

(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
2022年3月10日(10.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/050148 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/031178
- (22) 国際出願日: 2021年8月25日(25.08.2021)
- (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:
202010920312.X 2020年9月4日(04.09.2020) CN
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド (DAIKIN FLUORO-CHEMICALS (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク Jiangsu (CN). ▲張▼恩浩(ZHANG, En Hao); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). ▲劉▼培▲玉▼(LIU, Pei Qi); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN).
- (72) 発明者: 新井 佳奈子 (ARAI, Kanako); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 矢野 遼一 (YANO, Ryouichi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: ELECTRODE MIXTURE, SECONDARY BATTERY, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: 電極合剤、二次電池および組成物

(57) Abstract: Provided is an electrode mixture which contains an electrode active substance, an organic solvent, a binder and an additive. The binder contains a fluorine-containing copolymer that contains vinylidene fluoride units and fluorinated monomer units (excluding vinylidene fluoride units). The additive is a polymer material having a repeating unit represented by $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$ (in this repeating unit, R is a chain-like or cyclic amido group, a nitrile group or an alkyl group having 1-4 carbon atoms, with at least one hydrogen atom in said alkyl group being substituted with a chain-like or cyclic amido group or a nitrile group). The content of the binder is 0.1-1.6 parts by mass relative to 100 parts by mass of the electrode active substance. The content of the additive is 0.001-0.2 parts by mass relative to 100 parts by mass of the electrode active substance.

(57) 要約: 電極活物質、有機溶剤、バインダーおよび添加剤を含有し、前記バインダーが、ビニリデンフルオライド単位およびフッ素化単量体単位(ただし、ビニリデンフルオライド単位を除く)を含有する含フッ素共重合体を含有し、前記添加剤が、以下の繰り返し単位: $-\text{[CH}_2\text{-CHR]}-$ (上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1~4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。)を有するポリマー材料であり、前記バインダーの含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.1~1.6質量部であり、前記添加剤の含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.001~0.2質量部である電極合剤を提供する。

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電極合剤、二次電池および組成物

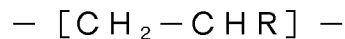
技術分野

[0001] 本開示は、電極合剤、二次電池および組成物に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、高電圧、高エネルギー密度で、自己放電が少ない、メモリー効果が少ない、超軽量化が可能である、等の理由から、ノート型パソコン、携帯電話、スマートフォン、タブレットパソコン、ウルトラブック等小型で携帯に適した電気・電子機器等に用いられるとともに、さらには、自動車用等の駆動用車載電源や定置用大型電源等に至るまでの広範な電源として実用化されつつある。

[0003] このような非水電解液二次電池が備える電極を形成するための電極合剤として、たとえば、特許文献1には、バインダー組成物と、溶媒と、電極活物質とを含むことを特徴とする電極合剤であって、上記バインダー組成物は、フッ化ビニリデン重合体とポリマー添加剤とを含み、上記フッ化ビニリデン重合体は、フッ化ビニリデンに由来する構造単位とクロロトリフルオロエチレンに由来する構造単位とを含むフッ化ビニリデン共重合体を含み、上記ポリマー添加剤は、以下の繰り返し単位：



を有するポリマー材料であることを特徴とする電極合剤が記載されている。

(上記繰り返し単位において、Rは、鎖状若しくは環状アミド基、ニトリル基、ヒドロキシ基、エステル含有基、または、炭素数1～4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも1つが鎖状若しくは環状アミド基、ニトリル基またはヒドロキシ基で置換されている置換基を示す。)

[0004] また、特許文献2には、分散剤としてポリビニルピロリドンを用い、導電助剤としてのカーボンブラックを高圧ジェットミルにより溶剤に分散させてカーボンブラック含有分散液を調製し、得られたカーボンブラック含有分散

液を、少なくとも、リチウムを含む正極活物質と混合して正極塗膜形成用塗料を調製し、得られた正極塗膜形成用塗料を集電体に塗布し、乾燥する工程を経て製造したことを特徴とするリチウム二次電池用正極が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/167322号

特許文献2：特開2004-281096号公報

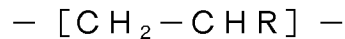
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示では、粘度が上昇しにくいとともに、集電体に対する密着性および柔軟性に優れた電極合剤層を形成することができ、十分な負荷特性を有する二次電池を形成することができる電極合剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示によれば、電極活物質、有機溶剤、バインダーおよび添加剤を含有し、前記バインダーが、ピニリデンフルオライド単位およびフッ素化単量体単位（ただし、ピニリデンフルオライド単位を除く）を含有する含フッ素共重合体を含有し、前記添加剤が、以下の繰り返し単位：



（上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1～4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。）を有するポリマー材料であり、前記バインダーの含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.1～1.6質量部であり、前記添加剤の含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.001～0.2質量部である電極合剤が提供される。

[0008] 本開示の電極合剤において、前記含フッ素共重合体の前記フッ素化単量体

単位が、テトラフルオロエチレン単位、クロロトリフルオロエチレン単位、フルオロアルキルビニルエーテル単位およびヘキサフルオロプロピレン単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本開示の電極合剤において、前記含フッ素共重合体の前記ビニリデンフルオライド単位の含有量が、全単量体単位に対して、50.0～99.0モル%であることが好ましい。

本開示の電極合剤において、前記添加剤が、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリルからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、ポリビニルピロリドンであることがより好ましい。

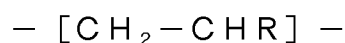
本開示の電極合剤において、前記添加剤の数平均分子量が、10000～500000であることが好ましい。

本開示の電極合剤において、前記電極活物質が、リチウム含有遷移金属複合酸化物およびリチウム含有遷移金属リン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0009] また、本開示によれば、集電体と、前記集電体の片面または両面に設けられており、上記の電極合剤により形成される電極合剤層と、を備える電極が提供される。

[0010] また、本開示によれば、上記の電極を備える二次電池が提供される。

[0011] また、本開示によれば、ビニリデンフルオライド単位およびテトラフルオロエチレン単位を含有する含フッ素共重合体、ならびに、添加剤として、以下の繰り返し単位：



(上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1～4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。)を有するポリマー材料を含有する組成物が提供される。

[0012] 本開示の組成物において、前記含フッ素共重合体の前記ビニリデンフルオ

ライド単位の含有量が、全単量体単位に対して、50.0～99.0モル%であることが好ましい。

本開示の組成物において、前記含フッ素共重合体（a）と前記添加剤（b）との質量比（a/b）が、1/99～99/1であることが好ましい。

本開示の組成物は、有機溶剤をさらに含有することが好ましい。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、粘度が上昇しにくいとともに、集電体に対する密着性および柔軟性に優れた電極合剤層を形成することができ、十分な負荷特性を有する二次電池を形成することができる電極合剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0015] 本開示の電極合剤は、電極活物質、有機溶剤、バインダーおよび添加剤を含有する。

[0016] <電極活物質>

本開示の電極合剤に含有される電極活物質は、正極活物質であってもよいし、負極活物質であってもよい。正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限はないが、二次電池の容量を高くすることができることから、リチウム複合酸化物が好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物がより好ましい。上記正極活物質としては、リチウム含有遷移金属リン酸化合物も好ましい。上記正極活物質が、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物等の、リチウムと少なくとも1種の遷移金属を含有する物質であることも好ましい。

[0017] リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、LiCoO₂等のリチウム・コバルト複合酸化物、LiNiO₂等のリチウム・ニッケル複合酸化物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸

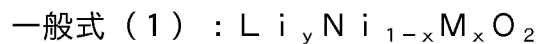
化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。上記置換したものとしては、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・マンガン・アルミニウム複合酸化物、リチウム・チタン複合酸化物等が挙げられ、より具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0018] リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム含有遷移金属リン酸化合物の具体例としては、たとえば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

[0019] 正極活物質としては、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リン酸鉄類、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、集電体に対する密着性に一層優れる電極合剤層を形成できることから、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

また、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、および、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0020] リチウム含有遷移金属複合酸化物としては、なかでも、リチウム・ニッケル系複合酸化物が好ましく、一般式(1)：



(式中、 x は、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 、 y は、 $0.9 \leq y \leq 1.2$ であり、 M は金属原子(但し Li および Ni を除く)を表す。)

で表されるリチウム・ニッケル系複合酸化物がより好ましい。このように Ni を多く含有するリチウム含有遷移金属酸化物は、二次電池の高容量化に有益である。また、本開示の電極合剤は、電極活物質として、 Ni を多く含有するリチウム含有遷移金属酸化物を含有する場合であっても、粘度が上昇しにくく、塗工性に優れている。

[0021] 一般式(1)において、 x は、 $0.01 \leq x \leq 0.5$ を充足する係数であり、さらに高容量の二次電池を得ることができることから、好ましくは $0.05 \leq x \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0.10 \leq x \leq 0.3$ である。

[0022] 一般式(1)において、 M の金属原子としては、 V 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Al 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 、 Si 等が挙げられる。 M の金属原子としては、 V 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 等の遷移金属、または、上記遷移金属と、 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 、 Si 等の他の金属との組み合わせが好ましい。

[0023] 一般式(1)で表されるリチウム・ニッケル系複合酸化物としては、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、および、 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ から

なる群より選択される少なくとも1種が好ましく、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、および、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0024] 一般式(1)で表されるリチウム・ニッケル系複合酸化物とともに、これとは異なる正極活物質を組み合わせて用いてもよい。異なる正極活物質として具体的には、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 等が挙げられる。

[0025] また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等が挙げられる。

[0026] これら表面付着物質は、たとえば、溶媒に溶解または懸濁させて正極活物質に含浸添加、乾燥する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解または懸濁させて正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により正極活物質表面に付着させることができる。

[0027] 表面付着物質の量としては、正極活物質に対して質量で、下限として好ましくは0.1ppm以上、より好ましくは1ppm以上、さらに好ましくは10ppm以上、上限として好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水電解液の酸化反応を抑制することができ、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が

増加する場合がある。

- [0028] 正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられるが、中でも一次粒子が凝集して、二次粒子を形成して成り、その二次粒子の形状が球状ないし楕円球状であるものが好ましい。通常、電気化学素子はその充放電に伴い、電極中の活物質が膨張収縮をするため、そのストレスによる活物質の破壊や導電パス切れ等の劣化がおきやすい。そのため一次粒子のみの単一粒子活物質であるよりも、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成したものである方が膨張収縮のストレスを緩和して、劣化を防ぐため好ましい。また、板状等軸配向性の粒子であるよりも球状ないし楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の配向が少ないため、充放電時の電極の膨張収縮も少なく、また電極を作成する際の導電助剤との混合においても、均一に混合されやすいため好ましい。
- [0029] 正極活物質のタップ密度は、通常 1.3 g/cm^3 以上、好ましくは 1.5 g/cm^3 以上、さらに好ましくは 1.6 g/cm^3 以上、最も好ましくは 1.7 g/cm^3 以上である。正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極合剤層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電助剤やバインダーの必要量が増加し、正極合剤層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い金属複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極合剤層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく特に上限はないが、大きすぎると、正極合剤層内における非水電解液を媒体としたリチウムイオンの拡散が律速となり、負荷特性が低下しやすくなる場合があるため、通常 2.5 g/cm^3 以下、好ましくは 2.4 g/cm^3 以下である。
- [0030] 正極活物質のタップ密度は、目開き $300 \mu\text{m}$ の篩を通過させて、 20 cm^3 のタッピングセルに試料を落下させてセル容積を満たした後、粉体密度測定器（たとえば、セイシン企業社製タップデンサー）を用いて、ストローク長 10 mm のタッピングを 1000 回行なって、その時の体積と試料の重量から求めた密度をタップ密度として定義する。

[0031] 正極活物質の粒子のメジアン径 d_{50} （一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $18 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $16 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。上記下限を下回ると、高嵩密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成すなわち活物質と導電助剤やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引いたりする等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径 d_{50} をもつ正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性をさらに向上させることもできる。

[0032] なお、本開示におけるメジアン径 d_{50} は、公知のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてHORIABA社製LA-920を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、 0.1 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散後に測定屈折率 1.24 を設定して測定される。

[0033] 一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、正極活物質の平均一次粒子径としては、通常 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.08 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上で、通常 $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.6 \mu\text{m}$ 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。なお、一次粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定される。具体的には、 10000 倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の 50 個の一次粒子について求め、平均値をとることによ

り求められる。

[0034] 正極活物質のBET比表面積は、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、 $4.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極合剤層形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

[0035] BET比表面積は、表面積計（たとえば、大倉理研製全自動表面積測定装置）を用い、試料に対して窒素流通下 150°C で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が 0.3 となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

[0036] 正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、たとえば、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これに LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、また、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

- [0037] なお、本開示において、正極活物質粉体は1種を単独で用いても良く、異なる組成または異なる粉体物性の2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。
- [0038] 負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はなく、炭素質材料、酸化錫や酸化ケイ素等の金属酸化物、金属複合酸化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金、SnやSi等のリチウムと合金形成可能な金属等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用しても良い。なかでも炭素質材料またはリチウム複合酸化物が安全性の点から好ましく用いられる。
- [0039] 金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵、放出可能であれば特に制限されないが、構成成分としてチタン及び／又はリチウムを含有していることが、高電流密度充放電特性の観点で好ましい。
- [0040] 金属複合酸化物としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましく、たとえば、上述した一般式(1)で表されるリチウム・ニッケル系複合酸化物の他、スピネル構造を有する $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) や、ラムステライド構造を有する $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ($0 \leq y \leq 3$) 等のチタン酸リチウムが挙げられる。
- [0041] 炭素質材料としては、
- (1) 天然黒鉛、
 - (2) 人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質；炭素質物質（たとえば天然黒鉛、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、或いはこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークスおよびこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物（たとえば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、或いは乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直留系重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等分解系石油重質油、さらにアセナフチレ

ン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジン等のN環化合物、チオフェン、ビチオフェン等のS環化合物、ビフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、これらのものの不溶化処理品、含窒素性のポリアクリロニトリル、ポリピロール等の有機高分子、含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子、セルロース、リグニン、マンナン、ポリガラクトウロン酸、キトサン、サッカロースに代表される多糖類等の天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂) およびこれらの炭化物、または炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶媒に溶解させた溶液およびこれらの炭化物} を400から3200℃の範囲で一回以上熱処理された炭素質材料、

(3) 負極合剤層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質から成り立ちかつ/又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、

(4) 負極合剤層が少なくとも2種類以上の異なる配向性を有する炭素質から成り立ちかつ/又はその異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、

から選ばれるものが初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスが良く好ましい。

[0042] 電極活物質(正極活物質または負極活物質)の含有量は、得られる電極の容量を増やすために、電極合剤中40質量%以上が好ましい。

[0043] 本開示の正極合剤における電極活物質の含有量としては、正極合剤の質量に対して、好ましくは96.0~99.0質量%であり、より好ましくは96.5~98.9質量%であり、さらに好ましくは97.0~98.8質量%である。

[0044] <導電助剤>

本開示の電極合剤は、さらに、導電助剤を含有することも好ましい。導電助剤としては、たとえば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類やグラファイト等の炭素材料、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等が挙げられる。

[0045] 本開示の正極合剤における導電助剤の含有量としては、正極活物質100質量部に対して、好ましくは0.01~5質量部であり、より好ましくは0.05~3質量部であり、さらに好ましくは0.1~2質量部である。

[0046] <有機溶剤>

本開示の電極合剤は、有機溶剤をさらに含有する。有機溶剤としては、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤； β -メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、 β -n-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、 β -n-ヘキシルオキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド等の β -アルコキシプロピオンアミド類；さらに、それらの混合溶剤等の低沸点の汎用有機溶剤を挙げることができる。なかでも、溶媒としては、塗布性に優れている点から、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンおよび β -アルコキシプロピオンアミド類からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、N-メチル-2-ピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミドからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0047] <バインダー>

本開示の電極合剤が含有するバインダーは、ビニリデンフルオライド単位（VdF単位）およびフッ素化単量体単位（ただし、VdF単位を除く）を含有する含フッ素共重合体を含有する。本開示の電極合剤は、バインダーとしてVdF単位およびフッ素化単量体単位を含有する含フッ素共重合体を含

有することから、集電体に十分に密着する電極合剤層を形成できるとともに、粘度が上昇にくく塗工性に優れることから、電極合剤層を容易に形成することができ、しかも電極合剤層の柔軟性を向上させることができる。

[0048] フッ素化単量体（ただし、V d Fを除く）としては、たとえば、テトラフルオロエチレン（T F E）、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、フルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、（パーフルオロアルキル）エチレン、2，3，3，3-テトラフルオロプロペンおよびトランス-1，3，3，3-テトラフルオロプロペンが挙げられる。なかでも、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、T F E、C T F E、H F P、フルオロアルキルビニルエーテルおよび2，3，3，3-テトラフルオロプロペンからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、T F E、C T F E、フルオロアルキルビニルエーテルおよびH F Pからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、T F EおよびH F Pからなる群より選択される少なくとも1種がさらに好ましく、T F Eが特に好ましい。

[0049] フルオロアルキルビニルエーテル（F A V E）としては、炭素数1～5のフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルビニルエーテルが好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0050] フッ素化単量体単位（ただし、V d F単位を除く）は、極性基を有していても有していなくてもよい。

[0051] 含フッ素共重合体のV d F単位の含有量としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、全単量体単位に対して、好ましくは50.0～99.0モル%であり、より好ましくは57.

0モル%以上であり、さらに好ましくは60.0モル%以上であり、特に好ましくは63.0モル%以上であり、より好ましくは97.0モル%以下であり、さらに好ましくは95.0モル%以下であり、特に好ましくは90.0モル%以下であり、最も好ましくは85.0モル%以下である。

[0052] 含フッ素共重合体のフッ素化単量体単位（ただし、VdF単位を除く）の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは1.0モル%以上であり、より好ましくは3.0モル%以上であり、さらに好ましくは5.0モル%以上であり、特に好ましくは10.0モル%以上であり、最も好ましくは15.0モル%以上であり、好ましくは50.0モル%以下であり、より好ましくは43.0モル%以下であり、さらに好ましくは40.0モル%以下であり、特に好ましくは37.0モル%以下である。

[0053] 本開示において、含フッ素共重合体の組成は、たとえば、 ^{19}F -NMR測定により測定できる。

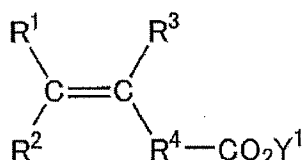
[0054] 含フッ素共重合体は、非フッ素化単量体単位をさらに含有してもよい。上記非フッ素化単量体としては、エチレン、プロピレン等の極性基を有しない非フッ素化単量体、極性基を有する非フッ素化単量体（以下、極性基含有単量体ということがある）等が挙げられる。

[0055] 非フッ素化単量体として、極性基を有するものを用いると、含フッ素共重合体に極性基が導入され、これによって、電極合剤層と集電体とのより一層優れた密着性が得られる。含フッ素共重合体が有し得る極性基としては、カルボニル基含有基、エポキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、アミノ基、アミド基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、カルボニル基含有基、エポキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボニル基含有基がさらに好ましい。上記ヒドロキシ基には、上記カルボニル基含有基の一部を構成するヒドロキシ基は含まれない。また、上記アミノ基とは、アンモニア、第一級または第二級アミンから水素を除去した1価の官能基である。

- [0056] 上記カルボニル基含有基とは、カルボニル基 ($-\text{C}(=\text{O})-$) を有する官能基である。上記カルボニル基含有基としては、一般式： $-\text{COOR}$ (R は、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基またはカルボン酸無水物基が好ましい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。一般式： $-\text{COOR}$ で表される基として、具体的には、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。一般式： $-\text{COOR}$ で表される基が、 $-\text{COOH}$ であるか、 $-\text{COOH}$ を含む場合、 $-\text{COOH}$ は、カルボン酸金属塩、カルボン酸アンモニウム塩等のカルボン酸塩であってもよい。
- [0057] また、上記カルボニル基含有基としては、一般式： $-\text{X}-\text{COOR}$ (X は、主鎖が原子数2~15で構成される原子団であり、原子団の分子量は350以下であることが好ましい。 R は、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基であってもよい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。
- [0058] 上記アミド基としては、一般式： $-\text{CO}-\text{NRR}'$ (R および R' は、独立に、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表す。) で表される基、または、一般式： $-\text{CO}-\text{NR}''-$ (R'' は、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のフェニル基を表す。) で表される結合が好ましい。
- [0059] 上記極性基含有単量体としては、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；メチリデンマロン酸ジメチル等のアルキリデンマロン酸エステル；ビニルカルボキシメチルエーテル、ビニルカルボキシエチルエーテル等のビニルカルボキシアルキルエーテル；2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート等のカルボキシアルキル(メタ)アクリレー

ト；アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルジカルボン酸エステル；マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエステル、シトラコン酸モノエチルエステル等の不飽和二塩基酸のモノエステル；一般式（2）：

[化1]



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、独立に、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を表す。 R^4 は、単結合または炭素数1～8の炭化水素基を表す。 Y^1 は、無機カチオンおよび／または有機カチオンを表す。）で表される単量体（2）；等が挙げられる。

[0060] 含フッ素共重合体が含有し得る上記極性基含有単量体単位としては、一般式（2）で表される単量体（2）に基づく単位が好ましい。

[0061] 一般式（2）において、 Y^1 は、無機カチオンおよび／または有機カチオンを表す。無機カチオンとしては、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Fe 等のカチオンが挙げられる。有機カチオンとしては、 NH_4 、 NH_3R^5 、 NH_2R^5_2 、 NHR^5_3 、 NR^5_4 （ R^5 は、独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。）等のカチオンが挙げられる。 Y^1 としては、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 NH_4 が好ましく、 H 、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Al 、 NH_4 がより好ましく、 H 、 Li 、 Al 、 NH_4 がさらに好ましく、 H が特に好ましい。なお、無機カチオンおよび有機カチオンの具体例は、便宜上、符号および価数を省略して記載している。

[0062] 一般式（2）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、独立に、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基を表す。上記炭化水素基は、1価の炭化水素基である。上記炭化水素基の炭素数は4以下が好ましい。上記炭化水素基としては、上記炭

素数のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ、メチル基またはエチル基が好ましい。R¹およびR²は、独立に、水素原子、メチル基またはエチル基であることが好ましく、R³は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

[0063] 一般式(2)において、R⁴は、単結合または炭素数1~8の炭化水素基を表す。上記炭化水素基は、2価の炭化水素基である。上記炭化水素基の炭素数は4以下が好ましい。上記炭化水素基としては、上記炭素数のアルキレン基、アルケニレン基等が挙げられ、なかでも、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0064] 単量体(2)としては、(メタ)アクリル酸およびその塩、ビニル酢酸(3-ブテン酸)およびその塩、3-ペンテン酸およびその塩、4-ペンテン酸およびその塩、3-ヘキセン酸およびその塩、4-ヘプテン酸およびその塩、ならびに、5-ヘキセン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、3-ブテン酸およびその塩、ならびに、4-ペンテン酸およびその塩からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

[0065] 含フッ素共重合体の上記極性基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0.05~2.0モル%であり、より好ましくは0.10モル%以上であり、さらに好ましくは0.25モル%以上であり、特に好ましくは0.40モル%以上であり、より好ましくは1.5モル%以下である。

[0066] 本開示において、含フッ素共重合体における極性基含有単量体単位の含有量は、たとえば、極性基がカルボン酸等の酸基である場合、酸基の酸-塩基滴定によって測定できる。

[0067] 含フッ素共重合体としては、たとえば、VdF/TFE共重合体、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/2,3,3,3-テトラフルオロプロペン共重合体、VdF/TFE/2,3,3,3

ーテトラフルオロプロペン共重合体、VdF/TFE/(メタ)アクリル酸共重合体、VdF/HFP/(メタ)アクリル酸共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/TFE/4-ペンテン酸共重合体、VdF/TFE/3-ブテン酸共重合体、VdF/TFE/HFP/(メタ)アクリル酸共重合体、VdF/TFE/HFP/4-ペンテン酸共重合体、VdF/TFE/HFP/3-ブテン酸共重合体、VdF/TFE/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体、VdF/TFE/HFP/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体、VdF/TFE/アクリロイルオキシエチルコハク酸共重合体、VdF/TFE/HFP/アクリロイルオキシエチルコハク酸共重合体、VdF/FAVE共重合体、VdF/FAVE/(メタ)アクリル酸共重合体、VdF/FAVE/2-カルボキシエチルアクリレート共重合体等が挙げられる。

[0068] 含フッ素共重合体としては、VdF単位、TFE単位、および、任意の非フッ素化単量体単位のみからなる含フッ素共重合体が好ましい。

[0069] 含フッ素共重合体がVdF単位およびTFE単位を含有する場合の、VdF単位とTFE単位とのモル比(VdF単位/TFE単位)は、好ましくは50/50~99/1であり、より好ましくは57/43~97/3であり、さらに好ましくは60/40~95/5であり、特に好ましくは63/37~90/10であり、最も好ましくは63/37~85/15である。

[0070] 含フッ素共重合体の重量平均分子量(ポリスチレン換算)は、好ましくは50000~3000000であり、より好ましくは80000以上であり、さらに好ましくは100000以上であり、特に好ましくは200000以上であり、より好ましくは2400000以下であり、さらに好ましくは2200000以下であり、特に好ましくは2000000以下である。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。

[0071] 含フッ素共重合体の数平均分子量(ポリスチレン換算)は、好ましくは20000~1500000であり、より好ましくは40000以上であり、

さらに好ましくは70000以上であり、特に好ましくは140000以上であり、より好ましくは1400000以下であり、さらに好ましくは1200000以下であり、特に好ましくは1100000以下である。上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。

[0072] 含フッ素共重合体の融点は、好ましくは100～170℃であり、より好ましくは110～165℃であり、さらに好ましくは120～163℃である。上記融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、30℃から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、その後10℃/分で30℃まで降下させ、再度10℃/分の速度で220℃まで昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度として求める。

[0073] 含フッ素共重合体は、破断点伸度が100%以上であることが好ましい。上記破断点伸度は、200%以上がより好ましく、300%以上が更に好ましい。

[0074] 上記破断点伸度は、以下の方法により測定できる。すなわち、含フッ素共重合体を濃度が10～20質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させて得た含フッ素共重合体溶液を、ガラス板上にキャストし100℃で12時間乾燥し、更に真空下で100℃で12時間乾燥し、厚さ50～100μmのフィルムを得る。当該フィルムを、ダンベル型に打ち抜きオートグラフにて25℃における破断点伸度を測定する。

[0075] 含フッ素共重合体は、30℃における貯蔵弾性率が1100MPa以下であり、かつ、60℃における貯蔵弾性率が500MPa以下であることが好ましい。

含フッ素共重合体の30℃における貯蔵弾性率は、より好ましくは800MPa以下であり、さらに好ましくは600MPa以下である。

含フッ素共重合体の60℃における貯蔵弾性率は、より好ましくは350MPa以下である。

含フッ素共重合体の30℃における貯蔵弾性率は、好ましくは100MP

a以上であり、より好ましくは150MPa以上であり、さらに好ましくは200MPa以上である。

含フッ素共重合体の60℃における貯蔵弾性率は、好ましくは50MPa以上であり、より好ましくは80MPa以上であり、さらに好ましくは130MPa以上である。

[0076] 貯蔵弾性率は、長さ30mm、巾5mm、厚み50~100 μ mのサンプルについて、アイティー計測制御社製の動的粘弾性装置DVA220で動的粘弾性測定により引張モード、つかみ巾20mm、測定温度-30℃から160℃、昇温速度2℃/min、周波数1Hzの条件で測定した際の30℃および60℃での測定値である。

[0077] 測定サンプルは、たとえば、含フッ素共重合体を濃度が10~20質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させて得た含フッ素共重合体溶液を、ガラス板上にキャストし100℃で12時間乾燥し、更に真空下で100℃で12時間乾燥し、得られた厚さ50~100 μ mのフィルムを、長さ30mm、巾5mmにカットすることで作製することができる。

[0078] 含フッ素共重合体は、60℃の電解液に1週間浸漬させた後の重量増加率が、好ましくは250質量%以下であり、より好ましくは200質量%以下である。60℃の電解液に1週間浸漬させた後の含フッ素共重合体の重量増加率としては、さらに好ましくは180質量%以下であり、特に好ましくは160質量%以下であり、105質量%以上であってよい。

[0079] 上記重量増加率は、以下の方法により求めることができる。

含フッ素共重合体のNMP溶液(8質量%)をガラス製シャーレ上にキャストし、100℃で12時間真空乾燥を行うことで、含フッ素共重合体の厚み200 μ mフィルムを作製する。得られたフィルムを6mm ϕ のサイズに打ち抜き、電解液(エチレンカーボネート/エチルメチルカーボネートの3/7(体積比)の溶媒にLiPF₆を1M濃度で溶解した溶液)が入ったサンプル瓶に入れ、60℃で1週間静置した後、重量増加率を求める。

- [0080] 本開示の電極合剤が含有するバインダーは、ポリビニリデンフルオライド（P V d F）をさらに含有することも好ましい。バインダーとして、含フッ素共重合体およびP V d Fを用いることにより、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができる。
- [0081] ポリビニリデンフルオライド（P V d F）は、ビニリデンフルオライド（V d F）に基づく単位（以下、V d F単位という）を含有する重合体であり、V d F単位のみからなるV d Fホモポリマーであってよいし、V d F単位およびV d Fと共重合可能な単量体に基づく単位を含有する重合体であってよい。
- [0082] 上記P V d Fにおいて、V d Fと共重合可能な単量体としては、テトラフルオロエチレン（T F E）とは異なる単量体であることが好ましい。すなわち、P V d Fは、T F E単位を含有しないことが好ましい。
- [0083] 上記P V d Fにおいて、V d Fと共重合可能な単量体としては、フッ素化単量体、非フッ素化単量体等が挙げられ、フッ素化単量体が好ましい。上記フッ素化単量体としては、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、フルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、（パーフルオロアルキル）エチレン、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン等が挙げられる。上記非フッ素化単量体としては、エチレン、プロピレン等が挙げられる。
- [0084] 上記P V d Fにおいて、V d Fと共重合可能な単量体としては、C T F E、フルオロアルキルビニルエーテル、H F Pおよび2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素化単量体が好ましく、C T F E、H F Pおよびフルオロアルキルビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素化単量体がより好ましい。
- [0085] P V d Fにおいて、V d Fと共重合可能な単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0～5. 0モル%であり、より好ましくは0～

3. 0モル%であり、さらに好ましくは0~1. 0モル%である。P V d Fにおいて、V d Fと共重合可能なフッ素化単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは5. 0モル%未満であり、より好ましくは3. 0モル%未満であり、さらに好ましくは1. 0モル%未満である。

[0086] P V d FのV d F単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは95. 0モル%以上であり、より好ましくは97. 0モル%以上であり、さらに好ましくは99. 0モル%以上である。また、P V d FのV d F単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは95. 0モル%超であり、より好ましくは97. 0モル%超であり、さらに好ましくは99. 0モル%超である。

[0087] また、P V d FのV d F単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは95. 0~99. 999モル%であり、より好ましくは97. 0モル%以上であり、さらに好ましくは98. 5モル%以上であり、より好ましくは99. 99モル%以下であり、さらに好ましくは99. 90モル%以下である。

[0088] 本開示において、P V d Fの組成は、たとえば、 ^{19}F -NMR測定により測定できる。

[0089] 上記P V d Fは、極性基を有していてもよい。バインダーとして、含フッ素共重合体および極性基を有するP V d Fを用いることにより、柔軟性および集電体に対する密着性により一層優れた電極合剤層を形成することができる。

[0090] 上記極性基としては、極性を有する官能基であれば特に限定されないが、電極合剤層の集電体に対する密着性をより一層優れたものとするところから、カルボニル基含有基、エポキシ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基、アミノ基、アミド基およびアルコキシ基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、カルボニル基含有基、エポキシ基およびヒドロキシ基からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、カルボニル基含有基がさらに好ましい。上記ヒドロキシ基には、上記

カルボニル基含有基の一部を構成するヒドロキシ基は含まれない。また、上記アミノ基とは、アンモニア、第一級または第二級アミンから水素を除去した1価の官能基である。

[0091] 上記カルボニル基含有基とは、カルボニル基 ($-\text{C}(=\text{O})-$) を有する官能基である。上記カルボニル基含有基としては、電極合剤層の集電体に対する密着性をより一層優れたものとすることができることから、一般式： $-\text{COOR}$ (Rは、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基またはカルボン酸無水物基が好ましく、一般式： $-\text{COOR}$ で表される基がより好ましい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。一般式： $-\text{COOR}$ で表される基として、具体的には、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。一般式： $-\text{COOR}$ で表される基が、 $-\text{COOH}$ であるか、 $-\text{COOH}$ を含む場合、 $-\text{COOH}$ は、カルボン酸金属塩、カルボン酸アンモニウム塩等のカルボン酸塩であってもよい。

[0092] また、上記カルボニル基含有基としては、一般式： $-\text{X}-\text{COOR}$ (Xは、主鎖が原子数2~15で構成される原子団であり、原子団の分子量は350以下であることが好ましい。Rは、水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表す) で表される基であってもよい。アルキル基およびヒドロキシアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~16であり、より好ましくは1~6であり、さらに好ましくは1~3である。

[0093] 上記アミド基としては、一般式： $-\text{CO}-\text{NRR}'$ (RおよびR'は、独立に、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表す。) で表される基、または、一般式： $-\text{CO}-\text{NR}''-$ (R''は、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基または置換もしくは非置換のフェニル基を表す。) で表される結合が好ましい。

[0094] 上記極性基は、VdFと上記極性基を有する単量体(以下、極性基含有単

量体という)とを重合させることにより、P V d Fに導入することもできるし、P V d Fと上記極性基を有する化合物とを反応させることにより、P V d Fに導入することもできるが、生産性の観点からは、V d Fと上記極性基含有単量体とを重合させることが好ましい。

[0095] V d Fと上記極性基含有単量体とを重合させると、V d F単位および極性基含有単量体単位を含有するP V d Fが得られる。すなわち、P V d Fは、電極合剤層の集電体に対する密着性をより一層優れたものとすることができることから、上記極性基含有単量体単位を含有することが好ましい。上記極性基含有単量体単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは0.001~5.0モル%であり、より好ましくは0.01~3.0モル%であり、さらに好ましくは0.10~1.5モル%である。

[0096] 本開示において、P V d Fにおける極性基含有単量体単位の含有量は、たとえば、極性基がカルボン酸等の酸基である場合、酸基の酸-塩基滴定によって測定できる。

[0097] 上記極性基含有単量体としては、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸(3-ブテン酸)、3-ペンテン酸、4-ペンテン酸、3-ヘキセン酸、4-ヘプテン酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和二塩基酸；メチリデンマロン酸ジメチル等のアルキリデンマロン酸エステル；ビニルカルボキシメチルエーテル、ビニルカルボキシエチルエーテル等のビニルカルボキシアルキルエーテル；2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート等のカルボキシアルキル(メタ)アクリレート；アクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリロイルオキシエチルフタル酸、アクリロイルオキシプロピルコハク酸、メタクリロイルオキシエチルフタル酸等の(メタ)アクリロイルオキシアルキルジカルボン酸エステル；マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、シトラコン酸モノメチルエ

テル、シトラコン酸モノエチルエステル等の不飽和二塩基酸のモノエステル；等が挙げられる。

[0098] P V d F と上記極性基を有する化合物とを反応させて、上記極性基を P V d F に導入する場合には、上記極性基を有する化合物として、上記極性基含有単量体、または、P V d F と反応性の基と加水分解性基とを有するシラン系カップリング剤もしくはチタネート系カップリング剤を用いることができる。上記加水分解性基としては、好ましくはアルコキシ基である。カップリング剤を用いる場合には、溶媒に溶解または膨潤させた P V d F と反応させることによって、P V d F に付加させることができる。

[0099] P V d F としては、また、P V d F を塩基で部分的に脱フッ化水素処理した後、部分的に脱フッ化水素処理された P V d F を酸化剤とさらに反応させて得られたものを用いることもできる。上記酸化剤としては、過酸化水素、次亜塩素酸塩、ハロゲン化パラジウム、ハロゲン化クロム、過マンガン酸アルカリ金属、過酸化合物、過酸化アルキル、過硫酸アルキル等が挙げられる。

[0100] P V d F の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、好ましくは 50000～3000000 であり、より好ましくは 80000 以上であり、さらに好ましくは 100000 以上であり、特に好ましくは 200000 以上であり、より好ましくは 2400000 以下であり、さらに好ましくは 2200000 以下であり、特に好ましくは 2000000 以下である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。また、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、P V d F の重量平均分子量は、1000000 以上であってもよく、1500000 以上であってもよい。

- [0101] P V d F の数平均分子量（ポリスチレン換算）は、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、好ましくは20000～1500000であり、より好ましくは40000以上であり、さらに好ましくは70000以上であり、特に好ましくは140000以上であり、より好ましくは1400000以下であり、さらに好ましくは1200000以下であり、特に好ましくは1100000以下である。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定することができる。
- [0102] P V d F の融点は、好ましくは100～240℃である。上記融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、10℃/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度として求めることができる。
- [0103] P V d F は、例えば、V d F および上記極性基含有単量体や、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、溶液重合や懸濁重合を行う等の従来公知の方法により製造することができる。
- [0104] P V d F の30℃における貯蔵弾性率は、好ましくは2000MPa以下であり、より好ましくは1800MPa以下である。
- P V d F の60℃における貯蔵弾性率は、好ましくは1500MPa以下であり、より好ましくは1300MPa以下である。
- P V d F の30℃における貯蔵弾性率は、好ましくは1000MPa以上であり、より好ましくは1100MPa以上である。
- P V d F の60℃における貯蔵弾性率は、好ましくは600MPa以上であり、より好ましくは700MPa以上である。
- P V d F の貯蔵弾性率は、含フッ素共重合体の貯蔵弾性率と同じ方法により測定できる。
- [0105] バインダーにおけるP V d F と含フッ素共重合体との質量比（P V d F / 含フッ素共重合体）は、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成

することができることから、好ましくは99/1~1/99であり、より好ましくは97/3~10/90であり、さらに好ましくは95/5~40/60であり、最も好ましくは90/10~50/50である。

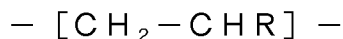
[0106] バインダーは、PVdFおよび含フッ素共重合体の他に、その他の重合体を含んでいてもよい。その他の重合体としては、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、スチレンゴム、ブタジエンゴム等が挙げられる。

[0107] バインダーにおける含フッ素共重合体の含有量としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、バインダーの質量に対し、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上であり、さらに好ましくは5質量%以上であり、特に好ましくは10質量%以上であり、最も好ましくは15質量%以上であり、100質量%以下であってよい。

[0108] 電極合剤におけるバインダーの含有量としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1~1.6質量部であり、より好ましくは0.3~1.6質量部であり、さらに好ましくは0.5~1.6質量部であり、特に好ましくは0.8~1.5質量部であり、最も好ましくは1.0~1.5質量部であり、1.0質量部以下であってもよい。

[0109] (添加剤)

本開示の電極合剤は、添加剤として、以下の繰り返し単位：



(上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1~4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。)を有するポリマー材料を含有する。本開示の電極

合剤は、添加剤を含有することから、柔軟性に優れ、集電体に十分に密着する電極合剤層を形成できるとともに、粘度が上昇にくく塗工性に優れることから、電極合剤層を容易に形成することができる。

[0110] 添加剤としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ポリビニルピロリドンがより好ましい。

[0111] 添加剤の数平均分子量としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、好ましくは10000～50000であり、より好ましくは20000以上であり、さらに好ましくは30000以上であり、より好ましくは400000以下であり、さらに好ましくは300000以下である。本開示において、添加剤の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定することができる。

[0112] ポリビニルピロリドンとしては、N-ビニル-2-ピロリドンの重合体であれば特に限定されず、N-ビニル-2-ピロリドンのみからなる重合体であってもよいし、N-ビニル-2-ピロリドンと他の単量体との共重合体であってもよいが、N-ビニル-2-ピロリドンのみからなる重合体またはN-ビニル-2-ピロリドンと非フッ素化単量体との共重合体が好ましく、N-ビニル-2-ピロリドンのみからなる重合体がより好ましい。

[0113] ポリビニルピロリドンの数平均分子量としては、好ましくは10000～500000であり、より好ましくは20000以上であり、さらに好ましくは30000以上であり、より好ましくは400000以下であり、さらに好ましくは300000以下である。

[0114] ポリアクリロニトリルとしては、アクリロニトリルの重合体であれば特に限定されず、アクリロニトリルのみからなる重合体であってもよいし、アク

リロニトリルと他の単量体との共重合体であってもよいが、N-ビニル-2-ピロリドンのみからなる重合体またはN-ビニル-2-ピロリドンと非フッ素化単量体との共重合体が好ましく、N-ビニル-2-ピロリドンのみからなる重合体がより好ましい。非フッ素化単量体としては、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

[0115] ポリアクリロニトリルの数平均分子量としては、好ましくは100000~350000であり、より好ましくは130000以上であり、より好ましくは250000以下であり、さらに好ましくは220000以下である。

[0116] 電極合剤における添加剤の含有量としては、電極合剤の粘度の上昇を一層抑制することができ、さらに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができることから、電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.001~0.2質量部であり、より好ましくは0.01質量部以上であり、さらに好ましくは0.02質量部以上であり、より好ましくは0.15質量部以下であり、さらに好ましくは0.11質量部以下である。

[0117] 本開示の電極合剤において、含フッ素共重合体(「含フッ素共重合体(a)」と表記する)と添加剤(「添加剤(b)」と表記する)との質量比(含フッ素共重合体(a)/添加剤(b))としては、好ましくは1/99~99/1であり、より好ましくは20/80以上であり、さらに好ましくは40/60以上であり、特に好ましくは60/40以上であり、より好ましくは98/2以下であり、さらに好ましくは90/10以下である。

[0118] 本開示の電極合剤における電極活物質、バインダーおよび添加剤の含有量は、集電体への塗布性、乾燥後の薄膜形成性等を考慮して決定される。電極合剤における電極活物質、バインダーおよび添加剤の合計含有量は、好ましくは50~90質量%であり、より好ましくは60~85質量%であり、さらに好ましくは70~80質量%である。本開示の電極合剤は、電極活物質、バインダーおよび添加剤を高濃度で含有する場合であっても、粘度が上昇

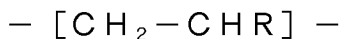
しにくい。

[0119] 本開示の電極合剤は、電極活物質、有機溶剤、バインダー、添加剤、および、必要に応じてその他の成分を混合することにより調製することができる。この際、各成分を混合する順序は、特に限定されない。たとえば、バインダーと、添加剤と、有機溶剤とを混合した後、電極活物質およびその他の成分を混合してもよい。また、たとえば、バインダーの溶液または分散液を電極活物質に噴霧し、乾燥する等の方法により、バインダーと電極活物質との複合材料を得た後、得られた複合材料と、有機溶剤、添加剤およびその他の成分とを混合してもよい。

[0120] バインダーは、有機溶剤に対する速やかな溶解を可能とするために、平均粒径1000 μm 以下、特に50~350 μm の、小粒径で使用に供することが望ましい。

[0121] <組成物>

本開示は、ビニリデンフルオライド単位およびテトラフルオロエチレン単位を含有する含フッ素共重合体、ならびに、添加剤として、以下の繰り返し単位：



(上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1~4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。)を有するポリマー材料を含有する組成物にも関する。

[0122] 本開示の組成物は、上記の構成を有することから、電極合剤を形成する材料として用いた場合に、粘度が上昇しにくい電極合剤を容易に製造することができるとともに、集電体に対する密着性および柔軟性に優れた電極合剤層を形成することができ、十分な負荷特性を有する二次電池を形成することができる電極合剤を容易に製造することができる。

[0123] 本開示の組成物に含有される含フッ素共重合体は、VdF単位およびTF

E単位を必須単量体単位として含有すること以外は、本開示の電極合剤に含有される含フッ素共重合体と同様の構成とすることができる。また、本開示の組成物に含有される添加剤は、本開示の電極合剤に含有される添加剤と同様の構成とすることができる。

[0124] 本開示の組成物において、含フッ素共重合体（「含フッ素共重合体（a）」と表記する）と添加剤（「添加剤（b）」と表記する）との質量比（含フッ素共重合体（a）／添加剤（b））としては、好ましくは1／99～99／1であり、より好ましくは20／80以上であり、さらに好ましくは40／60以上であり、特に好ましくは60／40以上であり、より好ましくは98／2以下であり、さらに好ましくは90／10以下である。

[0125] 本開示の組成物は、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）をさらに含有することも好ましい。本開示の組成物に含有されるPVdFは、本開示の電極合剤に含有されるPVdFと同様の構成とすることができる。

[0126] 本開示の組成物におけるPVdFと含フッ素共重合体との質量比（PVdF／含フッ素共重合体）は、電極合剤を形成する材料として用いた場合に、粘度が一層上昇しにくい電極合剤を容易に製造することができるとともに、集電体に対する密着性および柔軟性に一層優れた電極合剤層を形成することができる電極合剤を容易に製造することができることから、好ましくは99／1～1／99であり、より好ましくは97／3～10／90であり、さらに好ましくは95／5～40／60であり、最も好ましくは90／10～50／50である。

[0127] 本開示の組成物は、有機溶剤をさらに含有することも好ましい。本開示の組成物に含有される有機溶剤は、本開示の電極合剤に含有される有機溶剤と同様の構成とすることができる。

[0128] 本開示の組成物における含フッ素共重合体および添加剤の含有量としては、電極合剤の調製に用いる際に、電極活物質と容易に混合することができ、良好な均質性を確実にすることができることから、好ましくは0.5～50質量%であり、より好ましくは1.0～30質量%である。また、本開示の

組成物における含フッ素共重合体、P V d Fおよび添加剤の含有量としては、電極活物質と容易に混合することができ、良好な均質性を確実にすることができることから、好ましくは0.5～50質量%であり、より好ましくは1.0～30質量%である。

[0129] 本開示の組成物は、電極合剤を製造するための材料として好適に用いることができる。本開示は、上記の組成物を用いて得られる電極合剤にも関する。

[0130] 本開示の組成物は、二次電池用組成物であってよい。本開示において、二次電池用組成物には、二次電池の正極、負極、セパレータに用いる組成物が含まれる。

[0131] 本開示の電極合剤および組成物は、二次電池を形成する材料として好適に用いることができる。本開示の電極合剤および組成物は粘度が上昇しにくいとともに、集電体に対する密着性および柔軟性に優れた電極合剤層を形成することができる。十分な負荷特性を有する二次電池を形成することができることから、二次電池の電極に用いる電極合剤および組成物として好適である。本開示の電極合剤および組成物を適用する対象となる二次電池は、正極合剤が正極集電体に保持されてなる正極、負極合剤が負極集電体に保持されてなる負極および電解液を備えている。

[0132] 本開示の電極合剤は、二次電池用電極合剤であってよく、リチウムイオン二次電池用電極合剤であってよい。また、本開示の電極合剤は、正極の作製に用いる正極合剤であってもよく、負極の作製に用いる負極合剤であってもよいが、正極合剤であることが好ましい。本開示の電極合剤から形成される電極合剤層は、正極合剤層であってもよいし、負極合剤層であってもよい。

[0133] <電極>

本開示の電極は、集電体と電極合剤層とを備えている。電極合剤層は、本開示の電極合剤を用いて形成され、集電体の片面に設けられていてもよいし、両面に設けられていてもよい。

[0134] 本開示の電極は、本開示の電極合剤を用いて形成される電極合剤層を備え

るため、柔軟性に優れ、集電体と電極合剤層とが十分に密着しているものであり、かつ、電池特性に優れた二次電池を形成することができるものである。

[0135] 電極合剤層の密度は、好ましくは $2.0 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $2.5 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ である。

[0136] 電極合剤層の密度は、電極合剤層の質量および体積から算出できる。

[0137] 電極合剤層の厚みは、より一層高い電池特性が得られることから、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $45 \mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $55 \mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $60 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $170 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下である。また、電極合剤層の厚みは、 $85 \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $69 \mu\text{m}$ 未満であってもよい。

[0138] 電極合剤層の厚みは、マイクロメーターにより測定できる。本開示における電極合剤層の厚みは、電極合剤層が集電体の両面に設けられている場合には、片面当たりの厚みである。

[0139] 本開示の電極が備える集電体としては、たとえば、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等が挙げられ、なかでも、アルミニウム箔が好ましい。

[0140] 本開示の電極は、本開示の電極合剤を集電体に塗布する製造方法により、好適に製造することができる。電極合剤を塗布した後、さらに、塗膜を乾燥させ、得られた乾燥塗膜をプレスしてもよい。

[0141] 電極合剤の、集電体への塗布量としては、好ましくは 15 mg/cm^2 以上であり、より好ましくは 17.5 mg/cm^2 以上であり、好ましくは 60 mg/cm^2 以下であり、より好ましくは 50 mg/cm^2 以下である。電極合剤の塗布量は、単位面積当たりの電極合剤の乾燥重量である。

[0142] <二次電池>

また、本開示によれば、上記の電極を備える二次電池が提供される。

[0143] 本開示の二次電池は、本開示の電極合剤を用いて形成される電極を備える

ため、十分な負荷特性を示し、電池特性に優れる。

[0144] 本開示の二次電池は、正極、負極、非水電解液を備え、正極および負極の一方または両方が、上記の電極であるものが好ましい。また、本開示の二次電池は、正極、負極、非水電解液を備え、正極が、上記の電極であるものが好ましい。

[0145] 非水電解液は、特に限定されないが、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、 γ -ブチラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の公知の溶媒の1種もしくは2種以上が使用できる。電解質も従来公知のものがいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、炭酸セシウム等を用いることができる。

[0146] 本開示の電極は、柔軟性に優れ、集電体と電極合剤層とが十分に密着しているものであり、かつ、電池特性に優れた二次電池を形成することができるものであることから、捲回型二次電池用電極として、好適に利用できる。また、本開示の二次電池は、捲回型二次電池であってよい。

[0147] 本開示の電極は、非水電解液二次電池用として、以上に説明した液状電解質を用いたリチウムイオン二次電池だけでなく、ポリマー電解質リチウム二次電池にも有用である。また、電気二重層キャパシタ用としても有用である。

[0148] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0149] つぎに本開示の実施形態について実験例および作製例をあげて説明するが、本開示はかかる実験例および作製例のみに限定されるものではない。

[0150] (重合例1)

内容積4リットルのオートクレーブに、純水1340g、メチルセルロー

ス0.75g、パーフルオロシクロブタン(C318)を1280g、VdF/TFEのモル比が94.3/5.7(モル%)の混合ガスを218g入れ、37℃に温調後、ジセカンダリーブチルパーオキシジカーボネートを0.699gとメタノール6gと酢酸エチル0.88gを追加し、VdF/TFEのモル比が85/15(モル%)の混合ガス384gを槽圧が1.4MPaG一定になるように追加し、反応開始11hr後に槽内を脱圧して、含フッ素共重合体(A-1)を得た。

[0151] (重合例2)

内容積2Lのオートクレーブに純水0.6kgとメチルセルロース0.6gを投入し、十分に窒素置換を行った後、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン0.57kgを仕込み、系内を37℃に保った。TFE/VdF=7/93モル比の混合ガスを仕込み、槽内圧を1.5MPaにした。4-ペンテン酸0.17g、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50質量%メタノール溶液を0.5g添加して重合を開始した。槽内圧を保つようにTFE/VdF=15/85モル比の混合ガスを供給し、反応終了までに70gの混合ガスを追加した。4-ペンテン酸を混合ガスの供給に合わせて連続的に追加し、反応終了までに0.43g追加した。混合ガス70g追加完了後、槽内ガスを放出し、反応を終了させた。反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素共重合体(A-2)を得た。

[0152] 実験例および比較例で用いた含フッ素共重合体およびPVdF((A-1)~(A-6))および添加剤((B-1)~(B-4))の物性を示す。

[0153] 含フッ素共重合体(A-1)

VdF/TFE=83.3/16.7(モル%)

溶液粘度:847mPa·s

重量平均分子量:1160000

含フッ素共重合体(A-2)

VdF/TFE/4-ペンテン酸=81.63/17.92/0.45(モル%)

溶液粘度：393 mPa·s

重量平均分子量：8200000

PVdF (A-3)

VdF = 100 (モル%)

溶液粘度：2400 mPa·s

重量平均分子量：1800000

含フッ素共重合体 (A-4)

VdF/HFP = 95.0/5.0 (モル%)

溶液粘度：269 mPa·s

重量平均分子量：730000

含フッ素共重合体 (A-5)

VdF/CTFE = 98/2 (モル%)

溶液粘度：433 mPa·s

重量平均分子量；850000

PVdF (A-6)

VdF/アクリル酸 = 99/1 (モル%)

溶液粘度：800 mPa·s

重量平均分子量；1100000

[0154] 添加剤 (B-1)

ポリビニルピロリドン (K30) (東京化成工業社製)

数平均分子量：40000

添加剤 (B-2)

ポリビニルピロリドン (K90) (東京化成工業社製)

数平均分子量：360000

添加剤 (B-3)

ポリアクリロニトリル (Sigma-Aldrich社製)

数平均分子量：150000

添加剤 (B-4)

ポリビニルアルコール（デンカ社製）

重合度：2000

けん化度：98.5～99.4%

[0155]（実験例1）

以下の方法により正極合剤（スラリー）を作製した。正極活物質（NMC 811（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ））100質量部、導電助剤アセチレンブラック（AB）1.54質量部、含フッ素共重合体（A-1）0.23質量部、PVdF（A-3）0.90質量部、および添加剤（B-1）0.05質量部を秤量した。含フッ素共重合体（A-1）、PVdF（A-3）および添加剤（B-1）の合計濃度が6質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させたのち、この溶液に所定量の正極活物質と導電助剤とを加え、攪拌機で十分に混合し、良好な均質性を確実にした。スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体、PVdFおよび添加剤の合計固形分濃度が80質量%となるよう調整した。

[0156]（実験例2）

正極活物質としてNMC622（ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）を用いた以外は、実験例1と同様に正極合剤を作製した。

[0157]（実験例3）

正極活物質としてLCO（ LiCoO_2 ）を用い、スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体、PVdFおよび添加剤の合計固形分濃度が79質量%となるよう調整した以外は、実験例1と同様に正極合剤を作製した。

[0158]（実験例4）

以下の方法により正極合剤（スラリー）を作製した。正極活物質（LFP（ LiFePO_4 ））100質量部、5質量%のカーボンナノチューブ（CNT）のNMP分散液20.41質量部、含フッ素共重合体（A-1）0.20質量部、PVdF（A-3）0.82質量部、および添加剤（B-1）0.10質量部となるよう秤量した。含フッ素共重合体（A-1）、PVdF

(A-3) および添加剤 (B-1) の合計濃度が 5.5 質量%になるように N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させたのち、この溶液に所定量の正極活物質と CNT 分散液とを加え、攪拌機で十分に混合し、良好な均質性を確実にした。スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体、PVdF および添加剤の合計固形分濃度が 65 質量%となるよう調整した。

[0159] (実験例 5)

添加剤として添加剤 (B-2) を用い、スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体、PVdF および添加剤の合計固形分濃度が 78 質量%となるよう調整した以外は、実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0160] (実験例 6)

含フッ素共重合体として、含フッ素共重合体 (A-4) 0.23 質量部および PVdF として、PVdF (A-3) 0.90 質量部を用いた以外は実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0161] (実験例 7)

正極活物質として LCO (LiCoO₂) を用い、含フッ素共重合体として、含フッ素共重合体 (A-1) 0.23 質量部および PVdF として、PVdF (A-6) 0.90 質量部を用いた以外は実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0162] (実験例 8)

正極活物質に LCO (LiCoO₂) を用い、含フッ素共重合体として、含フッ素共重合体 (A-2) 0.23 質量部および PVdF として、PVdF (A-3) 0.90 質量部を用いた以外は実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0163] (実験例 9)

添加剤として添加剤 (B-3) 0.05 質量部を用いた以外は実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0164] (実験例 10)

含フッ素共重合体として、含フッ素共重合体 (A-5) 1.13 質量部を用い、PVdF を用いなかった以外は実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0165] (実験例 11)

正極活物質として NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を用いた以外は、実験例 9 と同様に正極合剤を作製した。

[0166] (比較例 1)

含フッ素共重合体を用いず、PVdF として、PVdF (A-3) 1.13 質量部を用い、スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、PVdF および添加剤の合計固形分濃度が 78 質量%となるよう調整した以外は、実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0167] (比較例 2)

添加剤を用いず、スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体および PVdF の合計固形分濃度が 76 質量%となるよう調整した以外は、実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0168] (比較例 3)

添加剤を用いなかった以外は実験例 4 と同様に正極合剤を作製した。

[0169] (比較例 4)

添加剤として添加剤 (B-4) 0.05 質量部を用い、スラリー総質量に対する、正極活物質、導電助剤、含フッ素共重合体、PVdF および添加剤の合計固形分濃度が 76 質量%となるよう調整した以外は、実験例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0170] (比較例 5)

正極活物質として NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を用いた以外は、比較例 1 と同様に正極合剤を作製した。

[0171] (比較例 6)

正極活物質として NMC622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を用い

た以外は、比較例 2 と同様に正極合剤を作製した。

[0172] (正極の作製)

実験例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 6 で作製した正極合剤を、正極集電体（厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔）の片面に、塗布量が 22.5 mg/cm^2 となるように均一に塗布し、NMP を完全に揮発させた後、ロールプレス機を用いて、 10 t の圧力を印加してプレスすることにより、正極合剤層および正極集電体を備える正極を作製した。正極合剤層の密度は、 2.75 g/cc であった。

[0173] (負極の作製)

負極活物質として人造黒鉛粉末、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン（カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%）、結着剤としてスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量%）を用い、活物質、増粘剤、結着剤の固形分比が $97.6 / 1.2 / 1.2$ （質量%比）にて水溶媒中で、混合してスラリー状とした負極合剤スラリーを準備した。厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔に均一に塗布、乾燥した後、プレス機により圧縮形成して、負極とした。

[0174] (電解液の調製)

LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で、エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合溶媒（EC : EMC = 30 : 70（ v/v ））に溶解させた後、1 質量%のビニレンカーボネート（VC）を添加したものをを用いた。ここで、 LiPF_6 、EC、EMC、VC はキシダ化学工業製のバッテリーグレード品を使用した。

[0175] (作製例 1)

実験例 2 で作製した正極合剤を、正極集電体（厚さ $20 \mu\text{m}$ のアルミ箔）の片面に塗布量が 20.0 mg/cm^2 となるように均一に塗布し、NMP を完全に揮発させた後、ロールプレス機を用いてプレスし正極を作製した。

作製した正極、上記のとおり製造した負極およびポリエチレン製セパレー

タを負極、セパレータ、正極の順に積層して、電池要素を作製した。

この電池要素を、アルミニウムシート（厚さ40 μ m）の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極と負極の端子を突設させながら挿入した後、上記の電解液をそれぞれ袋内に注入し、真空封止をおこない、シート状のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0176]（作製例2）

実験例11で作製した正極合剤を用いた以外は、作製例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

[0177]（作製例3）

比較例5で作製した正極合剤を用いた以外は、作製例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

[0178]（作製例4）

比較例6で作製した正極合剤を用いた以外は、作製例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

[0179] 実験例1～10および比較例1～4で得られた正極合剤の粘度変化率、正極の正極合剤層と正極集電体との剥離強度および柔軟性の測定を行った。さらに、作製例1～4で得られたリチウムイオン二次電池の負荷特性の測定を行った。

[0180] 測定の方法は以下の通りである。

[0181]（ポリマー組成）

含フッ素共重合体およびPVdFにおけるTFE単位、HFPE単位およびCTFE単位の含有量は、NMR分析装置（アジレント・テクノロジー社製、VNS400MHz）を用いた¹⁹F-NMR測定などの方法により求めた。

[0182]（4-ペンテン酸の含有量）

含フッ素共重合体における4-ペンテン酸単位の含有量は、4-ペンテン酸単位のカルボキシル基をエステル化することによりエステル基に変換した後、¹H-NMRを用いてエステル化した含フッ素共重合体を分析することに

よって測定した。具体的には、400 mgの含フッ素共重合体、10 mgのトリメチルシリルジアゾメタンおよび3 mgのメタノールを25℃で12時間反応させ、得られたポリマーをメタノールで洗浄し、70℃で24時間真空乾燥させた後、¹H-NMRを用いて乾燥させたポリマーを分析し、¹H-NMRの3.7 ppmのスペクトルから求めた。

[0183] (アクリル酸の含有量)

PVdFにおけるアクリル酸単位の含有量は、カルボキシル基の酸-塩基滴定によって測定した。具体的には、約0.5 gのPVdFを、70~80℃の温度でアセトンに溶解させた。5 mlの水を、PVdFの凝固を回避するように激しい攪拌下に滴々加えた。約-270 mVでの中性転移で、酸性度の完全な中和まで0.1 Nの濃度を有するNaOH水溶液での滴定を実施した。測定結果から、PVdF 1 g中に含まれるアクリル酸単位の含有物質を求め、アクリル酸単位の含有量を算出した。

[0184] (溶液粘度)

含フッ素共重合体またはPVdFのNMP溶液(5質量%)を調製した。B型粘度計(東機産業社製、TV-10M)を用いて、25℃、ロータNo. M4、回転速度6 rpmの条件にて、測定開始から10分経過後のNMP溶液の粘度を測定した。

[0185] (重量平均分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。東ソー社製のAS-8010、CO-8020、カラム(GMHHR-Hを3本直列に接続)、および、島津製作所社製RID-10Aを用い、溶媒としてジメチルホルムアミド(DMF)を流速1.0 ml/分で流して測定したデータ(リファレンス:ポリスチレン)より算出した。

[0186] (正極合剤の粘度変化率)

B型粘度計(東機産業社製、TV-10M)を用いて、25℃、ロータNo. M4、回転速度6 rpmの条件にて、測定開始から10分経過後の正極合剤の粘度を測定した。正極合剤を調製した後、速やかに測定した正極合剤

の粘度 (η_0) と、合剤調製から5日間が経過した後の粘度 (η_n) とから、粘度変化率 (X_n) を下記の式により求めた。

$$X_n = \eta_n / \eta_0 \times 100 \text{ [%]}$$

[0187] (正極合剤層の密度)

正極合剤層の密度は、正極合剤層の面積、膜厚および重量を測定し、これらの値から算出した。

[0188] (正極の正極合剤層と正極集電体との剥離強度)

正極を切り取ることにより、1.2 cm × 7.0 cm の試験片を作製した。試験片の正極合剤層側を両面テープで可動式治具に固定した後、正極集電体の表面にテープを張り、100 mm / 分の速度でテープを90度に引っ張った時の応力 (N / cm) をオートグラフにて測定した。オートグラフのロードセルには50 Nを用いた。

[0189] (正極柔軟性)

ロールプレス機を用いてプレスすることにより得られた正極を切り取ることにより、2 cm × 10 cm の試験片を作製し、直径3.5 mm、3 mm、2.5 mm の各サイズの丸棒に巻き付けて、正極合剤層を目視で確認し、以下の基準で評価した。

○：ひび割れが観察されなかった。

△：ひび割れが観察されたが、正極合剤層および正極集電体の破断は観察されなかった。

×：正極合剤層および正極集電体が破断していた。

※ J I S - K 5 6 0 0 - 5 - 1 耐屈曲性 (円筒形マンドレル法) に準拠

[0190] (2 C / 0.2 C 負荷特性の測定)

上記で作製したリチウムイオン二次電池を、板で挟み加圧した状態で、1 C に相当する電流で4.2 V まで定電流一定電圧充電 (以下、CC / CV 充電と表記する。) (0.1 C カット) した後、0.2 C に相当する電流で3 V まで定電流放電し、これを0.2 C 放電容量とする。ここで、1 C とは電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表わし、例えば、0.2 C とはそ

の1/5の電流値を表わす。再度上記同条件のCC/ CV充電を行った後、2Cに相当する電流で3Vまで定電流放電し、これを2C放電容量とする。0.2C放電容量に対する2C放電容量の割合を求め、これを2C/0.2C負荷特性(%)とした。

$$(2C \text{放電容量}) \div (0.2C \text{放電容量}) \times 100 = 2C / 0.2C$$
負荷特性(%)

[0191] 評価結果を表1と表2に示す。

[0192]

[表1]

表 1

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7	実験例8	実験例9	実験例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
正極合剤の組成 (質量部)														
正極 活物質	NMC811	100			100	100			100	100	100	100		100
	NMC622		100											
	LCO			100			100	100					100	
	LFP				100									
含フッ素共 重合体またはPVdF	(A-1)	0.23	0.23	0.23	0.20	0.23	0.23	0.23	0.23			0.23	0.20	0.23
	(A-2)							0.23						
	(A-3)	0.90	0.90	0.90	0.82	0.90		0.90	0.90		1.13	0.90	0.82	0.90
	(A-4)					0.23								
	(A-5)									1.13				
	(A-6)							0.90						
添加剤	(B-1)	0.05	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05			
	(B-2)													
	(B-3)					0.05			0.05					
	(B-4)													0.05
正極合剤														
結度変化率	%	135	106	111	110	135	138	100	85	72	610	147	120	262
正極														
剝離試験	N/cm	0.163	0.180	0.179	0.038	0.161	0.182	0.161	0.131	0.172	0.212	0.025	0.032	0.056
	φ3.5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性試験	φ3.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
	φ2.5	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○

[表2]

表2

		作製例1	作製例2	作製例3	作製例4
正極合剤の組成					
正極 活物質	NMC811				
	NMC622	100	100	100	100
	LCO				
	LFP				
含フッ素共 重合体また はPVdF	(A-1)	0.23	0.23		0.23
	(A-2)				
	(A-3)	0.90	0.90	1.13	0.90
	(A-4)				
	(A-5)				
	(A-6)				
添加剤	(B-1)	0.05		0.05	
	(B-2)				
	(B-3)		0.05		
	(B-4)				
電池					
負荷特性	%	57.6	58.8	59.0	56.7

請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質、有機溶剤、バインダーおよび添加剤を含有し、
前記バインダーが、ビニリデンフルオライド単位およびフッ素化単量体単位（ただし、ビニリデンフルオライド単位を除く）を含有する含フッ素共重合体を含有し、
前記添加剤が、以下の繰り返し単位：
— [CH₂—CHR] —
（上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1～4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。）を有するポリマー材料であり、
前記バインダーの含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.1～1.6質量部であり、
前記添加剤の含有量が、前記電極活物質100質量部に対して、0.001～0.2質量部である
電極合剤。
- [請求項2] 前記フッ素化単量体単位が、テトラフルオロエチレン単位、クロロトリフルオロエチレン単位、フルオロアルキルビニルエーテル単位およびヘキサフルオロプロピレン単位からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1に記載の電極合剤。
- [請求項3] 前記ビニリデンフルオライド単位の含有量が、全単量体単位に対して、50.0～99.0モル%である請求項1または2に記載の電極合剤。
- [請求項4] 前記添加剤が、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリルからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載の電極合剤。
- [請求項5] 前記添加剤が、ポリビニルピロリドンである請求項1～4のいずれ

かに記載の電極合剤。

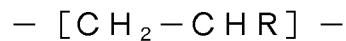
[請求項6] 前記電極活物質が、リチウム含有遷移金属複合酸化物およびリチウム含有遷移金属リン酸化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～5のいずれかに記載の電極合剤。

[請求項7] 集電体と、前記集電体の片面または両面に設けられており、請求項1～6のいずれかに記載の電極合剤により形成される電極合剤層と、を備える電極。

[請求項8] 請求項7に記載の電極を備える二次電池。

[請求項9] ビニリデンフルオライド単位およびテトラフルオロエチレン単位を含有する含フッ素共重合体、ならびに、

添加剤として、以下の繰り返し単位：



(上記繰り返し単位において、Rは、鎖状もしくは環状アミド基、ニトリル基、または、炭素数1～4のアルキル基であって、当該アルキル基の水素原子の少なくとも一つが鎖状もしくは環状アミド基またはニトリル基で置換されている置換基を示す。)を有するポリマー材料を含有する組成物。

[請求項10] 前記ビニリデンフルオライド単位の含有量が、全単量体単位に対して、50.0～99.0モル%である請求項9に記載の組成物。

[請求項11] 前記含フッ素共重合体(a)と前記添加剤(b)との質量比(a/b)が、1/99～99/1である請求項9または10に記載の組成物。

[請求項12] 有機溶剤をさらに含有する請求項9～11のいずれかに記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/031178

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/62 Z		
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) H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
Y	JP 2010-123331 A (SONY CORP) 03 June 2010 (2010-06-03) paragraphs [0005]-[0007], [0010], example 1-1	1-8
Y	JP 2001-023618 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 26 January 2001 (2001-01-26) example 1, table 1	1-8
Y	JP 10-154415 A (TDK CORP) 09 June 1998 (1998-06-09) comparative example 1	3
X	JP 2001-223011 A (DAIKIN IND LTD) 17 August 2001 (2001-08-17) examples 1, 9	9-12
A	JP 2014-120204 A (HITACHI LTD) 30 June 2014 (2014-06-30) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2011-134596 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 07 July 2011 (2011-07-07) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2010-129296 A (SONY CORP) 10 June 2010 (2010-06-10) entire text, all drawings	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 12 October 2021		Date of mailing of the international search report 26 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/031178

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-123331 A	03 June 2010	(Family: none)	
JP 2001-023618 A	26 January 2001	(Family: none)	
JP 10-154415 A	09 June 1998	US 6051343 A comparative example 1	
JP 2001-223011 A	17 August 2001	(Family: none)	
JP 2014-120204 A	30 June 2014	(Family: none)	
JP 2011-134596 A	07 July 2011	(Family: none)	
JP 2010-129296 A	10 June 2010	US 2010/0129719 A1 entire text, all drawings KR 10-2010-0059690 A CN 101740807 A	
JP 2004-214042 A	29 July 2004	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/62 Z		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
Y	JP 2010-123331 A (ソニー株式会社) 03.06.2010 (2010 - 06 - 03) 段落0005-0007, 0010, 実施例1-1	1-8
Y	JP 2001-023618 A (松下電器産業株式会社) 26.01.2001 (2001 - 01 - 26) 実施例1, 表1	1-8
Y	JP 10-154415 A (ティーディーケイ株式会社) 09.06.1998 (1998 - 06 - 09) 比較例1	3
X	JP 2001-223011 A (ダイキン工業株式会社) 17.08.2001 (2001 - 08 - 17) 実施例1, 9	9-12
A	JP 2014-120204 A (株式会社日立製作所) 30.06.2014 (2014 - 06 - 30) 全文全図	1-12
A	JP 2011-134596 A (三洋電機株式会社) 07.07.2011 (2011 - 07 - 07) 全文全図	1-12
A	JP 2010-129296 A (ソニー株式会社) 10.06.2010 (2010 - 06 - 10) 全文全図	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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	12.10.2021	国際調査報告の発送日 26.10.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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
A	JP 2004-214042 A (三菱電機株式会社) 29.07.2004 (2004 - 07 - 29) 全文全図	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/031178

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-123331 A	03.06.2010	(ファミリーなし)	
JP 2001-023618 A	26.01.2001	(ファミリーなし)	
JP 10-154415 A	09.06.1998	US 6051343 A 比較例1	
JP 2001-223011 A	17.08.2001	(ファミリーなし)	
JP 2014-120204 A	30.06.2014	(ファミリーなし)	
JP 2011-134596 A	07.07.2011	(ファミリーなし)	
JP 2010-129296 A	10.06.2010	US 2010/0129719 A1 全文全図 KR 10-2010-0059690 A CN 101740807 A	
JP 2004-214042 A	29.07.2004	(ファミリーなし)	