t/cm}$ の圧力において、例えばロール温度が $20\sim100$ において、分散媒除去後の塗膜の送り速度（ロールの回転速度）が $1\sim80\text{ m/min}$ 、好ましくは $5\sim50\text{ m/min}$ で行うことができる。

プレス後の活物質層の密度は活物質の種類によって比重が異なるため、一概に論ずることはできないが、活物質層の空隙率が $10\sim50\%$ となるように密度を設定することが好ましい。活物質層の密度は、活物質として例えばリン酸鉄リチウムを使用する場合には $1.5\sim2.5\text{ g/cm}^3$ とすることが好ましく、 $1.7\sim2.1\text{ g/cm}^3$ とすることがより好ましく；

活物質として例えばグラファイトを使用する場合には $1.2\sim1.9\text{ g/cm}^3$ とすることが好ましく、 $1.3\sim1.8\text{ g/cm}^3$ とすることがより好ましい。

10

20

30

40

50

プレス後の塗膜は、さらに、減圧下で加熱して液状媒体を完全に除去することが好ましい。この場合の減圧の程度としては、絶対圧として 200 Pa 以下とすることが好ましく、150 Pa 以下とすることがより好ましい。加熱温度としては、100 ~ 200 とすることが好ましく、120 ~ 180 とすることがより好ましい。加熱時間は、1 ~ 24 時間とすることが好ましく、2 ~ 12 時間とすることがより好ましい。

このようにして製造された蓄電デバイス用電極は、集電体と活物質層との間の密着性に優れる。

【0039】

3. 保護膜用スラリー

上記したような本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて、保護膜用スラリーを製造することができる。保護膜用スラリーは、適当な基材の表面上に保護膜を形成するために用いられる分散液である。本発明における保護膜用スラリーは、少なくとも本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物およびフィラーを含有する。

【0040】

3.1 フィラー

本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造される保護膜用スラリーに使用されるフィラーは、無機粒子および有機粒子のどちらであってもよい。これらのうち無機粒子が好ましい。

本発明の保護膜用スラリーにおけるフィラーとしては、金属の酸化物または半金属の酸化物を使用することが好ましく、具体的には例えれば酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化マグネシウム（マグネシア）などを挙げることができる。前記酸化チタンとしては、ルチル型の酸化チタンが好ましい。これらのうち、酸化チタンまたは酸化アルミニウムを使用することが、形成される保護膜のタフネスが高くなることから、好ましい。

本発明におけるフィラーの最頻粒径 (Dc) は、1 μm 以下であることが好ましく、0.1 ~ 0.8 μm であることがより好ましい。

セパレータは、通常は多孔質体である。多孔質体であるセパレータの表面上に保護膜を形成する場合、フィラーの最頻粒径は、セパレータの有する細孔の平均孔径よりも大きいことが好ましい。このことにより、フィラーがセパレータの有する細孔内に詰まることを防止することができ、従って電解液中のイオンの移動を阻害しないことになる。

上記したフィラーの最頻粒径 (Dc) は、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物中の重合体粒子の最頻粒径と同様の方法によって測定される D50 値である。フィラーの最頻粒径は、保護膜用スラリーを遠心分離してフィラーを沈降させた後の上澄み液を除去し、沈降したフィラーについて測定してもよい。

フィラーの使用割合は、蓄電デバイス用バインダー組成物中の重合体の量が、フィラー 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部となる割合とすることが好ましく、1 ~ 10 質量部となる割合とすることがより好ましい。このような使用割合とすることにより、密着性により優れ、しかも抵抗が小さい保護膜を製造することができる。

【0041】

3.2 任意的添加成分

本発明における保護膜用スラリーは、前述した成分以外に、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。このようなその他の成分としては、例えれば界面活性剤増粘剤、液状媒体（ただし、蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を除く。）などを挙げることができる。

上記界面活性剤は、保護膜用スラリーの分散性および分散安定性をより向上する目的で、本発明の保護膜用スラリーに含有されることができる。保護膜用スラリーにおける界面活性剤としては、例えればアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などを挙げることができる。これらの例としては、上記アニオン系界面活性剤として、例えれば脂肪酸塩、モノアルキル硫酸塩、モノアルキルリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩などを；

10

20

30

40

50

上記カチオン系界面活性剤として、例えばアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などを；

上記両性界面活性剤として、例えばアルキルジメチルアミノキシド、アルキルカルボキシベタインなどを；

上記ノニオン系界面活性剤として、例えば脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルポリグルコシド、アルキルモノグリセリルエーテル、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フェニルエーテル、ポリビニルアルコール系重合体などを、それぞれ挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独で使用することができ、あるいは複数種を組み合わせて使用してもよい。

界面活性剤の使用割合は、フィラー 100 質量部に対して、10 質量部以下とすることが好ましく、5 質量部以下とすることがより好ましい。10

増粘剤および液状媒体については、電極用スラリーにおける任意的添加成分について上記したところと同様である。

ただし、保護膜用スラリーにおける液状媒体（蓄電デバイス用バインダー組成物からの持ち込み分を含む。）の使用割合は、保護膜用スラリーの固形分濃度（保護膜用スラリー中の液状媒体以外の成分の合計質量が保護膜用スラリーの全質量に占める割合をいう。以下同じ。）が、10～80 質量%となる割合とすることが好ましく、15～60 質量%となる割合とすることがより好ましい。

【0042】

3.3 保護膜用スラリーの製造方法

保護膜用スラリーは、上記の各成分を含有するものである限り、どのような方法によって製造されたものであってもよい。20

しかしながら、より良好な分散性および安定性を有する保護膜用スラリーを、より効率的且つ安価に製造するとの観点から、蓄電デバイス用バインダー組成物に、フィラーおよび必要に応じて用いられる任意的添加成分を加え、これらを混合することにより製造することができる。

蓄電デバイス用バインダー組成物とその他の成分との混合は、電極用スラリーの製造方法として上記したところと同様の装置を用いて行うことができる。

【0043】

3.4 蓄電デバイス用保護膜の製造方法

本発明における蓄電デバイス用保護膜は、上記の保護膜用スラリーを、正極、負極またはセパレータの表面上に塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜から液状媒体を除去することにより、製造することができる。

上記正極および負極としては、それぞれ、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物から調製された電極用スラリーを用いて製造された活物質層を有するものであってもよく、あるいは従来技術における正極および負極であってもよい。

上記セパレータは多数の細孔を有する多孔質体である。セパレータを構成する材質としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系重合体；

ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのポリフッ化ビニリデン系重合体；40

ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系重合体；

ポリアミド系重合体；

ポリイミド系重合体；

ポリスチレン系重合体；

ポリサルホン系重合体；

ポリビニルアルコール系重合体；ポリフェニレンエーテル系重合体；

ポリフェニレンスルフィド系重合体；酢酸セルロース系重合体；

ポリアクリロニトリル系重合体などを挙げることができる。

【0044】

上記したとおり、セパレータの有する細孔の平均孔径は、保護膜用スラリーに含有され50

るフィラーの最頻粒径よりも小さいことが好ましい。従って、セパレータの細孔の平均孔径としては、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。この範囲の孔径を有するセパレータを使用することにより、フィラーがセパレータの有する細孔内に詰まることを防止することができる。

セパレータの空隙率は、好ましくは $20 \sim 80$ 体積%であり、より好ましくは $30 \sim 75$ 体積%である。この範囲の空隙率を有するセパレータを用いることにより、保護膜を形成した場合であっても、蓄電デバイスの出力特性を損なうことがないため、好ましい。

セパレータの厚さは、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。この範囲の厚さのセパレータを用いることにより、保護膜を形成する際の作業性が良好となる利点がある。またこの範囲の厚さのセパレータを使用することにより、保護膜形成後のセパレータの占有体積が過大となることがなく、従って得られる蓄電デバイスの体積あたりの蓄電容量が損なわれることがない。10

保護膜用スラリーの塗布方法については、電極用スラリーの集電体への塗布方法について上記したところと同様に行うことができる。保護膜用スラリーの塗布量は、液状媒体を除去した後に形成される保護膜の厚さが、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ となる量とすることが好ましい。

保護膜の厚さをこの範囲とすることにより、蓄電デバイスの内部抵抗を上昇させずに、デンドライトによる短絡の危険を可及的に低減することができ、好ましい。

塗布後の塗膜からの液状媒体の除去は、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；（遠）赤外線、電子線などの照射による乾燥などによることができる。塗膜の乾燥処理は、好ましくは $20 \sim 150$ 、より好ましくは $50 \sim 150$ の温度範囲において、好ましくは $1 \sim 120$ 分間、より好ましくは $5 \sim 60$ 分間、行うことができる。20

【0045】

4. 蓄電デバイス

本発明の蓄電デバイスは、上記のようにして製造される蓄電デバイス用電極（正極および負極）ならびに蓄電デバイス用保護膜から選択される1つ以上を具備するものであり、さらに電解液を含有し、その他適宜の部品を用いて、常法に従って製造することができる。

具体的な製造方法としては、例えば、負極と電極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に収納し、該電池容器に電解液を注入して封口する方法などを挙げることができる。電池の形状は、コイン型、円筒型、角形、ラミネート型など、適宜の形状であることができる。30

電解液は、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、電極活物質の種類に応じて、蓄電デバイスに用いられる公知の電解液の中から電池としての機能を効果的に発現するものを選択すればよい。

電解液は、電解質を適當な溶媒に溶解した溶液であることができる。

【0046】

上記電解質としては、例えばリチウムイオン二次電池においては、従来から公知のリチウム塩のいずれをも使用することができ、その具体例としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{C}_{110}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどを例示することができる。40

上記電解質を溶解するための溶媒は、特に制限されるものではないが、その具体例として、例えば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、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート化合物；

- ブチルラクトンなどのラクトン化合物；

トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル化合物；50

ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド化合物などを挙げることができ、これらのうちから選択される一種以上を使用することができる。

電解液中の電解質の濃度としては、好ましくは0.5～3.0モル/Lであり、より好ましくは0.7～2.0モル/Lである。

【0047】

以下に、図を参照しながら、本発明の蓄電デバイスの具体的な実施形態について説明する。

先ず、図1に、蓄電デバイスの最も基本的な構造を断面模式図として示した。

図1の蓄電デバイスは、正極1と負極2との間にセパレータ3が挟持されている。正極1は、正極集電体11の表面上に正極活性物質層12が積層された構造であり、
負極2は、負極集電体21の表面上に負極活性物質層22が積層された構造である。そして、正極活性物質層12、負極集電体21およびセパレータ3の領域には、これらに含侵された状態で電解液(図示せず)が存在する。
10

図1の蓄電デバイスにおいて、正極活性物質層12および負極集電体21のうちの少なくとも一方が本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて調製された電極用スラリーから形成されたものである場合には、該蓄電デバイスは本発明の蓄電デバイスである。

図2に、保護膜を有する蓄電デバイスの一例の構造を断面模式図として示した。

図2の蓄電デバイスは、図1の蓄電デバイスにおいて、正極1とセパレータ3との間に保護膜101が形成されている。この保護膜101は、正極活性物質層12の表面上に形成されたものであってもよいし、セパレータ3の正極側表面上に形成されたものであってもよい。
20

図3～5は、それぞれ、保護膜を有する蓄電デバイスの別の例である。

図3～5における正極活性物質層12および負極活性物質層22は、それぞれ、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて調製された電極用スラリーから形成されたものであってもよいし、従来技術のものであってもよい。

図3の蓄電デバイスは、図1の蓄電デバイスにおいて、負極2とセパレータ3との間に保護膜102が形成されている。この保護膜102は、負極活性物質層22の表面上に形成されたものであってもよいし、セパレータ3の負極側表面上に形成されたものであってもよい。

図4の蓄電デバイスは、図1の蓄電デバイスにおいて、正極1とセパレータ3との間に保護膜101が、
負極2とセパレータ3との間に保護膜102が、
それぞれ形成されている。保護膜101および102は、それぞれ、活性物質の表面上に形成されたものであってもよいが、セパレータ3の両面に形成することが、プロセス上便利である。
30

図2～4の蓄電デバイスにおける保護膜101および102の厚さは、それぞれ、0.5～1.0μmであることが好ましく、1～5μmであることがより好ましい。

図5の蓄電デバイスは、正極1と負極2との間に保護膜103が挟持された構造を有する。この蓄電デバイスは、セパレータを有さず、保護膜103がセパレータの機能を併有する。この場合の保護膜103の厚さは、5～30μmであることが好ましく、7～20μmであることがより好ましい。このような保護膜103を有する蓄電デバイスは、該保護膜を、例えば正極活性物質層12の表面上または負極活性物質層22の表面上に形成することによって製造することができる。
40

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の実施例において、重合体粒子の合成は、必要に応じて下記のスケールで繰り返しを行い、以降の実験における必要量を確保した。

【0049】

<バインダー組成物の調製および評価>

実施例 C 1

[バインダー組成物の調製]

(1) 重合体(Aa)の重合

電磁式攪拌機を備えた内容積約6Lのオートクレープの内部を十分に窒素置換した後、脱酸素した純水2.5Lおよび乳化剤としてパーフルオロデカン酸アンモニウム25gを仕込み、350rpmで攪拌しながら60まで昇温した。次いで、単量体であるフッ化ビニリデン(VdDF)70質量%および六フッ化プロピレン(HFP)30質量%からなる混合ガスを、内圧が20kg/cm²に達するまで仕込んだ。さらに、重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを20質量%含有するフロン113(CC₁F₂-CC₁F)溶液25gを、窒素ガスを使用して圧入し、重合を開始した。重合中は内圧が20kg/cm²に維持されるように、VdDF60質量%およびHFP40質量%からなる混合ガスを逐次圧入した。重合が進行するに従って重合速度が低下するため、重合開始から3時間経過後に、先と同じ重合開始剤溶液の同量を窒素ガスを使用して圧入し、さらに3時間反応を継続した。その後、反応液を冷却すると同時に攪拌を停止し、未反応の単量体を放出して反応を停止することにより、重合体(Aa)の微粒子を40質量%含有する水系分散体を得た。得られた重合体(Aa)について¹⁹F-NMRにより分析した結果、各単量体の質量組成比はVdDF/HFP=21/4であることが分かった。

【0050】

(2) バインダー組成物の調製(重合体粒子の合成、重合体(Ab)の重合)

容量7Lのセパラブルフラスコの内部を十分に窒素置換した後、上記の工程で得られた重合体(Aa)の微粒子を含有する水系分散体1,600g(重合体(Aa)換算で25質量部に相当)、乳化剤「アデカリアソープSR1025」(商品名、株式会社ADEKA製)0.5質量部、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)20質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)50質量部、アクリロニトリル(AN)20質量部、アクリル酸(AA)8質量部およびエチレングリコールジメタクリレート(EDMA)2質量部ならびに水130質量部を順次に仕込んだ後、70において3時間攪拌して重合体(Aa)に単量体を吸収させた。次いで油溶性重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.5質量部を含有するテトラヒドロフラン溶液20mLを添加し、75に昇温して3時間反応を行い、さらに85で2時間反応を行った。その後、冷却した後に反応を停止し、2.5N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0に調節することにより、重合体(Ab)からなる粒子を40質量%含有する水系分散体(蓄電デバイス用バインダー組成物(C1))を得た。

【0051】

[バインダー用組成物の評価]

(1) 電解液不溶分・膨潤度の測定(電解液浸漬試験)

上記で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物10gを直径8cmのテフロン(登録商標)シャーレへ秤り取り、120で1時間加熱して溶媒(水)を除去し、フィルムを得た。得られたフィルム(重合体)のうちの1gを、後述の蓄電デバイスの製造において電解液として用いるエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートからなる混合液(EC/DEC=1/2(容量比)、以下、この混合液を「EC/DEC」という。)400mL中に浸漬して、60において24時間振とうした。次いで、300メッシュの金網で濾過して不溶分を分離した後、溶解分のEC/DECを蒸発除去して得た残存物の重量(Y(g))を測定した値から、下記数式(1)によって電解液不溶分を求めたところ、上記重合体粒子の電解液不溶分は98質量%であった。また上記の濾過で分離した不溶分(フィルム)の表面についてEC/DECを紙に吸収させて取り除いた後、該不溶分フィルムの重量(Z(g))を測定した値から、下記数式(2)によって電解液膨潤度を測定したところ、上記重合体粒子の電解液膨潤度は300質量%であった。

$$\text{電解液不溶分(質量\%)} = ((1 - Y) / 1) \times 100 \quad (1)$$

10

20

30

40

50

$$\text{電解液膨潤度(質量\%)} = (Z / (1 - Y)) \times 100 \quad (2)$$

(2) DSC分析

さらに、得られた重合体粒子を示差走査熱量計(DSC)によって測定したところ、単一のガラス転移温度Tgが-2に1つだけ観測された。この重合体粒子は、二種類の重合体から構成されているにもかかわらず1つのTgしか示さないため、ポリマーアロイ粒子であると推測された。

(3) 重合体粒子の最頻粒径の測定

動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置(大塚電子(株)製、形式「FPAR-1000」)を用いて、上記重合体粒子の粒度分布を測定した。その粒度分布から求めた最頻粒径は300nmであった。

10

【0052】

実施例C2～C11および比較例c1～c7

上記実施例C1の「1.(1)重合体(Aa)の重合」における重合体(Aa)を合成するための単量体の種類および量、ならびに「1.(2)バインダー組成物の調製」における重合体(Aa)の使用量ならびに重合体(Ab)を合成するための単量体の種類および量、ならびに重合体(Aa)に単量体を吸収させるための攪拌時間(第1表では「単量体吸収のための攪拌時間」と表記)を、それぞれ第1表に記載のとおりとし、また必要に応じて乳化剤量を調整したほかは、実施例C1と同様にして固形分濃度40質量%の重合体(A)からなる粒子を含有する水系分散体(蓄電デバイス用バインダー組成物(C2)～(C11)および(c1)～(c7))を調製した。これらのバインダー組成物を用い、実施例C1と同様にして各種の評価を行った。評価結果は第1表に示した。

20

なお、実施例C6およびC8ならびに比較例c4においては、重合体(Aa)に単量体を吸収させる操作を行わなかったため、DSC分析において、ガラス転移温度Tgのほかに融点Tmが観測されている。また、実施例C5ならびに比較例c5およびc7のDSC分析において、ガラス転移温度Tgが観測されていないのは、重合体(Ab)が強固な架橋構造を形成しているためであると考えられる。

【0053】

実施例C12

容量7リットルのセパラブルフラスコに、水150質量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2質量部を仕込み、セパラブルフラスコの内部を十分に窒素置換した。

30

一方、別の容器に、水60質量部、乳化剤としてエーテルサルフェート型乳化剤(商品名「アデカリーソープSR1025」、(株)ADEKA製)を固形分換算で0.8質量部ならびに単量体として2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(TFEMA)20質量部、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)アクリロニトリル(AN)8質量部、メタクリル酸メチル(MMA)5質量部、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)40質量部およびアクリル酸(AA)5質量部を加え、十分に攪拌して上記単量体の混合物を含有する単量体乳化液を調製した。

上記セパラブルフラスコ内部の昇温を開始し、内部の温度が60に到達した時点で、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5質量部を加えた。そして、セパラブルフラスコの内部の温度が70に到達した時点で、上記で調製した単量体乳化液の添加を開始し、セパラブルフラスコの内部の温度を70に維持したまま単量体乳化液を3時間かけてゆっくりと添加した。その後、セパラブルフラスコの内部の温度を85に昇温し、この温度を3時間維持して重合反応を行った。3時間後、セパラブルフラスコを冷却して反応を停止した後、アンモニウム水を加えてpHを7.6に調整することにより、重合体(B)からなる粒子を30質量%含有する水系分散体(蓄電デバイス用バインダー組成物(C12))を得た。

40

上記のバインダー組成物(C12)を用い、実施例C1におけるのと同様にして各種の評価を行った。評価結果は第2表に示した。

【0054】

50

実施例 C 13、C 14 および比較例 c 8 ~ c 10

上記実施例 C 12において、各単量体の種類および量を、それぞれ第2表に記載のとおりとしたほかは、実施例 C 12 と同様にして固体分濃度 30 質量% の重合体 (B) からなる粒子を含有する水系分散体 (蓄電デバイス用バインダー組成物 (C 13)、(C 14) および (r c 8) ~ (r c 10)) を調製し、実施例 C 1 と同様にして各種の評価を行った。評価結果は第2表に示した。

【0055】

実施例 C 15

攪拌機を備えた温度調節可能なオートクレーブ中に、水 200 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 質量部、過硫酸カリウム 1.0 質量部、重亜硫酸ナトリウム 0.5 質量部、-メチルスチレンダイマー 0.2 質量部、ドデシルメルカプタン 0.2 質量部および第3表に示した一段目重合成分を一括して仕込み、70 に昇温して 2 時間重合反応を行った。重合添加率が 80 質量% 以上であることを確認した後、反応温度を 70 に維持したまま、第3表に示す二段目重合成分を 6 時間かけて添加した。二段目重合成分の添加開始から 3 時間経過した時点で、-メチルスチレンダイマー 1.0 質量部およびドデシルメルカプタン 0.3 質量部を添加した。二段目重合成分の添加終了後、オートクレーブ内の温度を 80 に昇温し、さらに 2 時間反応を継続してラテックスを得た。

その後、ラテックスの pH を 7.5 に調節し、トリポリリン酸ナトリウム 5 質量部 (固体分換算値、濃度 10 質量% の水溶液として添加) を加えた。次いで、残留単量体を水蒸気蒸留によって除去し、減圧下で濃縮することにより、重合体 (B) からなる粒子を 50 質量% 含有する分散体 (バインダー組成物 (C 15)) を得た。

上記のバインダー組成物 (C 15) を用い、実施例 C 1 におけるのと同様にして各種の評価を行った。評価結果は第3表に示した。

【0056】

実施例 C 16 および C 17

上記実施例 C 15において、各単量体の種類および量を、それぞれ第3表に記載のとおりとしたほかは、実施例 C 15 と同様の二段重合の手法により、固体分濃度 50 質量% の重合体 (B) からなる粒子を含有する水系分散体 (蓄電デバイス用バインダー組成物 (C 16) および (C 17)) を調製し、実施例 C 1 と同様にして各種の評価を行った。評価結果は第3表に示した。

【0057】

【表1】

第1表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(1/5)

			実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4		
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a4)	VdDF(質量部)	21	4	20	21	
			HFP(質量部)	4	0.5	4.75	—	
			TFE(質量部)	—	0.5	—	3.5	
			2VE(質量部)	—	—	0.25	0.5	
			使用量(質量部)	25	5	25	25	
	重合体(b)	化合物(a1)	CHMA(質量部)	20	3	12	6	
			IMA(質量部)	—	—	—	—	
			MAdMA(質量部)	—	—	—	—	
			CMA(質量部)	—	—	—	—	
			合計(質量部)	20	3	12	6	
	化合物(a2)	化合物(a2)	AN(質量部)	20	1	—	15	
			MAN(質量部)	—	—	4	—	
			合計(質量部)	20	1	4	15	
			AA(質量部)	8	4	—	6	
	化合物(a3)	化合物(a3)	MAA(質量部)	—	—	2	—	
			TA(質量部)	—	1	—	2	
			合計(質量部)	8	5	2	8	
			MMA(質量部)	—	20	9	10	
	化合物(a5)	化合物(a5)	EHA(質量部)	50	60	60	50	
			BA(質量部)	—	—	—	10	
			EA(質量部)	—	9	10	—	
			HEMA(質量部)	—	2	3	—	
			合計(質量部)	50	91	82	70	
			TMPTMA(質量部)	—	—	—	—	
	化合物(a7)	化合物(a7)	EDMA(質量部)	2	—	—	1	
			AMA(部)	—	—	—	—	
			合計(質量部)	2	0	0	1	
			合成方法	二段重合	二段重合	二段重合	二段重合	
10 20 30 40	単量体吸収のための攪拌時間(h)		3	3	3	3		
	重合体粒子の最頻粒径(nm)		300	460	850	250		
	電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	98	92	98	97		
		電解液膨潤度(wt%)	300	210	280	280		
	DSC	Tg(°C)	-2	-25	-26	-17		
		Tm(°C)	—	—	—	—		

(第1表つづきあり)

【表2】

第1表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(2/5)

			実施例C5	実施例C6	実施例C7	実施例C8		
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a4)	VdDF(質量部)	21	40	21	21	
			HFP(質量部)	1.75	4	1.5	1.5	
			TFE(質量部)	1.75	4	1.5	1.5	
			2VE(質量部)	0.5	2	1	1	
			使用量(質量部)	25	50	25	25	
	重合体(b)	化合物(a1)	CHMA(質量部)	9	18	40	38	
			IMA(質量部)	—	—	—	—	
			MAdMA(質量部)	—	—	—	—	
			CMA(質量部)	—	—	—	—	
			合計(質量部)	9	18	40	38	
		化合物(a2)	AN(質量部)	34	40	—	—	
			MAN(質量部)	—	—	2	15	
			合計(質量部)	34	40	2	15	
	化合物(a3)	化合物(a3)	AA(質量部)	5	9	1	5	
			MAA(質量部)	5	—	—	—	
			TA(質量部)	5	1	—	2	
			合計(質量部)	15	10	1	7	
			MMA(質量部)	—	—	—	—	
	化合物(a5)	化合物(a5)	EHA(質量部)	37	30	50	39	
			BA(質量部)	—	—	—	—	
			EA(質量部)	—	—	7	—	
			HEMA(質量部)	—	—	—	0.5	
			合計(質量部)	37	30	57	39.5	
		化合物(a7)	TMPTMA(質量部)	—	1	—	—	
			EDMA(質量部)	5	—	—	—	
			AMA(質量部)	—	1	—	0.5	
			合計(質量部)	5	2	0	0.5	
	合成方法			二段重合	二段重合	二段重合	二段重合	
	单量体吸収のための攪拌時間(h)			3	0	3	0	
	重合体粒子の最頻粒径(nm)			200	80	260	240	
	電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	96	90	90	95	40	
		電解液膨潤度(wt%)	250	190	200	320		
	DSC	Tg(°C)	—	25	-16	8		
		Tm(°C)	—	110	—	110		

(第1表つづきあり)

【表3】

第1表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(3/5)

			実施例C9	実施例C10	実施例C11
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a4)	VdDF(質量部)	20	20
			HFP(質量部)	4.75	4.75
			TFE(質量部)	—	—
			2VE(質量部)	0.25	0.25
			使用量(質量部)	25	25
	重合体(b)	化合物(a1)	CHMA(質量部)	—	—
			IMA(質量部)	5	—
			MAdMA(質量部)	—	5
			CMA(質量部)	—	5
			合計(質量部)	5	5
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a2)	AN(質量部)	8	8
			MAN(質量部)	—	—
			合計(質量部)	8	8
			AA(質量部)	4	4
			MAA(質量部)	—	—
	重合体(b)	化合物(a3)	TA(質量部)	1	1
			合計(質量部)	5	5
			MMA(質量部)	8	13
			EHA(質量部)	—	10
			BA(質量部)	61	61
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a5)	EA(質量部)	10	5
			HEMA(質量部)	2	2
			合計(質量部)	81	81
			TMPTMA(質量部)	—	—
			EDMA(質量部)	1	1
	重合体(b)	化合物(a7)	AMA(質量部)	—	—
			合計(質量部)	1	1
			合成方法	二段重合	二段重合
			単量体吸収のための攪拌時間(h)	3	3
			重合体粒子の最頻粒径(nm)	230	220
蓄電デバイス用バインダー組成物	電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	96	100	99
		電解液膨潤度(wt%)	260	250	270
	DSC	Tg(°C)	-22	-15	-10
		Tm(°C)	—	—	—

(第1表つづきあり)

【表4】

第1表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(4/5)

			比較例c1	比較例c2	比較例c3	比較例c4	
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a4)	VdDF(質量部)	20	20	20	20
			HFP(質量部)	—	—	—	—
			TFE(質量部)	5	5	5	5
			2VE(質量部)	—	—	—	—
			使用量(質量部)	25	25	25	25
	重合体(b)	化合物(a1)	CHMA(質量部)	—	—	—	20
			IMA(質量部)	—	—	—	—
			MAdMA(質量部)	—	—	—	—
			CMA(質量部)	—	—	—	—
			合計(質量部)	0	0	0	20
	化合物(a2)	化合物(a2)	AN(質量部)	—	18	55	—
			MAN(質量部)	—	—	—	—
			合計(質量部)	0	18	55	0
		化合物(a3)	AA(質量部)	4	4	4	4
	化合物(a5)	化合物(a5)	MAA(質量部)	—	—	—	—
			TA(質量部)	1	1	1	1
			合計(質量部)	5	5	5	5
			MMA(質量部)	40	25	—	—
			EHA(質量部)	55	50	39	—
		化合物(a7)	BA(質量部)	—	—	—	50
			EA(質量部)	—	—	—	22
			HEMA(質量部)	—	—	—	3
			合計(質量部)	95	75	39	75
			TMPTMA(質量部)	—	—	—	—
	DSC	電解液浸漬試験	EDMA(質量部)	—	2	—	—
			AMA(質量部)	—	—	1	—
		合計(質量部)	0	2	1	0	—
		合成方法	二段重合	二段重合	二段重合	二段重合	—
単量体吸収のための攪拌時間(h)		3	3	3	0	—	
重合体粒子の最頻粒径(nm)		250	220	420	190	—	
電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	75	68	25	81	—	
	電解液膨潤度(wt%)	280	520	1050	140	—	
DSC	Tg(°C)	-16	-5	15	-17	—	
	Tm(°C)	—	—	—	100	—	

(第1表つづきあり)

【表5】

第1表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(5/5)

			比較例c5	比較例c6	比較例c7	
バインダー組成物の名称			rc5	rc6	rc7	
蓄電デバイス用バインダー組成物	重合体(a)	化合物(a4)	VdDF(質量部)	20	20	
			HFP(質量部)	—	—	
			TFE(質量部)	5	5	
			2VE(質量部)	—	—	
			使用量(質量部)	25	25	
	重合体(b)	化合物(a1)	CHMA(質量部)	20	50	
			IMA(質量部)	—	—	
			MAdMA(質量部)	—	—	
			CMA(質量部)	—	—	
			合計(質量部)	20	50	
	化合物(a2)	化合物(a2)	AN(質量部)	45	0.5	
			MAN(質量部)	—	—	
			合計(質量部)	45	0.5	
	化合物(a3)	化合物(a3)	AA(質量部)	4	4	
			MAA(質量部)	—	—	
			TA(質量部)	1	1	
			合計(質量部)	5	5	
	化合物(a5)	化合物(a5)	MMA(質量部)	—	11.5	
			EHA(質量部)	—	33	
			BA(質量部)	24	—	
			EA(質量部)	—	—	
			HEMA(質量部)	—	—	
			合計(質量部)	24	44.5	
	化合物(a7)	化合物(a7)	TMPTMA(質量部)	—	—	
			EDMA(質量部)	6	—	
			AMA(質量部)	—	—	
			合計(質量部)	6	0	
	合成方法			二段重合	二段重合	
	单量体吸収のための攪拌時間(h)			3	3	
	重合体粒子の最頻粒径(nm)			380	250	
	電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)		99	95	
		電解液膨潤度(wt%)		120	130	
	DSC	Tg(°C)	—	25	—	
		Tm(°C)	—	—	—	

(第1表おわり)

【表6】

第2表. 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(1/2)

		実施例C12	実施例C13	実施例C14	
蓄電デバイス用バインダー組成物	バインダー組成物の名称	C12	C13	C14	
	化合物(a1)	CHMA(質量部)	11	11	
		合計(質量部)	11	11	
	化合物(a2)	AN(質量部)	8	—	
		MAN(質量部)	—	8	
		合計(質量部)	8	8	
	化合物(a3)	AA(質量部)	5	—	
		MAA(質量部)	—	6	
		TA(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	5	6	
	化合物(a4)	TFEMA(質量部)	20	—	
		TFEA(質量部)	—	40	
		HFIPA(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	20	40	
	化合物(a5)	MMA(質量部)	5	—	
		EHA(質量部)	50	35	
		BA(質量部)	—	55	
		合計(質量部)	55	35	
	化合物(a6)	BD(質量部)	—	—	
		ST(質量部)	—	—	
	化合物(a7)	DVB(質量部)	—	—	
		EDMA(質量部)	1	—	
		AMA(質量部)	—	1	
		合計(質量部)	1	0	
合成方法		一段重合	一段重合	一段重合	
平均粒子径(nm)		180	220	120	
電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	88	85	88	
	電解液膨潤度(wt%)	380	410	420	
DSC	Tg(°C)	-12	-16	-4	
	Tm(°C)	—	—	—	

(第2表つづきあり)

10

20

30

40

【0063】

【表7】

第2表 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価(2/2)

		比較例c8	比較例c9	比較例c10	
蓄 電 デ バ イ ス 用 バ イ ン ダ ー 組 成 物	バインダー組成物の名称	rc8	rc9	rc10	
	化合物(a1)	CHMA(質量部)	58	—	
		合計(質量部)	58	0	
	化合物(a2)	AN(質量部)	—	12	
		MAN(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	0	12	
	化合物(a3)	AA(質量部)	—	1	
		MAA(質量部)	2	—	
		TA(質量部)	—	2	
		合計(質量部)	2	3	
	化合物(a4)	TFEMA(質量部)	—	—	
		TFEA(質量部)	—	—	
		HFIPA(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	0	0	
	化合物(a5)	MMA(質量部)	—	10	
		EHA(質量部)	40	—	
		BA(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	40	10	
	化合物(a6)	BD(質量部)	—	40	
		ST(質量部)	—	35	
	化合物(a7)	DVB(質量部)	—	—	
		EDMA(質量部)	—	—	
		AMA(質量部)	—	—	
		合計(質量部)	0	0	
合成方法		一段重合	一段重合	一段重合	
平均粒子径(nm)		220	150	150	
電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	99	88	95	
	電解液膨潤度(wt%)	140	280	150	
DSC	Tg(°C)	8	-15	-9	
	Tm(°C)	—	—	—	

(第2表おわり)

【0064】

【表8】

第3表. 蓄電デバイス用バインダー組成物の調製および評価

		実施例C15	実施例C16	実施例C17	
バインダー組成物の名称		C15	C16	C17	
一段目重合成分	化合物(a1)	CHMA(質量部)	1.0	—	5.0
	化合物(a2)	AN(質量部)	4.0	4.0	2.0
	化合物(a3)	AA(質量部)	2.0	0.2	—
		MAA(質量部)	—	—	1.0
		TA(質量部)	1.0	2.0	—
	化合物(a5)	MMA(質量部)	4.0	9.0	6.0
		HEMA(質量部)	1.0	—	—
	化合物(a6)	BD(質量部)	10.0	7.0	17.0
		ST(質量部)	10.0	3.8	12.0
	化合物(a7)	DVB(質量部)	—	1.0	—
一段目合計		33.0	27.0	43.0	
二段目重合成分	化合物(a1)	CHMA(質量部)	4.0	15.0	20.0
	化合物(a2)	AN(質量部)	8.0	20.0	4.0
	化合物(a3)	AA(質量部)	—	0.8	3.0
		MAA(質量部)	—	—	—
		TA(質量部)	—	—	—
	化合物(a5)	MMA(質量部)	—	3.0	—
		HEMA(質量部)	—	—	—
	化合物(a6)	BD(質量部)	35.0	23.0	18.0
		ST(質量部)	20.0	11.2	12.0
	化合物(a7)	DVB(質量部)	—	—	—
二段目合計		67.0	73.0	57.0	
一段目十二段目重合成分	化合物(a1)	CHMA(質量部)	5.0	15.0	25.0
	化合物(a2)	AN(質量部)	12.0	24.0	6.0
	化合物(a3)	AA(質量部)	2.0	1.0	3.0
		MAA(質量部)	—	—	1.0
		TA(質量部)	1.0	2.0	—
	化合物(a5)	MMA(質量部)	4.0	12.0	6.0
		HEMA(質量部)	1.0	—	—
	化合物(a6)	BD(質量部)	45.0	30.0	35.0
		ST(質量部)	30.0	15.0	24.0
	化合物(a7)	DVB(質量部)	—	1.0	—
一段目十二段目合計		100.0	100.0	100.0	
合成方法		二段重合	二段重合	二段重合	40
重合体粒子の最頻粒径(nm)		120	150	180	
電解液浸漬試験	電解液不溶分(wt%)	83	80	81	
	電解液膨潤度(wt%)	450	550	500	
DSC	Tg(°C)	-27	4	-6	
	Tm(°C)	—	—	—	

(第3表おわり)

【0065】

第1表～第3表における単量体の略称は、それぞれ以下の意味である。単量体欄における「-」は、その単量体を使用しなかったか、あるいはその単量体の評価値が観測されな

かったことを示す。

【0066】

<化合物(a1)>

C H M A : メタクリル酸シクロヘキシリ

I M A : メタクリル酸イソボニル

M A d M A : メタクリル酸 2 - (2 - メチルアダマンチル)

C M A : メタクリル酸 3 - コレステリル

<化合物(a2)>

A N : アクリロニトリル

M A N : メタクリロニトリル

10

<化合物(a3)>

A A : アクリル酸

M A A : メタクリル酸

T A : イタコン酸

<化合物(a4)>

V d D F : フッ化ビニリデン

H F P : 六フッ化プロピレン

T F E : 四フッ化エチレン

2 V E : 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロー 1 , 2 - ビス ((トリフルオロビニル)

オキシ)エタン

20

T F E M A : メタクリル酸 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル

T F E A : アクリル酸 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル

H F I P A : アクリル酸 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロイソプロピル

【0067】

<化合物(a5)>

M M A : メタクリル酸メチル

E H A : アクリル酸 2 - エチルヘキシリ

B A : アクリル酸 n - ブチル

E A : アクリル酸エチル

H E M A : メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

30

<化合物(a6)>

B D : 1 , 3 - ブタジエン

S T : スチレン

<化合物(a7)>

D V B : ジビニルベンゼン

T M P T M A : トリメタクリル酸トリメチロールプロパン

E D M A : ジメタクリル酸エチレングリコール

A M A : メタクリル酸アリル

【0068】

<バインダー組成物の電極への適用>

40

実施例 E 1

1. 正極の製造および評価

(1) 正極用スラリーの調製

二軸型プラネタリーミキサー(プライミクス(株)製、商品名「TKハイビスマックス 2P-03」)に、

増粘剤(商品名「CMC1120」、(株)ダイセル製)の6質量%水溶液2質量部(固形分換算値)、

電極活物質(市販のリン酸鉄リチウム(LiFePO₄)をめのう乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて分級することにより得られた、粒子径(D50値)が0.5 μmのもの)100質量部、

50

導電付与剤としてアセチレンブラック3質量部および、
水15質量部

を投入し、90r.p.mで1時間攪拌を行った。次いでここに、上記実施例C1で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物(C1)を、該組成物中に含有される重合体粒子の割合が4質量部となるように加え、さらに水85質量部を追加した後に1時間攪拌してペーストを得た。得られたペーストに水を加えて固形分濃度を40質量%に調整した後、攪拌脱泡機((株)シンキー製、商品名「あわとり練太郎」)を使用して、200r.p.mで2分間、1,800r.p.mで5分間、さらに減圧下(約 5×10^3 Pa)において1,800r.p.mで1.5分間攪拌混合することにより、正極用スラリーを調製した。

(2) 正極の製造

10

厚み30μmのアルミニウム箔からなる集電体の表面に、上記で調製した正極用スラリーを、乾燥後の膜厚が100μmとなるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、120°において20分間乾燥した。その後、膜(電極活物質層)の密度が1.9g/cm³になるようにロールプレス機によりプレス加工し、さらに絶対圧75Paの減圧下、150°において4時間真空乾燥することにより、正極を得た。

(3) ピール強度の測定

上記で得られた正極から幅2cm×長さ12cmの試験片を切り出し、この試験片の電極活物質層側の表面を、幅25mmの両面テープ(ニチバン(株)製、商品名「ナイスタック(登録商標)」)を用いてアルミニウム板に貼り付けた。一方、試験片の集電体の表面に、幅18mmテープ(ニチバン(株)製、商品名「セロテープ(登録商標)」、JIS Z 1522に規定)を貼り付けた。この幅18mmテープを90°方向に50mm/minの速度で2cm剥離したときの力(N/m)を6回測定し、その平均値を密着強度(ピール強度、N/m)として算出したところ、31N/mであった。

20

このピール強度の値が大きいほど、集電体と電極活物質層との密着強度が高く、集電体から電極活物質層が剥離し難いと評価することができる。定量的には、ピール強度の値が15N/m以上である場合、密着強度が良好であると判断することができる。

【0069】

2. 負極の製造

(1) 負極用スラリーの調製

30

二軸型プラネタリーミキサー(プライミクス(株)製、商品名「TKハイビスマックス2P-03」)に、
増粘剤(商品名「CMC1120」、(株)ダイセル製)の6質量%水溶液1質量部(固形分換算)、

負極活物質としてグラファイト100質量部、
導電付与剤としてアセチレンブラック4質量部、および
イオン交換水55質量部

を投入し、60r.p.mで1時間攪拌を行った。その後、上記実施例C1で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物(C1)を、該組成物中に含有されるポリマー粒子の割合が2質量部となるように加え、さらにイオン交換水35質量部を追加した後に1時間攪拌してペーストを得た。得られたペーストにイオン交換水を加えて固形分濃度を50質量%に調整した後、攪拌脱泡機((株)シンキー製、商品名「あわとり練太郎」)を使用して、200r.p.mで2分間、次いで1,800r.p.mで5分間、さらに減圧下(約 5×10^3 Pa)において1,800r.p.mで1.5分間攪拌・混合することにより、負極用スラリーを調製した。

40

(2) 負極の製造

厚み15μmの銅箔からなる集電体の表面に、上記で調製した負極用スラリーを、乾燥後の膜厚が80μmとなるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、120°で20分間乾燥した。その後、膜の密度が1.5g/cm³となるようにロールプレス機を使用してプレス加工し、さらに絶対圧75Paの減圧下、150°において4時間真空乾燥することにより、負極を得た。

50

【0070】

3. 蓄電デバイスの製造および評価

(1) リチウムイオン二次電池セルの組立て

露点が -80 以下となるように Ar 置換されたグローブボックス内で、上記「3. (2) 負極の製造」で製造した負極を直径 16.16 mm に打ち抜き成型したものを、2 極式コインセル（宝泉（株）製、商品名「HS フラットセル」）上に載置した。次いで、ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ（セルガード（株）製、商品名「セルガード #2400」）を直径 24 mm に打ち抜き成形したものを載置し、さらに、空気が入らないように電解液を 500 μL 注入した後、上記「1. (2) 正極の製造」で製造した正極を直径 15.95 mm に打ち抜き成型したものを載置し、前記 2 極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を組み立てた。ここで使用した電解液は、LiPF₆ を 1 mol/L の濃度で溶解した E C / DEC 溶液である。10

【0071】

(2) 充放電レート特性（5C レート特性）の評価

上記で製造した電池セルを 25 の恒温槽中に入れ、定電流（0.2C）にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧（4.1 V）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）とした。次いで、定電流（0.2C）にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とした。20
（エージング充放電）

次に、上記エージング充放電後の同じセルを 25 の恒温槽中に入れたまま、定電流（0.2C）にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧（4.1 V）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）として 0.2C での充電容量を測定した。次いで、定電流（0.2C）にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とし、0.2C での放電容量（C1）を測定した。

引き続き、上記 0.2C 条件にて充放電後の同じセルを 25 の恒温槽中に入れたまま、定電流（0.2C）にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧（4.1 V）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）として 0.2C での充電容量を測定した。次いで、定電流（5.0C）にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とし、5.0C での放電容量（C2）を測定した。30

上記の測定値を用いて、下記数式（3）によって蓄電デバイスの 5C レート特性を算出したところ、82% であった。

$$5\text{C レート特性} (\%) = (C2) / (C1) \times 100 \quad (3)$$

5C レート特性の値が大きいほど、高速放電においても良好な出力特性が得られると判断することができる。特に 5C レート特性の値が 60% 以上である場合、この特性が良好であると判断できる。

なお、測定条件において「1C」とは、ある一定の電気容量を有するセルを定電流放電して 1 時間で放電終了となる電流値のことを示す。例えば「0.1C」とは、10 時間かけて放電終了となる電流値のことであり、10C とは 0.1 時間かけて放電完了となる電流値のことをいう（以下同じ）。40

【0072】

(3) 残存容量率および抵抗上昇率の測定

上記 5C レート特性測定後のセルを 25 の恒温槽中に入れたまま、定電流（0.2C）にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧（4.1 V）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）とした。

この充電状態のセルについて EIS 測定（“Electrochemical Impedance Spectroscopy”、「電気化学インピーダンス測定」）を行い、初期抵抗値 EISa を測定した。50

次に、初期抵抗値 E I S a を測定したセルを 60 の恒温槽に入れ、定電流 (0.2 C) にて充電を開始し、電圧が 4.4 V になった時点で引き続き定電圧 (4.4 V) にて充電を 240 時間続行した（過充電の加速試験）。

次いで、この充電状態のセルを 25 の恒温槽に入れてセル温度を 25 に低下した後、定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）として、0.2 C における放電容量（試験後）の値である C 2 を測定した。

さらに、上記 C 2 測定後のセルを 25 の恒温槽中に入れたまま、定電流 (0.2 C) にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧 (4.1 V) にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）とした。次いで、定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とした。10

このセルについて E I S 測定を行い、熱ストレスおよび過充電ストレス印加後の抵抗値である E I S b を測定した。

上記の各測定値を下記数式 (4) に代入して求めた残存容量率は 96 % であり、上記の各測定値を下記数式 (5) に代入して求めた抵抗上昇率は 35 % であった。

$$\text{残存容量率 (\%)} = (C_2 / C_1) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{抵抗上昇率 (\%)} = ((EIS_b - EIS_a) / EIS_a) \times 100 \quad (5)$$

この残存容量率が 75 % 以上であり、且つ抵抗上昇率が 300 % 以下であるとき、該蓄電デバイスは、熱ストレスおよび過充電に対する耐久性が良好であると評価することができる。上記抵抗上昇率は、好ましくは 225 % 以下であり、より好ましくは 150 % 以下であり、さらには 100 % 以下であることが好ましい。20

【0073】

実施例 E 2 ~ E 17 および比較例 e 1 ~ e 10

上記実施例 E 1 において、蓄電デバイス用バインダー組成物 (C 1) の代わりに上記実施例 C 2 ~ C 17 および比較例 c 1 ~ c 10 で得られたバインダー組成物 (C 2) ~ (C 17) および (r c 1) ~ (r c 10) をそれぞれ用いたほかは実施例 1 と同様にして蓄電デバイスを製造し、各種の評価を行った。評価結果は第 4 表に示した。

【0074】

【表9】

第4表 電極および蓄電デバイスの評価結果

	実施例E1	実施例E2	実施例E3	実施例E4	実施例E5	実施例E6	実施例E7	実施例E8	実施例E9
蓄電デバイス用バインダー組成物の名称	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
電極特性(正極)	ピール強度(N/m)	31	26	34	33	31	25	27	31
	5Cレート特性(%)	82	74	81	84	81	76	71	82
蓄電デバイス	残存容量率(%)	96	91	96	95	98	90	94	96
	抵抗上昇率(%)	35	78	38	48	38	96	53	49

	実施例E10	実施例E11	実施例E12	実施例E13	実施例E14	実施例E15	実施例E16	実施例E17	比較例e1
蓄電デバイス用バインダー組成物の名称	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	rc1
電極特性(正極)	ピール強度(N/m)	20	23	18	16	19	34	35	36
	5Cレート特性(%)	81	83	68	66	69	61	63	71
蓄電デバイス	残存容量率(%)	94	96	88	84	84	76	78	80
	抵抗上昇率(%)	47	50	161	121	109	290	206	480

	比較例e2	比較例e3	比較例e4	比較例e5	比較例e6	比較例e7	比較例e8	比較例e9	比較例e10
蓄電デバイス用バインダー組成物の名称	rc2	rc3	rc4	rc5	rc6	rc7	rc8	rc9	rc10
電極特性(正極)	ピール強度(N/m)	16	18	26	10	7	2	8	36
	5Cレート特性(%)	68	61	51	46	46	45	48	44
蓄電デバイス	残存容量率(%)	52	35	77	81	80	20	79	50
	抵抗上昇率(%)	450	621	201	250	180	1000	180	570
									280

(第4表おわり)

上記の実施例から明らかなように、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を電極に適用すると、密着性に優れる電極を与える。該電極を備える蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）は、高速放電特性に優れるとともに、熱ストレスおよび過充電に対する耐性にも優ることが確認された。

これに対して、比較例 c 1 ~ c 3 で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造された蓄電デバイス（比較例 e 1 ~ e 3 ）は、熱ストレスおよび過充電に対する耐久性に劣った。このことは、これらのバインダー組成物の電解液に対する耐性が不十分であることに起因すると考えられる。比較例 c 4 ~ c 6 、 c 8 および c 10 の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造された蓄電デバイス（比較例 e 4 ~ e 6 、 e 8 および e 10 ）は、高速放電特性に劣った。これらのバインダー組成物は、電解液に対する親和性が不足であることに起因すると考えられる。比較例 c 7 の蓄電デバイス用バインダー組成物から形成された電極は密着性に劣り、該電極を備える蓄電デバイスは高速放電特性ならびに熱ストレスおよび過充電に対する耐久性の双方に劣った（比較例 e 7 ）。電極の密着性の不足に起因して電極の構造的な劣化が著しいためと考えられる。さらに、比較例 c 8 ~ c 10 の蓄電デバイス用バインダー組成物を用いて製造された蓄電デバイスは、熱ストレスおよび過充電に対する耐久性に劣った（比較例 e 8 ~ e 10 ）。これらのバインダー組成物を用いて製造された電極が、耐酸化性に不足するためであると考えられる。10

【 0 0 7 6 】

なお、上記の実施例においては、正極および負極の双方に同一のバインダー組成物を用いて蓄電デバイスを製造し、その評価を行った。これは、本発明の材料が正極における酸化および負極における還元の双方に対する耐久性を有すべきことを要求する非常に苛酷な耐久試験である。このようなオールマイティーな耐久性を有するバインダー材料は従来知られていない。特に、フッ素原子を有する単量体（化合物（a 4 ））に由来する繰り返し単位を有さない重合体を含有するバインダー組成物を正極に用いた実施例 e 15 ~ e 17 において、5 C レート特性、残存容量率および抵抗上昇率のすべてにおいて使用可能なレベルの評価結果を示したことは、実に驚くべきことである。20

【 0 0 7 7 】

<バインダー組成物の保護膜への適用>

実施例 P 1

1 . 保護膜用スラリーの調製

水 5 0 0 質量部に、30

フィラーとしての酸化チタン（チタン工業（株）製、商品名「K R 3 8 0 」、ルチル型、数平均粒子径 0 . 3 8 μm ）1 0 0 質量部、

上記実施例 C 1 で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物（C 1 ）を固形分換算で 5 質量部に相当する量、および

増粘剤として（株）ダイセル製の商品名「C M C 1 1 2 0 」を 1 質量部

を投入し、プライミクス（株）製の薄膜旋回型高速ミキサー「T . K . フィルミックス（R ）5 6 - 5 0 型」を用いて混合分散処理を行うことにより、保護膜用スラリーを調製した。40

【 0 0 7 8 】

2 . 蓄電デバイスの製造および評価

(1) 正極の製造

市販のリン酸鉄リチウム（LiFePO₄）をめのう乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて分級することにより、粒子径（D 5 0 値）が 0 . 5 μm の正極活物質粒子を調製した。

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス（株）製、商品名「T K ハイビスマックス 2 P - 0 3 」）に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）4 質量部、上記正極活物質粒子 1 0 0 質量部、アセチレンブラック 5 質量部および N - メチルピロリドン（NMP）6 8 質量部を投入し、6 0 r p m で 1 時間攪拌を行った。その後、さらに N M P 3 2 質量部を追加投入し、攪拌を 1 時間継続してペーストを得た。得られたペーストにつき、攪拌脱泡機（（株）シンキー製、商品名「あわとり練太郎」）を使用して、2 0 0 r p m で 2 分間50

、 $1,800\text{ rpm}$ で5分間および真空下(約 $5.0 \times 10^3\text{ Pa}$)において $1,800\text{ rpm}$ で 1.5 分間攪拌混合することにより、正極用スラリーを調製した。

アルミニウム箔からなる集電体の表面に、上記正極用スラリーを、乾燥後の膜厚が $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 120°C で 20 分間乾燥した。その後、膜(活物質層)の密度が 2.0 g/cm^3 となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより、正極を製造した。

(2) 負極の製造

二軸型プラネタリーミキサー「TKハイビスマックス 2P-03」に、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)4質量部、負極活物質としてのグラファイト100質量部およびN-メチルピロリドン(NMP)80質量部を投入し、 60 rpm で1時間攪拌を行った。攪拌後の混合物にNMP20部を加え、攪拌脱泡機「あわとり練太郎」を使用して、 200 rpm で2分間、 $1,800\text{ rpm}$ で5分間および真空下において $1,800\text{ rpm}$ で 1.5 分間攪拌混合することにより、負極用スラリーを調製した。10

銅箔からなる集電体の表面に、上記負極用スラリーを、乾燥後の膜厚が $150\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 120°C で 20 分間乾燥した。その後、膜の密度が 1.5 g/cm^3 となるようにロールプレス機を使用してプレス加工することにより、負極を製造した。

【0079】

(3) 保護膜の形成(保護膜付きセパレータの製造)

ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ(セルガード製、商品名「セルガード#2400」)の両面に、上記で得られた保護膜用スラリーをディップコート法によって塗布した後、 80°C において10分間乾燥することにより、前記セパレータの両面に保護膜を形成した。この保護膜の厚さは、各面 $2\mu\text{m}$ (両面合計で $4\mu\text{m}$)であった。20

(4) リチウムイオン二次電池セルの組立て

露点が -80°C 以下となるようAr置換されたグローブボックス内で、上記「(2) 負極の製造」において製造した負極を直径 16.16 mm に打ち抜き成型したものを、2極式コインセル(宝泉(株)製、商品名「HSフラットセル」)上に載置した。次いで、上記「(3) 保護膜の形成(保護膜付きセパレータの製造)」において製造した保護膜付きセパレータを直径 24 mm に打ち抜き成形したものを載置し、さらに、空気が入らないように電解液を $500\mu\text{L}$ 注入した後、前記「(2) 正極の製造」において製造した正極を直径 15.95 mm に打ち抜き成型したものを載置し、2極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン電池セル(蓄電デバイス)を組み立てた。ここで使用した電解液は、エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=1/1(質量比)の溶媒に、LiPF₆を1モル/Lの濃度で溶解した溶液である。30

【0080】

(5) 残存容量率および抵抗上昇率の測定

上記で製造した電池セルを 25°C の恒温槽に入れ、定電流(0.2 C)にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧(4.1 V)にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了(カットオフ)とした。次いで、定電流(0.2 C)にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了(カットオフ)とし、エージング充放電を行った。40

引き続き 25°C の恒温槽中で、上記エージング充放電後のセルについて、定電流(0.2 C)にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧(4.1 V)にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了(カットオフ)とした。次いで、定電流(0.2 C)にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了(カットオフ)とし、 0.2 C における放電容量(初期)の値であるC1を測定した。

さらに引き続いて 25°C の恒温槽中で、上記放電容量(初期)測定後のセルについて、定電流(0.2 C)にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧(4.1 V)にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了(カットオフ)とした。50

この充電状態のセルについて E I S 測定（“Electrochemical Impedance Spectroscopy”、「電気化学インピーダンス測定」）を行い、初期の抵抗値 E I S a を測定した。

次に、初期抵抗値 E I S a を測定したセルを 60 の恒温槽に入れ、定電流 (0.2 C) にて充電を開始し、電圧が 4.4 V になった時点で引き続き定電圧 (4.4 V) にて充電を 240 時間続行した（過充電の加速試験）。

次いで、この充電状態のセルを 25 の恒温槽に入れてセル温度を 25 に低下した後、定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）として、0.2 C における放電容量（試験後）の値である C 2 を測定した。

さらに、上記 C 2 測定後のセルを 25 の恒温槽中に入れたまま、定電流 (0.2 C) にて充電を開始し、電圧が 4.1 V になった時点で引き続き定電圧 (4.1 V) にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点を充電完了（カットオフ）とした。次いで、定電流 (0.2 C) にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とした。

このセルについて E I S 測定を行い、熱ストレスおよび過充電ストレス印加後の抵抗値である E I S b を測定した。

上記の各測定値を上記式 (4) に代入して求めた残存容量率は 94 % であり、上記の各測定値を上記式 (5) に代入して求めた抵抗上昇率は 32 % であった。念のため、式 (4) および (5) を下記に再記載する。

$$\text{残存容量率 (\%)} = (C_2 / C_1) \times 100 \quad (4)$$

$$\text{抵抗上昇率 (\%)} = ((EIS_b - EIS_a) / EIS_a) \times 100 \quad (5)$$

【0081】

実施例 P 2 ~ P 9 および比較例 p 1 ~ p 5

上記実施例 P 1 において、「1. 保護膜用スラリーの調製」で使用するフィラーの種類および量、ならびに蓄電デバイス用バインダー組成物の種類および量を、それぞれ、第 5 表に記載のとおりとしたほかは実施例 P 1 と同様にして保護膜用スラリーを調製し、該保護膜用スラリーを用いてリチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。

評価結果は、それぞれ、第 5 表に示した。

【0082】

実施例 P 1 0

1. 保護膜用スラリーの調製

水 500 質量部に、

フィラーとしての酸化マグネシウム（タテホ化学工業（株）製、商品名「PUREMAG (R) FNM-G」、数平均粒子径 0.50 μm）100 質量部、

上記実施例 C 1 0 で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物（C 1 0）を固形分換算で 5 質量部に相当する量、および

増粘剤として（株）ダイセル製の商品名「CMC 1120」を 1 質量部

を投入し、プライミクス（株）製の薄膜旋回型高速ミキサー「T.K. フィルミックス (R) 56-50 型」を用いて混合分散処理を行うことにより、保護膜用スラリーを調製した。

【0083】

2. 蓄電デバイスの製造および評価

(1) 保護膜付き正極の製造

上記実施例 P 1 の「(1) 正極の製造」と同様にして正極を製造した。

上記で得た正極の活物質層の表面に、上記で調製した保護膜用スラリーをダイコート法により塗布した後、120 において 5 分間乾燥して正極活物質層表面に厚さ 3 μm の保護膜を形成することにより、保護膜付き正極を得た。

(2) リチウムイオン二次電池セルの組立て

正極として上記で製造した保護膜付き正極を用い、

10

20

30

40

50

セパレータとしてセルガード製の商品名「セルガード # 2400」（保護膜を有さないもの）を直径 24 mm に打ち抜き成形したものを用いたほかは上記実施例 P 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。なお、コインセル中に保護膜付き正極を載置する際には、保護膜が下側（セパレータ側）を向く方向とした。

評価結果は第 6 表に示した。

【0084】

実施例 P 11 ~ P 14 および比較例 p 6 ~ p 8

上記実施例 P 10 において、「1. 保護膜用スラリーの調製」で使用するフィラーの種類および量、ならびに蓄電デバイス用バインダー組成物の種類および量を、それぞれ、第 6 表に記載のとおりとしたほかは実施例 P 1 と同様にして保護膜用スラリーを調製し、該保護膜用スラリーを用いてリチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。

10

評価結果は、それぞれ、第 6 表に示した。

【0085】

比較例 p 9

1. 保護膜用スラリーの調製

(1) ポリイミド溶液の調製

冷却管および窒素ガス導入口が備えられたフラスコ中で、2,2'-ビス(3,4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物 1.0 モルおよび o-トリジンジイソシアネート 0.95 モルを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解し、モノマー濃度 20 質量% の溶液とした。ここに、触媒としてジアザビシクロウンデセン 0.01 モルを加えて混合した後、120 において 4 時間反応を行うことにより、ポリイミド（イミド化率 80 %）を含有する溶液を得た。

20

(2) 保護膜用スラリーの調製

NMP 500 質量部に、

フィラーとしての酸化アルミニウム（住友化学（株）製、商品名「AKP-3000」、数平均粒子径 0.74 μm）100 質量部、

上記で得られたポリイミド溶液を固形分換算で 5 質量部に相当する量、および

増粘剤として（株）ダイセル製の商品名「CMC1120」を 1 質量部

30

を投入し、プライミクス（株）製の薄膜旋回型高速ミキサー「T.K. フィルミックス (R) 56-50 型」を用いて混合分散処理を行うことにより、保護膜用スラリーを調製した。

2. 蓄電デバイスの製造および評価

上記実施例 P 10 において、保護膜用スラリーとして上記で得られたものを使用したほかは実施例 P 10 と同様にしてリチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。

評価結果は第 6 表に示した。

【0086】

比較例 p 10

40

1. 保護膜用スラリーの調製

(1) ポリアミドイミド溶液の調製

冷却管、窒素ガス導入管および攪拌機が備えられたフラスコ中で、無水トリメリット酸 0.7 モル、3,3',4,4' ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 0.3 モル、ナフタレンジイソシアネート 1 モルおよびジアザビシクロウンデセン 0.01 モルを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解してモノマー濃度 15 質量% の溶液とし、80 において 3 時間反応を行うことにより、ポリアミドイミド溶液を調製した。

(2) 保護膜用スラリーの調製

上記比較例 p 9 の「(2) 保護膜用スラリーの調製」において、ポリイミド溶液の代わりに上記で得られたポリアミドイミド溶液を使用したほかは比較例 p 9 と同様にして、保

50

護膜用スラリーを調製した。

2. 蓄電デバイスの製造および評価

上記実施例 P 1 0において、保護膜用スラリーとして上記で得られたものを使用したほかは実施例 P 1 0と同様にしてリチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。

評価結果は第 6 表に示した。

【0087】

実施例 P 1 5

1. 保護膜用スラリーの調製

水 500 質量部に、

10

フィラーとしての酸化アルミニウム（住友化学（株）製、商品名「AKP-3000」、数平均粒子径 0.74 μm）100 質量部、

上記実施例 C 1 5 で得られた蓄電デバイス用バインダー組成物（C 1 5）を固形分換算で 2 質量部に相当する量、および

増粘剤として（株）ダイセル製の商品名「CMC1120」を 1 質量部

を投入し、プライミクス（株）製の薄膜旋回型高速ミキサー「T.K. フィルミックス（R）56-50 型」を用いて混合分散処理を行うことにより、保護膜用スラリーを調製した。

2. 蓄電デバイスの製造および評価

(1) 保護膜付き負極の製造

20

上記実施例 P 1 の「(2) 負極の製造」と同様にして正極を製造した。

上記で得た負極の活物質層の表面に、上記で調製した保護膜用スラリーをダイコート法により塗布した後、120 において 5 分間乾燥して負極活物質層表面に厚さ 3 μm の保護膜を形成することにより、保護膜付き負極を得た。

(2) リチウムイオン二次電池セルの組立て

負極として上記で製造した保護膜付き負極を用い、セパレータとしてセルガード製の商品名「セルガード #2400」（保護膜を有さないもの）を直径 24 mm に打ち抜き成形したものを用いたほかは上記実施例 P 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。なお、コインセル中に保護膜付き負極を載置する際には、保護膜が上側（セパレータ側）を向く方向とした。

評価結果は第 6 表に示した。

【0088】

実施例 P 1 6 および P 1 7 ならびに比較例 p 1 1 および p 1 2

上記実施例 P 1 5において、「1. 保護膜用スラリーの調製」で使用するフィラーの種類および量、ならびに蓄電デバイス用バインダー組成物の種類および量を、それぞれ、第 6 表に記載のとおりとしたほかは実施例 P 1 5 と同様にして保護膜用スラリーを調製し、該保護膜用スラリーを用いてリチウムイオン二次電池セル（蓄電デバイス）を製造し、評価した。

評価結果は、それぞれ、第 6 表に示した。

40

【0089】

【表10】

第5表 蓄電デバイスの評価結果

		実施例P1	実施例P2	実施例P3	実施例P4	実施例P5
蓄電デバイス用バインダー組成物		C1	C2	C3	C4	C5
ス保 ラ護 リ膜 用	無機粒子	種類	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)
		粒子径(μm)	0.38	0.38	0.38	0.38
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	5	5	5	2
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置		セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面
	残存容量率(%)		94	91	90	90
	抵抗上昇率(%)		32	83	37	48

		実施例P6	実施例P7	実施例P8	実施例P9	
蓄電デバイス用バインダー組成物		C6	C7	C8	C9	
ス保 ラ護 リ膜 用	無機粒子	種類	TiO(2)	SiO(1)	TiO(3)	ZrO
		粒子径(μm)	0.12	0.98	0.08	0.67
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	10	3	2	5
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置		セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面
	残存容量率(%)		94	93	92	92
	抵抗上昇率(%)		110	49	27	57

		比較例p1	比較例p2	比較例p3	比較例p4	比較例p5
蓄電デバイス用バインダー組成物		rc1	rc2	rc3	rc4	rc5
ス保 ラ護 リ膜 用	無機粒子	種類	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)
		粒子径(μm)	0.38	0.38	0.38	0.38
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	5	5	5	5
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置		セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面	セパレータ 両面
	残存容量率(%)		70	84	77	64
	抵抗上昇率(%)		290	220	450	30

(第5表おわり)

【0090】

10

20

30

40

【表 1 1】

第 6 表 蓄電デバイスの評価結果

		実施例P10	実施例P11	実施例P12	実施例P13	実施例P14
蓄電デバイス用バインダー組成物		C10	C11	C12	C13	C14
ス保 ラ護 リ膜 ー用	無機粒子	種類	MgO	SiO(2)	AlO(2)	AlO(1)
		粒子径(μm)	0.50	0.54	0.22	0.74
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	5	5	4	0.5
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置	正極表面	正極表面	正極表面	正極表面	正極表面
	残存容量率(%)	88	95	90	87	88
	抵抗上昇率(%)	50	49	32	44	100

		比較例p6	比較例p7	比較例p8	比較例p9	比較例p10
蓄電デバイス用バインダー組成物		rc6	rc7	rc8	ポリイミド	ポリアミドイミド
ス保 ラ護 リ膜 ー用	無機粒子	種類	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	AlO(1)
		粒子径(μm)	0.38	0.38	0.38	0.74
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	5	5	5	5
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置	正極表面	正極表面	正極表面	正極表面	正極表面
	残存容量率(%)	68	66	70	90	85
	抵抗上昇率(%)	22	430	280	300	280

		実施例P15	実施例P16	実施例P17	比較例p11	比較例p12
蓄電デバイス用バインダー組成物		C15	C16	C17	rc9	rc10
ス保 ラ護 リ膜 ー用	無機粒子	種類	AlO(1)	TiO(2)	SiO(1)	AlO(1)
		粒子径(μm)	0.74	0.12	0.98	0.74
		使用量(質量部)	100	100	100	100
		バインダー使用量(質量部)	2	10	3	5
デ バ蓄 イ電 ス	保護膜形成位置	負極表面	負極表面	負極表面	負極表面	負極表面
	残存容量率(%)	82	83	83	65	65
	抵抗上昇率(%)	150	90	180	240	120

【0091】

第5表および第6表における無機粒子種類欄の略称は、それぞれ、以下の意味である。

TiO(1) : チタン工業(株)製、商品名「K R 3 8 0」、ルチル型、数平均粒子径0.38 μm

TiO(2) : チタン工業(株)製の商品名「K R 3 8 0」をめのう乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて数平均粒子径0.12 μmに分級したもの

10

20

30

40

50

TiO(3) : チタン工業(株)製の商品名「K R 3 8 0」をめのう乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて数平均粒子径0.08μmに分級したもの

AlO(1) : 住友化学(株)製、商品名「A K P - 3 0 0 0」、数平均粒子径0.74μm

AlO(2) : 住友化学(株)製、商品名「A K P - 5 0」、数平均粒子径0.22μm

【0092】

SiO(1) : (株)日本触媒製、商品名「シーホスター(R) KE-S100」、数平均粒子径0.98μm

SiO(2) : シーホスター(R) KE-S50」、数平均粒子径0.54μm

10

ZrO : 第一希元素化学工業(株)製、商品名「UEP酸化ジルコニウム」、数平均粒子径0.67μm

MgO : タテホ化学工業(株)製、商品名「PUREMAG(R) FNM-G」、数平均粒子径0.50μm

【0093】

上記第5表および第6表から、本発明の蓄電デバイス用バインダー組成物を保護膜に適用すると、充放電特性に優れる蓄電デバイス(リチウムイオン二次電池)を得られることができ理解される。

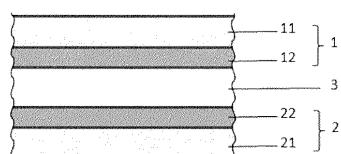
【要約】

全繰り返し単位を100質量%とした場合に、少なくとも脂環式炭化水素基を有する不飽和カルボン酸エステルに由来する第一の繰り返し単位3~40質量%と、-不飽和二トリル化合物に由来する第二の繰り返し単位1~40質量%とを有する重合体を含有することを特徴とする、蓄電デバイス用バインダー組成物。

20

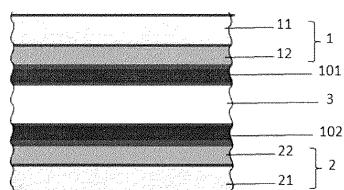
【図1】

図1



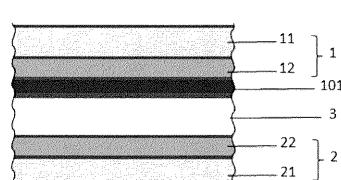
【図4】

図4



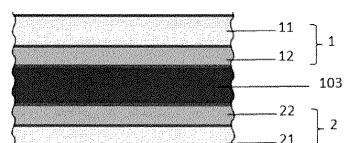
【図2】

図2



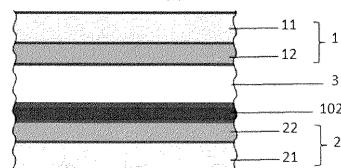
【図5】

図5



【図3】

図3



フロントページの続き

(72)発明者 宮内 裕之
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 国際公開第2011/068215 (WO, A1)
国際公開第2005/041225 (WO, A1)
国際公開第2004/084245 (WO, A1)
国際公開第2012/169094 (WO, A1)
国際公開第2014/041983 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 62
H 01 M 2 / 16
H 01 G 11 / 30
H 01 G 11 / 52