

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169094 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01G 9/058* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/080582
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 27 日(27.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-126043 2011 年 6 月 6 日(06.06.2011) JP
特願 2011-136610 2011 年 6 月 20 日(20.06.2011) JP
特願 2011-140537 2011 年 6 月 24 日(24.06.2011) JP
特願 2011-145669 2011 年 6 月 30 日(30.06.2011) JP
特願 2011-149317 2011 年 7 月 5 日(05.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大塚 巧治 (OOTSUKA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 北口 博紀 (KITAGUCHI Hironori) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 伸行 (FUJIHARA Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港

区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 B N 御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用正極

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode for a power storage device comprising a current collector and an active substance layer formed on the surface of the collector, the positive electrode being characterized in that the active substance layer comprises at least (a) a polymer having repeating units derived from a monomer having fluorine atoms and (b) an active substance formed from an oxide containing lithium atoms, wherein the porosity of the active substance layer is 10 to 50% and the polymer distribution coefficient of the active substance layer is 0.7 to 1.0.

(57) 要約: 本発明は、集電体と、前記集電体の表面上に形成された活物質層と、を備えた蓄電デバイス用正極であって、前記活物質層が、少なくとも (a) フッ素原子を有する単量体に由来する繰返し単位を有する重合体、および (b) リチウム原子含有酸化物からなる活物質を含み、前記活物質層の空孔率が 10 ~ 50 % であり、そして前記活物質層の重合体分布係数が 0.7 ~ 1.0 であることを特徴とする、前記正極に関する。



WO 2012/169094 A1

明 細 書

蓄電デバイス用正極

5 技術分野

本発明は、蓄電デバイス用正極に関する。

背景技術

近年、電子機器の駆動用電源として、電圧が高く、高い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。特にリチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタなどは、高電圧・高エネルギー密度の蓄電デバイスとして期待されている。

このような蓄電デバイスに使用される電極は、通常、活物質粒子と、電極バインダーとして機能する重合体粒子と、を含有する組成物（電極用スラリー）を集電体表面へ塗布・乾燥することにより製造される。電極に使用される重合体粒子に要求される特性としては、

（１）活物質粒子同士の結合能力および活物質粒子と集電体との結着能力、
（２）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・乾燥された組成物塗膜（以下、単に「活物質層」ともいう。）から活物質の微粉などが脱落しない、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、上記の活物質粒子同士の結合能力および活物質粒子と集電体との結着能力、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。

活物質層に用いられる重合体粒子は、一般に非導電性であるため、電子の移動

- を妨げる傾向がある。このため、重合体粒子の使用割合を低減することは蓄電デバイスの電気的特性の向上の点では有効である。しかしながら、重合体粒子の使用割合を少なくすると、前述の密着性が不足して加工性が大幅に損なわれるため、実用的ではない。このため、重合体粒子の使用割合の低減には自ずと限界があり、
- 5 電気的特性の向上と密着性の向上とはトレードオフの関係にあった。

蓄電デバイスの電気的特性と密着性とを同時に向上させるべく、例えば特開 2003-100298 号公報には、重合体粒子の粒子径をコントロールする技術が記載されている。特開平 11-297313 号公報には、電極バインダーとして使用する重合体粒子の平均粒子径と、活物質粒子の平均粒子径との比をコントロールすることにより、密着性を向上させる技術が記載されている。

10

上記の問題点は、特に正極用スラリーにおいて顕著に現れる。すなわち、有機物からなる重合体粒子を正極に適応する場合には、正極反応の酸化性に耐え得る高度の耐酸化性が要求されることとなるため、含フッ素系有機重合体を使用することが有利である。しかしながら、フッ素原子を含有する有機重合体は、一般に、

15 密着性に乏しいため、得られる電極の機械的強度および耐久性の確保がさらに困難となるのである。従って、上記 2 つの特許文献に記載された技術は、いずれも未だに正極に適用可能なレベルにあるものではない。

ところで近年、環境などへの配慮から、従来の有機媒体に代えて分散媒として水を含有する電極用スラリー（以下、単に「水系スラリー」ともいう）の使用が

20 検討され始めている。この水系スラリーを集電体の表面に塗布した後、乾燥機内で高温の空気を循環し、あるいは吹き付けて水分を蒸発させることにより、集電体の表面に活物質層を形成することができる。しかしながらこの方法によると、水分が蒸発する際に、水系スラリー中に含まれる重合体粒子が局在化して不動化するという問題があった。例えば、集電体と活物質層との界面における重合体の

25 割合が相対的に少なくなると、集電体と活物質層との間の結着性が著しく低下することになる。

このように水系スラリー中に含まれる重合体粒子が、活物質層内で局在化して不動化すると、前述した密着性が著しく低下するだけでなく、蓄電デバイスの電

- 気的特性を十分に発揮させることができないこととなる。このような水系スラリーにおける密着性の不足を補うために、特開平10-270013号公報では集電体上に活物質層を多層塗工することによって活物質層の集電体近傍における重合体の濃度を高める技術が記載されている。しかしながらこの技術によると、集電体と活物質層との間の結着性を向上することは可能となるものの、活物質層の集電体近傍における重合体濃度が必要以上に高いこととなるため、得られる蓄電デバイスの電気的特性は不十分となる。

発明の概要

- 10 本発明は、上記の現状を打開しようとしてなされたものである。すなわち本発明は、密着性に優れるとともに、電気的特性にも優れる蓄電デバイスを与える、蓄電デバイス用正極を提供するものである。

- 本発明によると、本発明の上記目的および利点は、
集電体と、前記集電体の表面上に形成された活物質層と、を備えた蓄電デバイス
15 用正極であって、
前記活物質層が、少なくとも

(a) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体、および

- (b) リチウム原子含有酸化物からなる活物質
20 を含み、
前記活物質層の空孔率が10～50%であり、そして前記活物質層の重合体分布係数が0.7～1.0であることを特徴とする、前記正極によって達成される。

- 本明細書において、「粒子」という語は、少なくともナノメートルオーダーの粒径を有する粒状の粒子を意味し、溶媒に溶解している溶質のような分子レベル
25 のごく微細な粒子を含むものではない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の蓄電デバイス用正極を模式的に示した断面図である。

図2は、実施例3で得られた重合体粒子のDSCチャートである。

図3は、比較例3で得られた重合体粒子のDSCチャートである。

図4は、比較例4で得られた重合体粒子のDSCチャートである。

図5は、合成例5で得られた重合体粒子のDSCチャートである。

5

発明を実施するための形態

以下、本発明の蓄電デバイス用正極の実施形態について詳細に説明する。

本発明は、以下の実施形態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。

10

1. 蓄電デバイス用正極の構成および特徴

図1に、本発明の蓄電デバイス用正極を模式的に表す断面図を示した。

図1の蓄電デバイス用正極100は、集電体10と、集電体10の表面上に形成された活物質層20と、を備える。

- 15 集電体10を構成する材料は、導電性材料であれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池の場合、上記導電性材料として例えば鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属箔を例示することができる。この場合、特に正極にアルミニウムを、負極に銅をそれぞれ用いた場合、本発明の効果が最もよく現れる。ニッケル水素二次電池の場合、上記導電性材料として例えばパンチング
- 20 メタル、エキスパンドメタル、金網、発泡金属、網状金属繊維焼結体、金属メッキ樹脂板などを挙げることができる。

集電体10の厚みおよび形状は特に制限されないが、厚み0.001~0.5mm程度のシート状のものが好ましく使用される。

活物質層20は、少なくとも

- 25 (a) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体、および

(b) リチウム原子含有酸化物からなる活物質

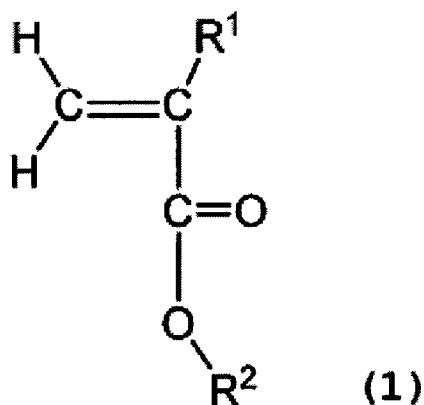
を含む。活物質層20は、さらに、導電付与材、増粘剤、乳化剤、重合開始剤ま

たはその残滓、界面活性剤、中和剤などの他の成分を含有していてもよい。

1. 1 (a) 重合体

上記 (a) 重合体は、フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する。

上記フッ素原子を有する単量体としては、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、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどを挙げることができる。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ることができる。



15

(上記一般式 (1) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 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 R^2 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 R^2 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-ペンタフルオロプロピル基、1,

20

1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル基、 β -(パーフルオロオクチル)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, 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-パーフルオロ-1-ノニル基、1H, 1H, 1
5 1H-パーフルオロウンデシル基、パーフルオロ-n-オクチル基などを挙げることができる。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ばれる少なくとも1種である。

10 上記フッ素原子を有する単量体は、1種のみを使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

活物質層20に含有される(a)重合体は、フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位のみを有していてもよく、フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位のほかにその他の単量体に由来する繰り返し単位を有していても
15 よい。

ここで使用することのできるその他の単量体としては、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シクロアルキルエステル、親水性単量体、架橋性単量体、 α -オレフィン、芳香族ビニル化合物(ただし、前記の親水性単量体および架橋性単量体に該当するものを除く。以下同じ。)などを挙げ
20 ることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。

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n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、
25 (メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシルなどを;

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

シクロヘキシルなどを、それぞれ挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。

- 上記親水性単量体としては、例えば不飽和カルボン酸、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、 α ， β －不飽和ニトリル化合物、水酸基を有する芳香族ビニル化合物などを挙げることができる。これらの具体例としては、上記不飽和カルボン酸として、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などを；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）アクリル酸ヒドロキシエチルなどを；
- 10 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グリコール、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；
- 15 上記 α ， β －不飽和ニトリル化合物として、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α －クロルアクリロニトリル、 α －エチルアクリロニトリル、シアニ化ビニリデンなどを；
- 上記水酸基を有する芳香族ビニル化合物として、例えばp－ヒドロキシスチレンなどを、それぞれ挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。
- 20

- （a）重合体が、上記のうちの不飽和カルボン酸に由来する構成単位を有することにより、活物質層を製造する際に用いられる正極用スラリーの分散安定性が向上する。そのため、活物質および（a）重合体が局在化せず、強度的および電気的に均質な活物質層を形成することが可能となる。その結果、集電体からの活物質層の局所的な剥離および電位の局所的な集中による電極劣化を効果的に抑制
- 25 することができることとなる点で好ましい。また、（a）重合体が後述のポリマーアロイである場合に、該ポリマーアロイが α ， β －不飽和ニトリル化合物に由来する繰り返し単位を有することにより、（a）重合体の電解液に対する膨潤性

がより向上することとなる。すなわち、ポリマーアロイ中にニトリル基が存在することによって、重合体鎖からなる網目構造に溶媒（媒体）が侵入し易くなって網目間隔が広がる。そのため、溶媒和したリチウムイオンがこの網目構造をすり抜けて移動し易くなる。このことにより、リチウムイオンの拡散性が向上する結果、電極抵抗が低下してより良好な充放電特性を実現することができる点で好ましい。

上記架橋性単量体は重合性二重結合を2つ以上有する単量体であり、例えば不飽和カルボン酸のアルケニルエステル、不飽和カルボン酸のビニルエステル、共役ジエン、炭素-炭素二重結合を2つ有する芳香族化合物などを挙げることができる。これらの具体例としては、上記不飽和カルボン酸のアルケニルエステルとして、例えば（メタ）アクリル酸アリル、ジ（メタ）アクリル酸エチレンなどを；

上記不飽和カルボン酸のビニルエステルとして例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどを；

上記共役ジエンとして、例えばブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどを；
上記炭素-炭素二重結合を2つ有する芳香族化合物として、例えばジビニルベンゼンなどを、それぞれ挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。（a）重合体が、上記のうちの共役ジエン化合物に由来する構成単位を有することにより、粘弾性に優れた強度の強い正極を製造することが容易となる。すなわち、共役ジエン化合物に由来する構成単位を有する重合体を使用すると、低T_gでありながら架橋構造を有する重合体となるため、伸びと強度とのバランスに優れるバインダーとして機能し易くなり、その結果、密着性をより向上することができ、好ましい。

さらに、上記 α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレンなどを；
上記芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロルスチレンなどを、それぞれ挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。（a）重合体が芳香族ビニル化合物に由来する構成単位を有することにより、正極用スラリーが導電付与

材を含有する場合に、これに対する親和性をより良好にすることができる点で好ましい。

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。

- 5 活物質層 20 に含有される (a) 重合体における各単量体に由来する繰り返し単位の好ましい含有割合は、(a) 重合体の全質量を基準として、それぞれ以下のとおりである。

- フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位：好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5～50 質量%、さらに好ましくは 15～40 質量%、特に
10 好ましくは 20～30 質量%；

不飽和カルボン酸のアルキルエステルおよび不飽和カルボン酸の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 1 種に由来する繰り返し単位：好ましくは 9.5 質量%以下、より好ましくは 30～90 質量%、さらに好ましくは 40～85 質量%；

- 15 親水性単量体に由来する繰り返し単位：好ましくは 1.5 質量%以下、より好ましくは 2～12 質量%、さらに好ましくは 4～8 質量%；

架橋性単量体に由来する繰り返し単位：好ましくは 2 質量%以下、より好ましくは 1 質量%以下；そして

- α -オレフィン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 1 種に由来する繰り返し単位：好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは
20 5 質量%以下、これを含有しないことがさらに好ましい。

- 活物質層 20 に含有される (a) 重合体は、上記に例示したフッ素原子を有する単量体、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シクロアルキルエステル、親水性単量体、架橋性単量体、 α -オレフィンおよび芳香族ビ
25 ニル化合物以外の単量体に由来する繰り返し単位を含有しないことが好ましい。

1. 1. 1 ポリマーアロイ粒子

本発明の蓄電デバイス用正極における活物質層 20 に含有される (a) 重合体

としては、上記のようなフッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体をそのまま用いてもよい。しかし、(a) 重合体としては、

フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体Aと、

少なくとも不飽和カルボン酸のアルキルエステルおよび不飽和カルボン酸のシク

5 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1種に由来する繰り返し単位を有する重合体Bと

を含有するポリマーアロイであることが好ましい。(a) 重合体としてこのようなポリマーアロイを用いることにより、本発明の蓄電デバイス用正極が、イオン導電性および耐酸化性と、密着性とを同時に具備することとなり、好ましい。

10 「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

15 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、本発明におけ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からなる重合体であることが好ましい。

上記ポリマーアロイを構成する成分の1つである重合体Aは、イオン導電性に

20 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A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。一方、上記ポリマーアロイ粒子を構成する成分の他の1つである重合体Bは、密着性および柔軟性には優れる

25 ものの、耐酸化性が低い。従って重合体Bをバインダー樹脂として単独で正極に使用した場合には、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Aおよび重合体Bの双方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とすることが可能となる。ポリマーアロイが重合体Aと重合体Bのみからなる場合、より耐酸化性を向上させることができ、好ましい。

- 5 ポリマーアロイは、J I S K 7 1 2 1 に準拠する示差走査熱量測定 (D S C) によって測定した場合、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 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、 $-30 \sim +30^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることがより好ましい。

- 10 ポリマーアロイを構成する重合体Aは、これが単独で存在する場合には、一般的に $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 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Bは、重合体A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、重合体中の重合体Aおよび重合体Bが、例えばコア-シェル構造のように相分離して存在する場合、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 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、 $-50 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 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。

- 20 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 $-30 \sim +30^{\circ}\text{C}$ の範囲にある場合、該重合体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、従って密着性をより向上させることができることとなり、好ましい。

1. 1. 2 重合体A

- 25 本発明における活物質層20が好ましく含有するポリマーアロイは、フッ素原子を有する単量体由来する繰り返し単位を有する重合体Aを含有する。このフッ素原子を有する単量体としては、上記のとおり、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。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、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ば

れる少なくとも1種であることがより好ましい。

重合体Aは、フッ素原子を有する単量体に由来する繰返し単位のほかに、他の不飽和単量体に由来する繰返し単位をさらに有していてもよい。ここで、他の不飽和単量体としては、上記で説明した不飽和カルボン酸のアルキルエステル、
5 不飽和カルボン酸のシクロアルキルエステル、親水性単量体、架橋性単量体、 α -オレフィンおよび芳香族ビニル化合物を使用することができる。

この重合体Aにおける、フッ素原子を有する単量体に由来する繰返し単位の含有割合は、重合体Aの全質量に対して、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上である。この場合のフッ素原子を有する単量体は、
10 そのすべてがフッ化ビニリデン、四フッ化エチレンおよび六フッ化プロピレンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

重合体Aにおける各単量体に由来する繰返し単位の好ましい含有割合は、重合体A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Aにおけるフッ化ビニリデンに由来する繰返し単位：好ましくは5
15 0～99質量%、より好ましくは80～98質量%；

四フッ化エチレンに由来する繰返し単位：好ましくは50質量%、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは2～20質量%；そして

六フッ化プロピレンに由来する繰返し単位：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%。

20 重合体A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ばれる少なくとも1種に由来する繰返し単位のみからなるものであることが、最も好ましい。

1. 1. 3 重合体B

25 本発明における活物質層20が好ましく含有するポリマーアロイは、フッ素原子を有する単量体以外の不飽和単量体（他の不飽和単量体）に由来する繰返し単位を有する重合体Bを含有する。

重合体Bにおける他の不飽和化合物としては、上記で説明した不飽和カルボン

酸のアルキルエステル、不飽和カルボン酸のシクロアルキルエステル、親水性単量体、架橋性単量体、 α -オレフィンおよび芳香族ビニル化合物を使用することができる。

一般的に重合体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いることから、従来から正極には使用されてこなかった。しかし本発明は、このような重合体Bを、重合体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。

不飽和カルボン酸のアルキルエステルおよび不飽和カルボン酸の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1種に由来する繰り返し単位：好ましくは50質量%以上、より好ましくは60～95質量%；

親水性単量体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5～40質量%；

架橋性単量体に由来する繰り返し単位：好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下；そして

α -オレフィン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1種に由来する繰り返し単位：好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、これを含有しないことがさらに好ましい。

重合体Bは、上記に例示した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シクロアルキルエステル、親水性単量体、架橋性単量体、 α -オレフィンおよび芳香族ビニル化合物以外の単量体に由来する繰り返し単位を含有しないことが好ましい。

1. 1. 4 ポリマーアロイの調製

本発明における活物質層20に好ましく含有されるポリマーアロイは、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、フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体Aを、公知の方法によって合成し、次いで
5 該重合体Aに、重合体Bを構成するための単量体を加え、重合体Aからなる重合体粒子の網目構造の中に、前記単量体を十分吸収させた後、重合体Aの網目構造の中で、吸収させた単量体を重合して重合体Bを合成する方法により、ポリマーアロイ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
10 を製造する場合、重合体Aに、重合体Bの単量体を十分に吸収させることが必須である。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単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
15 応制御の面から不利となる。吸収時間は、これ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。

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；

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
20 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足りる。吸収温度(℃)と吸収時間(h)を乗じた値が、おおむね120～300(℃・h)、好ましくは150～250(℃・h)の範囲となるような条件が適当である。

重合体Aの網目構造の中に重合体Bの単量体を吸収させる操作は、乳化重合に
25 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。ポリマーアロイが重合体A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Bを用いた場合には、ポリマーアロイが重合体Aを前記範囲で含有することにより、
5 該ポリマーア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、このことにより得られる蓄電デバイスの充放電特性が良好となることが確実となる。

1. 1. 5 重合体の製造方法（乳化重合の条件）

10 本発明における（a）重合体の製造、すなわち、
フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体を1段階重合で合成する場合の該重合、
重合体Aの重合、および
重合体Aの存在下における重合体Bの重合
15 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
20 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；

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；

25 パーフルオロブチルスルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸エステル、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフ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1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（（a）重合体を1段階重合で合成する場合においては使用する単量体の合計、重合体Aの製造においては重合体Aを導く単量体の合計、重合体Aの存在下に重合体Bを重合する場合においては重合体Bを導く単量体の合計。以下同じ。）100質量部に対して、0.01～
5 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シド、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルハイドロパーオ
10 キサイド、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、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シドまたは
15 *t*-ブチルハイドロパーオキシ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。

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。

20 上記分子量調整剤としては、例えば*n*-ヘキシルメルカプタン、*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*-ステアシ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
25 イドなどのキサントゲン化合物；

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；

アリールアルコールなどのアリール化合物；

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；

- 5 α -ベンジルオキシスチレン、 α -ベンジルオキシアクリロニトリル、 α -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、
- 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-エチルヘキシルチオグリコレート、 α -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
- 10 一種以上を使用することができる。

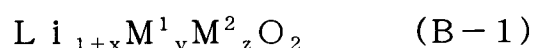
分子量調節剤の使用割合は、使用する単量体の合計100質量部に対して、5質量部以下とすることが好ましい。

- 乳化重合は適当な水性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。この水性媒体中におけるモノマーの合計の含有割合は、10～50質
- 15 量%とすることができ、20～40質量%とすることが好ましい。

乳化重合の条件としては、重合温度40～85℃において重合時間2～24時間とすることが好ましく、重合温度50～80℃において重合時間3～20時間とすることがさらに好ましい。

20 1. 2 (b) 活物質

- 本発明における活物質層20に含有される(b)活物質を構成する材料は、リチウム原子含有酸化物である。本明細書における「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、金属酸化物のほか、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。
- 25 本発明における(b)活物質を構成する材料としては、下記一般式(B-1)



(式(B-1)中、 M^1 はCo、NiおよびMnよりなる群から選択される少な

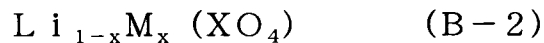
くとも1種の金属原子であり；

M^2 はAlおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属原子であり；

Oは酸素原子であり；

- 5 x、yおよびzは、それぞれ、 $0.10 \geq x \geq 0.40$ 、 $0.00 \geq y \geq 0.85$ および $2.00 \geq z \geq 0$ の範囲の数である。）

で表される複合金属酸化物、下記一般式（B-2）



- （式（B-2）中、MはMg、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、
10 Ni、Cu、Zn、Al、Ga、GeおよびSnよりなる群から選択される金属のイオンの少なくとも一種であり；

Xは、Si、S、PおよびVよりなる群から選択される少なくとも一種であり；
そしてxは数であり、 $0 < x < 1$ の関係を満たす。）

- で表され、且つオリビン型結晶構造を有する化合物などを挙げることができ、こ
15 れらよりなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。上記一般式（B-2）におけるxの値は、MおよびXの価数に応じて、式（1）全体の価数が0価となるように選択される。

- 上記一般式（B-1）で表される複合金属酸化物としては、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ （ $y=0.01 \sim 0.99$ ）、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_xMn_yNi_zO_2$ （ $x+y+z=1$ ）などを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上を使用することができる。これらのうち、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ および $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ は電極電位が高く高効率であるため、高電圧および高エネルギー密度を有する蓄電デバイスを得ることができ、好ましい。 $Li_{1+x}M^1_yM^2_zO_2$ は、固体内のLi拡散速度が速く、充放電レートに優れる点で特に好ましい。
25 い。

上記一般式（B-2）で表され、且つオリビン構造を有する化合物は、金属元素Mの種類によって正極電位が異なる。従って、金属元素Mの種類を選択するこ

とにより、電池電圧を任意に設定することができる。オリビン構造を有するリチウム原子含有酸化物の代表的なものとしては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_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。これらのうち、特に LiFePO_4 は、原料となる鉄化合物の入手が容易であるとともに安価であるため、好ましい。また、上記の化合物中のFeイオンをCoイオン、NiイオンまたはMnイオンに置換した化合物も、上記各化合物と同じオリビン型の結晶構造を有するので、正極活物質として同様の効果を有する。

10 1. 3 他の成分

本発明の蓄電デバイス用正極における活物質層20は、上記のとおり(a)重合体および(b)活物質を必須の成分として含有する。活物質層20は、これら以外に導電付与材、増粘剤、乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤、中和剤などの他の成分を含有していてもよい。

15

1. 3. 1 導電付与材

導電付与材の具体例としては、リチウムイオン二次電池においてはカーボンなどが；

ニッケル水素二次電池においては、正極では酸化コバルトなどが；

20 負極ではニッケル粉末、酸化コバルト、酸化チタン、カーボンなどが、それぞれ用いられる。上記の両電池において、カーボンとしては、例えばグラファイト、活性炭、アセチレンブラック、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、特にアセチレンブラックが好ましい。アセチレンブラックの市販品としては、例えばデンカブラック50%プレス、デンカブラック75%プレス、デンカブラック100%プレス、デンカブラックHS-100、デンカブラックFX-35、カーボンブラック#3400B
25 (以上、電気化学工業(株)製)；

カーボンブラック#3030B、カーボンブラック#3050B、カーボンブラック#3230B（以上、三菱化学（株）製）などを挙げることができる。

5 1. 3. 2 増粘剤

本発明における活物質層20が増粘剤を含有することにより、密着性に優れた電極となる。

上記増粘剤の具体例としては、例えばセルロース誘導体、ポリカルボン酸、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系（共）重合体、不飽和
10 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を挙げることができる。

上記セルロース誘導体としては、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；およびこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩
15 を挙げることができる。これらのうち、カルボキシメチルセルロースまたはその塩が特に好ましい。

上記ポリカルボン酸としては、例えばポリ（メタ）アクリル酸、変性ポリ（メタ）アクリル酸などを；

上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩としては、例えば上記に例示したポリカルボン酸のリチウム塩、カリウム塩などを；
20

上記ポリビニルアルコール系（共）重合体としては、例えば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を；
上記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における不飽和カルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸およびフマル酸など
25 を、それぞれ挙げることができる。

本発明における活物質層20は、上記に例示した増粘剤の1種以上を含有することができる。

本発明における活物質層20が、上記のうちセルロース誘導体を含有すること

により、密着性に優れた電極を得ることができ、好ましい。また、セルロース誘導体は適度な耐酸化性を有することから、これを含有する活物質層を有する正極は、密着性と充放電特性とのバランスに優れることとなり、好ましい。

本発明における活物質層 20 は、増粘剤として、(d) エーテル化度が 0.6
5 ~ 1.0 のセルロース誘導体を含有することが最も好ましい。このような値のエーテル化度のセルロース誘導体を用いることにより、活物質層の柔軟性および密着性をより高くすることができ、その結果、電極板のクラック率が低くなり、好ましい。

上記セルロース誘導体は、好ましくはカルボキシメチルセルロースまたはその
10 塩である。カルボキシメチルセルロースは、グルコース単量体を基本として、セルロースの水酸化基をカルボキシメチル基に置換して得られるアニオン性の水溶性セルロースである。エーテル化度とは、カルボキシメチル基がエーテル結合している程度を表すものであって、理論的に 3 までの値をとることが可能であるが、本発明においては 0.6 ~ 1.0 の範囲が好ましい。カルボキシメチルセルロー
15 スのエーテル化度は、より好ましくは 0.6 ~ 0.8 の範囲である。

1. 3. 3 乳化剤；重合開始剤またはその残滓；界面活性剤および中和剤

本発明における活物質層 20 は、さらに乳化剤；重合開始剤またはその残滓；
界面活性剤および中和剤を含有していてもよい。これらの成分は、(a) 重合体
20 を合成（重合）する際に用いられる試薬の残滓である。本発明における活物質層 20 中にこれらの成分が残存しても、本発明の効果が損なわれることはない。

1. 4 活物質層における各成分の含有割合

活物質層 20 における (a) 重合体の含有割合は、(b) 活物質 100 質量部
25 に対して、0.1 ~ 10 質量部とすることが好ましく、0.5 ~ 5 質量部とすることがより好ましい。

活物質層 20 における導電付与材の含有割合は、(b) 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。

活物質層20が増粘剤を含有する場合、その含有割合は、増粘剤の質量(Wd)と(b)活物質の質量(Wb)との比(Wd/Wb)が、0.1以下となる割合とすることが好ましく、0.001～0.1となる割合とすることがより好ましく、特に0.005～0.05となる割合とすることが好ましい。

上記乳化剤；重合開始剤またはその残滓；界面活性剤および中和剤は、(a)重合体を乳化重合によって合成する場合に、該重合のために用いられる成分またはその残滓である。本発明の蓄電デバイス用正極における活物質層20には、このような他の成分が含有されていても、その密着性および電気的特性に顕著な不利益を及ぼすものではない。しかしながら、本発明の有利な効果を最大限に発現するためには、これらの成分の含有割合は可及的に少なくすることが好ましい。他の成分の合計質量が活物質層20の全質量に占める割合として、3質量%以下とすることが好ましく、2質量%以下とすることがより好ましい。

1.5 活物質層20の厚み

活物質層20の厚みは、活物質層の内部に電解液が十分に染み込むことが可能な程度に厚いことが好ましい。活物質層が適度に厚いことによって、活物質層の内部に電解液が十分に染み込むことができる。その結果、活物質層において、活物質と電解液との金属イオンの授受が容易となるから、電極抵抗をより低くすることができる。一方で、活物質層20の厚みは、電極に対して折り畳み、あるいは巻回などの機械的加工を施した場合に、活物質層が集電体から剥離しない程度に薄いことが好ましい。

上記のことを考慮して、活物質層20の厚みは20～200 μm であることが好ましく、30～150 μm であることがより好ましい。とりわけ好ましい厚みの範囲は、活物質層が含有する(b)活物質の種類によって異なる。(b)活物質として上記一般式(B-1)で表される複合金属酸化物を含有する活物質層20の厚みは40～125 μm であることが好ましく、45～90 μm であることが好ましく；

一方、(b) 活物質として、上記一般式 (B-2) で表される、オリビン構造を有する化合物を含有する活物質層 20 の厚みは $50 \sim 120 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $60 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

5 1. 6 活物質層の空孔率

活物質層 20 の空孔率は、 $10 \sim 50\%$ である。この値は、 $15 \sim 45\%$ とすることが好ましく、 $20 \sim 40\%$ とすることがより好ましい。

活物質層の空孔率が前記範囲にあることにより、集電体と活物質層との間の結着性が良好となり、粉落ち性に優れ、且つ電気的特性にも優れる正極が得られることとなる。さらに、活物質層の空孔率が前記範囲にあることにより、活物質層内部へ電解液が十分に染みこむことができ、活物質粒子表面と電解液が十分に接触することができる。その結果、活物質と電解液のリチウムイオンの授受が容易となり、良好な充放電特性が達成できる。

本発明における「活物質層の空孔率」とは、空孔の体積（活物質層全体の体積から固形分（(a) 重合体および (b) 活物質ならびに存在する場合には他の成分の全部）が占める体積を除いた量）が活物質層全体の体積に占める割合である、すなわち、集電体の片面に、面積 $C \text{ (cm}^2\text{)}$ 、厚み $D \text{ (}\mu\text{m)}$ の活物質層を有する正極において、活物質層の質量が $B \text{ (g)}$ 、細孔容積が $V \text{ (cm}^3\text{/g)}$ である場合、下記数式 (1) によって定義される値である。

$$20 \quad \text{活物質層の空孔率 (\%)} = (V \text{ (cm}^3\text{/g)} \times B \text{ (g)}) / (C \text{ (cm}^2\text{)} \times D \text{ (}\mu\text{m)} \times 10^{-4}) \times 100 \quad (1)$$

上記細孔容積は、例えば水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法などにより測定することができる。水銀ポロシメーターとしては、例えば Quantachrome 社製の品名「PoreMaster」、(株) 島津製作所社製の品名「オートポア IV」などを用いることができる。

1. 7 活物質層の密度

活物質層 20 の密度は、 $1.5 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ とすることが好ましい。

活物質層 20 に含有される (b) 活物質が上記一般式 (B-1) で表される複合金属酸化物である場合、この活物質層の密度は $2.0 \sim 4.5 \text{ g/cm}^3$ とすることが好ましく、 $2.5 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ とすることがより好ましく、 $3.0 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ とすることが最も好ましい。

- 5 (b) 活物質が上記一般式 (B-2) で表され、且つオリビン型結晶構造を有する化合物である場合、活物質層の密度は 1.5 g/cm^3 以上 2.5 g/cm^3 未満であることが好ましく、 $1.6 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1.7 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましく、 $1.8 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ であることが最も好ましい。

- 10 活物質層の密度が前記範囲にあることにより、集電体と活物質層との間の結着性が良好となり、粉落ち性に優れ、かつ電気的特性にも優れた正極が得られることとなる。活物質層の密度が前記範囲未満であると、活物質層における (a) 重合体が十分にバインダーとして機能せず、活物質層が凝集剥離するなどして粉落ち性が低下する。また、活物質層の密度が前記範囲を超えると、活物質層にお
- 15 ける (a) 重合体のバインダー機能が強すぎて活物質同士の接着が強固になりすぎる。その結果、集電体の柔軟性に活物質層が追随することができず、集電体と活物質層の界面が剥離する場合があります、好ましくない。

- ただし、活物質層に含有される (a) 重合体がポリマーアロイである場合には、該活物質層の柔軟性がより優れたものとなるから、上記の密度をより高いもの
- 20 としても本発明の効果を発現することが可能となる。活物質層に含有される (a) 重合体がポリマーアロイ粒子である場合における活物質層の密度は、 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ とすることができ、 $1.6 \sim 3.8 \text{ g/cm}^3$ とすることが好ましい。

- 本発明における「活物質層の密度」とは、活物質層の嵩密度を示す値であり、
- 25 以下の測定方法から知ることができる。すなわち、集電体の片面に、面積 $C \text{ (cm}^2\text{)}$ 、厚み $D \text{ (}\mu\text{m)}$ の活物質層を有する正極において、集電体の質量が $A \text{ (g)}$ 、蓄電デバイス用正極の質量が $B \text{ (g)}$ である場合、活物質層の密度は下記数式 (2) によって定義される。

$$\text{活物質層の密度 (g/cm}^3\text{)} = (B \text{ (g)} - A \text{ (g)}) / (C \text{ (cm}^2\text{)} \times D \text{ (}\mu\text{m)} \times 10^{-4}) \quad (2)$$

1. 8 活物質層の重合体分布係数

- 5 本発明の蓄電デバイス用正極の活物質層 20 は、その重合体分布係数が 0.7 ~ 1.0 である。

この重合体分布係数とは、蓄電デバイス用正極から集電体を剥離角度 90° にて剥離したときに、活物質層のうちの剥離界面近傍 ($\pm 1.5 \mu\text{m}$) における (a) 重合体の濃度の、活物質層全体の (a) 重合体の平均濃度に対する比である。この重合体分布係数が 1 であれば、活物質層 20 中の重合体成分が均一に分布していると考えることができる。重合体分布係数が 1 を超える値であれば、集電体 10 と活物質層 20 との剥離界面近傍に重合体成分が偏在しており、一方、この値が 1 未満であれば、集電体 10 と活物質層 20 との剥離界面近傍の重合体成分が疎になっていると考えることができる。

- 15 従って、活物質層 20 の重合体分布係数が 0.7 ~ 1.0 であれば、重合体成分が集電体と活物質層との界面近傍に十分に存在すると考えることができる。そのため、重合体分布係数が上記範囲の活物質層を有する正極は、集電体と活物質層との間の結着性が良好であり、粉落ち性に優れるとともに電気的特性にも優れることとなる。活物質層の重合体分布係数が前記範囲未満であると、集電体と活物質層との界面においてバインダーとして機能する (a) 重合体が相対的に少なくなるため、集電体と活物質層との間の結着性が不足する。また、(a) 重合体のこのようなブリード（移行）が起こることにより、活物質層表面の平滑性が損なわれる場合がある。一方、重合体分布係数が前記範囲を超えると、集電体と活物質層との界面に絶縁体であるバインダー成分が局在化することになり、電極の内部抵抗が上昇して電気的特性が損なわれることとなる。

重合体分布係数の値は、好ましくは 0.75 ~ 0.95 であり、より好ましくは 0.8 ~ 0.9 である。なお、重合体分布係数は、活物質層 20 中で (a) 重合体が完全に均一である値「1」ではなく、これよりもやや小さい値をとること

が好ましいのは、以下の理由によるものと推察される。重合体分布係数が1より小さい値をとるということは、集電体と活物質層との界面における（a）重合体の存在割合が相対的に少ないことを意味する。絶縁体である（a）重合体がこのように分布することにより、集電体と活物質層との界面の導電性が向上する結果、
5 電極の内部抵抗がより低くなって電気的特性がより良くなるのであろう。このことは、本発明者らが本発明の検討を通して経験的に得た知見であり、本願出願当時の当業界で知られていたことではない。

本発明における「重合体分布係数」は、以下のようにして測定することができる。すなわち、

- 10 (1) 同一構成の蓄電デバイス用正極を2つ準備する。
- (2) アルミニウム板上に、両面テープ（ニチバン（株）製、品番「NW-25」）を貼り付けた後、この両面テープの上にカプトンテープ（（株）テラオカ製、品番「650S」）を、粘着面が上になるようにして貼り付ける。
- (3) (1) で準備した正極のうちの1つの活物質層20側の面を、(2) のカプトンテープの粘着面上に貼り付け、JIS Z0237に準拠して2kgのゴムローラーを10mm/sの速度で自重のみの圧力を加えて2往復して圧着する。
- 15 (4) (3) で得た正極付きアルミ板を、集電体10を上に向けて水平に固定した後、アルミ板との角度を90°に維持しつつ、90°剥離試験機（テスター産業社製、型番「TE-3001」）を用いて集電体10を上方向に50mm/分の速度で引き上げ、正極から集電体10を剥離角度90°で剥離する。
- 20 (5) 剥離した界面の両側、すなわち集電体10に残存した活物質層の表面から深さ1.5μmまでの活物質（1.5μm未満の厚みしか残存しなかった場合はその残存した部分のすべて）およびカプトンテープ側に残存した活物質層表面から深さ1.5μmまでの活物質を掻き取り、これを「測定試料A」とする。
- 25 (6) (1) で準備したもう1つの蓄電デバイス用正極100から活物質層20をすべて掻き取り、これを「測定試料B」とする。
- (7) 測定試料Aおよび測定試料Bのそれぞれについて、高周波誘導加熱方式パイロライザーを有する熱分解ガスクロマトグラフィ（Agilent Tech

nologies社製、型番「GC6890N」）を用いて分析し、各試料の重合体の含有割合（質量％）を算出する。そして、得られた値を下記数式（3）に代入することにより、重合体分布係数を算出することができる。

$$\text{重合体分布係数} = (\text{測定試料Aの重合体含有量：質量％}) / (\text{測定試料Bの重合体含有量：質量％}) \quad (3)$$

1. 9 正極のクラック率

本発明の蓄電デバイス用正極は、そのクラック率が低いものである。このクラック率とは、正極の繰り返し折り曲げ耐性を示す指標であり、この値の多寡によって正極の柔軟性および密着性の程度を知ることができる。

柔軟性および密着性に優れた電極板はクラック率が低い。クラック率は0％であることが望ましいが、正極板と負極板とをセパレータを介して渦巻き状に捲回して極板群を製造する場合には、クラック率が20％までなら許容される。しかし、クラック率が20％より大きくなると、正極板が切れ易くなり極板群の製造が不可能となり、極板群の生産性が低下する。このことから、クラック率の閾値として20％までが良好な範囲であると考えられる。

本発明の蓄電デバイス用正極は、そのクラック率を20％以下とすることができ、好ましくは15％以下とすることができ、特には10％以下とすることができ。

クラック率は、以下のようにして測定することができる。

正極を、幅2cm×長さ10cmの極板に切り出し、幅方向に直径2mmの丸棒に沿って正極板を折り曲げ回数100回にて繰り返し折り曲げ試験を行う。その後、丸棒に沿った部分のクラックの大きさを目視により観察し計測し、下記数式（4）によって定義される値をクラック率とする。

$$\text{クラック率（％）} = \{ \text{クラックの入った長さ（mm）} \div \text{極板全体の長さ（mm）} \} \times 100 \quad (4)$$

2. 蓄電デバイス用正極の製造方法

上記のような蓄電デバイスの正極は、
上記で説明したような集電体上に、
少なくとも

- (A) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子、
- 5 (B) リチウム原子含有酸化物からなる活物質粒子、および
- (C) 液状媒体

を含有する蓄電デバイスの正極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥して活物質層を形成することにより、製造することができる。

- 活物質層における (a) 重合体は上記正極用スラリー中の (A) 重合体粒子に
10 由来し、(b) 活物質は上記正極用スラリー中の (B) 活物質粒子に由来する。
正極用スラリー中の (C) 液状媒体は上記乾燥工程中に除去される。上記正極用
スラリーが、上記 (A)、(B) および (C) 成分のほかに導電付与材、増粘剤、
乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤、中和剤などの他の成分を含有
する場合には、これらの成分も活物質層中に含有されることとなる。

- 15 以下、蓄電デバイス用正極の活物質層を形成するための正極用スラリーについて説明する。

2. 1 正極用スラリーの具体的構成

- 本発明における正極用スラリーは、上記のとおり、少なくとも、(A) 重合体
20 粒子、(B) 活物質粒子および (C) 液状媒体を含有する。

2. 1. 1 (A) 重合体粒子

上記正極用スラリーにおける (A) 重合体粒子は、上記で説明した (a) 重合体からなる粒子である。

- 25 (A) 重合体粒子の平均粒子径 (D_a) は、 $50 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましく、 $100 \sim 250 \text{ nm}$ の範囲にあることがより好ましい。重合体粒子の平均粒子径が前記範囲にあると、(B) 活物質粒子の表面へ (A) 重合体粒子が十分に吸着することができるため、活物質粒子の移動に伴って重合体粒子も

追隨して移動することができる。その結果、粒子のうちのどちらかのみが単独でマイグレーションすることを抑制することができるから、電気特性の劣化を抑制することができる。重合体粒子の平均粒子径が前記範囲に満たない場合、粒子のマイグレーションによって電気特性が劣化するため好ましくない。一方、重合体
5 粒子の平均粒子径が前記範囲を超えると、重合体粒子の添加量に対する表面積の割合が低くなるため、良好なバインダー特性を発現することができなくなる。その結果、密着性が低下するため、やはり好ましくない。

(A) 重合体粒子の平均粒子径は、光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて行われる。このような粒度分布測定装置としては、たとえば、コール
10 ターLS230、LS100、LS13320（以上、Beckman Coulter, Inc製）や、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る。従って、これらの粒度分布測定装置によって測定され
15 た粒度分布は、正極用スラリー中に含まれる重合体粒子の分散状態の指標とすることができる。なお、重合体粒子の平均粒子径は、正極用スラリーを遠心分離して活物質粒子を沈降させた後、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。

20 2. 1. 2 (B) 活物質粒子

上記正極用スラリーにおける(B)活物質粒子は、上記で説明した(b)活物質からなる粒子である。

正極用スラリーに含有される(A)重合体粒子の平均粒子径(D_a)と(B)活物質粒子の平均粒子径(D_b)との比(D_a/D_b)は、0.01~1.0となるように選択されることが好ましく、0.05~0.5となるように選択され
25 ることがより好ましい。平均粒子径(D_b)および比(D_a/D_b)の値を上記の範囲に設定することにより、重合体粒子と活物質粒子とが接触する面積が適正な値となり、このことによって重合体粒子および活物質粒子のマイグレーション

を、より確実に抑制することができることとなるため、好ましい。好ましい平均粒子径 (D_b) の具体的な範囲は以下のとおりである。

(B) 活物質粒子の平均粒子径 (D_b) は、 $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この値は、 $0.4 \sim 23 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、特に $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

(B) 活物質粒子が上記一般式 (B-1) で表される複合金属酸化物からなる粒子である場合、活物質粒子の平均粒子径 (D_b) は、 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 23 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、特に $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

10 (B) 活物質粒子が上記一般式 (B-2) で表され、且つオリビン型結晶構造を有する化合物からなる粒子である場合、活物質粒子の平均粒子径 (D_b) は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、特に $0.5 \sim 7 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

活物質粒子の平均粒子径が前記範囲内であると、活物質粒子内におけるリチウムの拡散距離が短くなるので、充放電の際のリチウムの脱挿入に伴う抵抗を低減
15 することができ、その結果、充放電特性がより向上する。さらに、正極用スラリーが後述の導電付与材を含有する場合、活物質粒子の平均粒子径が前記範囲内であることにより、活物質粒子と導電付与材との接触面積を十分に確保することができることとなり、正極の電子導電性が向上し、正極抵抗がより低下する点でも
20 好ましい。

ここで、活物質粒子の平均粒子径 (D_b) とは、レーザー回折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、累積度数が体積百分率で50%となる粒子径 (D_{50}) の値である。このようなレーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えばHORI BA LA-300シリーズ、HORI BA
25 LA-920シリーズ (以上、(株)堀場製作所製)などを挙げることができる。この粒度分布測定装置は、活物質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。従って、この粒度分布測定装置によって得られた平均粒子径 (D_b) は、正極用スラリー中

に含まれる活物質粒子の分散状態の指標とすることができる。

活物質粒子の平均粒子径 (D_b) は、正極用スラリーを遠心分離して活物質粒子を沈降させた後、その上澄み液を除去し、沈降した活物質粒子を上記の方法により測定することによっても測定することができる。

5

2. 1. 3 (C) 液状媒体

上記正極用スラリーにおける (C) 液状媒体は、水系媒体または非水系媒体であることができる。本発明における正極用スラリーは、少なくとも上記のような (A) 重合体粒子および (B) 活物質粒子が液状媒体に分散されたスラリーまたはラテックスであることが好ましい。

10

上記水系媒体は、水を含有する。水系媒体は、水以外に少量の非水媒体を含有することができる。このような非水媒体としては、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1種以上を使用することができる。このような非水媒体の含有割合は、水系媒体の全部に対して好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下である、水系媒体は、非水媒体を含有せずに水のみからなるものであることが最も好ましい。

15

一方、上記非水系媒体の具体例としては、例えばn-オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、デカリン、ピネン、クロロドデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタンなどの環状脂肪族炭化水素；

20

クロロベンゼン、クロロトルエン、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；

25

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、グリセリンなどのアルコール；

アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、イソホロンなどのケトン；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンな

どのエーテル；

γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトンなどのラクトン；

β -ラクタムなどのラクタム；

ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどの鎖

5 状または環状のアミド化合物；

メチレンシアノヒドリン、エチレンシアノヒドリン、3, 3'-チオジプロピオニトリル、アセトニトリルなどの、ニトリル基を有する化合物；

ピリジン、ピロールなどの含窒素複素環化合物；

エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール化合物；

10 ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルブチルエーテルなどのジエチレングリコールまたは誘導体；

ギ酸エチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、安息香酸メチル、酢酸メチル、アクリル酸メチルなどのエステルなどを挙げることができる。

正極用スラリーにおける液状媒体としては、水系媒体であることが好ましい。

15 正極用スラリーが、増粘剤として後述の（D）セルロース誘導体を含有する場合には、液状媒体として水系媒体と使用することにより、増粘剤を効果的に溶解して良好な増粘作用が発現され、形成される活物質層の密着性が向上することとなり、特に好ましい。

20 2. 1. 4 その他の成分

上記正極用スラリーは、前述した成分以外に、必要に応じてその他の成分を含有することができる、このようなその他の成分としては、例えば導電付与材、増粘剤、乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤、中和剤などを挙げることができる。

25

2. 1. 4. 1 導電付与材

上記正極用スラリーが任意的に含有することのできる導電付与材は、本発明の正極における活物質層が任意的に含有することのできるものとして上記で説明し

た導電付与材からなり、好ましくは粒子状である。

導電付与材粒子の平均粒子径は、(A) 重合体粒子の平均粒子径 (D_a) と同じであるか、あるいはこれよりも小さいことが好ましい。さらに、導電付与材粒子の平均粒子径は、10～100 nmの範囲にあることが好ましく、30～60 nmの範囲にあることがより好ましい。

導電付与材粒子の平均粒子径が上記の範囲にあることにより、正極用スラリーの分散安定性が向上する。その結果、活物質層における重合体および活物質の偏在が抑制され、強度的にも電氣的にも均質な活物質層が得られることになる。そのため、活物質層の局所的な剥離、電位の集中による電極劣化が抑制されることとなり、好ましい。

上記導電付与材粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡観察による算術平均粒子径として測定される値である（特開平9-142818号公報参照）。

2. 1. 4. 2 増粘剤

本発明における正極用スラリーが増粘剤を含有することにより、該スラリーの塗工性が改良される。その結果、密着性に優れる電極を形成することができ、好ましい。

上記増粘剤は、本発明の正極における活物質層が任意的に含有することのできるものとして上記で説明した増粘剤からなる。

2. 1. 4. 3 乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤および中和剤

これらの成分は、(a) 重合体を合成（重合）する際に用いられる試薬の残滓である。正極用スラリーがこれらの成分を含有する場合、形成される活物質層にもこれらの成分が残存することとなる。

2. 1. 5 正極用スラリーにおける各成分の含有割合

本発明の正極用スラリーにおける(A) 重合体粒子の使用割合は、(B) 活物質粒子100質量部に対して、0.1～10質量部とすることが好ましく、0.

5～5質量部とすることがより好ましい。

導電付与材の使用割合は、(B) 活物質粒子 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。

- 5 増粘剤の使用割合としては、増粘剤の質量 (W_d) と (B) 活物質粒子の質量 (W_b) との比 (W_d/W_b) が 0.001～0.1 となる割合とすることが好ましく、この値が 0.005～0.05 となる割合とすることがより好ましい。
- 本発明の正極用スラリーにおける導電付与材の使用割合は、比 (W_d/W_b) が上記の範囲であって、且つ、正極用スラリー 100 質量部に対して 15 質量部以下とすることが好ましく、10 質量部以下とすることがより好ましい。

- 上記のとおり、正極用スラリーが乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤および中和剤を含有する場合、形成される活物質層にもこれらの成分が残存することとなる。活物質中にこれらの成分が含有されていても、該活物質層を有する正極の密着性および電気的特性に顕著な不利益を及ぼすものではない。しかしながら、本発明の有利な効果を最大限に発現するためには、これらの成分の合計質量が正極用スラリーの固形分（正極用スラリー中の (C) 液状媒体以外の成分全部をいう。）に対する割合として、3 質量%以下とすることが好ましく、2 質量%以下とすることがより好ましい。

- 正極用スラリーは、その固形分濃度（スラリー中の (C) 液状媒体以外の成分の合計質量が、スラリーの全質量に対して占める割合）が 20～80 質量%であることが好ましく、30～75 質量%であることがより好ましい。

2. 2 正極用スラリーの製造方法

- 上記のような正極用スラリーは、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正極用スラリーを、より効率的且つ安価に製造するとの観点から、水系媒体中に (A) 重合体粒子および (C) 液状媒体を含有する乳化状のラテッ

クスである正極用バインダー組成物を先ず調製し、次いでこれに

(B) 活物質粒子および必要に応じて用いられるその他の成分と、必要に応じて追加の (C) 液状媒体とを混合することにより製造することが好ましい。

5 2. 2. 1 正極用バインダー組成物

上記バインダー組成物としては、(A) 重合体粒子を合成 (重合) した後の重合反応混合物を、必要に応じて液性を調整した後、これをそのまま用いることができる。従って、正極用バインダー組成物は、上記のような重合体粒子のほか、乳化剤、重合開始剤またはその残滓、界面活性剤、中和剤などの他の成分を含有
10 していてもよい。これら他の成分の含有割合としては、他の成分の合計質量が組成物の固形分 (組成物中における (C) 液状媒体以外の成分の全部。) の合計質量に対する割合として、3 質量%以下であることが好ましく、2 質量%以下であることがより好ましい。

正極用バインダー組成物の固形分濃度 (組成物中の水性媒体以外の成分の質量
15 が、組成物の全質量に対して占める割合。) としては、30～50 質量%であることが好ましく、35～45 質量%であることがより好ましい。

正極用バインダー組成物の液性としては、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、公知の水溶性の酸または塩基を用いる
20 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。

2. 2. 2 正極用バインダー組成物とその他の成分との混合

上記のような正極用バインダー組成物とその他の成分とを混合するためには、
25 公知の手法による攪拌によって行うことができ、例えば攪拌機、脱泡機、ビーズミル、高圧ホモジナイザーなどを利用することができる。

正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、得られる正極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、 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 程度とすることが好ましい。

正極用スラリーを製造するための混合攪拌は、スラリー中に（B）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。少なくとも $100 \mu\text{m}$ 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、サンドミル、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。

2. 3 正極用スラリーの特徴

液状媒体として水を含有する正極用スラリーとして従来知られているものは、これを集電体の表面に塗布した後、形成された塗膜を乾燥する工程において、重合体粒子および活物質粒子のうちの少なくとも一方がマイグレーションすることが確認されている。すなわち、粒子が水の表面張力の作用を受けることにより、塗膜の厚み方向に沿って移動するのである。

より具体的には、重合体粒子および活物質粒子のうちの少なくとも一方が、塗膜面のうちの、集電体と接する面とは反対側、すなわち水が蒸発する気固界面側へと移動（マイグレート）する。このようなマイグレーションが起これば、重合体粒子および活物質粒子の分布が塗膜の厚み方向で不均一となる。このことにより、例えば正極特性の悪化、密着性の不足などの問題が発生する。例えば、バインダーとして機能する重合体粒子が活物質層の気固界面側へとブリード（移行）して、集電体と活物質層との界面における重合体粒子の量が相対的に少なくなると、以下のような不利益が起こる。第1に、活物質層への電解液の浸透が阻害されることとなって十分な電気的特性が得られなくなる。第2に、集電体と活物質層との間の結着性が不足して剥離が生ずる。第3には、重合体粒子がブリードすることにより、活物質層表面の平滑性が損なわれる。

しかしながら、正極用スラリーが本発明所定の（Ａ）重合体粒子、（Ｂ）活物質粒子および（Ｃ）液状媒体を含有し、好ましくは（Ａ）重合体粒子の平均粒子径（ D_a ）と（Ｂ）活物質粒子の平均粒子径（ D_b ）との比（ D_a/D_b ）が0.01～1.0の範囲にあれば、上記のような問題の発生を抑制することができ、
5 良好な電気的特性と密着性とが両立した正極を容易に製造できることとなる。比（ D_a/D_b ）の値が有する技術的意義については、上記「2. 1. 2 （Ｂ）活物質粒子」の項で説明した。

上記正極用スラリーは、その曳糸性が30～80%の範囲にあることが好ましい。この値は、33～79%であることがより好ましく、35～78%であることがさらに好ましい。曳糸性が前記範囲未満であると、正極用スラリーを集電体上へ塗布する際、レベリング性が不足するため、正極厚みの均一性を得難くなる場合がある。このような厚みが不均一な正極を使用すると、充放電反応の面内分布が発生するため、安定した電池性能の発現が困難となる。一方、曳糸性が前記範囲を超えると、正極用スラリーを集電体上に塗布する際、液ダレが起き易くなり、安定した品質の正極を得難いこととなる。そこで、曳糸性を前記範囲内とすることにより、これらの問題の発生を抑制することができ、良好な電気的特性と密着性とが両立された正極を製造することが容易となるのである。

10
15

本明細書における「曳糸性」は、以下のようにして測定される。

まず、底部に直径5.2mmの開口部を有するザンカップ（太佑機材（株）製、ザンビスコシティーカップNo. 5）を準備する。この開口部を閉じた状態で、ザンカップに正極用スラリー40gを流し込む。その後、開口部を開放すると、開口部から正極用スラリーが流れ出す。ここで、開口部を開放した時を T_0 、正極用スラリーの曳糸が終了した時を T_A 、正極用スラリーの流出が終了した時を T_B とした場合に、本明細書における「曳糸性」は下記数式（5）から
25 求めることができる。

$$\text{曳糸性 (\%)} = ((T_A - T_0) / (T_B - T_0)) \times 100 \quad (5)$$

2. 4. 蓄電デバイス用正極の製造方法

本発明の蓄電デバイス用正極は、上記したように、集電体上に、
少なくとも

- (A) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子、
- (B) リチウム原子含有酸化物からなる活物質粒子、および

5 (C) 液状媒体

を含有する蓄電デバイスの正極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥して活物質層を形成することにより、製造することができる。

- 正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、
10 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。正極用スラリーの塗布量も特に制限されないが、(C) 液状媒体を除去した後に形成される活物質層の厚みが、上記「1. 5 活物質層 20 の厚み」において説明した好ましい値の範囲となる量とすることがより好ましい。
ただし、乾燥後に後述のプレスを行う場合には、該プレス工程によって活物質層
15 の厚みが好ましくは約 50～95%程度、より好ましくは約 55～90%程度に
減少する。従ってこの場合にはプレスによる厚みの減少分を考慮したうえで、乾燥後の厚みを設定すべきである。

- 塗布後の塗膜からの乾燥方法（(C) 液状媒体の除去方法）についても特に制限されない。乾燥方法としては、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；
20 乾燥；(遠) 赤外線、電子線などの照射による乾燥などを採用することができる。
乾燥の速さとしては、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乾燥速度の範囲のうちで、できるだけ早く
(C) 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、乾燥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、空隙率を上記の範囲に調整することが好ましい。プレスの程度としては、プレス前の活物質層の厚みに対するプレス後の活物質層の厚みが 50～95%となるように行うことが好ましく、この値が 55～90%となるように行うことがより好ましい。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。
- 25

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空孔率および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。

例えばロールプレスを採用する場合、ロールプレス機の線圧力を例えば0.1
5 ~10 t/cm、好ましくは0.5~5 t/cmとし、ロール温度を例えば20
~100℃とし、送り速度（ロール表面の回転速度）を例えば1~80 m/分、
好ましくは5~50 m/分として、乾燥後の集電体をプレスすることができる。

このようにして製造された正極は、集電体上に、(A)重合体粒子に由来する
(a)重合体および(B)活物質粒子に由来する(b)活物質を含有し、必要に
10 応じて正極用スラリーに添加された任意成分をさらに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正極用スラリーから形成された層
を有するこのような正極は、集電体と活物質層間との間の結着性に優れるとともに、
電気的特性の一つである充放電レート特性が良好である。このような正極は
蓄電デバイスの正極として好適である。

15

3. 蓄電デバイス

上記のような本発明の正極を用いて、蓄電デバイスを製造することができる。

蓄電デバイスは、上記の正極を備えるものであり、さらに電解液を含有し、セ
パレータなどの部品を具備する。上記蓄電デバイスは、本発明の電極およびその
20 他の部品を用いて、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、負極と正極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状
に応じた適当な加工（例えば巻く、折るなど）を施して電池容器に入れ、電池容
器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。

電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、
25 適宜の形状であることができる。

電解液は、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて、
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
現するものを適宜に選択すればよい。

電解液は、電解質を適当な溶媒に溶解した溶液であることができる。この電解質としては、リチウムイオン二次電池では、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る。リチウム塩の具体例としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 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。

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；

γ -ブチ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；

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。

実施例

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。

実施例、比較例中の「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準である。

合成例1

<セルロース誘導体の合成>

ウェルナー型破碎機に、濃度88%の2-プロパノール水溶液5,730mL

を入れ、ここに、約2 cm角に切ったパルプ片を絶乾質量として191 g投入して高速で攪拌しながら破碎し、未破碎のパルプがなくなるまで十分攪拌してスラリーを得た。得られたスラリーを室温まで冷却した後、破碎機に水酸化ナトリウム28 gを加えてアルカリセルロースとして再度10℃以下まで氷冷した。アルカリセルロースを含有する氷冷されたスラリーにモノクロロ酢酸67 gを添加し、1分間攪拌した後、5℃に冷却して1.5時間静置した。その後、上記スラリーを、攪拌機および還流冷却器を装着した3つ口フラスコに入れ、オイルバスで加熱して沸騰させ、沸点において3時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を室温まで冷却し、80%メタノール水溶液で洗浄・ろ過を数回繰り返して塩素イオンを除去した。このとき、ろ液の一部をとり、ここに硝酸銀を滴下して塩化銀の沈殿の有無を調べ、沈殿が生じないことをもって、塩素イオンの除去を確認した。そして、反応生成物を乾燥することにより、ナトリウム塩タイプのカルボキシメチルセルロース(CMC-A)を得た。

15 合成例2～4

上記合成例1において、水酸化ナトリウムおよびモノクロロ酢酸の添加量ならびにモノクロロ酢酸の添加・攪拌・冷却・静置後の沸点における反応時間をそれぞれ第1表のとおりとしたほかは合成例1と同様にして、カルボキシメチルセルロース(CMC-B、CおよびD)を、それぞれ得た。

第1表.

	反 応 条 件			カルボキシメチルセルロース		
	水酸化ナトリウム (g)	モノクロロ酢酸 (g)	沸点における 反応時間 (h)	名称	エーテル化度	1 %水溶液粘度 (mPa・s)
合成例 1	23	67	3	CMC-A	0.65	210
合成例 2	30	71	0.5	CMC-B	0.95	50
合成例 3	16	38	1.3	CMC-C	0.5	280
合成例 4	32	76	1	CMC-D	1.1	130

実施例 1

＜バインダー組成物の調製＞

(1) 重合体Aの合成

電磁式攪拌機を備えた内容積約 6 L のオートクレーブの内部を十分に窒素置換
5 した後、脱酸素した純水 2.5 L 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 25 g を仕込み、350 rpm 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 (VDF) 70% および六フッ化プロピレ
ン (HFP) 30% からなる混合ガスを、内圧が 20 kg/cm^2 に達するまで
仕込んだ。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%
10 含有するフロン 113 溶液 25 g 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 20 kg/cm^2 に維持されるよう VDF 60.2% および HFP 39.8% からなる混合ガスを逐次圧入して、圧力を 20 kg/cm^2 に維持
した。また、重合が進行するに従って重合速度が低下するため、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
15 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
を放出した後に反応を停止することにより、重合体 A の微粒子を 40% 含有する
水系分散体を得た。

得られた重合体につき、 ^{19}F -NMR により分析した結果、各単量体の質量
組成比は $\text{VDF/HFP} = 21/4$ であった。

20 (2) ポリマーアロイ粒子の合成 (重合体 B の重合)

容量 7 L 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 (1) で
得られた重合体 A の微粒子を含有する水系分散体 1,600 g (重合体 A 換算で
25 部に相当)、乳化剤「アデカリアソープ SR1025」(商品名、(株) ADE
EKA 製) 0.5 部、メタクリル酸メチル (MMA) 30 部、アクリル酸 2-エ
25 チルヘキシル (EHA) 40 部およびメタクリル酸 (MAA) 5 部ならびに水 1
30 部を順次仕込み、70℃ で 3 時間攪拌し、重合体 A に単量体を吸収させた。
次いで油性重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を含有する
テトラヒドロフラン (THF) 溶液 20 mL 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に調節することにより、重合体粒子を40%含有する水系分散体（バインダー組成物）を得た。

得られた水系分散体について、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「F P A R - 1 0 0 0」）を用いて粒度分布を測定し、その粒度分布から最頻粒径を求めたところ、数平均粒子径は330nmであった。

また、得られた水系分散体の約10gを直径8cmのテフロン（登録商標）シャーレへ取り、120℃で1時間乾燥して成膜した。得られた膜（重合体）のうちの1gを正確に秤り採り、これをTHF400mL中に浸漬して50℃で3時間振とうした。次いで、THF相を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THF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（6）によってTHF不溶分を求めたところ、上記重合体粒子のTHF不溶分は85%であった。

$$\text{THF不溶分（\%）} = \{(1 - Y) / 1\} \times 100 \quad (6)$$

さらに、得られた微粒子を示差走査熱量計（DSC）によって測定したところ、融解温度 T_m は観察されず、単一のガラス転移温度 T_g が-2℃に観測されたことから、得られた重合体粒子はポリマーアロイ粒子であると推察された。

20 <活物質粒子の調製>

活物質として市販のリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）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（D50値）が0.5 μm である活物質粒子を調製した。

25 <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ハイビスミックス 2P-03」）に、増粘剤としてセルロース誘導体（商品名「CMC 1120」、カルボキシメチルセルロース、ダイセル化学工業（株）製）1部

(固形分換算)、上記「活物質粒子の調製」で調製した活物質粒子100質量部、導電付与材としてアセチレンブラック（商品名「デンカブラックHS-100」電気化学工業（株）製）5部および液状媒体として水68部を投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。次いで、上記「バインダー組成物の調製」で調製した

5 バインダー組成物を、該組成物中に含有されるポリマー粒子が第3表に記載の量（部）となるように加え、さらに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50%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、200rpmで2分間、1,800rpmで5分間、さらに真空下（約 5.0×10^3 Pa）において1,800rpm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。

10

この正極用スラリーにおける（A）重合体粒子の平均粒子径（ D_a ）と（B）活物質粒子の平均粒子径（ D_b ）との比（ D_a/D_b ）は0.7であった。

ー正極用スラリーの曳糸性の測定ー

この正極用スラリーの曳糸性を、以下のようにして測定した。

15 先ず、容器の底辺に直径5.2mmの開口部が存在するザーンカップ（太佑機材（株）製、ザーンビスコシティーカップNo. 5）を準備した。このザーンカップの開口部を閉じた状態で、上記で調製した正極用スラリーを40g流し込んだ。開口部を開放するとスラリーが流れ出した。このとき、開口部を開放した瞬間の時間を T_0 とし、スラリーが流れ出る際に糸を曳くようにして流出し続けた

20 時間を目視で測定し、この時間を T_A とした。さらに、糸を曳かなくなってから測定を継続し、正極用スラリーが流れ出なくなるまでの時間 T_B を測定した。測定した各値 T_0 、 T_A および T_B を上記数式（5）に代入して曳糸性を求めた。

<正極および蓄電デバイスの製造および評価>

25 (1) 正極の製造

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100 μ 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℃で20分間乾燥した。その後、膜（活物質層）の密度が第3表に記

載の値に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、正極シートを得た。プレス後の活物質層の厚みを第3表に合わせて示した。

この正極シートを小片に切断することにより、複数の正極を得て、各種の評価ならびに導電デバイスの製造および評価に供した。

5 (2) 活物質層の空孔率の評価

上記「(1) 正極の製造」で製造した正極について、Quantachrome社製、PoreMasterを用いて水銀圧入法によって細孔容積 V (cm^3/g)を測定し、正極の質量を質量 B (g)、面積を C (cm^2) および厚みを D (μm) とし、これらの値を上記数式(1)に代入することにより、活物質層
10 の空孔率を算出した。

(3) 活物質層の密度の評価

上記「(1) 正極の製造」で製造した正極において、活物質層の面積を C (cm^2)、厚みを D (μm)、集電体の質量を A (g)、蓄電デバイス用正極の質量
15 を B (g) とし、これらの値を上記数式(2)に代入することにより、活物質層の密度を算出した。

(4) 活物質層の重合体分布係数の評価

上記「(1) 正極の製造」で製造した正極2枚を用いて、以下のようにして活物質層の重合体分布係数の評価を行った。

70 mm×150 mm×3 mmのアルミニウム板上に、両面テープ（ニチバン(株) 製、品番「NW-25」）120 mmを貼り付けた後、この両面テープ
20 の上にカプトンテープ（(株) テラオカ製、品番「650S」）を、粘着面が上になるようにして貼り付けて固定ステージを作製した。次いで、上記「(1) 正極の製造」で製造した正極のうちの1つを20 mm×100 mmの大きさに切り出した試験片の活物質層側の面を、上記固定ステージのカプトンテープ粘着面上
25 に貼り付け、JIS Z0237に準拠して2 kgのゴムローラーを10 mm/sの速度で自重のみの圧力を加えて2往復して圧着した。

この正極付きアルミ板を、集電体側を上に向けて水平面上に載置した後、90°剥離試験機（テスター産業(株) 製、型番「TE-3001」）を用いて集

電体を上方向に50 mm/minの速度で引き上げ、正極から集電体を剥離角度90°で剥離した。

この試験片の剥離した界面の、集電体側に残存した活物質層の表面から深さ1.5 μmまでの活物質、およびカプトンテープ側に残存した活物質層表面から深さ1.5 μmまでの活物質をそれぞれ掻き取り、これらを合わせて「測定試料A」とした。

これとは別に、上記「(1) 正極の製造」で準備した別の正極から活物質層をすべて掻き取り、これを「測定試料B」とした。

測定試料Aおよび測定試料Bのそれぞれについて、高周波誘導加熱方式パイロライザーを有する熱分解ガスクロマトグラフィ (Agilent Technologies 社製、型番「GC6890N」) を用いて分析して各試料の重合体の含有割合 (質量%) を算出し、得られた値を上記数式 (3) に代入することによって、重合体分布係数を算出した。

(5) 正極のクラック率の評価

この正極を、幅2 cm×長さ10 cmの極板に切り出し、幅方向に直径2 mmの丸棒に沿って正極板を折り曲げ回数100回にて繰り返し折り曲げ試験を行った。丸棒に沿った部分のクラックの大きさを目視により観察し計測し、クラック率を測定した。クラック率は、上記数式 (4) によって算出した。

クラック率の測定結果は第3表に示した。

(6) 負極の製造

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ハイビスミックス 2P-03」) に、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 4部 (固形分換算)、負極活物質としてグラファイト100部 (固形分換算)、N-メチルピロリドン (NMP) 80部を投入し、60 rpmで1時間攪拌を行った。その後、さらにNMP 20部を投入した後、攪拌脱泡機 ((株) シンキー製、製品名「あわとり練太郎」) を使用して、200 rpmで2分間、次いで1,800 rpmで5分間、さらに真空下において1,800 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。

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 $150\text{ }\mu\text{m}$ 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、負極を得た。

5 (7) リチウムイオン電池セルの組立て

- 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、直径 24 mm に打ち抜いた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」）を載置し、さらに、空気が入らないように電解液を $500\text{ }\mu\text{L}$ 注入した後、前記「(1) 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、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、リチウムイオン電池セル（蓄電デバイス）を組み立てた。
- 10 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、 LiPF_6 を1モル／Lの濃度で溶解した溶液である。

(8) 蓄電デバイスの評価（充放電レート特性の評価）

- 上記で製造した蓄電デバイスにつき、定電流（ 0.2 C ）にて充電を開始し、
- 20 電圧が 4.2 V になった時点で引き続き定電圧（ 4.2 V ）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点まで充電完了（カットオフ）として、 0.2 C での充電容量を測定した。次いで、定電流（ 0.2 C ）にて放電を開始し、電圧が 2.7 V になった時点まで放電完了（カットオフ）とし、 0.2 C での放電容量を測定した。
- 25 次に、同じセルにつき、定電流（ 3 C ）にて充電を開始し、電圧が 4.2 V になった時点で引き続き定電圧（ 4.2 V ）にて充電を続行し、電流値が 0.01 C となった時点まで充電完了（カットオフ）として 3 C での充電容量を測定した。次いで、定電流（ 3 C ）にて放電を開始し、電圧が 2.7 V になった時点まで放電

完了（カットオフ）とし、3 Cでの放電容量を測定した。

上記の測定値を用いて、0.2 Cでの充電容量に対する3 Cでの充電容量の割合（百分率％）を計算することにより充電レート（％）を、

- 0.2 Cでの放電容量に対する3 Cでの放電容量の割合（百分率％）を計算することにより放電レート（％）を、それぞれ算出した。
- 5

充電レートおよび放電レートの双方がいずれもが80％以上のとき、充放電レート特性は良好であると評価することができる。

測定された充電レートおよび放電レートの値を、第3表にそれぞれ示した。

- なお、測定条件において「1 C」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。たとえば「0.1 C」とは、10時間かけて放電終了となる電流値のことであり、10 C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。
- 10

実施例2～12、14および15ならびに比較例1、2および5～10

- 15 <バインダー組成物の調製>

上記実施例1の「(1) 重合体Aの合成」において、単量体ガスの組成と乳化剤量を適宜に変更したほかは実施例1と同様にして、第2表に示す組成の重合体Aの微粒子を含有する水系分散体を調製し、該水系分散体の固形分濃度に応じて水を減圧除去または追加することにより、固形分濃度40％の水系分散体を得た。

- 20 次いで実施例1の「(2) ポリマーアロイ粒子の合成」において、上記の水系分散体を固形分換算で第2表に記載の量だけ用い、単量体の仕込み量（部）ならびに重合体Aに単量体を吸収させる際の温度および時間をそれぞれ第2表のとおりとし、さらに乳化剤の使用量を適宜変量することによって、第2表に記載の粒子径を有する重合体粒子を含有する水系分散体（バインダー組成物）を得た。ここで、実施例12では、重合体Aに単量体を吸収させることなく、重合体Aの微粒子を含有する水系分散体に重合体Bを合成するための単量体を添加した直後に重合開始剤のTHF溶液を加え、昇温して重合を介した。
- 25

得られた微粒子について行ったTHF不溶分測定ならびにDSC測定の結果

(ガラス転移温度 T_g 、融解温度 T_m およびポリマーアロイであるか否か)を、第2表に合わせて示した。

<活物質粒子の調製>

上記実施例1の「活物質粒子の調製」において、使用した活物質の種類を第3表に記載のとおりとし、使用したふるいの目開きを適宜変更することにより、第3表に記載の粒子径(D_{50} 値)を有する活物質粒子を調製した。

<正極用スラリーの調製>

バインダー組成物および活物質粒子として、それぞれ上記で調製したものを第3表に記載した量だけ用い、さらに<正極用スラリーの調製>において、導電付与材および増粘剤として、それぞれ第3表に記載した種類および量のものを使用したほかは、実施例1における「正極用スラリーの調製」と同様にして正極用スラリーを調製し、その曳糸性を測定した。曳糸性の値は第3表に示した。また、この正極用スラリーにおける(A)重合体粒子の平均粒子径(D_a)と(B)活物質粒子の平均粒子径(D_b)との比(D_a/D_b)および正極用スラリーの曳糸性も、合わせて第3表に示した。

<正極および蓄電デバイスの製造および評価>

上記で得た各材料を使用したほかは、実施例1と同様にして正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。

評価結果は、第3表に示した。

実施例13

上記実施例1の「(1)重合体Aの合成」において、単量体ガスの組成を適宜に変更したほかは実施例1と同様にして、第2表に示す組成の重合体Aの微粒子を含有する水系分散体を得た。

次いで実施例1の「(2)ポリマーアロイ粒子の合成」において、上記の水系分散体を固形分換算で第2表に記載の量だけ用い、重合体(B)の単量体の仕込み量(部)をそれぞれ第2表のとおりとし、さらに乳化剤の使用量を変量することによって、第2表に記載の粒子径を有する重合体粒子を含有する水系分散体を

得た。

さらに、溶媒としてN-メチルピロリドン（NMP）を使用して溶媒置換を行うことにより、バインダー組成物を得た。

<活物質粒子の調製>

- 5 上記実施例1の「活物質粒子の調製」において、活物質として LiMn_2O_4 を用い、使用したふるいの目開きを適宜変更することにより、第3表に記載の粒子径（D50値）を有する活物質粒子を調製した。

<正極用スラリーの調製ならびに正極および蓄電デバイスの製造および評価>

- 10 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ハイビスミックス 2P-03」）に、増粘剤としてセルロース誘導体（商品名「CMC 1150」、カルボキシメチルセルロース、ダイセル化学工業（株）製）10部（固形分換算）、上記「活物質粒子の調製」で調製した活物質粒子100質量部、導電付与材としてアセチレンブラック（商品名「デンカブラック50%プレス」、電気化学工業（株）製、平均粒径36nm）5部、上記「バインダー組成物の調
- 15 製」で調製したバインダー組成物4部（固形分換算）およびNMP68部を投入し、60rpmで2時間攪拌してペーストを得た。得られたペーストにNMPを加えて固形分濃度を45%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、200rpmで2分間、1,800rpmで5分間、さらに真空下において1,800rpm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。
- 20

上記の正極用スラリーを用いたほかは、実施例1における「正極および蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。

- 25 正極用スラリーにおける比（ D_a/D_b ）の値および各評価結果は、それぞれ第3表に示した。

実施例16

<バインダー組成物の調製>

容量7リットルのセパラブルフラスコに、水150部およびドデシルベンゼン
スルホン酸ナトリウム0.2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。

一方、別の容器に、水60部、乳化剤としてエーテルサルフェート型乳化剤
5 (商品名「アデカリアソープSR1025」、(株)ADEKA製)を固形分換算
で0.8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部、アクリロニトリル(AN)10部、メチルメタクリレ
ート(MMA)25部、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)40部およ
びアクリル酸5部を加え、十分に攪拌して上記モノマーの混合物を含有するモノ
10 マー乳化液を調製した。

その後、上記セパラブルフラスコの内部の昇温を開始し、当該セパラブルフラ
スコの内部の温度が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、上記で調製したモノマー乳化液の添加を開始し、セパラブルフラ
15 スコの内部の温度を70℃に維持したままモノマー乳化液を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、重合体粒子を30%含有する水系分散体(バインダー組成物)を得た。

20 上記で得られた水系分散体について、実施例1と同じようにして評価したとこ
ろ、数平均粒子径は110nmであった。また、ガラス転移温度は-2℃に一つ
だけ観測された。

<活物質粒子の調製>

上記実施例1の「活物質粒子の調製」において、活物質としてLiCoO₂を
25 用い、使用したふるいの目開きを適宜変更することにより、第3表に記載の粒子
径(D50値)を有する活物質粒子を調製した。

<正極用スラリーの調製ならびに正極および蓄電デバイスの製造および評価>

バインダー組成物および活物質粒子として、それぞれ上記で調製したものを第

3表に記載した量だけ用い、さらに＜正極用スラリーの調製＞において、導電付与材および増粘剤として、それぞれ第3表に記載した種類および量のものを使用したほかは、実施例1における「正極用スラリーの調製」および「正極および蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして正極用スラリーを調製し、これを用いて正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。

正極用スラリーにおける比（ D_a/D_b ）および各評価結果は、それぞれ第3表に示した。

実施例17および18ならびに比較例4

10 ＜バインダー組成物の調製＞

各単量体の種類および仕込み量（部）をそれぞれ第2表のとおりとしたほかは上記実施例15と同様にして、第2表に記載の数平均粒子径を有する重合体粒子を含有する水系分散体（バインダー組成物）をそれぞれ得た。

＜活物質粒子の調製＞

15 上記実施例1の「活物質粒子の調製」において、使用した活物質の種類を第3表に記載のとおりとし、使用したふるいの目開きを適宜変更することにより、第3表に記載の粒子径（ D_{50} 値）を有する活物質粒子を調製した。

＜正極用スラリーの調製＞

20 バインダー組成物および活物質粒子として、それぞれ上記で調製したものを第3表に記載した量だけ用い、さらに＜正極用スラリーの調製＞において、導電付与材および増粘剤として、それぞれ第3表に記載した種類および量のものを使用したほかは、実施例1における「正極用スラリーの調製」と同様にして正極用スラリーを調製した。

＜正極および蓄電デバイスの製造および評価＞

25 上記で得た各材料を使用したほかは、実施例1と同様にして正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。

評価結果は、第3表に示した。

なお、実施例16～18の＜バインダー組成物の調製＞において合成した重合

体粒子は、「重合体B」ではなく本発明所定の重合体そのものであるが、第2表では表作成の便宜上「重合体B」の欄に記載した。

比較例3

- 5 上記実施例1の「(1) 重合体Aの合成」において、単量体ガスの組成を変更したほかは実施例1と同様にして、フッ化ビニリデン(VDF)に由来する構成単位80%および六フッ化プロピレン(HFP)に由来する構成単位20%からなる組成の重合体Aの微粒子を含有する水系分散体を得て、これをバインダー組成物とした(これに引き続く「(2) ポリマーアロイ粒子の合成」は行わなかつた。).
- 10

＜活物質粒子の調製＞

上記実施例1の「活物質粒子の調製」において、使用したふるいの目開きを適宜変更することにより、第3表に記載の粒子径(D50値)を有する活物質粒子を調製した。

- 15 <正極および蓄電デバイスの製造および評価＞

上記で得た各材料を使用したほかは、実施例1と同様にして正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。

評価結果は、第3表に示した。

第2表. 重合体粒子の合成 (1/4)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
重合体 A	VDF (部)	21	20	24	20	4	20	40
	HFP (部)	4	5	1	—	1	5	10
	TFE (部)	—	—	—	5	—	—	—
	使用量 (部)	25	25	25	25	5	25	50
(A) 重合体粒子	親水性 単量体	アクリル エタール	30	30	30	40	10	20
		EHA (部)	40	40	40	50	40	25
		AN (部)	—	—	—	—	20	—
		AA (部)	—	5	—	—	5	—
	架橋性 単量体	MAA (部)	5	—	5	5	—	5
		HEMA (部)	—	—	—	—	—	—
		AMA (部)	—	—	—	—	—	—
		DVB (部)	—	—	—	—	—	—
	含フッ素 単量体	TMP TM (部)	—	—	—	—	—	—
		TFEMA (部)	—	—	—	—	—	—
		TFEA (部)	—	—	—	—	—	—
		HFIPA (部)	—	—	—	—	—	—
DSC	単量体の 吸収条件	温度 (°C)	70	50	40	80	60	30
		時間 (h)	3	5	6	2	4	8
	粒径 (nm)		330	210	330	330	200	160
		THF不溶分 (wt %)	85	95	95	85	90	85
	DSC	Tg (°C)	—5	—5	1	—2	0	5
		Tm (°C)	—	—	—	—	—	—
		ポリマーが4であるか否か?	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

(第2表つづきあり)

第2表. 重合体粒子の合成 (2/4)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
重合体 A	VDF (部)	21	21	21	21	21	20	20
	HFP (部)	4	4	4	4	4	5	—
	TFE (部)	—	—	—	—	—	—	5
	使用量 (部)	25	25	25	25	25	25	25
重合体 B	アクリル エステル	30	30	30	12	12	15	24.5
	EHA (部)	40	40	40	38	38	45	40
	AN (部)	—	—	—	20	20	—	—
	親水性 単量体	—	—	—	—	—	3	10
	MAA (部)	5	5	5	5	5	—	—
	HEMA (部)	—	—	—	—	—	12	—
	AMA (部)	—	—	—	—	—	—	0.5
	架橋性 単量体	—	—	—	—	—	—	—
	DVB (部)	—	—	—	—	—	—	—
	TMPTM (部)	—	—	—	—	—	—	—
	TFEMA (部)	—	—	—	—	—	—	—
	TFEA (部)	—	—	—	—	—	—	—
重合体 C	HFIPA (部)	—	—	—	—	—	—	—
	温度 (°C)	70	70	70	70	—	50	40
	時間 (h)	3	30	3	3	0	5	6
	粒径 (nm)	60	330	330	280	280	180	170
	THF不溶分 (wt %)	90	85	85	75	73	85	95
	Tg (°C)	—5	—2	—2	—2	—5	—25	—10
	Tm (°C)	—	—	—	—	115	—	—
	ポリマーアロイであるか否か?	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes	Yes

(第2表つづきあり)

第2表. 重合体粒子の合成 (3/4)

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合体 A	VDF (部)	20	—	—	—	48	20	20
	HFP (部)	5	—	—	—	12	5	5
	TFE (部)	—	—	—	—	—	—	—
	使用量 (部)	25	—	—	—	60	25	25
(A) 重合体粒子	親水性 単量体	7メチル イスル	MMA (部)	15	25	9	30	50
			EHA (部)	45	40	40	20	—
			AN (部)	—	10	25	5	—
			AA (部)	3	5	5	—	—
	架橋性 単量体		MAA (部)	—	—	—	5	—
			HEMA (部)	12	—	—	—	—
			AMA (部)	—	—	—	—	—
			DVB (部)	—	—	0.5	—	—
	含フッ素 単量体		TMPTM (部)	—	—	0.5	—	—
			TFEMA (部)	—	20	—	—	—
			TFEA (部)	—	—	20	—	—
			HFIPA (部)	—	—	—	—	—
単量体の 吸収条件	温度 (°C)	50	—	—	—	70	70	—
	時間 (h)	5	—	—	—	3	3	—
	粒径 (nm)	180	110	250	300	40	410	150
	THF不溶分 (wt %)	85	78	75	70	85	85	90
DSC	Tg (°C)	−25	8	2	−9	−5	35	—
	Tm (°C)	—	—	—	—	—	—	115
	ポリマーであるかどうか?	Yes	No	No	No	Yes	Yes	No

(第2表つづきあり)

第2表. 重合体粒子の合成 (4/4)

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重合体 A	VDF (部)	—	20	20	21	21	20	20
	HFP (部)	—	5	5	4	4	—	5
	TFE (部)	—	—	—	—	—	5	—
	使用量 (部)	0	25	25	25	25	25	25
(A) 重合体粒子	親水性単量体	アクリル メタクリル	30	50	13	13	24.5	—
		EHA (部)	40	20	20	50	40	40
		AN (部)	—	—	—	—	—	30
		AA (部)	—	—	—	—	10	—
	架橋性単量体	MAA (部)	5	5	12	12	—	5
		HEMA (部)	—	—	—	—	—	—
		AMA (部)	—	—	—	—	0.5	—
		DVB (部)	—	—	—	—	—	—
	含フッ素単量体	TMPTM (部)	—	—	—	—	—	—
		TFEMA (部)	—	—	—	—	—	—
		TFEA (部)	—	—	—	—	—	—
		HFIPA (部)	—	—	—	—	—	—
単量体の 吸収条件	温度 (°C)	—	70	70	70	70	40	70
	時間 (h)	—	3	3	3	3	6	3
粒径 (nm)		300	410	410	470	470	170	510
THF不溶分 (wt%)		70	85	85	55	55	95	50
DSC	Tg (°C)	—9	35	35	—25	—25	—10	0
	Tm (°C)	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー704であるか否か?	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

(第2表おわり)

第3表. 正極用バインダー組成物の調製、正極および蓄電デバイスの製造および評価 (1/4)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
正極用バインダー組成物	(A) 重合体粒子	粒径 (nm)	330	210	330	330	200	160
		ポリアーアロイであるか否か?	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
		配合量 (部)	1	2	0.5	1	1	1
	(B) 活物質	活物質種	LiFeP	LiFeP	LiFeP	LiFeP	LiFeP	LiFeP
		平均粒子径 (D50) (μm)	0.5	10	3.0	6.8	1.4	0.5
		配合量 (部)	100	100	100	100	100	100
	Da/D b		0.7	0.02	0.1	0.05	0.4	0.3
	導電付与材	種類	AB	AB	AB	AB	AB	AB
		配合量 (部)	5	5	5	5	5	5
	増粘剤	種類	CMC1120	CMC2280	CMC2200	CMC1120	CMC1120	CMC1150
		エーテル化度	0.6~0.8	0.7~0.85	0.8~1.0	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8
		配合量 (部)	1	4	3	7	0.1	4
正極	(C) 液状媒体の種類		水	水	水	水	水	水
	Wd/Wb		0.01	0.04	0.03	0.07	0.001	0.04
	曳糸性 (%)		65	43	50	75	32	60
	活物質層の空隙率 (%)		47	42	24	41	45	39
	活物質層の密度 (g/cm^3)		1.6	1.8	2.4	1.8	1.7	1.9
	活物質層の厚み (μm)		83	63	84	88	68	79
	活物質層の重合体分布係数		0.70	0.75	0.80	0.84	0.80	0.98
	クラック率		15	1	7	1	5	17
	蓄電デバイス	充電レート (%)	89	90	86	86	84	88
		放電レート (%)	87	88	84	85	81	87

(第3表つづきあり)

第3表. 正極用バインダー組成物の調製、正極および蓄電デバイスの製造および評価 (2/4)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
正極用バインダー組成物	(A) 重合体粒子	粒径 (nm)	60	330	330	280	280	170
		ポリマーアロイであるか否か?	Yes	Yes	Yes	No	Yes	Yes
		配合量 (部)	1	1	1	2	0.5	5
	(B) 活物質	活物質種	LiFeP	LiFeP	LiCoO	LiCoO	LiMnO	LiNiO
		平均粒子径 (D50) (μm)	0.5	0.5	0.5	3.0	10	20
		配合量 (部)	100	100	100	100	100	100
	Da/D b		0.1	0.7	0.7	0.06	0.1	0.02
	導電付与材	種類	AB	AB	DB50	DB50	DB50	DB50
		配合量 (部)	5	5	5	5	5	5
	増粘剤	種類	CMC1120	CMC-A	CMC-B	CMC1120	CMC2280	CMC1120
		エーテル化度	0.6~0.8	0.65	0.95	0.6~0.8	0.7~0.85	0.6~0.8
正極	(C) 液状媒体の種類	配合量 (部)	2	1	1	1	0.5	3
		水	水	水	水	水	NMP	水
	Wd/Wb		0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	0.03
	曳糸性 (%)		65	72	45	65	70	50
	活物質層の空隙率 (%)		33	45	44	32	22	21
	活物質層の密度 (g/cm^3)		2.1	1.7	1.7	3.0	3.5	3.4
	活物質層の厚み (μm)		71	88	88	67	57	67
	活物質層の重合体分布係数		0.80	0.84	0.91	0.99	0.97	0.95
	クラック率		14	12	13	5	8	5
	蓄電デバイス	充電レート (%)	86	87	86	88	85	86
		放電レート (%)	84	85	85	87	84	84

(第3表つづきあり)

第3表. 正極用バインダー組成物の調製、正極および蓄電デバイスの製造および評価 (3/4)

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A) 重合体 粒子	粒径 (nm)	180	110	250	300	40	410	150
	ポリマーで覆われているか?	Yes	No	No	No	Yes	Yes	No
	配合量 (部)	2	2	2	4	1	4	4
	活物質種	LiMnO	LiCoO	LiMnO	LiMnO	LiFeP	LiFeP	LiFeP
(B) 活物質	平均粒子径 (D50) (μm)	5	3.0	4	8.2	15	0.5	0.5
	配合量 (部)	100	100	100	100	100	100	100
Da/Db		0.04	0.04	0.06	0.04	0.003	0.8	0.3
導電 付与材	種類	DB50	DB50	DB50	DB50	AB	AB	AB
	配合量 (部)	5	5	5	5	5	5	5
増粘剤	種類	CMC1120	CMC1120	CMC1120	CMC1120	CMC2280	CMC1120	CMC2200
	エーテル化度	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8	0.7~0.85	0.6~0.8	0.8~1.0
(C) 液状媒体の種類	配合量 (部)	2	1	1	1	4	15	10
	水	水	水	水	水	水	水	水
Wd/Wb		0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.15	0.1
曳糸性 (%)		50	40	40	51	48	82	60
活物質層の空隙率 (%)		35	14	30	15	56	40	41
活物質層の密度 (g/cm^3)		2.4	3.8	2.7	3.4	1.4	1.8	1.8
活物質層の厚み (μm)		83	53	74	59	107	83	83
活物質層の重合体分布係数		0.90	0.70	0.71	0.72	0.50	0.40	0.60
クラック率		2	18	16	19	23	25	43
蓄電デバイス	充電レート (%)	84	80	81	80	75	85	87
	放電レート (%)	84	81	81	82	74	84	87

(第3表つづきあり)

第3表. 正極用バインダー組成物の調製、正極および蓄電デバイスの製造および評価 (4/4)

		比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
正極用バインダー組成物	(A) 重合体粒子	粒径 (nm)	300	410	410	470	470	510
		ポリアープロイであるか否か?	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
		配合量 (部)	4	4	1	1	5	1
	(B) 活物質	活物質種	LiFeP	LiFeP	LiCoO	LiCoO	LiNiO	LiCoO
		平均粒子径 (D50) (μm)	0.5	0.5	7.0	7.0	20	10
		配合量 (部)	100	100	100	100	100	100
	Da/D b		0.6	0.8	0.8	0.1	0.07	0.05
	導電付与材	種類	AB	AB	DB50	DB50	DB50	DB50
		配合量 (部)	5	5	5	5	5	5
	増粘剤	種類	CMC1120	CMC-C	CMC-D	CMC1150	CMC1120	CMC1120
		エーテル化度	0.6~0.8	0.5	1.1	0.6~0.8	0.6~0.8	0.6~0.8
		配合量 (部)	10	15	15	3	7	4
正極	(C) 液状媒体の種類		水	水	水	水	水	水
	Wd/Wb		0.1	0.15	0.15	0.03	0.03	0.04
	曳糸性 (%)		70	85	26	25	25	72
	活物質層の空隙率 (%)		45	42	41	28	8	52
	活物質層の密度 (g/cm^3)		1.7	1.8	1.8	3.2	4.1	2.2
	活物質層の厚み (μm)		90	85	83	63	48	93
	活物質層の重合体分布係数		0.80	0.45	0.65	1.13	1.08	1.05
	クラック率		6	23	21	7	45	15
	蓄電デバイス	充電レート (%)	68	86	85	78	68	64
		放電レート (%)	67	83	82	77	32	63

(第3表おわり)

第2表および第3表における略称は、それぞれ以下の意味である。

<第2表>

[重合体Aの単量体]

VDF：フッ化ビニリデン

5 HFP：六フッ化プロピレン

TFE：四フッ化エチレン

[重合体Bの単量体]

— (メタ) アクリル酸アルキルエステル—

MMA：メタクリル酸メチル

10 EHA：アクリル酸2-エチルヘキシル

—親水性単量体—

AN：アクリロニトリル

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

15 HEMA：アクリル酸-2-ヒドロキシエチル

—架橋性単量体—

DVB：ジビニルベンゼン

TMP TM：トリメタクリル酸トリメチロールプロパン

AMA：メタクリル酸アリル

20 —含フッ素単量体—

TFEMA：メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル

TFEA：アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル

HFIPA：アクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピ
ル

25

<第2表、第3表共通>

[ポリマーアロイであるか否か?]

Yes：ポリマーアロイである。

No：ポリマーアロイでない。

30

<第3表>

[活物質]

 $\text{LiFeP} : \text{LiFePO}_4$ $\text{LiCoO} : \text{LiCoO}_2$ 5 $\text{LiNiO} : \text{LiNiO}_2$ $\text{LiMnO} : \text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LNMC} : \text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$

[導電付与材]

AB : アセチレンブラック (商品名「デンカブラックHS-100」、電気化
10 学工業 (株) 製)

DB50 : アセチレンブラック (商品名「デンカブラック50%プレス」、電
気化学工業 (株) 製)

[増粘剤]

CMC1120、CMC1150、CMC2200、CMC2280およびC
15 MC2450は、いずれもダイセル化学工業 (株) 製品の商品名であり、カルボ
キシメチルセルロースのアルカリ金属塩からなるセルロース誘導体である。

CMC-A、CMC-B、CMC-CおよびCMC-Dは、上記合成例1~4
でそれぞれ得たナトリウム塩タイプのカルボキシメチルセルロースである。

[液状媒体]

20 NMP : N-メチルピロリドン

第2表における「-」の表記は、該当する成分を使用しなかったか、あるいは
該当する操作を行わなかったことを示す。

25 上記第2表および第3表から明らかなように、実施例1~18に示した本発明
のバインダー組成物を用いて調製された正極用スラリーは、集電体と活物質層と
の間の結着性が良好であり、クラック率が低く、密着性に優れる正極を与えた。
また、これらの正極を具備する蓄電デバイス (リチウムイオン電池) は、充放電
レート特性が良好であった。

30 一方、比較例1~3、5、6および8~10のバインダー組成物からは密着性

の良好な正極は得られず、クラック率に劣る正極しか形成されなかった。比較例 4 および 7 のバインダー組成物から形成された正極は、密着性こそ良好であったが、良好な充放電特性を示す蓄電デバイスは得られなかった。

- 5 上述のとおり、本発明における重合体粒子がポリマーアロイであることは、DSCチャートから推定した。

上記実施例 3、比較例 3 および比較例 4 においてそれぞれ得られた重合体粒子のDSCチャートを、図 2、3 および 4 にそれぞれ示した。

- 10 また、下記の合成例 5 で合成した重合体粒子のDSCチャートを、図 5 に示した。

合成例 5

- 上記実施例 1 の「(1) 重合体 A の合成」において、単量体ガスの組成と乳化剤量を適宜に変更したほかは実施例 1 と同様にして、第 2 表に示す組成の重合体 A の微粒子を含有する水系分散体を調製した後に、水の量を調整することにより、固形分濃度 40 % の水系分散体を得た。

- 次いで反応器に上記の水系分散体 1, 600 g (重合体 A 換算で 25 部に相当) を仕込んだ後、70℃に昇温した。次いでここに、乳化剤「アデカリアソープSR1025」(商品名、(株) ADEKA 製) 0.5 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル (EHA) 30 部、アクリロニトリル (AN) 40 部およびメタクリル酸 (MAA) 5 部ならびに水 130 部を順次仕込み、その直後にアゾビスイソブチロニトリル 0.5 部を含有するテトラヒドロフラン (THF) 溶液 20 mL 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、2.5 N 水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調節することにより、重合体粒子を 40 % 含有する水系分散体を得た。

図 3 は重合体 A のみの場合に、

図 4 は重合体 B のみの場合に、

図 5 は重合体 A および重合体 B の混合物に、

- 30 それぞれ該当し、そして

図2が重合体Aおよび重合体Bからなるポリマーアロイ粒子に該当する。

図3には重合体Aの融解温度 T_m が、図4には重合体Bのガラス転移温度 T_g が、それぞれ観測された。

図5（重合体Aに重合体Bの単量体を吸収させなかった場合）では、重合体A
5 の融解温度 T_m および重合体Bのガラス転移温度 T_g が双方とも観測されたこと
から、本重合体粒子が重合体Aおよび重合体Bの混合物であると考えられるのに
対して、

図2を見ると、重合体Aの融解温度 T_m および重合体Bのガラス転移温度 T_g は
いずれも観測されず、重合体Aの T_m とも重合体Bの T_g とも異なる温度に単一
10 の新しいガラス転移温度 T_g が発生していることから、この重合体粒子はポリマ
ーアロイであるものと考えられる。

本発明は、上記の実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能であ
る。本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、
15 方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を包含す
る。また本発明は、上記の実施形態で説明した構成の本質的でない部分を他の構
成に置き換えた構成を包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構
成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成
をも包含する。さらに本発明は、上記の実施形態で説明した構成に公知技術を付
20 加した構成をも包含する。

発明の効果

本発明によれば、密着性、特に集電体と活物質層との間の結着性に優れるとと
もに、電気的特性にも優れる蓄電デバイス用正極が提供される。

25 上記本発明の正極を具備する蓄電デバイスは、電気的特性の一つである充放電
レートが極めて良好である。

符号の説明

10 : 集電体
30 20 : 活物質層

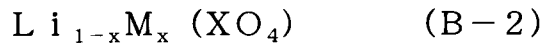
1 0 0 : 蓄電デバイス用正極

請 求 の 範 囲

1. 集電体と、前記集電体の表面上に形成された活物質層と、を備えた蓄電デバイス用正極であって、
 - 5 前記活物質層が、少なくとも
 - (a) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体、および
 - (b) リチウム原子含有酸化物からなる活物質を含み、
 - 10 前記活物質層の空孔率が10～50%であり、そして前記活物質層の重合体分布係数が0.7～1.0であることを特徴とする、前記正極。
2. 前記活物質層が、さらに
 - (c) エーテル化度0.6～1.0のセルロース誘導体を含むものである、請求
 - 15 項1に記載の正極。
3. 前記(b)活物質が、下記一般式(B-1)で表される複合金属酸化物である、請求項1に記載の正極用スラリー。

$$\text{Li}_{1+x}\text{M}^1_y\text{M}^2_z\text{O}_2 \quad (\text{B}-1)$$
 - 20 (式(B-1)中、 M^1 はCo、NiおよびMnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属原子であり；
 - M^2 はAlおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属原子であり；
 - Oは酸素原子であり；
 - 25 x、yおよびzは、それぞれ、 $0.10 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.85$ 、 $2.00 \leq z \leq 0$ の範囲の数である。)
4. 前記(b)活物質が、下記一般式(B-2)で表され、且つオリビン型結

晶構造を有する化合物である、請求項 1 に記載の正極用スラリー。



(式 (B-2) 中、MはMg、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、GeおよびSnよりなる群から選択される金属
5 のイオンの少なくとも一種であり；

Xは、Si、S、PおよびVよりなる群から選択される少なくとも一種であり；
そしてxは数であり、 $0 < x < 1$ の関係を満たす。)

5. 前記活物質層が、前記集電体上に、
10 少なくとも

- (A) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子、
- (B) リチウム原子含有酸化物からなる活物質粒子、および
- (C) 液状媒体

を含有する蓄電デバイスの正極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗
15 膜を乾燥することによって形成された層である、請求項 1 に記載の正極。

6. 前記正極用スラリー中における、前記 (A) 重合体粒子の平均粒子径 (D_a) と前記 (B) 活物質粒子の平均粒子径 (D_b) との比 (D_a/D_b) が 0.01～1.0 である、請求項 5 に記載の正極。
20

7. 前記正極用スラリーの曳糸性が 30～80% である、請求項 5 に記載の正極。

8. 前記活物質層が、前記塗膜を乾燥する工程の後に、さらに乾燥後の塗膜を
25 プレスする工程を経て形成された層である、請求項 5 に記載の正極。

9. 請求項 1 に記載の正極を具備することを特徴とする、蓄電デバイス。

10. 集電体上に、

少なくとも

(A) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子、

(B) リチウム原子含有酸化物からなる活物質粒子、および

5 (C) 液状媒体

を含有する蓄電デバイスの正極用スラリーを塗布して塗膜を形成し、次いで該塗膜を乾燥する工程を経ることを特徴とする、蓄電デバイス用正極の製造方法。

11. 前記正極用スラリーが、さらに、

10 (D) エーテル化度0.6～1.0のセルロース誘導体を含有し、そして前記正極用スラリーにおける(C)液状媒体が水系媒体である、請求項10に記載の蓄電デバイス用正極の製造方法。

12. 前記正極用スラリー中における、前記(A)重合体粒子の平均粒子径

15 (Da)と前記(B)活物質粒子の平均粒子径(Db)との比(Da/Db)が0.01～1.0である、請求項10に記載の蓄電デバイス用正極の製造方法。

13. 前記正極用スラリーの曳糸性が30～80%である、請求項10に記載の蓄電デバイス用正極の製造方法。

20

14. 前記塗膜を乾燥する工程の後に、さらに乾燥後の塗膜をプレスする工程を経る、請求項10に記載の蓄電デバイス用正極の製造方法。

15. 少なくとも

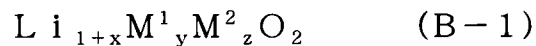
25 (A) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体粒子、

(B) リチウム原子含有酸化物からなる活物質粒子、および

(C) 液状媒体

を含有する蓄電デバイスの正極用スラリーであって、

前記（B）活物質粒子が、下記一般式（B-1）で表される複合金属酸化物であることを特徴とする、前記正極用スラリー。



（式（B-1）中、 M^1 はCo、NiおよびMnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属原子であり；

M^2 はAlおよびSnよりなる群から選択される少なくとも1種の金属原子であり；

Oは酸素原子であり；

x、yおよびzは、それぞれ、 $0.10 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.00 \leq y \leq 0.85$ 、 $2.00 \leq z \leq 0$ の範囲の数である。）

16. さらに、

（D）エーテル化度0.6～1.0のセルロース誘導体を含有し、そして前記正極用スラリーにおける（C）液状媒体が水系媒体である、請求項15に記載の正極用スラリー。

17. 前記（A）重合体粒子の平均粒子径（Da）と前記（B）活物質粒子の平均粒子径（Db）との比（Da/Db）が0.01～1.0である、請求項15に記載の正極用スラリー。

20

18. 前記正極用スラリーの曳糸性が30～80%である、請求項15に記載の正極用スラリー。

図 1

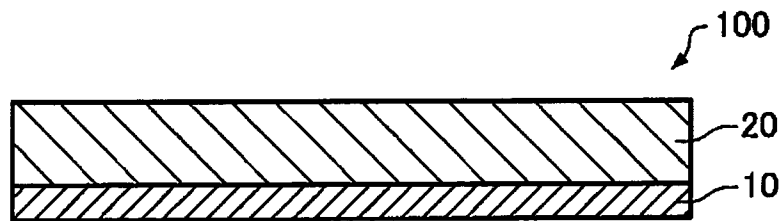


図 2

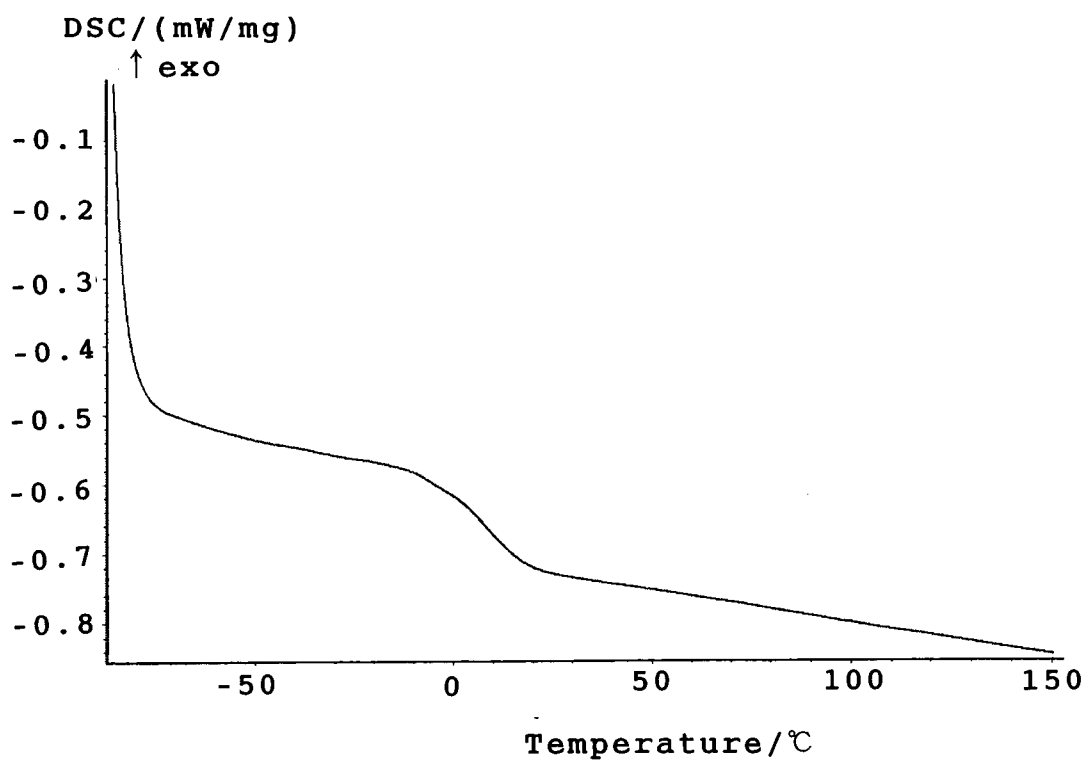


図 3

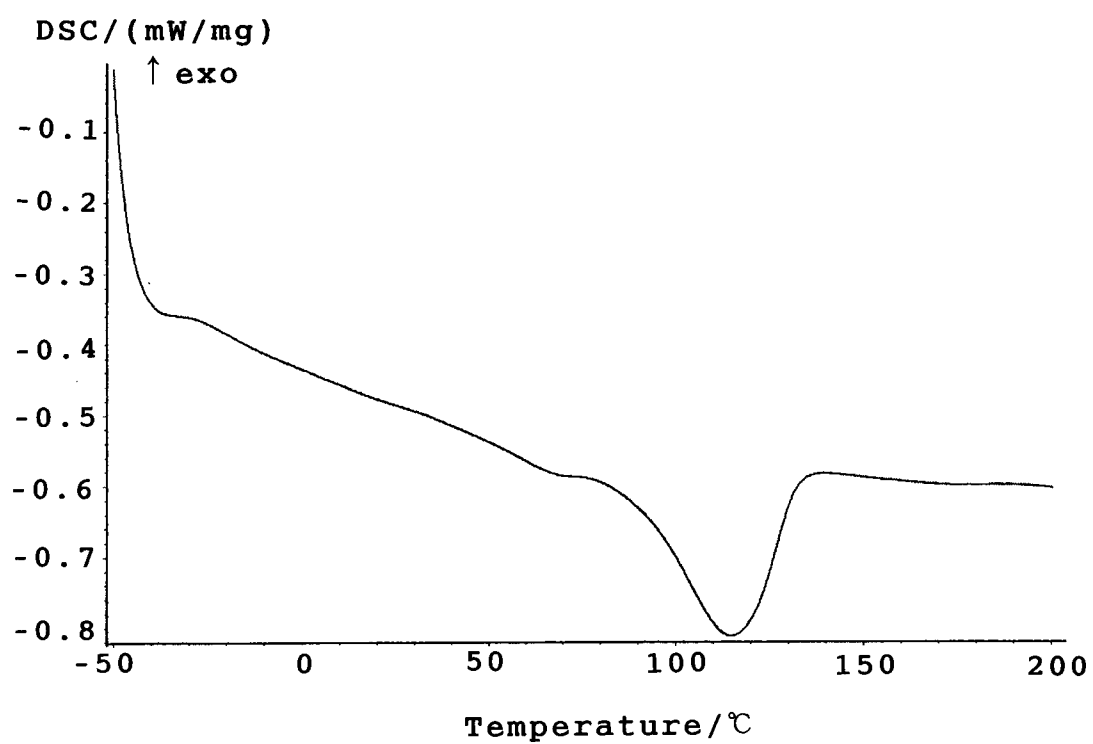


図 4

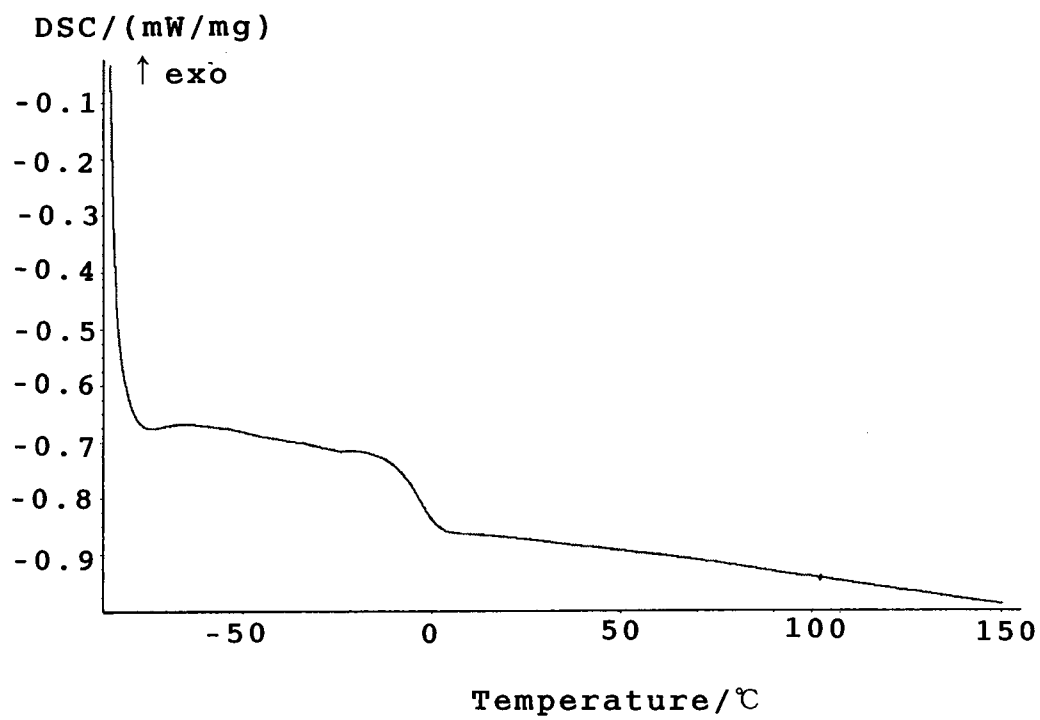
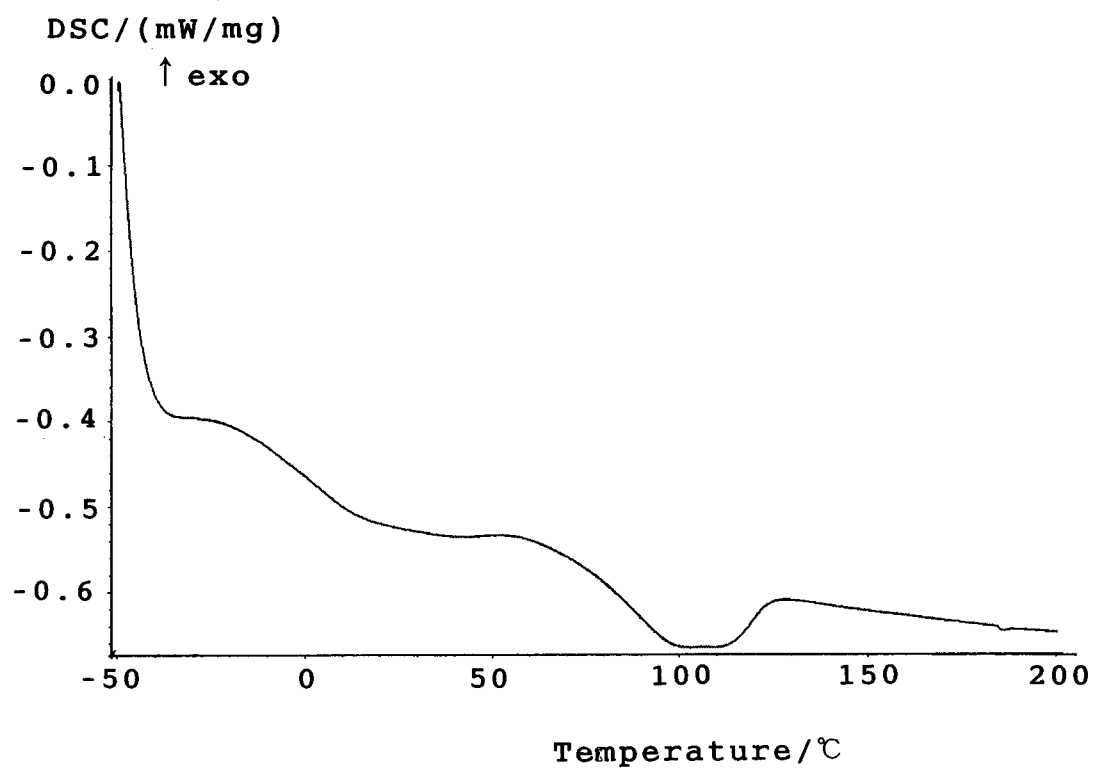


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M4/62, H01G9/058

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-234277 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims 1 to 7; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-18
X	JP 2000-311712 A (TDK Corp.), 07 November 2000 (07.11.2000), claims 1 to 8; paragraph [0056]; examples & EP 1032059 A1 & US 2003/0108797 A1 & CN 1265524 A	1, 3, 5-10, 12-18
X	WO 2011/010421 A1 (Panasonic Corp.), 27 January 2011 (27.01.2011), claims 1 to 6; paragraph [0069]; examples & KR 10-2011-0063655 A	1, 3, 5-10, 12-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 March, 2012 (27.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080582

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to claims 1, 10 and 15, which are set forth in the form of independent claims, is being related to "a positive electrode for electricity storage devices, which is provided with an active material layer that is formed on the surface of a collector, and which is characterized in that the active material layer contains at least (a) a polymer that has a repeating unit derived from a monomer having a fluorine atom and (b) an active material that is composed of a lithium atom-containing oxide". This technical feature, however, cannot be considered as "a special technical feature", since it had been publicly known before the priority date of this international application (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/080582

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

as disclosed in JP 2007-234277 A, JP 2000-311712 A and WO 2011/010421 A1.

Consequently, the group of inventions set forth in claims 1-18 does not have a common special technical feature, and it is therefore obvious that the group of inventions of claims 1-18 does not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/131 (2010.01)i, H01M4/1391 (2010.01)i, H01M4/485 (2010.01)i, H01M4/505 (2010.01)i,
H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/58 (2010.01)i, H01M4/62 (2006.01)i, H01G9/058 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/485, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M4/62, H01G9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-234277 A (松下電器産業株式会社) 2007. 09. 13, 請求項 1-7、【0003】、実施例 (ファミリーなし)	1-18
X	JP 2000-311712 A (ティーディーケー株式会社) 2000. 11. 07, 請求項 1-8、【0056】、実施例 & EP 1032059 A1 & US 2003/0108797 A1 & CN 1265524 A	1, 3, 5-10, 12-18
X	WO 2011/010421 A1 (パナソニック株式会社) 2011. 01. 27, 請求項 1-6、【0069】、実施例 & KR 10-2011-0063655 A	1, 3, 5-10, 12-18

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植前 充司

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 4 4 5

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

独立形式で記載されている請求項1, 10, 15は、「集電体上の表面上に形成された活物質層を備えた蓄電デバイス用正極であって、前記活物質層が少なくとも、(a) フッ素原子を有する単量体に由来する繰り返し単位を有する重合体、および、(b) リチウム原子含有酸化物からなる活物質、を含む正極」に関するものという点で共通する技術的特徴を有するものであるが、当該技術的特徴は、JP 2007-234277 A、JP 2000-311712 A、WO 2011/010421 A1 に記載されているように、本願優先権主張日前において公知であるから、「特別な技術的特徴」とはなりえない。

してみれば、請求項1 - 18に記載された一群の発明には、共通する特別な技術的特徴を有さないこととなるから、発明の単一性の要件を満たさないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。