

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/117910 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054242
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 22 日(22.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-043971 2011 年 3 月 1 日(01.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大塚 巧治 (OTSUKA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 前川 真希 (MAEGAWA, Maki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 北口 博紀 (KIT-AGUCHI, Hironori) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大淵 美千栄, 外 (OFUCHI, Michie et al.); 〒1670051 東京都杉並区荻窪五丁目 2 6 番 1 3 号 荻窪 T Mビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SLURRY FOR STORAGE DEVICE ELECTRODE, STORAGE DEVICE ELECTRODE, AND STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極、および蓄電デバイス

(57) Abstract: This slurry for storage device electrodes comprises (A) polymer particles, (C) particles of a lithium-containing nickel composite oxide, and (D) water, wherein the polymer constituting the polymer particles (A) has repeating units derived from an unsaturated carboxylic acid and the slurry for electrodes has a total content of sodium and potassium less than 0.02 mass% of the slurry. The lithium-containing nickel composite oxide is inhibited from altering, thereby making it possible to produce a storage device which has a high battery capacity and excellent charge/discharge rate characteristics.

(57) 要約: 本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーは、(A) 重合体粒子と、(C) リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子と、(D) 水と、を含有し、前記(A) 重合体粒子を構成する重合体が不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位を有し、前記電極用スラリー 100 質量%中、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が 0.02 質量%未満である。リチウム含有ニッケル複合酸化物の変質を抑制することにより、電池容量が高く、かつ充放電レート特性に優れた蓄電デバイスが作製可能となる。



WO 2012/117910 A1

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス電極用スラリー、蓄電デバイス電極、および蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス電極用スラリー、該スラリーを用いて製造された蓄電デバイス電極、および該蓄電デバイス電極を備えた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の駆動用電源として高電圧、高エネルギー密度を有する蓄電デバイスが要求されている。特にリチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタは、高電圧、高エネルギー密度を有する蓄電デバイスとして期待されている。

[0003] このような蓄電デバイスに使用される電極は、液状媒体にバインダーとなる重合体粒子を分散または溶解させたバインダー組成物に、電極活物質（以下、単に「活物質」ともいう）および必要に応じて導電性カーボン等の導電剤を混合して電極用スラリーを作製し、この電極用スラリーを集電体に塗布し、乾燥することにより製造される。

[0004] このような電極用スラリーは、製造コスト、工程の安全性、および環境負荷の観点から分散媒体として水を用いることが多い。たとえば特開2006-302553号公報には、活物質、導電剤、結着剤、および分散媒体として水を含有するペーストを作製し、これを集電体に塗布した後、乾燥して製造される、正極極板の製造方法が開示されている。

[0005] しかしながら、リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタのような蓄電デバイスの特性を改善するための活物質として有望なリチウム含有ニッケル複合酸化物は、国際公開第1996/12764号パンフレットに記載されているように水に対して不安定であり、水と混合することで変質しやすい傾向があった。このため、活物質としてリチウム含有ニッケル複合酸化物

および分散媒体として水を用いて電極用スラリーを作製し蓄電デバイスを作製すると、リチウム含有ニッケル複合酸化物が本来有する特性を十分に発揮できないことがあった。また、リチウム含有ニッケル複合酸化物の変質に伴って発生する溶出物が、集電体の腐食等を引き起こすことがあった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明に係る幾つかの態様は、上記課題を解決することで、活物質としてリチウム含有ニッケル複合酸化物および分散媒体として水を用いた電極用スラリーにおいて、リチウム含有ニッケル複合酸化物の変質を抑制することにより、電池容量が高く、かつ充放電レート特性に優れた蓄電デバイスが作製可能な蓄電デバイス電極用スラリー、または該スラリーを用いて製造された蓄電デバイス電極を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 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。

[0008] [適用例 1]

本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーの一態様は、蓄電デバイスに使用される電極を作製するための蓄電デバイス電極用スラリーであって、(A) 重合体粒子と、(C) リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子と、(D) 水と、を含有し、前記(A) 重合体粒子を構成する重合体が不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位を有し、前記電極用スラリー 100 質量%中、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が 0.02 質量%未満であることを特徴とする。

[0009] [適用例 2]

適用例 1 の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、(B) オニウム塩をさらに含有することができる。

[0010] [適用例 3]

適用例 2 の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記(B) オニウム塩

が有機酸オニウム塩であることができる。

[0011] [適用例 4]

適用例 3 の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記有機酸オニウム塩がセルロース系化合物のオニウム塩であることができる。

[0012] [適用例 5]

適用例 2 ないし適用例 4 のいずれか一例の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記 (B) 成分の含有割合が、前記 (C) 成分 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 10 質量部以下であることができる。

[0013] [適用例 6]

適用例 1 ないし適用例 5 のいずれか一例の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記 (A) 成分の含有割合が、前記 (C) 成分 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 10 質量部以下であることができる。

[0014] [適用例 7]

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電極用スラリーにおいて、pH が 8 以上 10 以下であることができる。

[0015] [適用例 8]

適用例 1 ないし適用例 7 のいずれか一例の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記 (A) 重合体粒子が、含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位と、不飽和カルボンエステルに由来する繰り返し単位と、をさらに有する重合体粒子であることができる。

[0016] [適用例 9]

適用例 8 の蓄電デバイス電極用スラリーにおいて、前記含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位の含有割合が、前記 (A) 重合体粒子 100 質量部中 1 ～ 50 質量部であることができる。

[0017] [適用例 10]

本発明に係る蓄電デバイス電極の一態様は、

集電体の表面上に適用例 1 ないし適用例 9 のいずれか一例の蓄電デバイス電極用スラリーを用いて形成された活物質層を備えることを特徴とする。

[0018] [適用例 1 1]

本発明に係る蓄電デバイスの一態様は、
適用例 1 0 の蓄電デバイス電極を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明に係る蓄電デバイス電極用スラリーによれば、水存在下におけるリチウム含有ニッケル複合酸化物の変質を抑制できるため、電池容量が高く、かつ充放電レート特性に優れた蓄電デバイスを作製することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 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、下記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変型例も含む。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。

[0021] 1. 蓄電デバイス電極用スラリー

本実施の形態に係る蓄電デバイス電極用スラリー（以下、単に「電極用スラリー」ともいう）は、（A）重合体粒子（以下、単に「バインダー」または「（A）成分」ともいう）と、（C）リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子（以下、単に「（C）成分」ともいう）と、（D）水（以下、単に「（D）成分」ともいう）と、を含有し、前記電極用スラリー 1 0 0 質量％中、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が 0. 0 2 質量％未満である。本実施の形態に係る電極用スラリーは、リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等の蓄電デバイスに用いられる電極を作製する用途に用いられる。具体的には、電極用スラリーを集電体表面に塗布して乾燥させることにより、活物質である（C）成分がバインダーを介して集電体に結着された電極を作製することができる。本実施の形態に係る電極用スラリーは、（D）水中に（A）重合体粒子と（C）リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子とが分散している状態で存在する水系分散液である。

[0022] 上述のように本実施の形態に係る電極用スラリーにおいて、前記電極用ス

ラリー１００質量％中、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が０．０２質量％未満であり、０．０００００５～０．０１８質量％であることが好ましく、０．０００１～０．０１５質量％であることがより好ましく、０．０００７～０．００６質量％であることが最も好ましい。

[0023] ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属は、電極用スラリーを集電体に塗布して乾燥させる工程において除去することができず、塗布後の活物質層に残留する。その結果、蓄電デバイスが充放電を繰り返すことにより徐々に集電体の腐食が促進されて耐久性が劣化したり、活物質と反応して充放電に寄与することのできない不活性酸化物の生成を促進するなど、多くの問題がある。しかしながら、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が前記範囲である場合、良好な充放電特性を発現させることができる。ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が前記範囲にない場合、電極用スラリー中において（Ｃ）成分が変質しやすくなり、電極用スラリーのｐＨが上昇する傾向がある。これにより、集電体の腐食が促進されて、蓄電デバイスの内部抵抗値が上昇するなど電気特性が著しく低下する。

[0024] なお、本願において電極用スラリーに含有されるナトリウムの含有量およびカリウムの含有量は、電極用スラリーを遠心分離して得られる上澄み液をＩＣＰ発光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）またはＩＣＰ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）を用いて定量した値である。ＩＣＰ発光分析装置として、例えば「ＩＣＰＥ－９０００（島津製作所社製）」等を使用することができる。ＩＣＰ質量分析装置として、例えば「ＩＣＰＭ－８５００（島津製作所社製）」、「ＥＬＡＮ ＤＲＣ ＰＬＵＳ（パーキンエルマー社製）」等を使用することができる。なお、本明細書に記載されているナトリウムおよびカリウムの含有量は、電極用スラリー１００質量％中のナトリウムおよびカリウムの質量％である。以下、本実施の形態に係る電極用スラリーに含まれる成分について詳述する。

[0025] １．１．（Ａ）重合体粒子

本実施の形態に係る電極用スラリーは（Ａ）重合体粒子を含有する。この

(A) 重合体粒子を構成する重合体は、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位を有するが、該繰り返し単位のうち少なくとも一部がカルボン酸オニウム塩であることが好ましい。不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位のうち少なくとも一部がカルボン酸オニウム塩であることにより、後述する (C) 成分の水との混合による変質を効果的に抑制することができる。これにより、電極用スラリー中で (C) 成分の変質に伴って生じる Ni^{2+} イオン等の溶出が抑制される。その結果、電極用スラリーの pH 低下を抑制でき、さらには集電体の腐食も抑制されるため、より良好な電気特性と密着性とが両立された活物質層を集電体の表面に形成することができる。

[0026] また、上述した作用効果は、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位のうち少なくとも一部がカルボン酸オニウム塩であればより効果的に得られるが、カルボン酸オニウム塩の割合が高くなればなるほど得られやすい。したがって、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位の全部がカルボン酸オニウム塩であることが好ましい。

[0027] なお、前記不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位がアルカリ金属塩である場合には、電極用スラリー中において (C) 成分が変質しやすくなり、電極用スラリーの pH が低下する傾向がある。これにより、集電体の腐食が促進されて、ひいては電気特性が著しく低下する。さらに、アルカリ金属は、電極用スラリーを集電体に塗布して乾燥させる工程において除去することができず、塗布後の活物質層に残留する。その結果、蓄電デバイスが充放電を繰り返すことにより徐々に集電体の腐食が促進されて耐久性が劣化したり、活物質と反応して充放電に寄与することのできない不活性酸化物の生成を促進するなど、多くの問題がある。

[0028] (A) 重合体粒子としては特に限定されないが、具体的には、乳化重合、播種乳化重合、懸濁重合、播種懸濁重合、溶液析出重合等の方法によって得られる重合体粒子（以下、「未処理重合体粒子」ともいう）の水系分散液をそのまま使用することができる。この水系分散液に、アンモニア、有機アミン化合物（エタノールアミン、ジエチルアミン等）等の水溶液を加えて塩を

形成させてもよい。特にアンモニア水溶液を用いて塩を形成させることにより、活物質の変質および集電体の腐食を効果的に抑制でき、蓄電特性をより向上させることが可能となる。また、アンモニア水溶液を用いて塩を形成させた場合、電極用スラリーを集電体に塗布して乾燥させる工程において乾燥温度を制御することにより、全部または一部のアンモニウム塩を分解除去することもできる。その結果、蓄電デバイスの特性に応じて塗布後の活物質層の電気特性をファインチューニングすることができる。

[0029] なお、未処理重合体粒子を得る方法としては、重合体を溶剤に溶解ないし膨潤させ、該溶媒と相溶しない媒体中で攪拌混合した後、脱溶剤する溶解分散法も可能である。さらに、これらの方法により得られた重合体粒子に対して化学修飾や、電子線照射等の物理的変性を行ってもよい。

[0030] 上記の未処理重合体粒子を得るための重合性不飽和単量体は、特に限定されるものではない。かかる単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)メタクリル酸n-デシル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、マレイン酸モノメチル等の不飽和カルボン酸エステル；

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、(メタ)アクリル酸テトラフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル、(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の含フッ素エチレン系単量体；

1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ヘプタジエン等の共役ジエン化

合物；

スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物；

エチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル化合物等が挙げられる。これらの単量体は、一種単独または二種以上組み合わせて使用することができる。

[0031] なお、(A) 重合体粒子は、上記含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位と、上記不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位と、を有する重合体粒子であることが好ましい。これにより、含フッ素エチレン系単量体に由来する良好な耐酸化性と、不飽和カルボン酸エステルに由来する良好な密着性と、を同時に発現させることができ、より良好な充放電特性を示す電極を製造することができる。

[0032] 上記含フッ素エチレン系単量体に由来する繰返し単位の含有割合は、(A) 重合体粒子100質量部中1～50質量部であることが好ましく、2～20質量部であることがより好ましい。また、上記不飽和カルボン酸エステルに由来する繰返し単位の含有割合は、(A) 重合体粒子100質量部中50～90質量部であることが好ましく、65～85質量部であることがより好ましい。各々の繰返し単位の含有割合が上記範囲であると、良好な耐酸化性と、良好な密着性と、を同時に発現させることが容易となり、より良好な充放電特性を示す電極を製造することができる。

[0033] 上記の未処理重合体粒子に不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位を導入するための重合性不飽和単量体についても特に限定されるものではない。かかる単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸化合物等が挙げられる。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。これらの単量体は、一種単

独または二種以上組み合わせて使用することができる。

[0034] 重合体粒子（A）中の不飽和カルボン酸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0.1～15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。不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位の含有割合が前記範囲にあると、上述した作用効果がより効果的に得られる。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。

[0035] また、上記単量体を主とし、これに少量の架橋性単量体を加えて重合することにより、バインダーとなる重合体に架橋構造を付与することは、重合体粒子が分散媒体や電解液に溶解しにくくなるので好ましい。かかる架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物；ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール等の多官能ジメタクリル酸エステル；トリメタクリル酸トリメチロールプロパン等の多官能トリメタクリル酸エステル；ジアクリル酸ポリエチレングリコール、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール等の多官能ジアクリル酸エステル；トリアクリル酸トリメチロールプロパン等の多官能トリアクリル酸エステルが挙げられる。架橋性単量体は、重合性単量体全体に対して、通常0.1～20質量%、好ましくは0.5～15質量%の割合で使用される。

[0036] また、未処理重合体粒子に不飽和カルボン酸に由来する繰返し単位を導入するために、たとえば（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等の不飽和カルボン酸エステル共重合体を加水分解させてもよい。

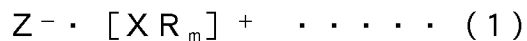
[0037] （A）成分の含有量は、後述する（C）成分100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以上4質量部以下であることが特に好ましい。（A）成分の含有量が前記範囲にあると、（C）成分の変質を効果的に抑制することができ、（A）成分が（C）成分間のイオンや電子の移動を阻害しない。そのため、良好な蓄電特性を有する蓄電デバイ

スを作製することができる。

[0038] 1. 2. (B) オニウム塩

本実施の形態に係る電極用スラリーは、(B) オニウム塩（以下、単に「(B) 成分」ともいう）を含有することができる。本実施の形態に係る電極用スラリーが(B) 成分を含有することにより、後述する(C) 成分の分散性がより良好となり、集電体の表面上に均一な活物質層を有する電極を作製することができる。この電極を備えることで、より良好な蓄電特性を有する蓄電デバイスが得られる。また、電極用スラリーにおいて、上記(A) 成分との間でオニウムイオンの交換が発生した場合でも(A) 成分の特性は損なわれない。

[0039] (B) オニウム塩としては、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。



(式(1)中、Xはホウ素、窒素、アルミニウム、ケイ素、リンおよび砒素から選択される少なくとも1種の原子を表す。複数存在するRはそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。Zは有機酸から水素イオンを除いた残基を表す。mは3～6の整数を表す。)

[0040] 前記一般式(1)中、Xはホウ素、窒素、アルミニウム、ケイ素、リンおよび砒素から選択される少なくとも1種の原子を表し、適宜蓄電デバイスに必要なものを選択することができるが、本実施の形態に係る電極用スラリーより作製される電極の充放電の安定性の観点から、Xは窒素原子であることが好ましい。

[0041] 前記一般式(1)中、複数存在するRはそれぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表し、適宜蓄電デバイスに最適なものを選択することができる。なお、本実施の形態に係る電極用スラリーより作製される電極の充放電の安定性の観点から、Rは水素原子であることが好ましい。

[0042] 前記一般式(1)中、Zは有機酸から水素イオンを除いた残基を表し、適宜蓄電デバイスに必要な元素を選択することができる。なお、本実施の形態

に係る電極用スラリーの安定性及び該スラリーから作製される電極の充放電の安定性の観点から、Rはカルボン酸残基（ $-\text{COO}^-$ ）であることが好ましい。

[0043] 前記（B）成分としては、有機酸と、アンモニアや有機アミン化合物（エタノールアミン、ジエチルアミン等）等と、が反応して生成するオニウムイオン（ $[\text{NR}_m]^+$ 、複数存在するRはそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を示す）を含有するオニウム塩であることが好ましく、上記（A）成分の有するカルボン酸オニウム塩と同種のオニウム塩であることがより好ましい。なお、本願発明においては、有機酸と、アンモニアや有機アミン化合物（エタノールアミン、ジエチルアミン等）等と、が反応して生成する塩を「有機酸オニウム塩」ともいう。（B）成分として有機酸オニウム塩を使用した場合、電極作製の際に活物質層を加熱することにより、有機酸オニウム塩に由来する成分を容易に分解除去することができる。

[0044] 有機酸オニウム塩の具体例としては、セルロース系化合物（カルボキシアルキルセルロース等）のアンモニウム塩；ポリカルボン酸系化合物（ポリ（メタ）アクリル酸、変性ポリ（メタ）アクリル酸等）のアンモニウム塩等の水溶性重合体が挙げられる。これらの有機酸オニウム塩の中でも、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩を用いると、電極用スラリーを集電体に塗布して乾燥させる工程において、乾燥温度を制御することにより、全部または一部のカルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩を分解除去することもできる。その結果、蓄電デバイスの特性に応じて塗布後の活物質層の電気特性を厳密にコントロールすることができるので好ましい。

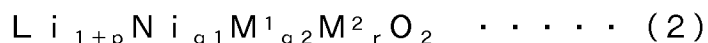
[0045] （B）成分の含有量は、（C）成分100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.2質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、0.3質量部以上4質量部以下であることが特に好ましい。（B）成分の含有量が前記範囲であると、電極用スラリー中の（C）成分の分散性がさらに良好となり、集電体の表面上に均一な活物質層が形成されやすい。

[0046] なお、有機酸の中和塩としてはアルカリ金属塩等も存在し、むしろアルカリ金属塩の方が汎用性も高いといえる。しかしながら、有機酸のアルカリ金属塩を使用した場合には、電極用スラリー中において（Ｃ）成分が変質しやすくなり、電極用スラリーのｐＨが上昇する傾向がある。これにより、集電体の腐食が促進されて、ひいては電気特性が著しく低下する。さらに、アルカリ金属は、電極用スラリーを集電体に塗布して乾燥させる工程において除去することができず、塗布後の活物質層に残留する。その結果、蓄電デバイスが充放電を繰り返すことにより徐々に集電体の腐食が促進されて耐久性が劣化したり、活物質と反応して充放電に寄与することのできない不活性酸化物の生成を促進するなど、多くの問題がある。

[0047] １．３．（Ｃ）リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子

本実施の形態に係る電極用スラリーは、（Ｃ）リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子を含有する。ここで「酸化物」とは、酸素と、酸素よりも電気陰性度の小さい元素と、からなる化合物または塩を意味する概念であり、金属酸化物のほか、金属のリン酸塩、硝酸塩、ハロゲンオキソ酸塩、スルホン酸塩などをも包含する概念である。（Ｃ）成分は、一般に蓄電デバイスに使用される活物質であれば特に限定されない。本実施の形態に係る電極用スラリーは、（Ｃ）成分の水に対する安定性を向上させることにより、電極用スラリー中における（Ｃ）成分の変質を抑制できる。したがって、水との反応性に富み、変質しやすい（Ｃ）成分であっても、本実施の形態では好適に使用することができる。

[0048] 上記（Ｃ）成分を構成するリチウム含有ニッケル複合酸化物としては、例えば下記一般式（２）で表される複合金属酸化物が挙げられる。



（式（２）中、 M^1 はＣｏおよびＭｎよりなる群から選択される少なくとも１種の金属原子であり；

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

Oは酸素原子であり；

p、q 1、q 2およびrは、それぞれ、 $0.10 \leq p \leq 0.4$ 、 $0.00 \leq q 1 \leq 0.85$ 、 $4.00 \leq q 2 \leq 0.85$ および $2.00 \leq r \leq 0$ の範囲の数である。）

[0049] また、上記（C）成分を構成するリチウム含有ニッケル複合酸化物としては、 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ($x+y+z=1$)、 $Li(Ni_xCo_yAl_z)_aB_bO_2$ ($x+y+z=1$ 、 $a+b=1$) 等も挙げることができ、これらの具体例としては、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、 $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})_{0.99}B_{0.01}O_2$ 、 $LiNi_{1/2}Co_{1/5}Mn_{3/10}O_2$ 等が挙げられる。これらの中でも特に $LiNi_{1/2}Co_{1/5}Mn_{3/10}O_2$ は、高容量リチウムイオン二次電池に好適に用いられる。

[0050] 活物質の数平均粒子径（D_b）は、正極では0.4～20 μmの範囲とすることが好ましく、0.5～15 μmの範囲とすることがより好ましい。活物質の数平均粒子径が前記範囲内であると、活物質内におけるリチウムの拡散距離が短くなるので、充放電の際のリチウムの脱挿入に伴う抵抗を低減することができ、その結果、充放電特性がより向上する。さらに、電極用スラリーが後述の導電付与剤を含有する場合、活物質の数平均粒子径が前記範囲内であることにより、活物質と導電付与剤との接触面積を十分に確保することができることとなり、電極の電子伝導性が向上し、電極抵抗がより低下する。

[0051] ここで、活物質の数平均粒子径（D_b）とは、レーザー回折法を測定原理とする粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、小さい粒子から粒子を累積したときの粒子数の累積度数が50%となる粒子径（D₅₀）の値である。このようなレーザー回折式粒度分布測定装置としては、例えばHORI B A L A-300シリーズ、HORI B A L A-920シリーズ（以上、株式会社堀場製作所製）などを挙げることができる。この粒度分布測定装置は、活物質の一次粒子だけを評価対象とするものではなく、一次粒子が凝

集して形成された二次粒子をも評価対象とする。従って、この粒度分布測定装置によって得られた数平均粒子径（ D_b ）は、電極用スラリー中に含まれる活物質の分散状態の指標とすることができる。なお、活物質の平均粒子径（ D_b ）は、電極用スラリーを遠心分離して活物質を沈降させた後、その上澄み液を除去し、沈降した電極活物質を上記の方法により測定することによっても測定することができる。

[0052] 1. 4. (D) 水

本実施の形態に係る電極用スラリーは、分散媒体として（D）水を含む。本実施の形態に係る電極用スラリーは、（A）成分や（C）成分の種類に応じて、水と水以外の分散媒体との混合媒体を使用することもできる。水と水以外の分散媒体との混合媒体を使用する場合、分散媒体 100 質量%中、水の含有量は 80 質量%以上が好ましく、90 質量%以上がより好ましい。

[0053] 本実施の形態に係る電極用スラリーに用いることのできる水以外の分散媒体としては、標準沸点が 80～350℃である非水系媒体が好ましい。このような非水系媒体としては、たとえば N-メチルピロリドン；トルエン、キシレン、n-ドデカン、テトラリン等の炭化水素類；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等のアルコール類；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、イソホロン等のケトン類；酢酸ベンジル、酪酸イソペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類；o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン等のアミン類；N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類； γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド・スルホン類が挙げられる。これらの中でも N-メチルピロリドンが好ましい。

[0054] 1. 5. その他の添加剤

本実施の形態に係る電極用スラリーには、必要に応じて導電付与剤を添加

することができる。導電付与剤としては、グラファイト、活性炭等のカーボンが挙げられる。カーボンとしては、たとえばアセチレンブラック、ファーネスブラック、黒鉛、炭素繊維、フラーレン類等が挙げられる。中でも、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。導電付与剤の使用量は、通常活物質100質量部に対して1～20質量部、好ましくは2～10質量部である。

[0055] 1. 6. pH

本実施の形態に係る電極用スラリーのpHは、好ましくは8以上10以下であり、より好ましくは8.5以上9.5以下である。pHが前記範囲にあると、前記(C)成分の水による変質を効果的に抑制することができ、さらにスラリーの分散安定性を向上させることができる。

[0056] 1. 7. 調製方法

本実施の形態に係る電極用スラリーは、(A)成分、(C)成分および(D)成分、さらに必要に応じて(B)成分を攪拌機、脱泡機、ビーズミル、高圧ホモジナイザー等を利用して混合することにより作製することができる。また、電極用スラリーの調製は、減圧下で行うことが好ましい。これにより、得られる電極層内に気泡が生じることを防止することができる。

[0057] 電極用スラリーを調製するための混合攪拌には、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100 μ mより大きい凝集物が無くなるように混合分散すべきである。混合機としては、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が例示される。

[0058] 2. 蓄電デバイス電極

本実施の形態に係る蓄電デバイス電極（以下、単に「電極」ともいう）は、金属箔等の集電体の表面に、上述した電極用スラリーを塗布し乾燥させることにより、バインダーおよび活物質、さらに必要に応じて添加した導電付

与剤等を含有する活物質層が結着されてなるものである。本実施の形態に係る電極によれば、集電体の表面に上述した電極用スラリーから形成された活物質層を有するため、電池容量が高く、かつ充放電レート特性に優れた蓄電デバイスを作製することができる。

[0059] 2. 1. 集電体

集電体の具体例としては、金属箔、エッチング金属箔、エキスパンドメタル等が挙げられる。集電体を構成する材料の具体例としては、アルミニウム、銅、ニッケル、タンタル、ステンレス、チタン等の金属材料が挙げられ、適宜選択して用いることができる。集電体の厚みは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0060] 2. 2. 電極の作製方法

電極用スラリーを集電体へ塗布する手段の具体例としては、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、エアナイフ法等が挙げられる。また、電極用スラリー塗布膜の乾燥処理方法の具体例としては、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線等の照射による乾燥法が挙げられる。乾燥速度は、通常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調整する。乾燥温度は $20 \sim 250^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、乾燥時間は $1 \sim 120$ 分間であることが好ましく、 $5 \sim 60$ 分間であることがより好ましい。

[0061] さらに、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質層の密度を高めてもよい。プレス加工する手段の具体例としては、高圧スーパープレス、ソフトカレンダー、1トンプレス機等が挙げられる。プレス加工の条件は、用いる加工機に応じて適宜設定される。このようにして形成される活物質層は、厚みが $40 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、密度が $1.3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ である。このようにして得られる電極は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等の電極として好適に用いることが

できる。なお、高容量のリチウムイオン二次電池として用いる場合には、さらに密度を高めることが好ましく、具体的には $2.7 \sim 4.0 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $3.0 \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。

[0062] 4. 蓄電デバイス

本実施の形態に係る蓄電デバイスは、上述した電極を備えたものであり、さらに電解液を含み、セパレータ等の部品を用いて、常法に従って製造されるものである。具体的な製造方法としては、たとえば、負極と正極とをセパレータを介して重ね合わせ、これを電池形状に応じて巻く、折るなどして電池容器に入れ、電池容器に電解液を注入して封口する方法が挙げられる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など何れであってもよい。

[0063] 電解液は、通常の蓄電デバイスに用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

[0064] 電解質の具体例としては、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がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等が挙げられる。

[0065] この電解質を溶解させるための溶媒の具体例としては、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、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；トリメトキシシラン、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等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン等のオキサラン類；アセトニトリル、ニトロメタン等の窒素含有化合物；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピ

オン酸エチル、リン酸トリエステル等のエステル類；ジグリム、トリグリム、テトラグリム等のグリム類；アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；スルホラン等のスルホン類；2-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン、2,4-ブタンスルトン、1,8-ナフタスルトン等のスルトン類等が挙げられる。これらは、単独もしくは二種以上の混合溶媒として使用することができる。

[0066] 4. 実施例

以下、本発明を実施例に基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。なお、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。

[0067] 4. 1. (A) 重合体粒子の合成

<一段階目の反応>

電磁式攪拌機を備えた内容積約6リットル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リットル、および乳化剤としてパーフルオロデカン酸アンモニウム25gを仕込み、350rpmで攪拌しながら60℃まで昇温した。次いで、フッ化ビニリデン（VDF（登録商標））44.2%、および六フッ化プロピレン（HFP）55.8%からなる混合ガスを、内圧が20kg/cm²Gに達するまで仕込んだ。その後、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25gを、窒素ガスを使用して圧入し、重合を開始させた。重合中はVDF60.2%、及びHFP39.8%からなる混合ガスを逐次圧入して、圧力を20kg/cm²Gに維持した。また、重合の進行とともに重合速度が低下するため、3時間経過後に、先と同量の重合開始剤を、窒素ガスを使用して圧入して、更に3時間反応を継続させた。反応液を冷却するとともに攪拌を停止し、未反応単量体を放出して反応を停止させ、フッ素重合体のラテックスを得た。

[0068] <二段階目の反応>

内部を十分に窒素置換した容量 2 リットルのセパラブルフラスコに水（水性媒体） 1 2 0 部、一段階目の反応にて得られたフッ素重合体のラテックス 1 1 部（固形分換算）を仕込み、内部を十分に窒素置換した。一方、別の容器に、水 4 5 部、乳化剤としてエーテルサルフェート型乳化剤（株式会社 A D E K A 製、商品名「アデカリアソープ S R 1 0 2 5」）を固形分換算で 0 . 9 部、エチルアクリレート 1 1 部、アクリロニトリル 2 0 部、2-エチルヘキシルアクリレート 5 9 部、メチルメタクリレート 5 部およびメタクリル酸 5 部を加え、十分に攪拌することで上記各モノマーを含むモノマー乳化液を作製した。その後、上記フラスコ内部の昇温を開始し、6 0 °C に到達したところで、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0 . 2 4 部を加え、更に 7 0 °C に到達した時点でモノマー乳化液の添加を開始した。反応温度を 7 0 °C に維持したままモノマー乳化液を 3 時間かけて投入し、更に 8 0 °C にて 2 時間反応させた。冷却して反応を停止させた後、アンモニウム水溶液で p H を 7 . 6 に調整して、重合体粒子 A の水性分散液を得た。

[0069] また、二段階目の反応にてアクリロニトリル 1 0 部、メチルメタクリレート 1 5 部に変更した以外は、上記の合成方法と同様にして、重合体粒子 B の水性分散液を得た。

[0070] また、二段階目の反応にてアクリロニトリル 0 部、メチルメタクリレート 2 5 部に変更した以外は、上記の合成方法と同様にして、重合体粒子 C の水性分散液を得た。

[0071] また、二段階目の反応にてアンモニア水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を使用した以外は、上記の合成方法と同様にして、重合体粒子 D の水性分散液を得た。

[0072] また、二段階目の反応にてアンモニア水溶液の代わりに水酸化カリウム水溶液を使用した以外は、上記の合成方法と同様にして、重合体粒子 E の水性分散液を得た。

[0073] また、一段階目の反応を行わずに二段階目の反応において、エチルアクリレート 1 1 部の代わりにテトラフルオロエチルアクリレート 1 1 部、メタク

リル酸 5 部の代わりにアクリル酸 5 部とした以外は、上記の合成方法と同様に、重合体粒子 F の水性分散液を得た。

[0074] また、一段階目の反応を行わずに二段階目の反応において、エチルアクリレート 1 1 部の代わりにヘキサフルオロイソプロピルアクリレート 1 1 部とした以外は、上記の合成方法と同様に、重合体粒子 G の水性分散液を得た。

[0075] また、一段階目の反応を行わずに二段階目の反応において、エチルアクリレート 1 1 部の代わりにテトラフルオロエチルメタクリレート 1 1 部、メタクリル酸 5 部の代わりにアクリル酸 5 部とした以外は、上記の合成方法と同様に、重合体粒子 H の水性分散液を得た。

[0076] 4. 2. 電極用スラリーの調製

4. 2. 1. 実施例 1

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に、（B）成分としてアンモニウムCMC（ダイセル化学工業株式会社製、品番「DN-800H」）1部（固形分換算、4質量%の水溶液として添加）、（C）成分として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 100部（固形分換算）、導電付与剤としてアセチレンブラック5部（固形分換算）、および水の総量が25部となるように投入し、60rpmで1時間攪拌を行った。その後、（A）成分として前記「4. 1. （A）重合体粒子の合成」で作製された重合体粒子A 2部（固形分換算）を加え、更に1時間攪拌しペーストを得た。得られたペーストに水10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、更に真空条件下1,800rpmで1.5分間攪拌・混合することにより、実施例1に係る電極用スラリーを得た。

[0077] このようにして得られた電極用スラリーを遠心分離することにより上澄み液を回収し、ICP-MS（パーキンエルマー社製、型番「ELAN DRCP PLUS」）を用いてナトリウムおよびカリウムの含有量を測定した。

その結果、電極用スラリー１００質量％中、ナトリウムの含有量は０．０００９５質量％であり、カリウムの含有量は０．００００５質量％であった。したがって、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量は０．００１質量％であった。

[0078] ４．２．２．実施例２～１５、比較例１～９

表１～表５にそれぞれ示す組成とした以外は、実施例１と同様にして、実施例２～１５、比較例１～９に係る電極用スラリーを得た。なお、比較例９に係る電極用スラリーは、実施例１において重合体粒子Ａの水性分散液の代わりにＰＴＦＥ水性分散体（旭硝子製、商品名「Ｆｌｕｏｎ（Ｒ） ＰＴＦＥ ディスパージョン、ＡＤ９３８Ｌ」）を５部（固形分換算）使用した以外は、実施例１と同様にして電極用スラリーを得た。また、得られた各電極用スラリーについて、実施例１と同様にしてナトリウムおよびカリウムの合計含有量を測定した。その結果を表１～表５に併せて示す。

[0079] なお、表１～表５に示す（Ｂ）オニウム塩は、ダイセル化学工業株式会社製の商品名「ＣＭＣダイセル」であり、各品番は下記の特徴を有している。

- ・ＤＮ－８００Ｈ（カルボキシメチルセルロースアンモニウム、１％水溶液粘度：７００～１０００ｍＰａ・ｓ）
- ・ＤＮ－４００Ｈ（カルボキシメチルセルロースアンモニウム、１％水溶液粘度：４００～６００ｍＰａ・ｓ）
- ・ＤＮ－１００Ｌ（カルボキシメチルセルロースアンモニウム、１％水溶液粘度：１００～３００ｍＰａ・ｓ）
- ・ＤＮ－１０Ｌ（カルボキシメチルセルロースアンモニウム、１％水溶液粘度：１０～５０ｍＰａ・ｓ）

[0080] また、表３および表５に示す「１３９０」は、ダイセル化学工業株式会社製の商品名「ＣＭＣダイセル」であり、下記の特徴を有するナトリウム塩である。

- ・１３９０（カルボキシメチルセルロースナトリウム、１％水溶液粘度：２５００～４５００ｍＰａ・ｓ）

[0081] 4. 3. リチウムイオン二次電池の作製

4. 3. 1. リチウムイオン二次電池正極の作製

＜実施例 1～9、比較例 1～5＞

アルミ箔からなる集電体の表面に、上記で調製した表 1～表 3 に記載の電極用スラリーをそれぞれ乾燥後の膜厚が $90\text{ }\mu\text{m}$ 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 分間乾燥させた。その後、電極層の密度が 1.7 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、リチウムイオン二次電池正極を得た。

[0082] ＜実施例 10～15、比較例 6～9＞

アルミ箔からなる集電体の表面に、上記で調製した表 4～5 に記載の電極用スラリーをそれぞれ乾燥後の膜厚が $110\text{ }\mu\text{m}$ 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 分間乾燥させた。その後、電極層の密度が 3.4 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、リチウムイオン二次電池正極を得た。

[0083] 4. 3. 2. リチウムイオン二次電池負極の作製

二軸型プラネタリーミキサー（プライミクス社製、商品名「TKハイビスミックス 2P-03」）に、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）4 部（固形分換算）、負極活物質としてグラファイト 100 部（固形分換算）、N M P（N-メチルピロリドン）80 部を投入し、 60 rpm で 1 時間攪拌を行った。その後、更に N M P 20 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、 200 rpm で 2 分間、次いで $1,800\text{ rpm}$ で 5 分間、更に真空条件下 $1,800\text{ rpm}$ 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。銅箔からなる集電体の表面に、調製した電極用スラリーを、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 分間乾燥させた。その後、電極層の密度が 1.8 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、リチウムイオン二次電池負極を得た。

[0084] 4. 3. 3. 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、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」）に、上記「4. 3. 2. リチウムイオン二次電池負極の作製」にて作製した負極を直径 15.95 mm に打ち抜き成型したものを載置した。次いで、直径 24 mm に打ち抜いたポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータ（セルガード株式会社製、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。その後、上記「4. 3. 1. リチウムイオン二次電池正極の作製」にて作製した正極を直径 16.16 mm に打ち抜き成型したものを載置し、前記2極式コインセルの外装ボディーをネジで閉めて封止することによりリチウムイオン二次電池を作製した。なお、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／ジエチルカーボネート $=1/1/1$ の溶媒に、 LiPF_6 を1モル／リットルの濃度で溶解した溶液である。

[0085] 4. 4. 充放電特性の評価

上記「4. 3. 3. リチウムイオン電池セルの組立て」にて作製したセルを、充放電測定装置（北斗電工株式会社製、型番「HJ1001SM8A」、電池セル常温下）に接続して以下に示す充放電特性の評価を行った。その結果を表1～表5に併せて示す。

[0086] 4. 4. 1. 充電レート特性

まず、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）とした。その後、定電流（ 0.2 C ）にて放電を開始し、電圧が 2.5 V になった時点を放電完了（カットオフ）とした。

[0087] 次いで、同じセルを定電流（ 3.0 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）とした。その後、定電流

(0.2 C) にて放電を開始し、電圧が2.5 Vになった時点を放電完了（カットオフ）とした。このようにして測定した3.0 Cでの充電容量を0.2 Cでの充電容量で割った値を、3.0 Cの充電容量維持率（%）とした。3.0 Cの充電容量維持率が60%以上である場合、高速充電時の抵抗が低いと判定できるため良好と判断できる。

[0088] なお、測定条件において「1 C」とは、ある一定の電気容量を有するセルを定電流放電して1時間で放電終了となる電流値のことを示す。たとえば「0.1 C」とは、10時間かけて放電終了となる電流値のことであり、10 Cとは0.1時間かけて放電完了となる電流値のことである。

[0089] 4.4.2. 内部直流抵抗値（DC-IR）

上記「4.4.1. 充電レート特性」の評価後に、同じセルを定電流（0.2 C）にて50% DOD（3.8 V）まで充電した。その後、定電流（0.5 C）にて10秒間充電を行った際の電圧変化を読み取り、1分間休止した後、さらに定電流（0.5 C）にて10秒間放電を行った際の電圧変化を読み取った。電流値を0.5 Cから1.0 C、2.0 C、3.0 C、5.0 Cに変更した以外は同様の方法で充放電時の電圧を読み取った。

[0090] 印加した電流値（A）を横軸、電圧値（V）を縦軸としたグラフを作成し、充放電各時において、プロット点を結んだ直線の勾配値を算出した。その勾配値をそれぞれ充電時、および、放電時の内部直流抵抗値（DC-IR）とした。

[0091] 充電時および放電時のDC-IRが20 Ω以下である場合は、集電体の劣化が起きていないため抵抗が低くなり良好と判断できる。

[0092] なお、測定条件において「DOD」とは、充電容量に対する放電容量の割合を示す。たとえば「DOD 50%まで充電する」とは、全容量を100%とした場合、50%の容量だけ充電することを示す。

[0093] 4.4.3. 出力特性（放電レート特性）

上記「4.4.2. 内部直流抵抗値（DC-IR）」の評価後に、同じセルを定電流（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となった時点まで充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（3.0 C）にて放電を開始し、電圧が2.7 Vになった時点まで放電完了（カットオフ）とした。このようにして測定した3.0 Cでの放電容量を、「4.4.1. 充電レート特性」にて測定した0.2 Cでの放電容量で割った値を3.0 Cの放電容量維持率（%）とした。3.0 Cの放電容量維持率が60%以上である場合、高速放電時の抵抗が低いと判定できるため、良好と判断できる。

[0094] 4.4.4. サイクル特性

上記「4.3.3. リチウムイオン電池セルの組立て」にて作製したセルを、定電流（1.0 C）にて充電を開始し、電圧が4.2 Vになった時点で引き続き定電圧（4.2 V）にて充電を続行し、電流値が0.01 Cとなった時点まで充電完了（カットオフ）とした。その後、定電流（1.0 C）にて放電を開始し、電圧が3.0 Vになった時点まで放電完了（カットオフ）とし、1 サイクル目の放電容量を算出した。このようにして10回充放電を繰り返す、100 サイクル目の放電容量を算出した。このようにして測定した100 サイクル目の放電容量を、1 サイクル目の放電容量で割った値を100 サイクル放電維持率（%）とした。100 サイクル目の放電容量維持率が50%以上である場合、充放電サイクルで起こる電極の劣化が抑制されており良好と判断できる。

[0095]

[表1]

電極用スラリーの組成		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A) 重合体粒子	種類	重合体粒子A	重合体粒子A	重合体粒子A	重合体粒子A	重合体粒子B
	質量部	2	2	2	2	2
(B) オニウム塩	種類	DN-800H	DN-400H	DN-100L	DN-10L	DN-800H
	質量部	1	1	1	1	1
(C) リチウム含有ニッケル 複合酸化物粒子	種類	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
	質量部	100	100	100	100	100
(D) 水	質量部	35	35	35	35	35
	質量部	5	5	5	5	5
導電付与剤						
pH		8.5	9.1	8.6	9.2	9.1
電極用スラリー中の ナトリウムとカリウムの 合計含有量(質量%)		0.001	0.0021	0.0052	0.0008	0.003
内部直流抵抗値(Ω)		15	16	15	18	12
3.0Cの充電容量維持率(%)		85	83	88	84	85
3.0Cの放電容量維持率(%)		86	84	87	81	83
100サイクル放電維持率(%)		71	68	68	69	72

[0096]

[表2]

電極用スラリーの組成		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(A) 重合体粒子	種類	重合体粒子C	重合体粒子A	重合体粒子A	重合体粒子A
	質量部	2	2	2	2
(B) オニウム塩	種類	DN-800H	DN-800H	DN-800H	DN-800H
	質量部	1	1	1	1
(C) リチウム含有ニッケル 複合酸化物粒子	種類	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	LiNiO_2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{B}_{0.01}\text{O}_2)$
	質量部	100	100	100	100
(D) 水	質量部	35	35	35	35
	質量部	5	5	5	5
導電付与剤					
pH		9.1	8.7	9.2	9.5
電極用スラリー中の ナトリウムとカリウムの 合計含有量(質量%)		0.0036	0.0065	0.00033	0.0058
内部直流抵抗値(Ω)		16	19	18	13
3.0Cの充電容量維持率(%)		84	77	75	86
3.0Cの放電容量維持率(%)		82	76	78	88
100サイクル放電維持率(%)		74	70	70	75

[0097]

[表3]

電極用スラリーの組成		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) 重合体粒子	種類	重合体粒子A	重合体粒子D	重合体粒子D	重合体粒子E	重合体粒子E
	質量部	2	2	2	2	2
(B) オニウム塩	種類	—	DN-800H	—	DN-800H	—
	質量部	—	1	—	1	—
(C) リチウム含有ニッケル 複合酸化粒子	種類	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
	質量部	100	100	100	100	100
(D) 水	質量部	35	35	35	35	35
ナトリウム塩	種類	1390	—	1390	—	1390
	質量部	1	—	1	—	1
導電付与剤	質量部	5	5	5	5	5
pH		10.5	10.3	11.2	11.5	10.8
電極用スラリー中の ナトリウムとカリウムの 合計含有量(質量%)		0.15	0.024	0.18	0.022	0.17
内部直流抵抗値(Ω)		41	47	60	66	35
3.0Cの充電容量維持率(%)		56	49	49	48	45
3.0Cの放電容量維持率(%)		55	43	45	46	43
100サイクル放電維持率(%)		48	45	40	42	47

[0098]

[表4]

電極用スラリーの組成		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
(A) 重合体粒子	種類	重合体粒子F	重合体粒子G	重合体粒子H	重合体粒子A	重合体粒子A	重合体粒子A
	質量部	3	5	0.2	1	0.18	6
(B) オニウム塩	種類	DN-800H	DN-400H	DN-100L	DN-800H/DN-10L	DN-10L	DN-800H
	質量部	1	0.2	5	0.5/0.5	6	0.17
(C) リチウム含有ニッケル 複合酸化物粒子	種類	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$
	質量部	100	100	100	100	100	100
(D) 水	質量部	20	20	20	20	20	20
導電付与剤	質量部	5	3	3	2	3	2
pH		9.9	9.8	9.9	9.9	9.9	10
電極用スラリー中の ナトリウムとカリウムの 合計含有量(質量%)		0.010	0.0089	0.0072	0.0005	0.000006	0.0002
内部直流抵抗値(Ω)		20	17	16	17	19	20
3.0Cの充電容量維持率(%)		73	71	68	76	62	65
3.0Cの放電容量維持率(%)		73	70	67	75	61	63
100サイクル放電維持率(%)		62	61	60	68	54	55

[0099] [表5]

電極用スラリーの組成		比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
(A) 重合体粒子	種類	重合体粒子A	重合体粒子D	重合体粒子D	PTFE粒子
	質量部	1	2	3	5
(B) オニウム塩	種類	—	DN-800H	—	DN-800H
	質量部	—	1	—	1
(C) リチウム含有ニッケル 複合酸化物粒子	種類	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
	質量部	100	100	100	100
(D) 水	質量部	20	20	20	35
	種類	1390	—	1390	—
ナトリウム塩	質量部	3	—	1	—
	質量部	2	2	2	5
導電付与剤					
pH		10.9	10.8	11.2	10.7
電極用スラリー中の ナトリウムとカリウムの 合計含有量(質量%)		0.47	0.034	0.21	0.019
内部直流抵抗値(Ω)		52	61	80	40
3.0Cの充電容量維持率(%)		35	31	25	62
3.0Cの放電容量維持率(%)		34	30	22	61
100サイクル放電維持率(%)		13	18	13	37

[0100] 4. 4. 5. 評価結果

表1～表5に示すように、実施例1～15の電極用スラリーを用いて作製した電極を備えるリチウムイオン二次電池は、比較例1～9の電極用スラリーを用いて作製した電極を備えるリチウムイオン二次電池よりも優れた電気特性を有することが明らかである。

[0101] 比較例1～8の結果によれば、電極用スラリー中のナトリウムおよびカリ

ウムの合計含有量が0.02質量%以上である場合には、pHの上昇が認められると共に、良好な蓄電特性が得られないことが判明した。電極用スラリーのpH上昇が認められることから、電極用スラリー中において(C)成分が変質していると考えられる。また、このpH上昇により集電体の腐食が促進され、電気特性が著しく低下したものと考えられる。

[0102] 比較例9の結果によれば、不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位を有さないポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる粒子である場合、良好な電気特性が得られないことが判明した。

[0103] 本発明は、上述した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。例えば、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)を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、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含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

請求の範囲

- [請求項1] 蓄電デバイスに使用される電極を作製するための蓄電デバイス電極用スラリーであって、
- (A) 重合体粒子と、(C) リチウム含有ニッケル複合酸化物粒子と、(D) 水と、を含有し、
- 前記(A) 重合体粒子を構成する重合体が不飽和カルボン酸に由来する繰り返し単位を有し、
- 前記電極用スラリー100質量%中、ナトリウムおよびカリウムの合計含有量が0.02質量%未満である、蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項2] (B) オニウム塩をさらに含有する、請求項1に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項3] 前記(B) オニウム塩が、有機酸オニウム塩である、請求項2に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項4] 前記有機酸オニウム塩が、セルロース系化合物のオニウム塩である、請求項3に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項5] 前記(B) 成分の含有割合が、前記(C) 成分100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下である、請求項2ないし請求項4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項6] 前記(A) 成分の含有割合が、前記(C) 成分100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下である、請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項7] pHが8以上10以下である、請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。
- [請求項8] 前記(A) 重合体粒子が、
- 含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位と、
- 不飽和カルボンエステルに由来する繰り返し単位と、
- をさらに有する重合体粒子である、請求項1ないし請求項7のいずれ

か一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。

[請求項9] 前記含フッ素エチレン系単量体に由来する繰り返し単位の含有割合が、前記（A）重合体粒子100質量部中1～50質量部である、請求項8に記載の蓄電デバイス電極用スラリー。

[請求項10] 集電体の表面上に請求項1ないし請求項9のいずれか一項に記載の蓄電デバイス電極用スラリーを用いて形成された活物質層を備えた、蓄電デバイス電極。

[請求項11] 請求項10に記載の蓄電デバイス電極を備えた、蓄電デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/1391(2010.01) i, H01G9/058(2006.01) i, H01M4/62(2006.01) i

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)

H01M4/1391, H01G9/058, H01M4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-014254 A (Panasonic Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2010-055972 A (Unitika Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2010-189632 A (Unitika Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), entire text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March, 2012 (29.03.12)

Date of mailing of the international search report

10 April, 2012 (10.04.12)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/1391 (2010.01)i, H01G9/058 (2006.01)i, H01M4/62 (2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/1391, H01G9/058, 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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	JP 2011-014254 A（パナソニック株式会社）2011.01.20, 全文, 図1（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2010-055972 A（ユニチカ株式会社）2010.03.11, 全文（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2010-189632 A（ユニチカ株式会社）2010.09.02, 全文（ファミリーなし）	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.03.2012	国際調査報告の発送日 10.04.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 市川 篤 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 9544