

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5652633号
(P5652633)

(45) 発行日 平成27年1月14日 (2015. 1. 14)

(24) 登録日 平成26年11月28日 (2014. 11. 28)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 2/16 (2006. 01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 19 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2014-541470 (P2014-541470)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月19日 (2014. 5. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/063155
 審査請求日 平成26年9月3日 (2014. 9. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-109728 (P2013-109728)
 (32) 優先日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-109729 (P2013-109729)
 (32) 優先日 平成25年5月24日 (2013. 5. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫
 (74) 代理人 100168860
 弁理士 松本 充史
 (72) 発明者 伊藤 一聡
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 (72) 発明者 篠田 智隆
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用組成物、リチウムイオン二次電池用スラリー、リチウムイオン二次電池用電極、リチウムイオン二次電池用セパレーターおよびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位を有する重合体 (A) と、
 ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である成分 (B) と、
 液状媒体と、を含有し、
前記重合体 (A) が前記液状媒体中に粒子として分散されており、
前記重合体 (A) の含有量をM1質量部、前記成分 (B) の含有量をM2質量部としたときに、 $20 < M1 / M2 < 2000$ の関係にあることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用組成物。

10

【請求項 2】

前記成分 (B) が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である場合には、
前記M1/M2の関係が、 $20 < M1 / M2 < 1000$ である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用組成物。

【請求項 3】

前記成分 (B) が、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選ばれる少なくとも1種である場合には、
前記M1/M2の関係が、 $571 < M1 / M2 < 2000$ である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用組成物。

20

【請求項 4】

前記重合体 (A) が、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位 (Ma) をさらに有する、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用組成物。

【請求項 5】

前記重合体 (A) が、
共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位 (Mc) と、
芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位 (Md) と、
不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位 (Mf) と、
をさらに有する、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用組成物。

10

【請求項 6】

前記粒子の平均粒子径が 50～400 nm である、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用組成物と、活物質と、を含有するリチウムイオン二次電池用スラリー。

【請求項 8】

集電体と、前記集電体の表面上に請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用スラリーが塗布および乾燥されて形成された層と、を備えるリチウムイオン二次電池用電極。

20

【請求項 9】

表面に保護膜を備えるリチウムイオン二次電池用電極であって、
前記保護膜が、
不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位を有する重合体 (A) と、
ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である成分 (B) と、
を含有し、
前記重合体 (A) の含有量を M1 質量部、前記成分 (B) の含有量を M2 質量部としたときに、 $20 < M1 / M2 < 2000$ の関係にあることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用電極。

30

【請求項 10】

前記成分 (B) が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である場合には、
前記 $M1 / M2$ の関係が、 $20 < M1 / M2 < 1000$ である、請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

【請求項 11】

前記成分 (B) が、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である場合には、
前記 $M1 / M2$ の関係が、 $571 < M1 / M2 < 2000$ である、請求項 9 に記載のリチウムイオン二次電池用電極。

40

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用組成物と、無機粒子と、を含有するリチウムイオン二次電池用スラリー。

【請求項 13】

前記無機粒子が、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化マグネシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の粒子である、請求項 12 に記載のリチウムイオン二次電池用スラリー。

【請求項 14】

請求項 12 または請求項 13 に記載のリチウムイオン二次電池用スラリーを塗布および乾燥させて形成された層を表面に備えるリチウムイオン二次電池用セパレーター。

50

【請求項 15】

表面に保護膜を備えるリチウムイオン二次電池用セパレーターであって、
前記保護膜が、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位を有する重合体（A）と、

ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である成分（B）と、
を含有し、

前記重合体（A）の含有量をM1質量部、前記成分（B）の含有量をM2質量部としたときに、 $20 < M1 / M2 < 2000$ の関係にあることを特徴とする、リチウムイオン二次電池用セパレーター。

10

【請求項 16】

前記成分（B）が、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である場合には、

前記M1/M2の関係が、 $20 < M1 / M2 < 1000$ である、請求項15に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項 17】

前記成分（B）が、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選ばれる少なくとも1種である場合には、

前記M1/M2の関係が、 $571 < M1 / M2 < 2000$ である、請求項15に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

20

【請求項 18】

請求項8ないし請求項11のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用電極を備える、リチウムイオン二次電池。

【請求項 19】

請求項14ないし請求項17のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーターを備える、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電デバイス用組成物、該組成物を含有する蓄電デバイス用スラリー、該スラリーを集電体に塗布および乾燥して作製された蓄電デバイス用電極、該スラリーを塗布および乾燥して作製された保護膜を表面に備える蓄電デバイス用セパレーター、ならびに該電極および該セパレーターの少なくとも一方を備える蓄電デバイスに関する。

30

【背景技術】

【0002】

蓄電デバイスに使用される正極や負極（以下、「電極」ともいう。）は、特開2013-030449号公報にも開示されているように、活物質とバインダーとの混合物を集電体表面へ塗布および乾燥させ、集電体表面に活物質層を形成することにより作製される。また、近年では、セパレーター表面に無機粒子とバインダーとの混合物を塗布および乾燥させ、デンドライトに耐え得る保護膜をセパレーターの表面に形成する技術も提案されている。特開2011-005867号公報にも開示されているように、蓄電デバイスの分野では、電極やセパレーターの表面に活物質や無機粒子を含有する層を備えることが一般的である。

40

【0003】

蓄電デバイスの製造方法としては、正極と負極との間に短絡を防止するためのセパレーターを挟んで積層し、その後、電極とセパレーターとを接着し、または捲回するなどの成形加工を行い、容器内に載置して電解液を注入して、封口する方法が知られている。

【0004】

一方、電極やセパレーターは製造後、蓄電デバイスの製造に使用されるまでにロール状に捲回して保管する場合がある。このような場合、電極同士やセパレーター同士でブロッ

50

キング（接触面が滑りにくくなり、位置ずれが起こりにくくなること、以下「ブロッキング」との用語はこの意味で使用する。）が発生しやすくなる。電極同士やセパレーター同士でブロッキングが発生すると、活物質層から活物質が剥落し、またセパレーターから無機粒子が剥落するなどの問題が発生する。このような問題を解決するために、例えば特開2007-059271号公報では、アンチブロッキング剤として反応性官能基を有するポリマー粒子を用いてブロッキングを防止する方法が検討されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように蓄電デバイスの製造工程では、電極とセパレーターとを位置合わせして積層した後、その積層体を捲回するなどの成形加工が行われる。このような電極とセパレーターとを積層する工程では、電極とセパレーターとの間で適度なブロッキングが発生しないと、電極とセパレーターとの位置がずれ易くなり、位置合わせが困難となる。電極とセパレーターとの位置ずれが発生すると、短絡を生じて蓄電デバイスが発熱するなどの問題が生じ得る。一方、電極／セパレーター積層体を捲回するなどの成形加工を行う際、電極とセパレーターとの間で強力にブロッキングしてしまうと、活物質層が剥落するなどの問題が発生する。活物質層が剥落すると、蓄電デバイスの充放電特性が劣化するなどの問題が生じ得る。さらに、これらの現象は蓄電デバイスの量産化においては、製品歩留まりの低下の原因となっていた。

【0006】

上述の特開2007-059271号公報に開示されている技術によれば、セパレーター同士のブロッキングを回避することはできるが、成形加工においても電極とのブロッキングを同様に防止してしまうため、上述のような成形加工における問題を解決することは困難であった。

【0007】

そこで、本発明に係る幾つかの態様は、前記課題の少なくとも一部を解決することで、ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）蓄電デバイス用電極や蓄電デバイス用セパレーターを製造可能な蓄電デバイス用組成物、および該組成物を含有する蓄電デバイス用スラリーを提供するものである。

【0008】

また、本発明に係る幾つかの態様は、前記課題の少なくとも一部を解決することで、ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）蓄電デバイス用電極および蓄電デバイス用セパレーター、ならびにこれらを備える蓄電デバイスを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

【0010】

〔適用例1〕

本発明に係る蓄電デバイス用組成物の一態様は、
不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位を有する重合体（A）と、
ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である成分（B）と、
液状媒体と、を含有し、

前記重合体（A）の含有量をM1質量部、前記成分（B）の含有量をM2質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【0011】

〔適用例2〕

本発明に係る蓄電デバイス用組成物の一態様は、
バインダーと、ブロッキング防止剤と、液状媒体と、を含有し、
前記バインダーの含有量をM1質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量をM2質量部
としたときに、 $1 < M1/M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【0012】

〔適用例3〕

適用例2の蓄電デバイス用組成物において、
前記ブロッキング防止剤が、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸
アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であ
ることができる。

10

【0013】

〔適用例4〕

適用例2または適用例3の蓄電デバイス用組成物において、
前記バインダーが、
含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位(Ma)と、
不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Mb)と、
を有する含フッ素系バインダーであることができる。

【0014】

〔適用例5〕

適用例2または適用例3の蓄電デバイス用組成物において、
前記バインダーが、
共役ジエン化合物に由来する繰返し単位(Mc)と、
芳香族ビニル化合物に由来する繰返し単位(Md)と、
不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Me)と、
不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位(Mf)と、
を有するジエン系バインダーであることができる。

20

【0015】

〔適用例6〕

適用例2ないし適用例5のいずれか一例の蓄電デバイス用組成物において、
前記バインダーが粒子であり、該粒子の平均粒子径が50～400nmであることがで
きる。

30

【0016】

〔適用例7〕

本発明に係る蓄電デバイス用スラリーの一態様は、
適用例1ないし適用例6のいずれか一例の蓄電デバイス用組成物と、活物質と、を含有
することを特徴とする。

【0017】

〔適用例8〕

本発明に係る蓄電デバイス用電極の一態様は、
集電体と、前記集電体の表面上に適用例7の蓄電デバイス用スラリーが塗布および乾燥
されて形成された層と、を備えることを特徴とする。

40

【0018】

〔適用例9〕

本発明に係る蓄電デバイス用電極の一態様は、
表面に保護膜を備える蓄電デバイス用電極であって、
前記保護膜が、
不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位を有する重合体(A)と、
ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよ
び脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である成分(B)と、
を含有し、

50

前記重合体（Ａ）の含有量をＭ１質量部、前記成分（Ｂ）の含有量をＭ２質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【００１９】

〔適用例１０〕

本発明に係る蓄電デバイス用電極の一態様は、
表面に保護膜を備える蓄電デバイス用電極であって、
前記保護膜が、バインダーと、ブロッキング剤と、を含有し、
前記バインダーの含有量をＭ１質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量をＭ２質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【００２０】

〔適用例１１〕

本発明に係る蓄電デバイス用スラリーの一態様は、
適用例１ないし適用例６のいずれか一例の蓄電デバイス用組成物と、無機粒子と、を含有することを特徴とする。

【００２１】

〔適用例１２〕

適用例１１の蓄電デバイス用スラリーにおいて、
前記無機粒子が、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび酸化マグネシウムからなる群より選択される少なくとも１種の粒子であることができる。

【００２２】

〔適用例１３〕

本発明に係る蓄電デバイス用セパレーターの一態様は、
適用例１１または適用例１２の蓄電デバイス用スラリーを塗布および乾燥させて形成された層を表面に備えることを特徴とする。

【００２３】

〔適用例１４〕

本発明に係る蓄電デバイス用セパレーターの一態様は、
表面に保護膜を備える蓄電デバイス用セパレーターであって、
前記保護膜が、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位を有する重合体（Ａ）と、

ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステルおよび脂肪酸金属塩からなる群より選ばれる少なくとも１種である成分（Ｂ）と、
を含有し、

前記重合体（Ａ）の含有量をＭ１質量部、前記成分（Ｂ）の含有量をＭ２質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【００２４】

〔適用例１５〕

本発明に係る蓄電デバイス用セパレーターの一態様は、
表面に保護膜を備える蓄電デバイス用セパレーターであって、
前記保護膜が、バインダーと、ブロッキング防止剤と、を含有し、
前記バインダーの含有量をＭ１質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量をＭ２質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【００２５】

〔適用例１６〕

本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、
適用例８ないし適用例１０のいずれか一例の蓄電デバイス用電極を備えることを特徴とする。

【００２６】

〔適用例１７〕

本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、

適用例 1 3 ないし適用例 1 5 のいずれか一例の蓄電デバイス用セパレーターを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0027】

本発明に係る蓄電デバイス用組成物によれば、ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）蓄電デバイス用電極や蓄電デバイス用セパレーターを製造することができる。本発明に係る蓄電デバイス用電極によれば、ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）。本発明に係る蓄電デバイス用セパレーターによれば、ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）。本発明に係る蓄電デバイス用組成物を用いて製造された蓄電デバイス用電極および／または蓄電デバイス用セパレーターを備える蓄電デバイスは、電気的特性の一つである充放電レート特性が良好となる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図 1】図 1 は、第 1 の具体例に係る蓄電デバイス用電極を模式的に示す断面図である。

【図 2】図 2 は、第 2 の具体例に係る蓄電デバイス用電極を模式的に示す断面図である。

【図 3】図 3 は、本実施形態に係る蓄電デバイス用セパレーターを模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明に係る好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、下記に記載された実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含むものとして理解されるべきである。なお、本明細書における「（メタ）アクリル酸～」とは、「アクリル酸～」および「メタクリル酸～」の双方を包括する概念である。また、「～（メタ）アクリレート」とは、「～アクリレート」および「～メタクリレート」の双方を包括する概念である。

【0030】

1. 蓄電デバイス用組成物

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、バインダーと、ブロッキング防止剤と、液状媒体と、を含有し、前記バインダーの含有量を M1 質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量を M2 質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

【0031】

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、集電体表面に活物質層を形成するための電極用バインダーとして使用することができ、またセパレーターおよび／または電極表面に保護膜を形成するためのバインダーとして使用することもできる。いずれの使用形態においても、前記バインダーの含有量 M1 質量部と前記ブロッキング防止剤の含有量 M2 質量部とが、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあればよいが、 $20 < M1 / M2 < 3000$ であることが好ましく、 $30 < M1 / M2 < 2500$ であることがより好ましい。また、本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物を電極用バインダーとして使用する場合には、 $40 < M1 / M2 < 2000$ であることが特に好ましく、セパレーターおよび／または電極表面に保護膜を形成するためのバインダーとして使用する場合には $40 < M1 / M2 < 500$ であることが特に好ましい。M1 と M2 との関係が前記範囲であると、ブロッキング耐性を電極やセパレーターに付与することができ、しかも電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止する（すなわち適度にブロッキングする）ことができる。したがって、活物質の剥落や電極とセパレーターとの位置ずれなどによって、蓄電デバイスの充放電特性が劣化することを防止できる。以下、本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

【0032】

1. 1. バインダー

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれるバインダーは、電極用バインダーとして使用する場合には、活物質同士を結着させ、また活物質層と集電体との密着性を向上させる機能を有する。一方、セパレーターおよび／または電極表面に保護膜を形成するためのバインダーとして使用する場合には、無機粒子同士を結着させ、またセパレーターおよび／または電極表面と保護膜との密着性を向上させる機能を有する。

【0033】

このようなバインダーとしては、液状媒体中に粒子として分散されたラテックス状であることが好ましい。蓄電デバイス用組成物がラテックス状であると、活物質または無機粒子と混合して作製される蓄電デバイス用スラリーの安定性が良好となり、また蓄電デバイス用スラリーの塗布性が良好となるため好ましい。以下、液状媒体中に粒子として分散されたバインダーのことを「バインダー粒子」という。バインダー粒子としては、一般に市販されているラテックスを使用してもよい。

10

【0034】

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物が正極を作製するために用いられる場合、耐酸化性および密着性の双方に優れる観点から下記の含フッ素系バインダーであることが好ましい。本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物が負極を作製するために用いられる場合、下記のジエン系バインダーであることが好ましい。また、本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれるバインダーは、ポリアミック酸およびそのイミド化重合体よりなる群から選択される少なくとも1種を含有してもよい。

20

【0035】

1. 1. 1. 含フッ素系バインダー

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物が正極を作製するために用いられる場合、バインダーは、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位 (Ma) と、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位 (Mb) と、を有する含フッ素系バインダーであることが好ましい。

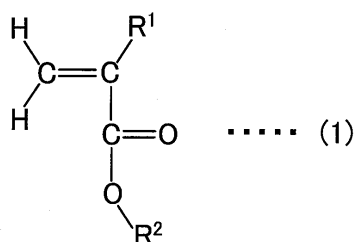
【0036】

1. 1. 1. 1. 含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位 (Ma)

含フッ素エチレン系単量体としては、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) アクリレート化合物等が挙げられる。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等が挙げられる。フッ素原子を有する (メタ) アクリレート化合物としては、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等が挙げられる。

30

【化1】



40

(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。)

【0037】

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

50

数6～16のフッ化アリール基、炭素数7～18のフッ化アルキル基等が挙げられるが、これらの中でも炭素数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, 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, 11H-パーフルオロウンデシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

【0038】

10

含フッ素エチレン系単量体としては、これらの中でも、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より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。上記の含フッ素エチレン系単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0039】

含フッ素系バインダーにおいて、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位(Ma)の含有割合は、全繰返し単位を100質量部とした場合に20～40質量部であることが好ましく、25～35質量部であることがより好ましい。

【0040】

1. 1. 1. 2. 不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Mb)

20

一般的に、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Mb)を有する重合体は、密着性は良好であるが、耐酸化性が不良であると考えられており、従来から正極には使用されなかった。しかしながら、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位(Ma)と、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Mb)と、を有する含フッ素系バインダーであれば、良好な密着性を維持しつつ、十分な耐酸化性を発現できるため、正極用バインダーとして好適に用いることができる。

【0041】

不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。このような(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、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、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(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、(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、(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、(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挙げることができる。これらのうちから選択される1種以上であることができる。これらのうち、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルおよび(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルから選択される1種以上であることが好ましく、(メタ)アクリル酸メチルであることが特に好ましい。

30

40

【0042】

含フッ素系バインダーにおいて、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位(Mb)の含有割合は、全繰返し単位を100質量部とした場合に45～80質量部であることが好ましく、50～70質量部であることがより好ましい。

【0043】

1. 1. 1. 3. その他の繰返し単位

含フッ素系バインダーは、後述する α 、 β -不飽和ニトリル化合物、不飽和カルボン酸

50

、共役ジエン化合物、芳香族ビニル化合物、およびその他の不飽和単量体に由来する繰り返し単位をさらに含有してもよい。

【0044】

1. 1. 1. 4. 含フッ素系バインダーの合成方法

含フッ素系バインダーの合成方法については特に限定されないが、例えば特許4849286号公報に記載されている方法により作製することができる。

【0045】

1. 1. 2. ジエン系バインダー

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物が負極を作製するために用いられる場合、バインダーはジエン系バインダーであることが好ましい。ジエン系バインダーは、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(Mc)と、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位(Md)と、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰り返し単位(Me)と、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位(Mf)と、を有することが好ましい。

10

【0046】

1. 1. 2. 1. 共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(Mc)

ジエン系バインダーが共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(Mc)を有することにより、粘弾性および強度に優れた負極用バインダー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繰り返し単位を有する重合体を使用すると、重合体が強い結着力を有することができる。共役ジエン化合物に由来するゴム弾性が重合体に付与されるため、電極の体積収縮や拡大等の変化に追従することが可能となる。これにより、結着性を向上させて、さらには長期に充放電特性を維持する耐久性を有するものと考えられる。

20

【0047】

共役ジエン化合物としては、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエンなどを挙げることができ、これらのうちから選択される1種以上であることができる。共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエンが特に好ましい。

【0048】

ジエン系バインダーにおいて、共役ジエン化合物に由来する繰り返し単位(Mc)の含有割合は、全繰り返し単位を100質量部とした場合に30~60質量部であることが好ましく、40~55質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(Mc)の含有割合が前記範囲にあると、結着性のさらなる向上が可能となる。

30

【0049】

1. 1. 2. 2. 芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位(Md)

ジエン系バインダーが芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位(Md)を有することにより、負極用スラリーが導電付与剤を含有する場合に、これに対する親和性をより良好にすることができる。

【0050】

芳香族ビニル化合物の具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼン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種以上であることができる。芳香族ビニル化合物としては、スチレンが特に好ましい。

40

【0051】

ジエン系バインダーにおいて、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位(Md)の含有割合は、全繰り返し単位を100質量部とした場合に10~40質量部であることが好ましく、15~35質量部であることがより好ましい。繰り返し単位(Md)の含有割合が前記範囲にあると、バインダーが活物質として用いられるグラファイトに対して適度な結着性を有する。また、得られる活物質層は、柔軟性や集電体に対する結着性が良好なものとなる。

【0052】

50

1. 1. 2. 3. 不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位 (Me)

ジエン系バインダーが不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位 (Me) を有することにより、電解液との親和性が良好となり、蓄電デバイス中でバインダーが電気抵抗成分となることによる内部抵抗の上昇を抑制するとともに、電解液を過大に吸収することによる結着性の低下を防ぐことができる。

【0053】

このような不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、例えば上述の「1. 1. 1. 2. 不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位 (Mb)」で例示した化合物を使用することができる。

【0054】

ジエン系バインダーにおいて、不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位 (Me) の含有割合は、全繰返し単位を100質量部とした場合に5~40質量部であることが好ましく、10~30質量部であることがより好ましい。繰返し単位 (Me) の含有割合が前記範囲にあると、ジエン系バインダーは電解液との親和性が適度なものとなり、蓄電デバイス中でバインダーが電気抵抗成分となることによる内部抵抗の上昇を抑制するとともに、電解液を過大に吸収することによる結着性の低下を防ぐことができる。

【0055】

1. 1. 2. 4. 不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位 (Mf)

ジエン系バインダーが不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位 (Mf) を有することにより、本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物を用いて調製された蓄電デバイス用スラリーの安定性が向上する。

【0056】

不飽和カルボン酸の具体例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のモノまたはジカルボン酸を挙げることができ、これらの中から選択される1種以上であることができる。特に、アクリル酸、メタクリル酸およびイタコン酸から選択される1種以上であることが好ましい。

【0057】

ジエン系バインダーにおいて、不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位 (Mf) の含有割合は、全繰返し単位を100質量部とした場合に15質量部以下であることが好ましく、0.3~10質量部であることがより好ましい。繰返し単位 (Mf) の含有割合が前記範囲にあると、蓄電デバイス用スラリー調製時において、ジエン系バインダーの分散安定性が優れるため、凝集物が生じにくい。また、経時的なスラリー粘度の上昇も抑えることができる。

【0058】

1. 1. 2. 5. その他の繰返し単位

ジエン系バインダーは、上記以外の繰返し単位を有してもよい。上記以外の繰返し単位としては、例えば α 、 β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰返し単位が挙げられる。

【0059】

α 、 β -不飽和ニトリル化合物の具体例としては、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、シアン化ビニリデンなどを挙げることができ、これらから選択される1種以上であることができる。これらのうち、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選択される1種以上であることが好ましく、アクリロニトリルであることがより好ましい。

【0060】

ジエン系バインダーにおいて、 α 、 β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰返し単位の含有割合は、全繰返し単位を100質量部とした場合に、35質量部以下であることが好ましく、10~25質量部であることがより好ましい。 α 、 β -不飽和ニトリル化合物に由来する繰返し単位の含有割合が前記範囲にあると、使用する電解液との親和性に優れ、かつ膨潤率が大きくなりすぎず、電池特性の向上に寄与することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

また、ジエン系バインダーは、以下に示す化合物に由来する繰り返し単位をさらに有してもよい。このような化合物としては、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレンおよび六フッ化プロピレン等のエチレン性不飽和結合を有する含フッ素化合物；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物；モノアルキルエステル；モノアミド；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド等を挙げることができる、これらのうちから選択される1種以上であることができる。

10

【0062】

1. 1. 2. 6. ジエン系バインダーの合成方法

ジエン系バインダーの合成方法については特に限定されないが、例えば特許5146710号公報に記載されている方法により作製することができる。

【0063】

1. 1. 3. ポリアミック酸およびそのイミド化重合体

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれるバインダーは、ポリアミック酸およびそのイミド化重合体からなる群より選択される少なくとも1種を含有してもよい。ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。また、ポリアミック酸の部分イミド化物は、上記ポリアミック酸のアミック酸構造の一部を脱水閉環してイミド化することにより得ることができる。

20

【0064】

ポリアミック酸を合成するために用いられるテトラカルボン酸二無水物やジアミンとしては、特開2010-97188号公報に記載のテトラカルボン酸二無水物やジアミンを用いることができる。また、ポリアミック酸やそのイミド化重合体は、特許5099394号公報に記載されている方法により合成することができる。

【0065】

1. 1. 4. バインダー粒子の平均粒子径

上記の含フッ素系バインダーやジエン系バインダーがバインダー粒子である場合、該バインダー粒子の平均粒子径は、50～400nmの範囲にあることが好ましく、100～250nmの範囲にあることがより好ましい。バインダー粒子の平均粒子径が前記範囲にあると、活物質や無機粒子表面へのバインダー粒子の吸着が効果的になされるため、活物質同士または無機粒子同士の結着性が良好となる。また、活物質の移動に伴ってバインダー粒子も追従して移動することができるので、両者の粒子のうちのいずれかのみが単独でマイグレートすることを抑制でき、電極の電気的特性の劣化を抑制できる。バインダー粒子の平均粒子径は、特許5146710号公報に記載されている方法により動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いてJIS Z 8826に準拠して測定することができる。

30

【0066】

1. 2. ブロッキング防止剤

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物を含む蓄電デバイス用スラリーを集電体の表面に塗布および乾燥させることにより、集電体の表面にブロッキング防止剤を含有する活物質層を形成することができる。また、本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物を含む蓄電デバイス用スラリーを活物質層やセパレーターの表面に塗布および乾燥させることにより、活物質層やセパレーターの表面にブロッキング防止剤を含有する保護膜を形成することができる。このブロッキング防止剤を含有する活物質層や保護膜の表面では、ブロッキング防止剤がブリードアウトするので、電極やセパレーターにブロッキング耐性が付与されることが考えられる。

40

【0067】

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物に含まれるブロッキング防止剤は、液状媒体

50

中に溶解させてもよく、液状媒体中に液滴粒子として分散された分散状態であってもよい。ブロッキング防止剤が液状媒体中に液滴粒子として分散している場合、液滴粒子の平均粒子径としては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。液滴粒子の平均粒子径が前記範囲にあると、電極の活物質層やセパレーターの保護膜の表面で液滴粒子が突出しやすくなるので、電極やセパレーターにブロッキング耐性の効果を付与しやすることができる。液滴粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法（マイクロトラック法）を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて測定することができる。このような粒度分布測定装置としては、日機装株式会社製「マイクロトラックMT3000II」等が挙げられる。

【0068】

上記ブロッキング防止剤としては、フッ素系重合体、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレン-プロピレン共重合体ワックス、フィッシャー・トロプシュワックスおよびそれらの部分酸化物あるいはエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体等の合成炭化水素系ワックス；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変成ワックス；硬化ひまし油、硬化ひまし油誘導体等の水素化ワックス；セチルアルコール、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸およびアルコール；グリセリルステアレート、ポリエチレングリコールステアレート、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸イソプロピル等の脂肪酸エステル；ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム等の脂肪酸金属塩；無水フタル酸イミド；塩素化炭化水素等が挙げられる。

【0069】

これらのうち好ましいものは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレン-プロピレン共重合体ワックス、フィッシャー・トロプシュワックスおよびそれらの部分酸化物あるいはエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体等の合成炭化水素系ワックス；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変成ワックス；セチルアルコール、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸およびアルコール；ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩である。より好ましいものは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレン-プロピレン共重合体ワックス、フィッシャー・トロプシュワックスおよびそれらの部分酸化物あるいはエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体等の合成炭化水素系ワックス、セチルアルコール、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸およびアルコール、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸リチウム等の脂肪酸金属塩である。

【0070】

ブロッキング防止剤を液状媒体中に液滴粒子として分散させる場合、ブロッキング防止剤、液状媒体、分散剤を容器に入れ、加熱攪拌によって分散後冷却するなどして調製することができる。

【0071】

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物中、ブロッキング防止剤の含有量は、 $0.01 \sim 5$ 質量%であることが好ましく、 $0.015 \sim 3$ 質量%であることがより好ましく、 $0.02 \sim 1$ 質量%であることが特に好ましい。ブロッキング防止剤の含有量が前記範囲にあれば、蓄電デバイス用組成物の安定性を阻害することなく、電極やセパレーターにブロッキング耐性を付与することができる。

【0072】

1. 3. 液状媒体

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、液状媒体を含有する。液状媒体としては、水を含有する水系媒体であることが好ましい。上記水系媒体には、水以外の非水系媒体を含有させることができる。この非水系媒体としては、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。液状媒体が水系媒体である場合、液状媒体の全量100質量%中、90質量%以上が水であることが好ましく、98質量%以上が水であることがより好ましい。本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、液状媒体として水系媒体を使用することにより、環境に対して悪影響を及ぼす程度が低くなり、取扱作業者に対する安全性も高くなる。

【0073】

水系媒体中に含まれる非水系媒体の含有割合は、水系媒体100質量部に対して、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。ここで、「実質的に含有しない」とは、液状媒体として非水系媒体を意図的に添加しないという程度の意味であり、蓄電デバイス用組成物を作製する際に不可避免的に混入する非水系媒体を含んでもよい。

10

【0074】

1. 4. その他の添加剤

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、必要に応じて前述した成分以外の添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、例えば増粘剤が挙げられる。本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物は、増粘剤を含有することにより、その塗布性や得られる蓄電デバイスの充放電特性等をさらに向上させることができる。

【0075】

このような増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース化合物；上記セルロース化合物のアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリ（メタ）アクリル酸、変性ポリ（メタ）アクリル酸などのポリカルボン酸；上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体などのポリビニルアルコール系（共）重合体；（メタ）アクリル酸、マレイン酸およびフマル酸などの不飽和カルボン酸とビニルエステルとの共重合体の鹸化物などの水溶性ポリマーなどを挙げることができる。これらの中でも特に好ましい増粘剤としては、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩、ポリ（メタ）アクリル酸のアルカリ金属塩などである。

20

【0076】

これら増粘剤の市販品としては、例えばCMC1120、CMC1150、CMC2200、CMC2280、CMC2450（以上、株式会社ダイセル製）等のカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を挙げることができる。

30

【0077】

本実施の形態に係る蓄電デバイス用組成物が増粘剤を含有する場合、増粘剤の使用割合は、蓄電デバイス用組成物の全固形分量に対して、5質量%以下であることが好ましく、0.1～3質量%であることがより好ましい。

【0078】

2. 蓄電デバイス用スラリー

上述の蓄電デバイス用組成物を用いて、本実施の形態に係る蓄電デバイス用スラリーを製造することができる。本実施の形態に係る蓄電デバイス用スラリーは、大別して蓄電デバイス電極用スラリーと保護膜形成用スラリーの二種類に分類することができる。

【0079】

2. 1. 蓄電デバイス電極用スラリー

蓄電デバイス電極用スラリーとは、これを集電体の表面に塗布した後、乾燥して、集電体表面上に活物質層を形成するために用いられる分散液のことをいう。本実施の形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、前述の蓄電デバイス用組成物と、活物質と、を含有する。以下、本実施の形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに含まれる成分についてそれぞれ詳細に説明する。但し、蓄電デバイス用組成物については、前述した通りであるから説明を省略する。

40

【0080】

2. 1. 1. 活物質

本実施の形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーに含まれる活物質を構成する材料とし

50

ては特に制限はなく、目的とする蓄電デバイスの種類により適宜適当な材料を選択することができる。活物質としては、例えば炭素材料、ケイ素材料、リチウム原子を含む酸化物、鉛化合物、錫化合物、砒素化合物、アンチモン化合物、アルミニウム化合物等を挙げる
ことができる。

【0081】

上記炭素材料としては、例えばアモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、ピッチ系炭素繊維などが挙げられる。

【0082】

上記ケイ素材料としては、例えばケイ素単体、ケイ素酸化物、ケイ素合金などを挙げる
ことができるほか、例えば SiC 、 SiO_xC_y （ $0 < x \leq 3$ 、 $0 < y \leq 5$ ）、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x （ $0 < x \leq 2$ ）で表記されるSi酸化物複合体（例えば特開
2004-185810号公報や特開2005-259697号公報に記載されている材
料など）、特開2004-185810号公報に記載されたケイ素材料を使用することが
できる。上記ケイ素酸化物としては、組成式 SiO_x （ $0 < x < 2$ 、好ましくは $0.1 \leq$
 $x \leq 1$ ）で表されるケイ素酸化物が好ましい。上記ケイ素合金としては、ケイ素と、チタ
ン、ジルコニウム、ニッケル、銅、鉄およびモリブデンよりなる群から選ばれる少なくと
も1種の遷移金属との合金が好ましい。これらの遷移金属のケイ素合金は、高い電子伝導
度を有し、かつ高い強度を有することから好ましく用いられる。また、活物質がこれらの
遷移金属を含むことにより、活物質の表面に存在する遷移金属が酸化されて表面に水酸基
を有する酸化物となるから、バインダーとの結着力がより良好になる点でも好ましい。ケ
イ素合金としては、ケイ素-ニッケル合金またはケイ素-チタン合金を使用することがよ
り好ましく、ケイ素-チタン合金を使用することが特に好ましい。ケイ素合金におけるケ
イ素の含有割合は、該合金中の金属元素の全部に対して10モル%以上とすることが好ま
しく、20～70モル%とすることがより好ましい。なお、ケイ素材料は、単結晶、多結
晶および非晶質のいずれであってもよい。

【0083】

また、活物質としてケイ素材料を用いる場合には、ケイ素材料以外の活物質を併用して
もよい。このような活物質としては、例えば上記の炭素材料；ポリアセン等の導電性高分
子； $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ （但し、Aはアルカリ金属または遷移金属、Bはコバルト、ニッケル、
アルミニウム、スズ、マンガン等の遷移金属から選択される少なくとも1種、Oは酸素原
子を表し、X、YおよびZはそれぞれ $1.10 > X > 0.05$ 、 $4.00 > Y > 0.85$
、 $5.00 > Z > 1.5$ の範囲の数である。）で表される複合金属酸化物や、その他の金
属酸化物等が例示される。これらの中でも、リチウムの吸蔵および放出に伴う体積変化が
小さいことから、炭素材料を併用することが好ましい。

【0084】

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

【0085】

活物質の形状としては、粒状であることが好ましい。活物質の平均粒子径としては、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0086】

活物質の使用割合は、活物質100質量部に対するバインダーの含有割合が、 $0.1 \sim 25$ 質量部となるような割合で使用することが好ましく、 $0.5 \sim 15$ 質量部となるよう
な割合で使用することがより好ましい。このような使用割合とすることにより、密着性
により優れ、しかも電極抵抗が小さく充放電特性により優れた電極を製造することが
できることとなる。

【0087】

2. 1. 2. その他の成分

上記蓄電デバイス電極用スラリーは、必要に応じて前述した成分以外の成分を含有することができる。このような成分としては、例えば導電付与剤、非水系媒体、増粘剤等が挙げられる。

【0088】

2. 1. 2. 1. 導電付与剤

上記導電付与剤の具体例としては、リチウムイオン二次電池においてはカーボンなどが；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が；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。上記両電池において、カーボンとしては、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る。導電付与剤の使用割合は、活物質100質量部に対して、好ましくは20質量部以下であり、より好ましくは1～15質量部であり、特に好ましくは2～10質量部である。

10

【0089】

2. 1. 2. 2. 非水系媒体

上記蓄電デバイス電極用スラリーは、その塗布性を改善する観点から、80～350℃の標準沸点を有する非水系媒体を含有することができる。このような非水系媒体の具体例としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド化合物；トルエン、キシレン、n-ドデカン、テトラリンなどの炭化水素；2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、ラウリルアルコールなどのアルコール；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン、アセトフェノン、イソホロンなどのケトン；酢酸ベンジル、酪酸イソペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル；o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジンなどのアミン化合物；γ-ブチロラクトン、δ-ブチロラクトンなどのラクトン；ジメチルスルホキシド、スルホランなどのスルホキシド・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。これらの中でも、バインダー粒子の安定性、蓄電デバイス電極用スラリーを塗布する際の作業性などの点から、N-メチルピロリドンを使用することが好ましい。

20

【0090】

2. 1. 2. 3. 増粘剤

上記蓄電デバイス電極用スラリーは、その塗工性を改善する観点から、増粘剤を含有することができる。増粘剤の具体例としては、上記「1. 4. その他の添加剤」に記載した各種化合物が挙げられる。

30

【0091】

蓄電デバイス電極用スラリーが増粘剤を含有する場合、増粘剤の使用割合としては、蓄電デバイス電極用スラリーの全固形分量に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは0.1～15質量%であり、特に好ましくは0.5～10質量%である。

【0092】

2. 1. 3. 蓄電デバイス電極用スラリーの製造方法

本実施の形態に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、上述の蓄電デバイス用組成物と、活物質と、水と、必要に応じて用いられる添加剤と、を混合することにより製造することができる。これらの混合には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。

40

【0093】

蓄電デバイス電極用スラリーを製造するための混合攪拌としては、スラリー中に活物質の凝集体が残らない程度に攪拌し得る混合機と、必要にして十分な分散条件とを選択する必要がある。分散の程度は粒ゲージにより測定可能であるが、少なくとも100μm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、搗潰機、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。

50

。

【0094】

2. 2. 保護膜形成用スラリー

保護膜形成用スラリーとは、これを電極またはセパレーターの表面もしくはその両方に塗布した後、乾燥させて、電極またはセパレーターの表面もしくはその両方に保護膜を形成するために用いられる分散液のことをいう。本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーは、上述した蓄電デバイス用組成物と、無機粒子と、を含有する。以下、本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーに含まれる各成分について詳細に説明する。なお、蓄電デバイス用組成物については、上述した通りであるから説明を省略する。

【0095】

2. 2. 1. 無機粒子

本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーは、無機粒子を含有することにより、形成される保護膜のタフネスを向上させることができる。無機粒子としては、シリカ、酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア）、酸化マグネシウム（マグネシア）等を用いることができる。これらの中でも、保護膜のタフネスをより向上させる観点から、酸化チタン、酸化アルミニウムが好ましい。また、酸化チタンとしてはルチル型の酸化チタンがより好ましい。

【0096】

無機粒子の平均粒子径は、1 μm 以下であることが好ましく、0.1～0.8 μm の範囲内であることがより好ましい。なお、無機粒子の平均粒子径は、多孔質膜であるセパレーターの平均孔径よりも大きいことが好ましい。これにより、セパレーターへのダメージを軽減し、無機粒子がセパレーターの微多孔に詰まることを防ぐことができる。

【0097】

本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーは、無機粒子100質量部に対して、上述の蓄電デバイス用組成物が、固形分換算で0.1～20質量部含有されていることが好ましく、1～10質量部含有されていることがより好ましい。蓄電デバイス用組成物の含有割合が固形分換算で0.1～10質量部であることにより、形成される保護膜のタフネスとリチウムイオンの透過性とのバランスが良好となり、その結果、得られる蓄電デバイスの抵抗上昇率をより低くすることができる。

【0098】

2. 2. 2. その他の成分

本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーは、必要に応じて、前述の蓄電デバイス電極用スラリー「2. 1. 2. その他の成分」に記載されている材料、添加量を必要に応じて用いることができる。

【0099】

2. 2. 3. 保護膜形成用スラリーの製造方法

本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーは、前述の蓄電デバイス用組成物と、無機粒子と、必要に応じて用いられる他の成分と、を混合することにより調製される。これらを混合するための手段としては、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、ホバートミキサー等の公知の混合装置を利用することができる。

【0100】

本実施の形態に係る保護膜形成用スラリーを製造するための混合攪拌は、スラリー中に無機粒子の凝集体が残らない程度に攪拌し得る混合機と、必要にして十分な分散条件とを選択する必要がある。分散の程度は粒ゲージにより測定可能であるが、少なくとも100 μm 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。

【0101】

3. 蓄電デバイス用電極

本実施の形態に係る蓄電デバイス用電極は、表面に保護膜を備える蓄電デバイス用電極であって、前記保護膜が、バインダーと、ブロッキング防止剤と、を含有し、前記バインダーの含有量をM1質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量をM2質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。本発明における「保護膜」とは、蓄電デバイス用電極または蓄電デバイス用セパレーターの最表面に存在する、バインダーおよびブロッキング防止剤を含有する膜または層のことをいう。バインダー、ブロッキング剤、およびこれらの含有量の関係については、上記の蓄電デバイス用組成物で説明した内容と同様であるため説明を省略する。なお、本実施の形態に係る蓄電デバイス用電極は、正極および負極のいずれの電極にも適用できる。以下、図面を参照しながら、本実施形態に係る蓄電デバイス用電極の具体例について説明する。

10

【0102】

3. 1. 1. 第1の具体例

図1は、第1の具体例に係る蓄電デバイス用電極を模式的に示す断面図である。図1に示すように、蓄電デバイス用電極100は、集電体10と、集電体10の表面に形成された活物質層20と、活物質層20の表面に形成された保護膜30と、を備えている。図1に示す蓄電デバイス用電極100は、集電体10の長手方向に沿った一方の面のみに活物質層20および保護膜30が形成されているが、両面に活物質層20および保護膜30を形成してもよい。上述のように蓄電デバイスの製造工程では、電極とセパレーターとを位置合わせして積層した後、その積層体を捲回するなどの成形加工が行われる。したがって、蓄電デバイス用電極100のうち、少なくともセパレーターと接触する面に保護膜30が形成されていれば、蓄電デバイス用電極100にブロッキング耐性が付与され、成形加工によって活物質等が剥落することを防止できる。

20

【0103】

集電体10は、導電性材料からなるものであれば特に制限されない。リチウムイオン二次電池においては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製の集電体を使用されるが、特に正極にアルミニウムを、負極に銅を用いることが好ましい。ニッケル水素二次電池における集電体としては、パンチングメタル、エキスパンドメタル、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が使用される。集電体の形状および厚さは特に制限されないが、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状のものとすることが好ましい。

30

【0104】

活物質層20は、集電体10の表面に、バインダーおよび活物質を含有するスラリーを塗布して、さらに乾燥させて形成された層である。活物質層20の厚さは特に制限されないが、通常0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmである。活物質層の厚さが上記範囲内にあることによって、活物質層に効果的に電解液を染み込ませることができる。その結果、活物質層中の活物質と電解液との充放電に伴う金属イオンの授受が容易に行われるため、電極抵抗をより低下させることができるため好ましい。また、活物質層の厚さが上記範囲内にあることで、電極を折り畳んだり、捲回するなどして成形加工する場合においても、活物質層が集電体から剥離することなく密着性が良好で、柔軟性に富む蓄電デバイス用電極が得られる点で好ましい。

40

【0105】

前記スラリーの集電体10への塗布方法については特に制限はない。塗布は、例えばドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの適宜の方法によることができる。蓄電デバイス電極用スラリーの塗布量も特に制限されないが、液状媒体（水および任意的に使用される非水系媒体の双方を包含する概念である）を除去した後に形成される活物質層の厚さが、0.005~5mmとなる量とすることが好ましく、0.01~2mmとなる量とすることがより好ましい。

【0106】

50

塗布後の塗膜からの乾燥方法（水および任意的に使用される非水系媒体の除去方法）についても特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥；真空乾燥；（遠）赤外線、電子線などの照射による乾燥などによることができる。乾燥速度としては、応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離したりしない程度の速度範囲の中で、できるだけ速く液状媒体が除去できるように適宜に設定することができる。塗膜の乾燥処理は、好ましくは $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、好ましくは $1\sim 120$ 分間、より好ましくは $5\sim 60$ 分間の処理時間で行われる。

【0107】

さらに、乾燥後の活物質層をプレスすることにより、活物質層の密度を高め、空孔率を以下に示す範囲に調整することが好ましい。プレス方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。プレスの条件は、使用するプレス機器の種類および活物質層の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が、例えばロールプレスの場合、ロールプレス機の線圧力は $0.1\sim 10$ (t/cm)、好ましくは $0.5\sim 5$ (t/cm)の圧力において、例えばロール温度が $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ において、乾燥後の集電体の送り速度（ロールの回転速度）が $1\sim 80\text{m}/\text{min}$ 、好ましくは $5\sim 50\text{m}/\text{min}$ で行うことができる。

【0108】

プレス後の活物質層の密度は、 $1.5\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが好ましく、 $1.5\sim 4.0\text{g}/\text{cm}^3$ とすることがより好ましく、 $1.6\sim 3.8\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが特に好ましい。

【0109】

保護膜30は、活物質層20の表面に上述の保護膜形成用スラリーを塗布して、さらに乾燥させて形成された層である。当該保護膜形成用スラリーは、ブロッキング防止剤を含有するため、保護膜30には少なくともブロッキング防止剤が含まれている。

【0110】

保護膜形成用スラリーの活物質層20への塗布方法については特に制限はない。塗布は、例えばドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、浸漬法、ハケ塗り法などの適宜の方法によることができる。塗膜の乾燥処理は、好ましくは $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、好ましくは $1\sim 120$ 分間、より好ましくは $5\sim 60$ 分間の処理時間で行われる。

【0111】

保護膜30の膜厚は、特に限定されるものではないが、 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。保護膜30の膜厚が前記範囲にあると、電極内部への電解液の浸透性および保液性が良好となると共に、電極の内部抵抗の上昇を抑制することもできる。

【0112】

このようにして製造された蓄電デバイス用電極100は、保護膜30の表面にブロッキング防止剤がブリードアウトすることでブロッキング耐性を有する。また、充放電を繰り返してデンドライトが析出した場合であっても保護膜でガードされるため短絡が発生しない。これにより、蓄電デバイスとしての機能を維持できる。

【0113】

3. 1. 2. 第2の具体例

図2は、第2の具体例に係る蓄電デバイス用電極を模式的に示す断面図である。図2に示すように、蓄電デバイス用電極200は、集電体110と、集電体110の表面に形成された活物質層120と、を備えている。この活物質層120は、ブロッキング防止剤を含有しているため、活物質層であると同時に保護膜としての機能を備えている。図2に示す蓄電デバイス用電極200は、集電体110の長手方向に沿った一方の面のみに活物質

10

20

30

40

50

層 120 が形成されているが、両面に活物質層 120 を形成してもよい。上述のように蓄電デバイスの製造工程では、電極とセパレーターとを位置合わせして積層した後、その積層体を捲回するなどの成形加工が行われる。したがって、蓄電デバイス用電極 200 のうち、少なくともセパレーターと接触する面に活物質層 120 が形成されていれば、蓄電デバイス用電極 200 にブロッキング耐性が付与され、成形加工によって活物質等が剥落することを防止できる。

【0114】

活物質層 120 は、集電体 110 の表面に、バインダー、活物質、ブロッキング防止剤を含有する蓄電デバイス電極用スラリーを塗布して、さらに乾燥させて形成された層である。この蓄電デバイス電極用スラリーについては、後に詳述する。第 2 の実施形態に係る蓄電デバイス用電極 200 のその他の構成については、図 1 を用いて説明した第 1 の実施形態に係る蓄電デバイス用電極 100 と同様であるため説明を省略する。

10

【0115】

このようにして製造された蓄電デバイス用電極 200 は、活物質層 120 の表面にブロッキング防止剤がブリードアウトすることでブロッキング耐性を有する。

【0116】

4. 蓄電デバイス用セパレーター

本実施の形態に係る蓄電デバイス用セパレーターは、表面に保護膜を備える蓄電デバイス用セパレーターであって、前記保護膜が、バインダーと、ブロッキング防止剤と、を含有し、前記バインダーの含有量を M1 質量部、前記ブロッキング剤の含有量を M2 質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。なお、バインダー、ブロッキング剤、およびこれらの含有量の関係については、上記の蓄電デバイス用組成物で説明した内容と同様であるから説明を省略する。以下、図面を参照しながら、本実施の形態に係る蓄電デバイス用セパレーターについて説明する。

20

【0117】

図 3 は、本実施の形態に係る蓄電デバイス用セパレーターを模式的に示す断面図である。図 3 に示すように、蓄電デバイス用セパレーター 300 は、セパレーター 240 と、セパレーター 240 の表面に形成された保護膜 230 と、を備えている。図 3 に示す蓄電デバイス用セパレーター 300 は、セパレーター 240 の長手方向に沿った一方の面のみに保護膜 230 が形成されているが、両面に保護膜 230 を形成してもよい。上述のように蓄電デバイスの製造工程では、電極とセパレーターとを位置合わせして積層した後、その積層体を捲回するなどの成形加工が行われる。したがって、蓄電デバイス用セパレーター 300 のうち、少なくとも電極と接触する面に保護膜 230 が形成されていれば、蓄電デバイス用セパレーター 300 にブロッキング耐性が付与され、成形加工によって活物質等が剥落することを防止できる。

30

【0118】

セパレーター 240 は、電氣的に安定であると共に、活物質あるいは溶媒に対して化学的に安定であり、かつ電気伝導性を有していなければどのようなものを用いてもよい。例えば、高分子の不織布、多孔質フィルム、ガラスあるいはセラミックスの繊維を紙状にしたものを用いることができ、これらを複数積層して用いてもよい。特に多孔質ポリオレフィンフィルムを用いることが好ましく、これをポリイミド、ガラスあるいはセラミックスの繊維等よりなる耐熱性の材料と複合させたものを用いてもよい。

40

【0119】

保護膜 230 は、例えばセパレーター 240 の表面に上述の保護膜形成用スラリーを塗布し、その後乾燥させることにより形成することができる。セパレーター 240 の表面に保護膜形成用スラリーを塗布する方法としては、例えばドクターブレード法、リバースロール法、コンマバー法、グラビア法、エアナイフ法、ダイコート法等の方法を適用することができる。塗膜の乾燥処理は、好ましくは 20～250℃、より好ましくは 50～150℃の温度範囲において、好ましくは 1～120 分間、より好ましくは 5～60 分間の処理時間で行われる。

50

【0120】

なお、セパレーター240の表面にブロッキング防止剤が含まれていない機能層が形成されている場合には、該機能層表面に上述の保護膜形成用スラリーを塗布して乾燥させることにより、機能層表面に保護膜230を形成することもできる。これにより、セパレーターにブロッキング耐性を付与することができる。

【0121】

このようにして製造された蓄電デバイス用セパレーター300は、保護膜230の表面にブロッキング防止剤がブリードアウトすることでブロッキング耐性を有する。また、充放電を繰り返してデンドライトが析出した場合であっても保護膜でガードされるため短絡が発生しない。これにより、蓄電デバイスとしての機能を維持できる。

10

【0122】

5. 蓄電デバイス

本実施の形態に係る蓄電デバイスは、前述の蓄電デバイス用電極および前述の保護膜を備えるセパレーターの少なくとも一方を備えていればよい。蓄電デバイスの具体的製造方法としては、正極と負極との間にこれら電極間の短絡を防止するためのセパレーターを挟んで積層し、または正極、セパレーター、負極およびセパレーターをこの順序に積層して電極／セパレーター積層体とし、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、この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。ここで電極が前述の蓄電デバイス用電極であれば、電極／セパレーター積層体を作製する際には適度にブロッキングされるため電極／セパレーター間の位置ずれを効果的に防止でき、電池形状に応じて巻くなどの成形加工をする際には電極がブロッキング耐性を備えているので、活物質層が剥落することを防止できる。セパレーターが前述の保護膜を備えるセパレーターの場合も同様である。なお、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、適宜の形状であることができる。

20

【0123】

電解液は、液状でもゲル状でもよく、活物質の種類に応じて、蓄電デバイスに用いられる公知の電解液の中から電池としての機能を効果的に発現するものを選択すればよい。電解液は、電解質を適当な溶媒に溶解した溶液であることができる。

【0124】

上記電解質としては、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、その具体例としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 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。ニッケル水素二次電池では、例えば従来公知の濃度が5モル／リットル以上の水酸化カリウム水溶液を使用することができる。

30

【0125】

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1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。

40

【0126】

なお、電極／セパレーター積層体を電池容器に入れ、この電池容器内に電解液を注入すると、電極および／またはセパレーターの表面にブリードアウトしていたブロッキング防止剤は電解液中に溶出する。これにより、電極および／またはセパレーターの表面からブ

50

ロッキング防止剤が除去されるので、電気的特性の一つである充放電レート特性が良好な蓄電デバイスが得られる。

【0127】

6. 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、特に断らない限り質量基準である。

【0128】

6. 1. 実施例 1

6. 1. 1. バインダーの作製

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/cm² 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% 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/cm² 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/cm² 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、¹⁹F-NMR により分析した結果、各単量体の質量組成比は VDF/HFP = 21/4 であった。

【0129】

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、上記の工程で得られた重合体の微粒子を含有する水系分散体 1,600 g (重合体換算で 25 質量部に相当)、乳化剤「アデカリアソープ SR1025」(商品名、株式会社 ADEKA 製) 0.5 質量部、メタクリル酸メチル (MMA) 30 質量部、アクリル酸 2-エチルヘキシル (EHA) 40 質量部およびメタクリル酸 (MAA) 5 質量部ならびに水 130 質量部を順次仕込み、70℃ で 3 時間攪拌し、重合体に単量体を吸収させた。次いで油溶性重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 0.5 質量部を含有するテトラヒドロフラン溶液 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、バインダー (バインダー粒子) を 40% 含有する水系分散体を得た。

【0130】

得られたバインダー粒子を 40% 含有する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 (大塚電子株式会社製、形式「FPAR-1000」) 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、平均粒子径は 330 nm であった。

【0131】

6. 1. 2. 蓄電デバイス用組成物の調製

上記で得られたバインダー粒子を含有する水系分散体 1,000 g に、ステアリン酸カルシウムを 50 質量% 含有する水懸濁液を 5 g 仕込み、300 rpm で攪拌することにより、蓄電デバイス用組成物 S1 を調製した。なお、以下の実施例、比較例においてロッキング防止剤が水に対して不溶性である場合、同様にロッキング防止剤を水溶液に 50 質量% で分散させた状態の分散液 (懸濁液) を添加することにより蓄電デバイス用組成物の調製を行った。

【0132】

6. 1. 3. 蓄電デバイス用スラリーの調製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に増粘剤（商品名「CMC1120」、株式会社ダイセル製）1質量部（固形分換算）、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得られた粒子径（D50値）が $0.5\mu\text{m}$ である活物質100質量部、アセチレンブラック5質量部および水68質量部を投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。次いで、上記で調製した蓄電デバイス用組成物S1を、該組成物中に含有されるバインダー粒子が1質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（株式会社シンキー製、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 $5.0 \times 10^3\text{Pa}$ ）において1,800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、蓄電デバイス用スラリーを調製した。

10

【0133】

6. 1. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価

厚み $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体の表面に、上記で調製した蓄電デバイス用スラリーを、乾燥後の膜厚が $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、 120°C で20分間乾燥した。その後、膜（活物質層）の密度が表1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、電極（正極）を得た。

【0134】

<電極間のブロッキング耐性の評価>

作製した2枚の電極を、活物質層を対面させて重ね合わせ、 $10\text{g}/\text{cm}^2$ の加圧下、 30°C で24時間放置した後、2枚の電極を剥離したときの剥離の際の活物質の剥落有無にて電極間のブロッキング耐性を評価した。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表1に併せて示した。

20

・活物質が剥落せずに電極を容易に剥離することができた場合、ブロッキングが抑制されているため良好と判断して「○」

・電極を引きはがすのにかなりの力が必要であり、電極の剥離に伴い活物質の剥落が認められた場合、過度にブロッキングされているため不良と判断して「×」

【0135】

<電極とセパレーター間のブロッキング耐性の評価>

作製した1枚の電極を、電極の活物質層とポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター（セルガード株式会社製、商品名「セルガード#2400」）とを対面させて重ね合わせ、 $10\text{g}/\text{cm}^2$ の加圧下、 30°C で24時間放置した後、電極とセパレーターを剥離する際に必要な力の官能評価にて電極とセパレーター間のブロッキング耐性を評価した。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表1に併せて示した。

30

・電極とセパレーターを引き剥がすのにかなりの力が必要であった場合、適度にブロッキングされているため良好と判断して「○」

・電極とセパレーターを容易に剥離することができた場合、過度にブロッキングが抑制されているため不良であると判断して「×」

【0136】

6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価

40

<対極（負極）の製造>

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、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質量部（固形分換算）、負極活物質としてグラファイト100質量部（固形分換算）、N-メチルピロリドン（NMP）80質量部を投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。その後、さらにNMP20質量部を投入した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、製品名「あわとり練太郎」）を使用して、200rpmで2分間、次いで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、対極（負極）用スラリーを調製した。

【0137】

50

銅箔からなる集電体の表面に、上記で調製した対極（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、対極（負極）を得た。

【0138】

＜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、上記で製造した電極（負極）を直径 15.95 mm に打ち抜き成形したものを、2極式コインセル（宝泉株式会社製、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ー（セルガード株式会社製、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、上記で製造した正極を直径 16.16 mm に打ち抜き成形したものを載置し、前記2極式コインセルの外装ボディをネジで閉めて封止することにより、リチウムイオン電池セル（蓄電デバイス）を組み立てた。ここで使用した電解液は、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート＝1／1（質量比）の溶媒に、 LiPF_6 を1モル／Lの濃度で溶解した溶液である。

10

【0139】

＜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、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 となった時点を充電完了（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 になった時点を放電完了（カットオフ）とし、 0.2 C での放電容量を測定した。

20

【0140】

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 となった時点を充電完了（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 になった時点を放電完了（カットオフ）とし、 3 C での放電容量を測定した。

【0141】

30

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。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表1に併せて示した。

・充電レートおよび放電レートの双方が80％以上のとき、充放電レート特性は良好であると判断して「○」

・充電レートおよび放電レートの少なくとも一方が80％未満のとき、充放電レート特性は不良であると判断して「×」

【0142】

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。例えば「 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。

40

【0143】

6. 2. 実施例2～7、比較例1～3

上記実施例1の「6. 1. 1. バインダーの作製」において、単量体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、表1に示す組成のバインダー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。

【0144】

50

次いで、上記実施例 1 の「6. 1. 2. 蓄電デバイス用組成物の調製」において、ブロッキング防止剤を表 1 に記載の種類および添加量とした以外は、上記実施例 1 と同様にして蓄電デバイス用組成物 S 2 ～ S 7、S 1 1 ～ S 1 3 を調製した。

【0145】

さらに、上記実施例 1 の「6. 1. 3. 蓄電デバイス用スラリーの調製」、「6. 1. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」、「6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスを作製し、評価を行った。その結果を表 1 に併せて示した。

【0146】

6. 3. 実施例 8

容量 7 リットルのセパラブルフラスコに、水 1 5 0 質量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 2 質量部を仕込み、セパラブルフラスコの内部を十分に窒素置換した。一方、別の容器に、水 6 0 質量部、乳化剤としてエーテルサルフェート型乳化剤（商品名「アデカリアソープ S R 1 0 2 5」、株式会社 A D E K A 製）を固形分換算で 0. 8 質量部ならびに単量体として 2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート（TFEMA）2 0 質量部、アクリロニトリル（AN）1 0 質量部、メチルメタクリレート（MMA）2 5 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート（EHA）4 0 質量部およびアクリル酸（AA）5 質量部を加え、十分に攪拌して上記モノマーの混合物を含有するモノ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 6 0 °C に到達した時点で、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0. 5 質量部を加えた。そして、セパラブルフラスコの内部の温度が 7 0 °C 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、セパラブルフラスコの内部の温度を 7 0 °C 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 8 5 °C 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、バインダー（バインダー粒子）を 4 0 % 含有する水系分散体を得た。

【0147】

上記で得られた水系分散体を使用し、表 1 のブロッキング防止剤の種類と含有量にした以外は、上記実施例 1 と同様にして蓄電デバイス用組成物 S 8、蓄電デバイス用スラリー、蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを作製して評価した。その結果を表 1 に併せて示した。

【0148】

6. 4. 実施例 9 ～ 1 0

各単量体の種類および仕込み量（部）をそれぞれ表 1 に記載の通りとした以外は上記実施例 8 と同様にして、表 1 に記載の平均粒子径を有するバインダーを含有する水系分散体をそれぞれ得た。このようにして得られた水系分散体を使用した以外は、上記実施例 1 と同様にして蓄電デバイス用組成物 S 9 ～ S 1 0、蓄電デバイス用スラリー、蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを作製して評価した。その結果を表 1 に併せて示した。

【0149】

6. 5. 実施例 1 1

6. 5. 1. バインダーの作製

攪拌機を備えた温度調節可能なオートクレーブ中に、水 2 0 0 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0. 6 質量部、過硫酸カリウム 1. 0 質量部、重亜硫酸ナトリウム 0. 5 質量部、 α -メチルスチレンダイマー 0. 2 質量部、ドデシルメルカプタン 0. 2 質量部、および表 2 に示した一段目重合成分を一括して仕込み、7 0 °C に昇温し 2 時間重合反応させた。重合添加率が 8 0 % 以上であることを確認した後、反応温度を 7 0 °C に維持したまま、表 2 に示す二段目重合成分を 6 時間かけて添加した。二段目重合成分添加開始から 3 時間経過した時点で、 α -メチルスチレンダイマー 1. 0 質量部およびドデシルメルカプタン 0. 3 質量部を添加した。二段目重合成分添加終了後、温度を 8 0 °C に昇

温し、さらに2時間反応させた。重合反応終了後、ラテックスのpHを7.5に調節し、トリポリリン酸ナトリウム5質量部（固形分換算）を添加した。その後、残留モノマーを水蒸気蒸留で処理し、減圧下で固形分30%まで濃縮することで、バインダーを30%含有する水系分散体を得た。

【0150】

得られたバインダー（バインダー粒子）を50%含有する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（大塚電子株式会社製、形式「FPAR-1000」）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、平均粒子径は200nmであった。

【0151】

6.5.2. 蓄電デバイス用組成物の調製

上記で得られた水系分散体を使用し、表1に記載のブロッキング防止剤の種類と含有量にした以外は実施例1と同様にして蓄電デバイス用組成物S14を調製した。

【0152】

6.5.3. 蓄電デバイス用スラリーの調製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に増粘剤（商品名「CMC 2200」、株式会社ダイセル製）1質量部（固形分換算）、負極活物質としてグラファイト100質量部（固形分換算）、水68質量部を投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。その後、上記で調製した蓄電デバイス用組成物S14を2質量部（固形分換算）加え、さらに1時間攪拌しペーストを得た。得られたペーストに水を投入し、固形分を50%に調製した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、200rpmで2分間、1800rpmで5分間、さらに真空下において1800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、蓄電デバイス用スラリーを調製した。

【0153】

6.5.4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価

厚み20μmの銅箔よりなる集電体の表面に、上記で調製した蓄電デバイス用スラリーを、乾燥後の膜厚が80μmとなるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃で20分間乾燥処理した。その後、活物質層の密度が表1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、蓄電デバイス用電極（負極）を得た。また、上記「6.1.4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」と同様にして、得られた蓄電デバイス用電極のブロッキング耐性を評価した。その結果を表1に併せて示した。

【0154】

6.5.5. 蓄電デバイスの製造および評価

<対極（正極）の製造>

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス株式会社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に電気化学デバイス電極用バインダー（株式会社クレハ製、商品名「KFポリマー#1120」）4.0質量部（固形分換算）、導電助剤（電気化学工業株式会社製、商品名「デンカブラック50%プレス品」）3.0質量部、正極活物質として粒径5μmのLiCoO₂（ハヤシ化成株式会社製）100質量部（固形分換算）、N-メチルピロリドン（NMP）36質量部を投入し、60rpmで2時間攪拌を行った。得られたペーストにNMPを投入し、固形分を65%に調製した後、攪拌脱泡機（株式会社シンキー製、商品名「泡とり練太郎」）を使用して、200rpmで2分間、1800rpmで5分間、さらに真空下において1800rpmで1.5分間攪拌混合することにより、電極用スラリーを調製した。アルミニウム箔よりなる集電体の表面に、得られた電極用スラリーを、乾燥後の膜厚が80μmとなるようにドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃で20分間乾燥処理した。その後、活物質層の密度が3.0g/cm³となるようにロールプレス機によりプレス加工することにより、対極（正極）を得た。

【0155】

<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、上記において製造した電極（負極）を直径 15.95 mm に打ち抜き成形したものを、2極式コインセル（宝泉株式会社製、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ー（セルガード株式会社製、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＜対極（正極）の製造＞の項において製造した正極を直径 16.16 mm に打ち抜き成形したものを載置し、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。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。また、上記「6. 1. 6. 蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして、得られた蓄電デバイスの充放電レート特性を評価した。その結果を表1に併せて示した。

10

【0156】**6. 6. 実施例12～13、比較例4～6**

上記実施例11の「6. 5. 1. バインダーの作製」において、表2に示した単量体の組成とし、乳化剤量を適宜に変更した以外は実施例11と同様にして、表1に示す組成のバインダー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、バインダー（バインダー粒子）を30%含有する水系分散体を得た。

【0157】

20

次いで、上記実施例11の「6. 5. 2. 蓄電デバイス用組成物の調製」において、ブロッキング防止剤の添加量を表1の種類と添加量とした以外は、実施例11と同様にして蓄電デバイス用組成物S15～S19を調製した。

【0158】

さらに、上記実施例11の「6. 5. 3. 蓄電デバイス電極用スラリーの調製」、「6. 5. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」、「6. 5. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスを作製し、評価を行った。その結果を表1に併せて示した。

【0159】

なお、実施例1～13および比較例1～6に係る蓄電デバイス用組成物、ならびに上記の評価結果を表1に併せて示した。また、実施例11～13および比較例4～6のバインダーを含有する水系分散体を調製する際の、一段目重合成分および二段目重合成分の含有割合を表2に示した。

30

【0160】

【表 1】

警電子バス用組成物の種類	ハインダーの種類																			
	含アブ系系ハインダー										ジェン系ハインダー									
	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	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	実施例11	実施例12	実施例13	比較例4	比較例5	比較例6	
ハインダー組成	VDF(質量部)	21	20	24	21	30	21	21	—	—	—	16	42	20	—	—	—	—	—	
	HFP(質量部)	4	5	1	4	4	4	4	—	—	—	4	5	5	—	—	—	—	—	
	TFEMA(質量部)	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	TFEA(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	HFIPA(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MMA(質量部)	30	30	30	40	30	50	15	25	9	30	35	43	30	12	22	10	12	12	3
	EHA(質量部)	40	40	40	30	31	20	55	40	40	40	40	5	40	—	—	—	—	—	—
	HEMA(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
	MAA(質量部)	5	—	5	5	5	5	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—	—	—	—
	AA(質量部)	—	5	—	—	—	—	5	5	5	5	—	—	5	1	1	1	1	1	—
ハインダー-粘子物性	TA(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	1	3	3	—	—
	DVB(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	TMPTMA(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	AN(質量部)	—	—	—	—	—	—	10	25	5	—	—	—	—	12	5	15	12	12	12
	BD(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41	49	52	29	49	65	
	ST(質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31	23	20	43	23	20	
	平均粒子径(nm)	330	210	330	330	330	330	330	110	250	300	330	330	200	90	120	200	200	90	90
	ガラス転移点(℃)	-11	-15	-10	12	-1	39	-44	15	18	5	-10	71	-15	9	-21	-23	18	-21	-82
	ハインダー含有量M1(質量部)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	300	300	300	300	300	300
	プロッキング防止剤含有量M2(質量部)	ステアリン酸カルシウム(質量部)	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	0.5	—	—	—	—
ステアリン酸リチウム(質量部)		—	5	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—
ステアリン酸ナトリウム(質量部)		—	—	—	0.4	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸ステアシル(質量部)		—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ハルシニオンイソブチル(質量部)		—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリエチレンワックス(質量部)		—	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	450	—	—	—	400	—	—
ポリブチレンワックス(質量部)		—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	—	0.15	—	—	—	—
融点(℃)		148	220	128	101	59	55	12	220	101	148	—	128	59	148	220	128	—	59	148
M1/M2		160	80	2000	1000	571	133	27	40	800	400	—	5000	0.9	600	75	2000	—	0.8	6000
電極特性		活動物質密度(g/cm ³)	1.6	1.8	2.4	1.7	2	2.2	1.8	3.8	2.7	3.4	1.8	1.8	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	電極とセパレーター間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	×	×	○
	電極とセパレーター間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×	×
	平均電圧(1サイクルあたり)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	×	×	×

【表 2】

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例4	比較例5	比較例6
AN(部)	0	0	0	0	0	0
HEMA(部)	0	0	0	0	0	0
BD(部)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.0	6.7
ST(部)	12.0	12.0	12.0	15.0	12.0	12.0
MMA(部)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
AA(部)	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.0
TA(部)	2.4	0	1.0	2.0	1.5	0.0
一段目合計	24.3	21.6	22.9	26.9	22.7	21.3
AN(部)	12.0	5.0	15.0	12.0	12.0	12.0
HEMA(部)	0	0	1.0	0	0	0
BD(部)	34.3	42.3	45.3	22.3	43.0	58.3
ST(部)	19.0	11.0	8.0	28.0	11.0	8.0
MMA(部)	9.4	19.4	7.4	9.4	9.4	0.4
AA(部)	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.0
TA(部)	0.6	0	0	1.0	1.5	0.0
二段目合計	75.7	78.4	77.1	73.1	77.3	78.7
AN(部)	12.0	5.0	15.0	12.0	12.0	12.0
HEMA(部)	0	0	1.0	0	0	0
BD(部)	41.0	49.0	52.0	29.0	49.0	65.0
ST(部)	31.0	23.0	20.0	43.0	23.0	20.0
MMA(部)	12.0	22.0	10.0	12.0	12.0	3.0
AA(部)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
TA(部)	3.0	0.0	1.0	3.0	3.0	0
一十二段目合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0162】

表1および表2における各成分の略称は、それぞれ以下の意味である。

- ・VDF：フッ化ビニリデン
- ・HFP：六フッ化プロピレン
- ・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
- ・MMA：メタクリル酸メチル
- ・EHA：アクリル酸2-エチルヘキシル
- ・HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
- ・MAA：メタクリル酸
- ・AA：アクリル酸
- ・TA：イタコン酸
- ・DVB：ジビニルベンゼン
- ・TMPTMA：トリメタクリル酸トリメチロールプロパン
- ・AN：アクリロニトリル

- ・ B D : 1, 3-ブタジエン
- ・ S T : スチレン

【0163】

6. 7. 実施例 14

6. 7. 1. 保護膜形成用スラリーの調製

無機粒子として酸化チタン（製品名「KR380」、チタン工業株式会社製、ルチル型、平均粒子径0.38 μm）を水100質量部に対して20質量部、上記実施例1の「6. 1. 2. 蓄電デバイス用組成物の調製」において得られた蓄電デバイス用組成物S1を無機粒子に対して固形分換算で5質量部、増粘剤（株式会社ダイセル製、商品名「CMC1120」）1質量部を混合し、T. K. フィルミックス（R）56-50型（プライミクス株式会社製）を用いて混合分散処理を行い、酸化チタンが分散された保護膜形成用スラリーを調製した。

10

【0164】

6. 7. 2. 正極の作製

正極として、上記実施例11の「6. 5. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」で作製した正極の活物質層の表面に、上記で得られた保護膜形成用スラリーをダイコート法を用いて塗布した後、120℃、5分で乾燥し、活物質層表面に保護膜を形成した。なお、形成された保護膜の厚みは3 μmであった。このようにして得られた正極について、上記実施例1の「6. 1. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」と同様にして評価を行った。その結果を表3に併せて示した。

20

【0165】

6. 7. 3. 負極

負極として、上記実施例1の「6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」で作製した負極を用いた。

【0166】

6. 7. 4. リチウムイオン電池セルの組立て

上記実施例1の「6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして蓄電デバイスを作製し、評価を行った。その結果を表3に併せて示した。

【0167】

6. 8. 実施例 15～23、比較例 7～9

上記実施例14において、使用した蓄電デバイス用組成物を上記で調製した蓄電デバイス用組成物S2～S13にそれぞれ変更し、使用した無機粒子を表3に記載のものとした以外は、実施例14と同様にして正極を作製し、評価した。また、上記実施例14と同様にして蓄電デバイスを製造し、評価した。その結果を表3に併せて示した。

30

【0168】

6. 9. 実施例 24～26、比較例 10～12

上記実施例14において、使用した蓄電デバイス用組成物を上記で調製した蓄電デバイス用組成物S14～S19にそれぞれ変更し、使用した無機粒子を表4に記載のものとした以外は、上記実施例14と同様にして保護膜形成用スラリーを調製した。

【0169】

次いで、上記実施例11の「6. 5. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」で作製した負極の活物質層の表面に、得られた保護膜形成用スラリーをダイコート法を用いて塗布した後、120℃、5分で乾燥し、活物質層表面に保護膜を形成した。このようにして、活物質層表面にさらに保護膜が形成された保護膜付の負極を作製し、上記実施例1の「6. 1. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」と同様にして評価を行った。その評価結果を表4に併せて示した。

40

【0170】

また、正極として上記実施例11の「6. 5. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」で作製した正極を用い、負極として上記で得られた活物質層の表面にさらに保護膜が形成された負極を用いた以外は、上記実施例14と同様にして蓄電デバイスを製造し、評価した

50

。その評価結果を表4に併せて示した。

【0171】

6. 10. 実施例27、比較例13

6. 10. 1. ポリイミドの合成

特開2009-87562号公報に記載の方法にてポリイミドを合成した。すなわち、冷却管と窒素ガス導入口が備えられた4つ口フラスコに、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物1.0モルと、o-トリジンジイソシアネート0.95モルを固形分濃度が20質量%となるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と混合し、触媒としてジアザビスクロウンデセン0.01モルを加えて攪拌し、120℃で4時間反応させた。

10

【0172】

6. 10. 2. 蓄電デバイス用組成物の調製

上記で得られたポリイミドのNMP溶液を使用し、さらに水の代わりにNMPを用い、表7に記載のブロッキング防止剤の種類と含有量にした以外は上記実施例1と同様にして蓄電デバイス用組成物S20、S22を調製した。

【0173】

6. 10. 3. 保護膜形成用スラリーの調製

上記実施例14の「6. 7. 1. 保護膜形成用スラリーの調製」において、上記で得られた蓄電デバイス用組成物S20またはS22を使用し、表4に記載の無機粒子を使用した以外は、上記実施例14と同様にして保護膜形成用スラリーを調製した。

20

【0174】

6. 10. 4. 正極の作製

正極として、上記実施例11の「6. 5. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」で作製した正極の活物質層の表面に、上記で得られた保護膜形成用スラリーをダイコート法を用いて塗布した後、120℃、5分で乾燥し、活物質層表面に保護膜を形成した。なお、形成された保護膜の厚みは3μmであった。このようにして得られた正極について、上記実施例1の「6. 1. 4. 蓄電デバイス用電極の製造および評価」と同様にして評価を行った。その結果を表4に併せて示した。

【0175】

6. 10. 5. 負極

負極として、上記実施例1の「6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」で作製した負極を用いた。

30

【0176】

6. 10. 6. リチウムイオン電池セルの組立て

上記実施例1の「6. 1. 5. 蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして蓄電デバイスを作製し、評価を行った。その結果を表4に併せて示した。

【0177】

6. 11. 実施例28、比較例14

蓄電デバイス用組成物S1を80質量部(固形分換算)と、ポリアクリル酸(ACROS社製、品番「185012500」、平均分子量240,000)20質量部(固形分換算)と、表7に記載のブロッキング防止剤の所定量と、を混合・攪拌し、適宜水を加えて固形分濃度40質量%の蓄電デバイス用組成物S21、S23を調製した。

40

【0178】

蓄電デバイス用組成物S21またはS23を使用した以外は、上記「6. 10. 実施例27、比較例13」と同様にして保護膜形成用スラリーを調製し、保護膜が表面に形成された正極および蓄電デバイスを製造し、評価した。その結果を表4に併せて示した。

【0179】

6. 12. 実施例29

上記実施例14の「6. 7. 1. 保護膜形成用スラリーの調製」で調製した保護膜形成用スラリーを、ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーター(セルガード株式会社製、

50

商品名「セルガード#2400」)の片面に乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ になるようにワイヤーバーを用いて塗工し、次いで 90°C で20分間乾燥することにより、セパレーターの表面に保護膜が形成された蓄電デバイス用セパレーターを得た。

【0180】

さらに、正極として上記実施例11の「6.5.5.蓄電デバイスの製造および評価」で作製した正極を、負極として上記実施例1の「6.1.5.蓄電デバイスの製造および評価」で作製した負極を用い、上記で得られた蓄電デバイス用セパレーターの保護膜面が正極側になるようにした以外は、上記実施例1の「6.1.4.蓄電デバイス用電極の製造および評価」、「6.1.5.蓄電デバイスの製造および評価」と同様にして蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスを作製し、評価を行った。その結果を表5に併せて示した。

10

【0181】

なお、セパレーター間のブロッキング耐性の評価は、以下のように行った。

＜セパレーター間のブロッキング耐性の評価＞

作製した2枚のセパレーターを、保護膜を対面させて重ね合わせ、 $10\text{g}/\text{cm}^2$ の加圧下、 30°C で24時間放置した後、2枚のセパレーターを剥離したときの剥離の際の無機粒子の剥落有無にて電極間のブロッキング耐性を評価した。なお、評価基準は以下の通りであり、その結果を表5に併せて示した。

・無機粒子が剥落せずにセパレーターを容易に剥離することができた場合、ブロッキングが抑制されているため良好と判断して「○」

・セパレーターを引きはがすのにかなりの力が必要であり、セパレーターの剥離に伴い無機粒子の剥落が認められた場合、過度にブロッキングが抑制されているため不良と判断して「×」

20

【0182】

6.13.実施例30～38、比較例15～18、21

上記実施例29において、使用した蓄電デバイス用組成物および無機粒子を表5または表6に記載のものに変更して保護膜形成用スラリーを調製した以外は、上記実施例29と同様にして蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスを製造し、評価した。その結果を表5および表6に併せて示した。

【0183】

6.14.実施例39～43、比較例19、20、22

30

上記実施例29において、使用した蓄電デバイス用組成物および無機粒子を表6に記載のものに変更して保護膜形成用スラリーを調製し、上記実施例29で得られた蓄電デバイス用セパレーターの保護膜面が負極側になるようにした以外は、上記実施例29と同様にして蓄電デバイス用電極、蓄電デバイスを製造し、評価した。その結果を表6に併せて示した。

【0184】

【表 3】

蓄電デバイス用組成物の種類		実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	比較例7	比較例8	比較例9
無機粒子	材質	S1	S2	S3	S4	S5	S8	S9	S10	S6	S7	S11	S12	S13
	平均粒子径(μm)	酸化チタン 0.38	酸化アルミニウム 0.74	酸化シリコン 0.67	シリカ 0.54	酸化マグネシウム 0.5	酸化チタン 0.08	酸化チタン 0.12	酸化チタン 0.38	酸化チタン 0.38	酸化チタン 0.38	酸化チタン 0.38	酸化チタン 0.38	酸化アルミニウム 0.98
電極特性	電極間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	電極とセパレーター間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
蓄電デバイス特性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0 1 8 5】

10

20

30

40

【表 4】

		実施例24	実施例25	実施例26	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	実施例27	実施例28
蓄電デバイス用組成物の種類		S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23
無機粒子	材質	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン シリコン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン シリコン	酸化チタン シリコン
	平均粒子径 (μm)	0.38	0.38	0.67	0.12	0.12	0.08	0.38	0.38	0.67	0.67
	電極間のブロッキング耐性	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
電極特性	電極とセパレーター間のブロッキング耐性	○	○	○	×	○	×	○	×	○	○
	充放電レート特性評価	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○
蓄電デバイス特性											

【0186】

10

20

30

40

【表 5】

蓄電デバイス用組成物の種類		実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	比較例15	比較例16	比較例17
無機粒子	材質	S1 酸化チタン	S2 酸化アルミニウム	S3 酸化ジルコニウム	S4 シリカ	S5 酸化マグネシウム	S8 酸化チタン	S9 酸化チタン	S10 酸化チタン	S6 酸化チタン	S7 酸化チタン	S11 酸化チタン	S12 酸化チタン	S13 酸化アルミニウム
	平均粒子径 (μm)	0.38	0.74	0.67	0.54	0.5	0.08	0.12	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.98
	セパレーター間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
電極特性	電極とセパレーター間のプロッキング耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	充放電レート特性評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
蓄電デバイス特性														

【0187】

10

20

30

40

【表 6】

	実施例39	実施例40	実施例41	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	実施例42	実施例43
蓄電デバイス用組成物の種類	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23
材質	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン シリコンウム	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン	酸化チタン シリコンウム	酸化チタン シリコンウム
無機粒子	0.38	0.38	0.67	0.12	0.12	0.08	0.38	0.38	0.67	0.67
電極特性	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
電極とセパレーター間の ブロッキング耐性	○	○	○	×	○	×	○	×	○	○
蓄電デバイス特性	○	○	○	×	×	×	×	×	○	○
セパレーター間のブロッキング耐性										
充放電レート特性評価										

【0188】

10

20

30

40

【表 7】

蓄電デバイス用組成物の種類	S20	S21	S22	S23
バインダー組成	ポリイミド	混合バインダー	ポリイミド	混合バインダー
バインダー含有量M1(質量部)	300	400	300	400
ブロッキング防止剤 含有量M2(質量部)	—	0.09	—	0.67
	ステアリン酸カルシウム(質量部)	—	1	—
	ステアリン酸リチウム(質量部)	—	—	—
	ステアリン酸アミド(質量部)	—	—	—
	ポリエチレンワックス(質量部)	—	—	—
M1/M2	0.9	4286	300	600

【0189】

表3～表6に記載の無機粒子は、それぞれ以下の意味である。

- ・酸化チタン：製品名「KR380」（チタン工業株式会社製、ルチル型、平均粒子径0.38 μ m）をそのまま使用に供するか、または製品名「KR380」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、平均粒子径が0.08 μ m、0.12 μ mである酸化チタンをそれぞれ調製して使用に供した。
- ・酸化アルミニウム：製品名「AKP-3000」（住友化学株式会社製、平均粒子径0.74 μ m）、または製品名「AL-160SG-3」（昭和電工株式会社製、平均粒子径0.98 μ m）を使用に供した。
- ・酸化ジルコニウム：製品名「UEP酸化ジルコニウム」（第一希元素化学工業株式会社製、平均粒子径0.67 μ m）
- ・シリカ：製品名「シーホスター（R）KE-S50」（株式会社日本触媒製、平均粒子径0.54 μ m）を使用に供した。
- ・酸化マグネシウム：製品名「PUREMAG（R）FNM-G」（タテホ化学工業株式会社製、平均粒子径0.50 μ m）

【0190】

6. 15. 評価結果

上記表1～表7から明らかなように、本発明に係る蓄電デバイス用組成物を用いて作製された蓄電デバイス用電極や蓄電デバイス用セパレーターは、良好なブロッキング耐性を有することが判明した。また、これらを用いて作製された蓄電デバイスは、良好な充放電特性を備えることが判明した。

【0191】

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、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加した構成をも包含する。

10

【符号の説明】

【0192】

10, 110…集電体、20, 120…活物質層、30, 230…保護膜、100, 200…蓄電デバイス用電極、300…蓄電デバイス用セパレーター

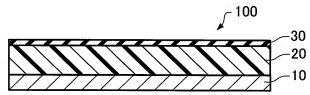
【要約】

ブロッキング耐性に優れると共に、電極とセパレーターとを積層させる際には位置ずれを効果的に防止できる（すなわち適度にブロッキングできる）電極やセパレーターを製造可能な蓄電デバイス用組成物を提供する。

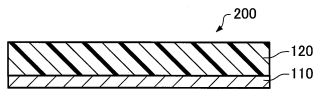
20

本発明に係る蓄電デバイス用組成物は、バインダーと、ブロッキング防止剤と、液状媒体と、を含有し、前記バインダーの含有量をM1質量部、前記ブロッキング防止剤の含有量をM2質量部としたときに、 $1 < M1 / M2 < 4000$ の関係にあることを特徴とする。

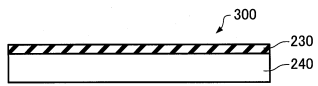
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

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

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 特開平11-016567 (JP, A)
特開2012-076255 (JP, A)
特開2010-238448 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/62
H01M 2/16
H01M 4/13