



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I629824 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：102138639 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : H01M4/62 (2006.01) H01M4/134 (2010.01)

(30)優先權：2012/10/26 日本 2012-237026

2013/03/28 日本 2013-069859

(71)申請人：和光純藥工業股份有限公司(日本) WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

學校法人東京理科學(日本) TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION

(JP)

日本

(72)發明人：駒場慎一 KOMABA, SHINICHI (JP)；藪內直明 YABUUCHI, NAOAKI (JP)；韓貞姬 HAN, ZHEN-JI (CN)；佐佐木健夫 SASAKI, TAKEO (JP)；橋本翔太 HASHIMOTO, SHOTA (JP)；岡本訓明 OKAMOTO, KUNIAKI (JP)；前澤典明 MAESAWA, TSUNEAKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201226502A

TW 201238127A

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：18 共 107 頁

(54)名稱

鋰電池用結合劑、製造電極用組成物及電極

BINDER FOR LITHIUM BATTERY, COMPOSITION FOR MAKING ELECTRODE AND ELECTRODE

(57)摘要

本發明的課題係提供一種電極，即使在使用含矽之活性物質時，亦不會破壞電極構造，並可維持優異之電容量保持性的電極。

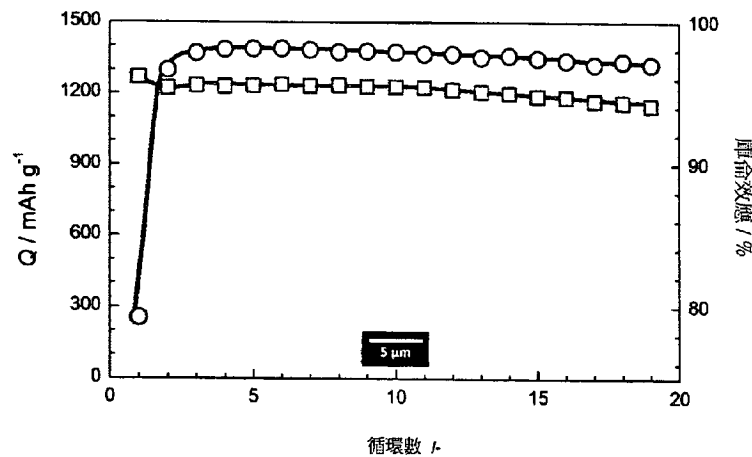
本發明係有關：「包含經選自通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物中之交聯劑所交聯的聚丙烯酸的鋰電池用結合劑(其中，含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」；「含有 1)含矽之活性物質、2)導電助劑、及 3)交聯型聚丙烯酸的製作鋰電池之電極用組合物(其中，含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」；及「具有 1)含有矽之活性物質、2)導電助劑、3)交聯型聚丙烯酸、及 4)集電體之鋰電池用之電極(其中，具有含官能基之偏二氟乙烯(vinylidene fluoride)系聚合物者除外)」。

Object of this invention is to provide an electrode, of which the electrode will not be destroyed even when a silicon containing active substance is used, and the excellent capacity retention can be maintained.

This invention relates to: a binder for lithium battery, comprising polyacrylic acid cross-linked by a cross-linking agent selected from the polymers of general formulas [1] to [13] as well as the polymer of

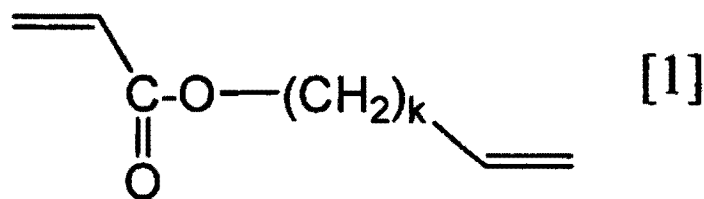
general formula [14] (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer)”; a composition for making an electrode of lithium battery, containing 1)a silicon-containing active substance, 2)a conductive additive, and 3)cross-linked polyacrylic acid (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer)”; and an electrode for lithium battery, having 1)a silicon-containing active substance, 2)a conductive additive, 3)cross-linked polyacrylic acid, and 4)a current collector (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer).”

指定代表圖：



第18圖

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

鋰電池用結合劑、製造電極用組成物及電極

BINDER FOR LITHIUM BATTERY, COMPOSITION FOR  
MAKING ELECTRODE AND ELECTRODE

## 【技術領域】

【0001】本發明係有關一種可使用於以含有矽者作為活性物質之鋰電池的結合劑、製造電極用組成物及電極。

## 【先前技術】

【0002】鋰離子電池係作為二次電池而被利用來作為行動電話等各種可攜帶式裝置(Portable Device)的電源，但係近年，設想在汽車用途等之大型電池的研究開發正如火如荼地進行。為此，現有之鋰離子電池的能量密度必須進一步增大已成為不可或缺。因此，使用高電容量的矽材料來取代作為活性物質的碳系材料被受注目。矽的高電容量，係因矽可在室溫下電氣化學性與鋰產生合金反應，故與使用碳時相比較，被認為係能產生高的電容量的原因。

然而，矽係使用來作為活性物質時，已知在充放電之際會引起很大的體積變化(肥大化至 3 倍以上)。而且，在充放電時因此體積之變化會引起電極結構的破壞，連帶的會破壞到電極。結果，有循環特性(壽命)變短等之問題。又，與石墨電極相比較，也會有自身放電變大等的問題。

【0003】另一方面，遂以電池之高電容量化或安定性能之提

**【圖式簡單說明】****【0029】**

第 1 圖表示在實驗例 1 中，有關各種結合劑的衰減全反射傅立葉變換紅外分光計(ATR-FTIR)光譜。

第 2 圖(a)至(h)表示在實驗例 2 中，藉由各種電極之光學顯微鏡及掃描電子顯微鏡所觀察到之圖像。

第 3 圖表示在實驗例 2(3)中，各種電極的初次循環之充放電曲線。

第 4 圖表示在實驗例 2(3)中，各種電極的微分電容量圖形。

第 5 圖表示在實驗例 2(3)中，各種電極的循環特性圖。

第 6 圖表示在實驗例 3 中，藉由各種電極之初次充放電的結果(a)，藉由充放電循環的放電容量之變化(b)，藉由充放電循環的庫侖效率之變化(c)，藉由充放電循環的庫侖效率( $2^{\text{nd}}$ - $10^{\text{th}}$ )之變化(d)。

第 7 圖表示在實驗例 5 中，藉由各電極之初次充放電的結果(a)，藉由充放電循環的放電容量變化(b)，藉由充放電循環的庫侖效率之變化(c)。

第 8 圖表示在實驗例 8 中，藉由使用添加及無添加 FEC 電解液的電池之初次充放電曲線(a)，藉由循環的放電容量之變化(b)，藉由循環的庫侖效率之變化(c)。

第 9 圖表示在實驗例 9(1)中，(a)CLPAH-01 漿液的觀察結果，(b)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 漿液的觀察結果，(c)CLPAH-02 漿液的觀察結果，(d)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 漿液的觀察結果，(e)CLPAH-03 漿液的觀察結果，(f)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 漿液的觀察結果。

第 10 圖表示在實驗例 9(2)中，(a)CLPAH-01 漿液的觀察結果，(b)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 漿液的觀察結果，(c)CLPAH-02 漿液的觀察結果，(d)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 漿液的觀察結果，(e)CLPAH-03 漿液的觀察結果，(f)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 漿液的觀察結果。

第 11 圖表示在實驗例 9(3)中，(a)CLPAH-01 漿液的觀察結果，(b)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 漿液的觀察結果，(c)CLPAH-02 漿液的觀察結果，(d)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 漿液的觀察結果，(e)CLPAH-03 漿液的觀察結果，(f)CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 漿液的觀察結果，(g)CLPAH-00 的漿液觀察結果。

第 12 圖(a)至(c)表示在實驗例 9(4)中，PVdF 電極的電極截面之觀察結果。

第 13 圖表示在實驗例 9(4)中，CLPAH-01 電極、CLPAH-02 電極、CLPAH-03 電極、及 CLPAH-00 電極的電極截面之觀察結果。

第 14 圖表示在實驗例 9(4)中，CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極的電極截面之觀察結果。

第 15 圖表示在實驗例 10 中，表示(a)CLPAH-01、CLPAH-02、CLPAH-03、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02、及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 各漿液的黏度測定結果，(b)有關 CLPAH-01、CLPAH-02、及 CLPAH-03 的垢塊(scale)縮小的黏度測定結果，(c)有關 CLPAH-02、CLPAH-03、及 CLPAH-00 的漿液之黏度測定結果之圖形。

第 16 圖(a)及(b)在實驗例 12 中，使用 CLPAH-01 電極、CLPAH-02 電極、及 CLPAH-03 電極，進行自身放電試驗的結果。

第 17 圖(a)及(b)在實驗例 12 中，使用 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極、

CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極，進行自身放電試驗的結果。

第 18 圖表示在實驗例 13 中，使用 5 μm 矽的鋰電池用電極之充放電試驗的結果。

### 【實施方式】

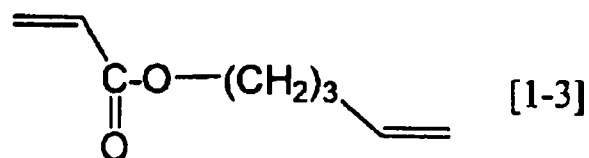
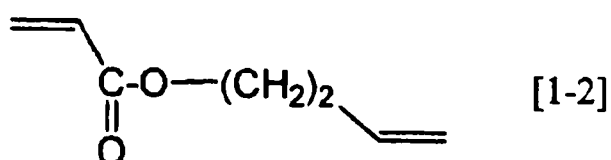
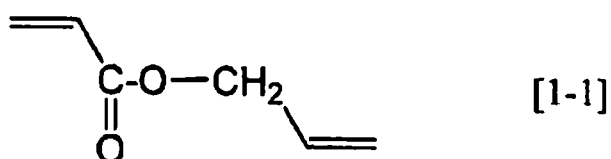
[實施發明之最佳形態]

【0030】 [通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物]

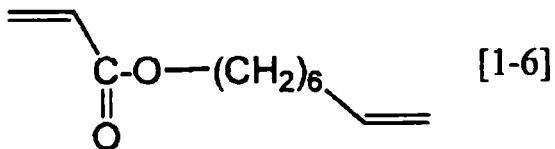
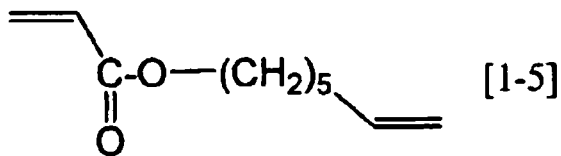
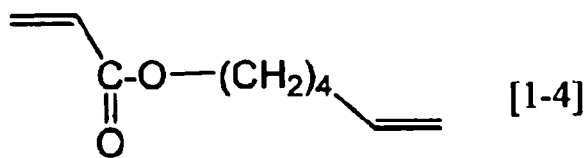
本發明中之通式[1]中的 k 一般係 1 至 6，較佳係較佳 1 至 3，更佳係 1。

【0031】 本發明中之通式[1]所示之基的較佳較佳具體例，可舉例如以下述式[1-1]至[1-6]所示之基等，

【0032】



【0033】



但以式[1-1]為特佳。

【0034】本發明中之通式[2]的  $R^{20}$  中之碳數 1 至 20 的伸烷基，可為直鏈狀，亦可為分枝狀，也可為環狀，但以直鏈狀為佳，以碳數 1 至 12 者為更佳。具體上，例如可以列舉：亞甲基、伸乙基、*n*-伸丙基、異伸丙基、*n*-伸丁基、異伸丁基、二級伸丁基、三級伸丁基、*n*-伸戊基、異伸戊基、二級伸戊基、三級伸戊基、新伸戊基、*n*-伸己基、異伸己基、二級伸己基、三級伸己基、*n*-伸庚基、異伸庚基、二級伸庚基、三級伸庚基、*n*-伸辛基、二級伸辛基、三級伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基、伸十三烷基、伸十四烷基、伸十五烷基、伸十六烷基、伸十七烷基、伸十八烷基、伸十九烷基、伸二十烷基、伸環丙烷基、伸環戊烷基、伸環己烷基、伸環庚烷基、伸環辛烷基、伸環壬烷基、伸環癸烷基、伸環十一烷基、伸環十二烷基、伸環十三烷基、伸環十六烷基、伸環十八烷基、伸環二十烷基等，其中，以亞甲基、伸乙基、*n*-伸丙基、*n*-伸丁基、*n*-伸戊基、*n*-伸己基、*n*-伸庚基、*n*-伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基等為

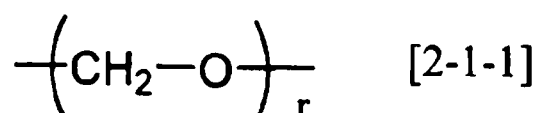
佳。

【0035】本發明中之通式[2-1]或[2-2]的  $R^{17}$ 、 $R^{18}$  及  $R^{19}$  中的碳數 1 至 6 的伸烷基者，可為直鏈狀、分枝狀、或環狀，但以直鏈狀為佳。又，碳數以 1 至 3 為佳，以 2 至 3 為更佳，以 2 為特佳。具體上，例如可以列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸丙基、甲基亞甲基、甲基伸乙基、乙基亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、伸環丙基、伸環戊基、伸環己基等，而以亞甲基、伸乙基、伸丙基為佳，以伸乙基、伸丙基為更佳。

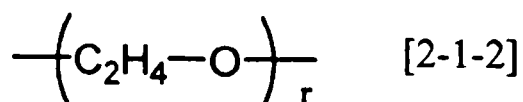
【0036】本發明之通式[2-1]中的  $r$ ，較佳較佳係 2 至 6 的整數，更佳的係 4 至 6 的整數。

【0037】本發明相關的通式[2-2]中的  $t$ ，較佳係 1 至 7 的整數，更佳係 1 至 5 的整數，最佳係 1 至 3。

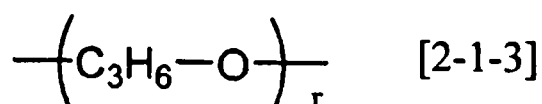
【0038】本發明中之通式[2-1]所示基的較佳具體例，係例如以下述通式[2-1-1]至[2-1-3]所示的基



【0039】



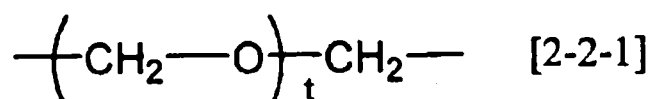
【0040】



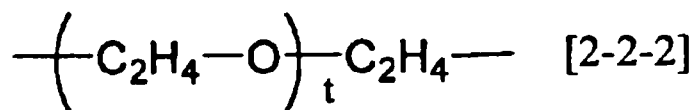
(式中， $r$  係與上述相同。)，其中，以式[2-1-2]所示的基為佳。

【0041】本發明中之通式[2-2]所示的基之較佳具體例，係例

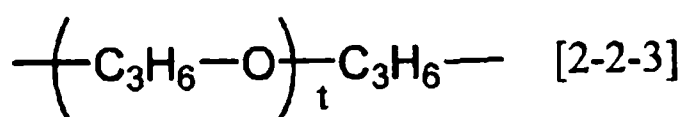
如可以列舉:下述通式[2-2-1]至[2-2-3]所示的基



【0042】



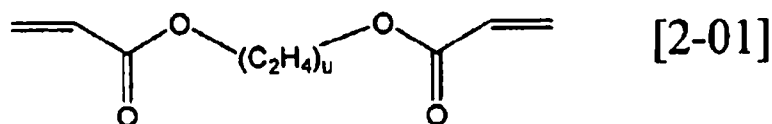
【0043】



(式中，t 係與上述相同。)等。

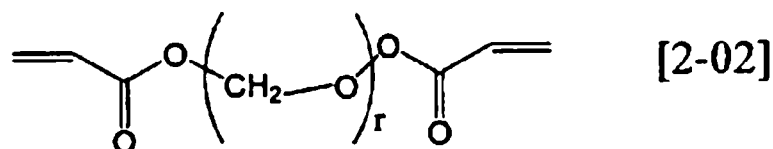
【0044】在本發明的通式[2]所示之基之較佳具體例，係例如，可以列舉:以下述通式[2-01]至[2-14]所示的基等，其中以[2-05]至[2-07]及[2-12]至[2-14]為佳，以通式[2-06]及[2-13]為更佳，以[2-06]為特佳。

【0045】

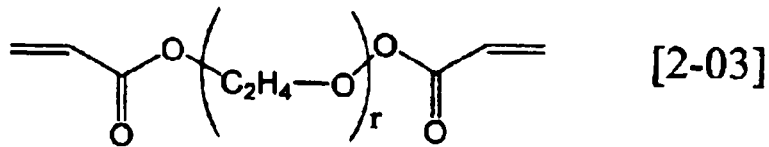


(式中，u 表示 1 至 6 的整數，以 4 至 6 為佳，以 6 為更佳。)

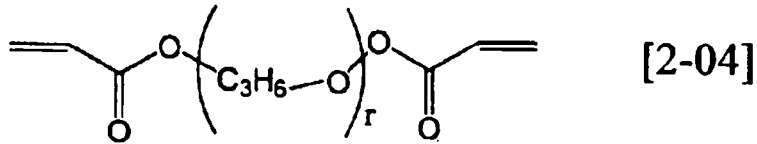
【0046】



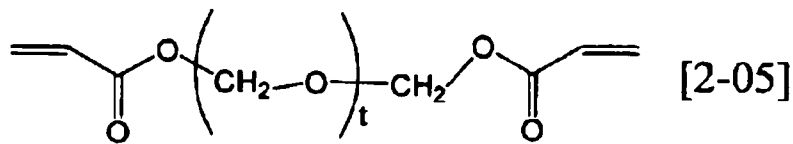
【0047】



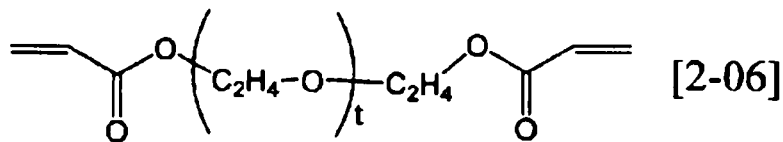
【0048】



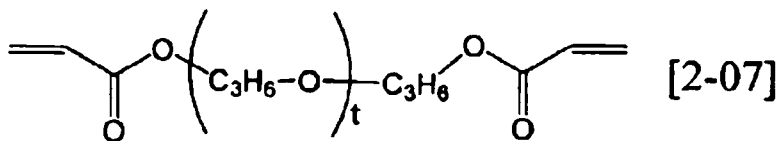
(式中，r 係與上述相同。)



【0049】

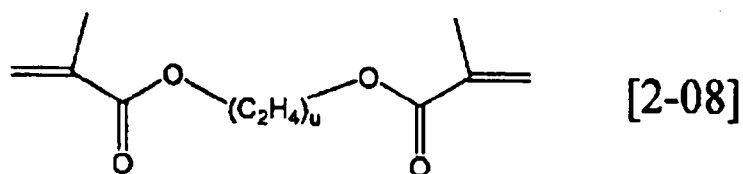


【0050】



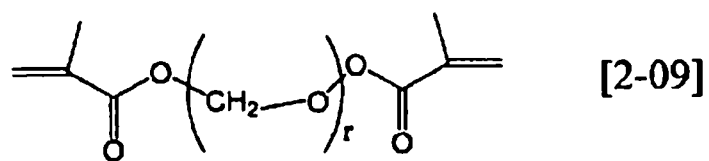
(式中，t 係與上述相同。)

【0051】

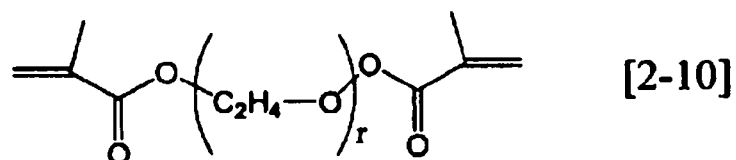


(式中，u 表示 1 至 6 的整數，以 4 至 6 為佳，以 6 為更佳。)

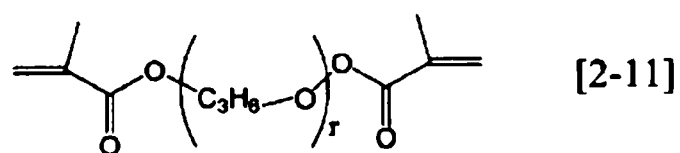
【0052】



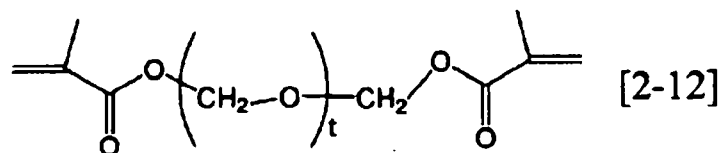
【0053】



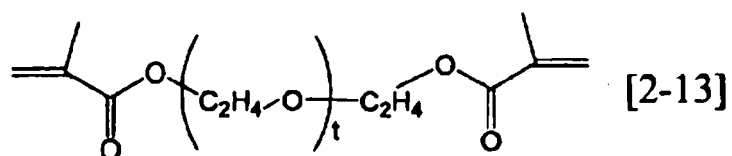
【0054】



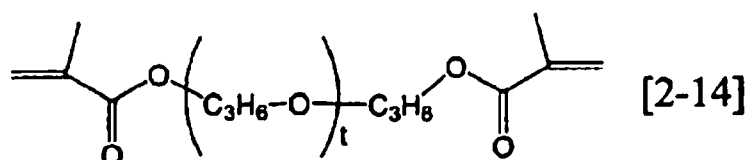
(式中，r 係與上述相同。)



【0055】



【0056】

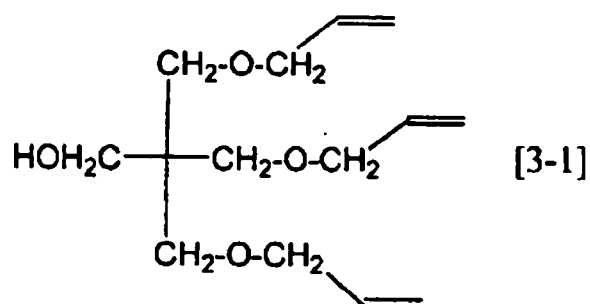


(式中，t 係與上述相同。)

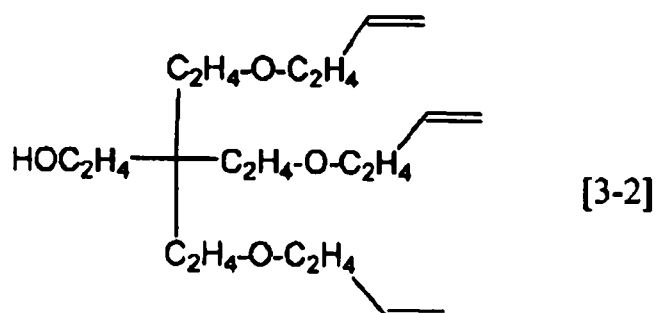
【0057】 本發明中之通式[3]的 R<sup>1</sup> 至 R<sup>6</sup> 及 R<sup>6i</sup> 中，作為碳數 1

至 3 的伸烷基者，係可為直鏈狀，也可為分枝狀，但以直鏈狀為佳，以碳數 1 至 2 者為佳，以碳數 1 為更佳。具體上，例如，可以列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基等，以亞甲基、伸乙基為佳，以亞甲基為更佳。

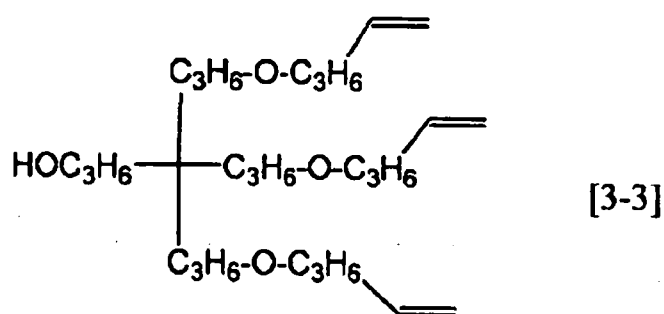
【0058】本發明中之通式[3]所示之化合物的較佳具體例，係例如可以列舉：下述式[3-1]至[3-3]所示之化合物



【0059】



【0060】



等，以式[3-1]為特佳。

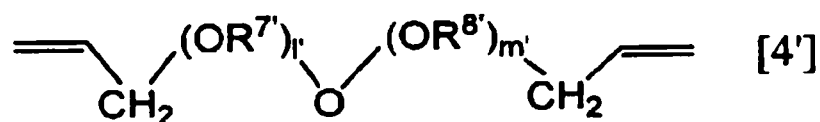
【0061】本發明中之通式[4]的  $R^7$  至  $R^{10}$  中作為碳數 1 至 6 的伸烷基，係可舉例如與上述通式[2-1]的  $R^{17}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

【0062】 $l$  係表示 1 至 6 的整數，以 1 至 4 的整數為佳。 $l$  為 2 以上時，複數的  $R^7$  係可各個相同也可相異。

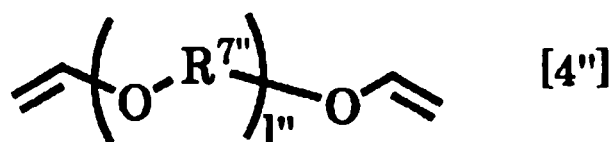
【0063】 $m$  係表示 0 至 6 的整數，以 1 至 3 的整數為佳，以 1 為更佳。 $l$  為 2 以上時，複數的  $R^7$  分別可為相同也可為相異。 $m$  為 2 以上的情形，複數的  $R^8$  分別可為相同也可為相異。又， $m$  為 0 時， $-R^8O-$  表示鍵結鍵(bond)。亦即，隣接的  $-O-$  與  $-(R^{10})_{v2}$  係表示直接鍵結。以下，鍵結鍵係表示相同的意義。

【0064】 $v1$  及  $v2$  係各自獨立表示 0 或 1 的整數。又， $v1$  為 0 時， $-R^9-$  係表示鍵結鍵(bond)。 $v2$  為 0 時， $-R^{10}-$  係表示鍵結鍵(bond)。

【0065】本發明之通式[4]所示的化合物之具體例，係例如，可以列舉下述通式[4']或通式[4'']等，其中以通式[4']為佳。



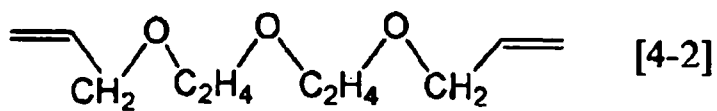
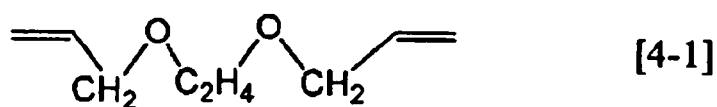
[式中， $R^7$  及  $R^8$  係表示亞甲基、伸乙基、 $n$ -伸丙基(較佳係伸乙基)， $l'$  表示 1 至 2 的整數， $m'$  表示 0 至 2 的整數。]



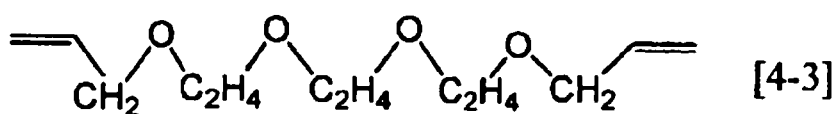
(式中， $R^{7''}$  表示亞甲基、伸乙基、 $n$ -伸丙基、 $n$ -伸丁基、 $n$ -伸戊基、 $n$ -伸己基， $l''$  表示 1 至 4 的整數。)

通式[4]的較佳具體例，係例如可以列舉：下述式[4-1]至[4-10]

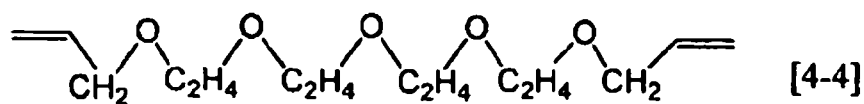
所示之化合物等，



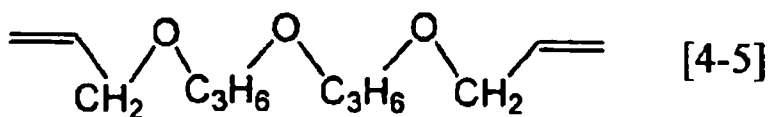
【0066】



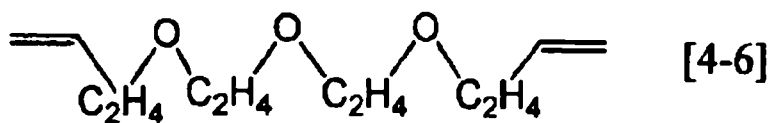
【0067】



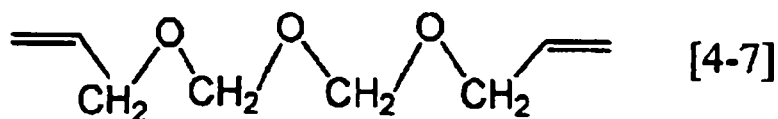
【0068】



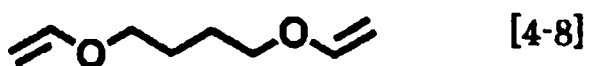
【0069】



【0070】



【0071】



【0072】



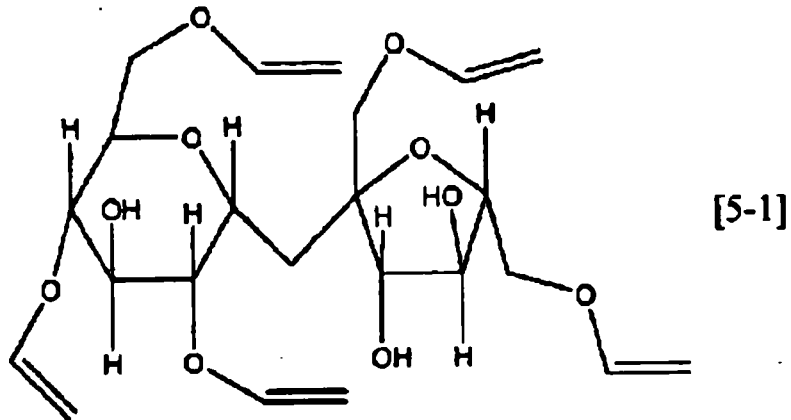
【0073】



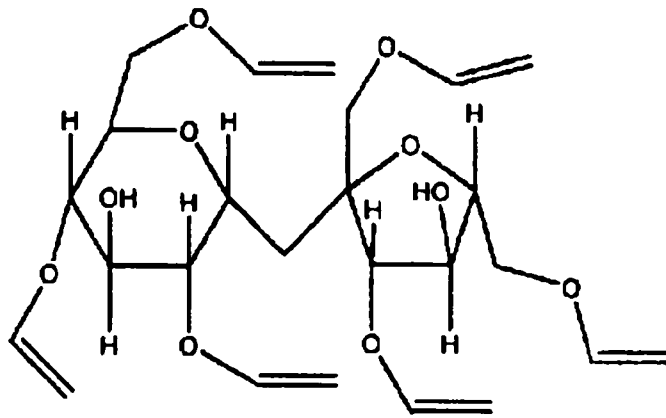
【0074】其中也以式[4-1]至[4-4]為佳。

【0075】本發明中之通式[5]的  $R^{31}$  至  $R^{38}$ ，只要至少 2 個以上為乙烯基或乙烯基酮基即可，但以 5 至 8 個為乙烯基或乙烯基酮基者為佳，以 5 至 7 個為乙烯基或乙烯基酮基者為更佳。

【0076】本發明中之通式[5]所示之化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉：以下述式[5-1]至[5-6]所示之化合物等。

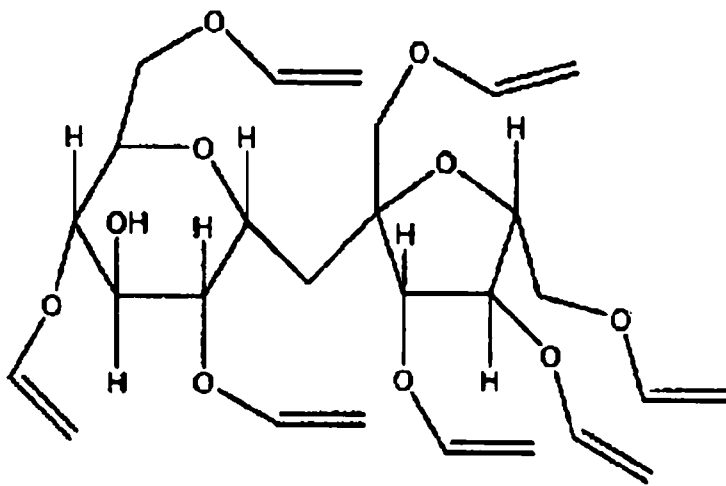


【0077】



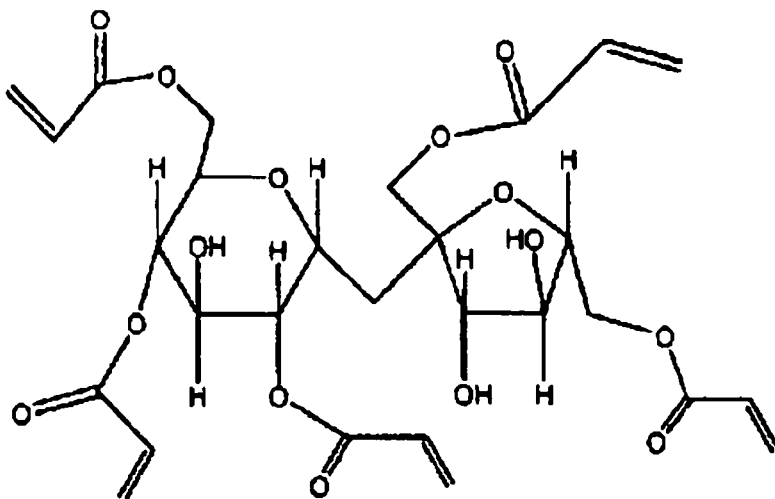
[5-2]

【0078】



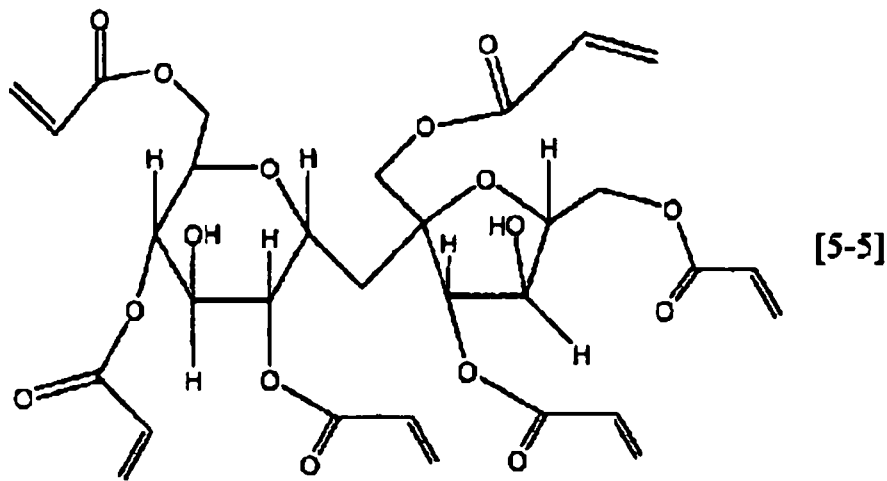
[5-3]

【0079】

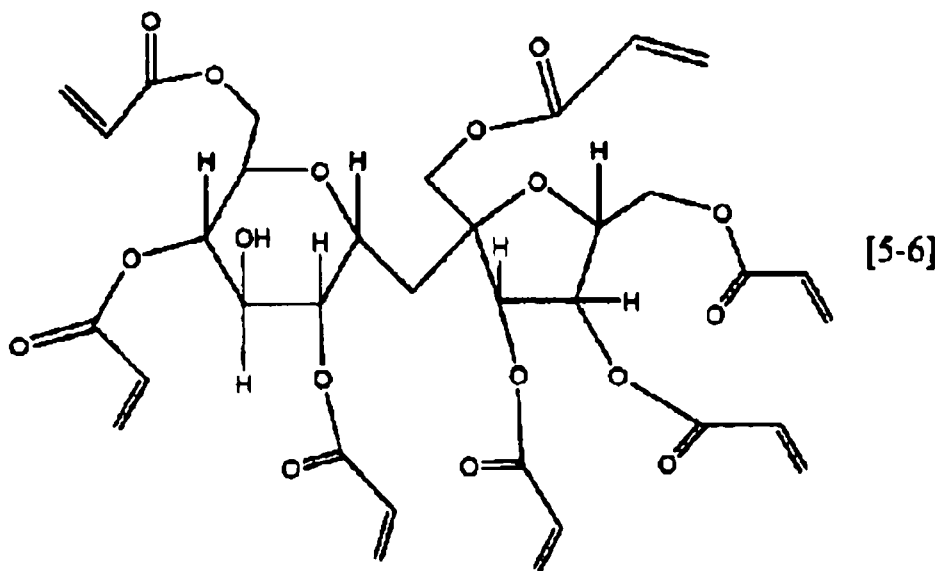


[5-4]

【0080】



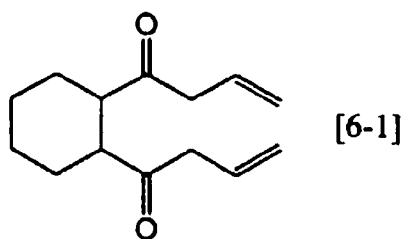
【0081】



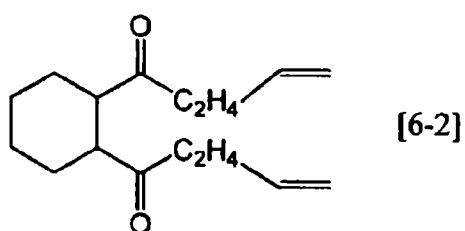
【0082】本發明之通式[6]的  $R^{12}$  至  $R^{14}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述通式[2-1]的  $R^{17}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者，較佳者係  $R^{12}$  及  $R^{14}$  中，係以亞甲基或伸乙基為佳，以亞甲基為更佳。 $R^{13}$  中，係以伸環戊烷基、伸環己烷基為佳，以伸環己烷基為更佳。

【0083】本發明之以通式[6]所示化合物的較佳具體例，係例如可以列舉：以下述式[6-1]至[6-3]所示之化合物等，

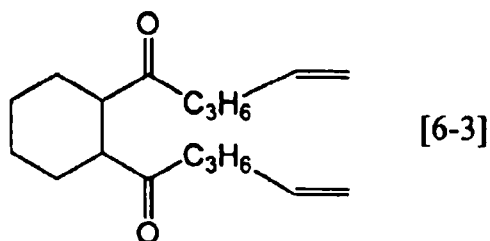
【0084】



【0085】



【0086】



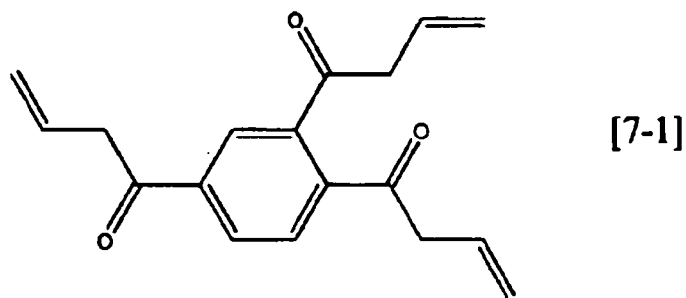
其中也以式[6-1]為佳。

【0087】本發明之通式[7]的  $R^{15}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述通式[2-1]的  $R^{17}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者，較佳者係以亞甲基或伸乙基為佳，以亞甲基為更佳。

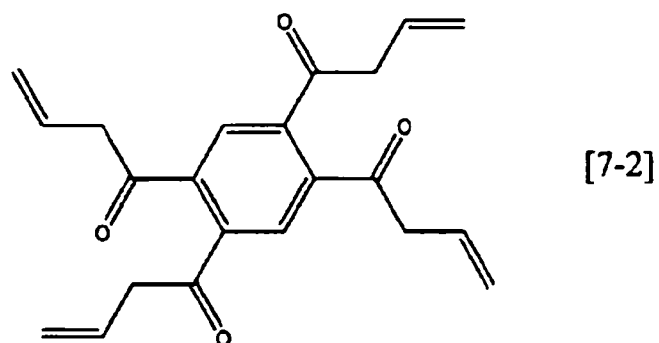
【0088】本發明之通式[7]的  $Ar^1$  中之芳基，一般係可列舉碳數 6 至 10，較佳係 6 者，具體上，例如可以列舉苯基、萘基等，而以苯基為佳。

$q$  係表示 2 至 4 的整數，以 3 至 4 的整數為佳。

【0089】本發明之以通式[7]所示之化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉以下述式[7-1]至[7-2]所示之化合物等。



【0090】



【0091】本發明之通式[8]的  $Ar^2$  或  $Ar^3$  中之伸芳基，一般係可以列舉碳數 6 至 10，較佳係 6 者，具體上，例如可以列舉伸苯基、伸萘基等，而以伸苯基為佳。

【0092】本發明之通式[8]的  $R^{16}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述通式[2-1]的  $R^{17}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。較佳者係以亞甲基或伸乙烷基為佳，以伸乙烷基為更佳。

【0093】本發明之通式[8]所示之化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉以下述式[8-1]至[8-2]所示的化合物等，



【0094】

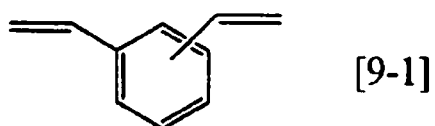


以式[8-1]為佳。

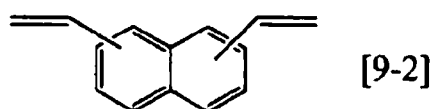
【0095】本發明之通式[9]的  $Ar^4$  中之伸芳基，係可以列舉與通式[8]的  $Ar^2$  或  $Ar^3$  中之伸芳基相同者，較佳者也相同。

【0096】本發明之以通式[9]所示之化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉以下述式[9-1]至[9-2]所示之化合物等，

【0097】



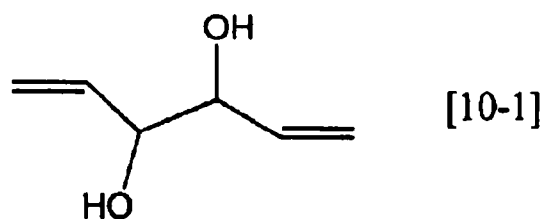
【0098】



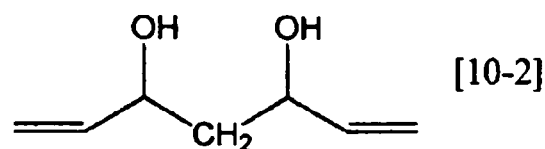
以式[9-1]為佳。

【0099】本發明之通式[10]中之  $p$  係以 0 至 2 為佳，以 0 為特佳。

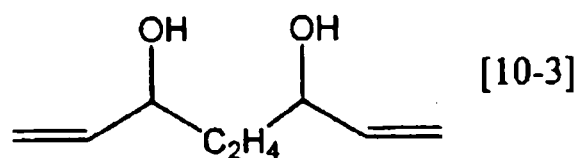
【0100】本發明之以通式[10]所示之化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉以下述式[10-1]至[10-4]所示之化合物等，



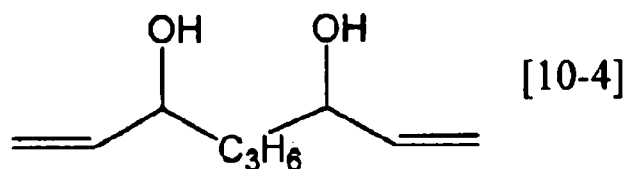
【0101】



【0102】



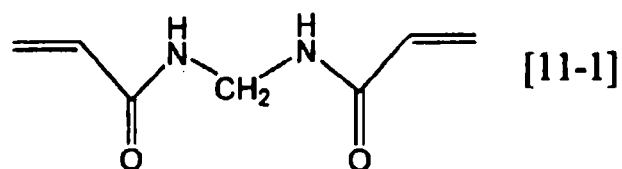
【0103】



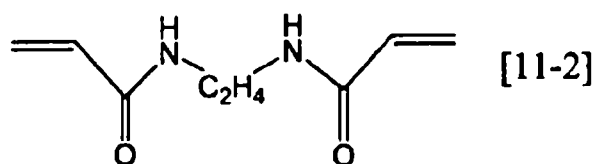
以式[10-1]為佳。

【0104】 本發明之通式[11]的  $R^{11}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係例如可以列舉與上述通式[2-1]的  $R^{17}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。較佳者係以亞甲基、伸乙烷基、n-伸丙烷基為佳，以亞甲基為更佳。

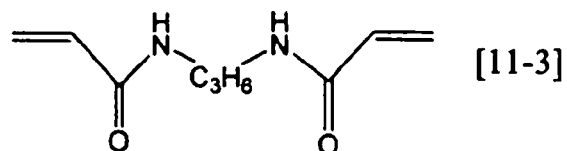
【0105】 本發明之以通式[11]所示化合物的較佳具體例，係例如，可以列舉以下述式[11-1]至[11-3]所示之化合物等，



【0106】



【0107】



以式[11-1]為佳。

【0108】本發明之通式[12]的  $R^{21}$  中之碳數係 1 至 6 的伸烷基者，可為直鏈狀、分枝狀或環狀的任何一者，具體上，係例如可以列舉亞甲基、伸乙烷基、三亞甲基、伸丙烷基、甲基亞甲基、甲基亞乙基、乙基亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、伸環丙烷基、伸環戊烷基、伸環己烷基等。

【0109】本發明之通式[12]的  $R^{21}$  中之碳數 6 至 10 的伸芳基，較佳係 6，具體上，係例如可以列舉伸芳基、伸萘基等，以伸芳基為佳。

【0110】本發明之通式[12-A]及[12-B]的  $R^{35}$  中之碳數 1 至 6 的烷基，可為直鏈狀、分枝狀或環狀，以直鏈狀為佳。具體上，係例如可以列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、n-戊基、異戊基、二級戊基、三級戊基、新戊基、n-己基等。

【0111】本發明之通式[12-A]及[12-B]的  $R^{36}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述  $R^{21}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

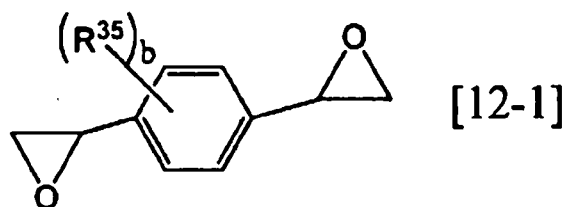
【0112】本發明之通式[12-A]及[12-B]的  $Ar^5$  中之碳數 6 至 10 的伸芳基，可以列舉與上述中之碳數 6 至 10 的伸芳基相同者。

【0113】本發明之通式[12-A]及[12-B]的  $b$ ，較佳係 0 至 1。  $b$  為 0 時， $Ar^5$  的伸芳基表示不具有取代基。

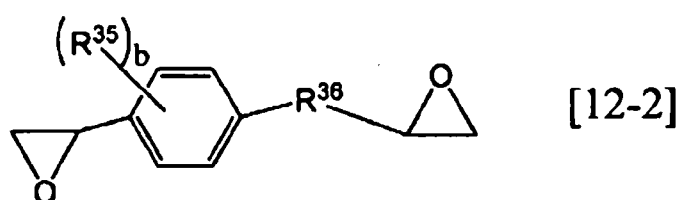
【0114】本發明之通式[12-B]的  $R^{37}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷

基，可以列舉與上述  $R^{21}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

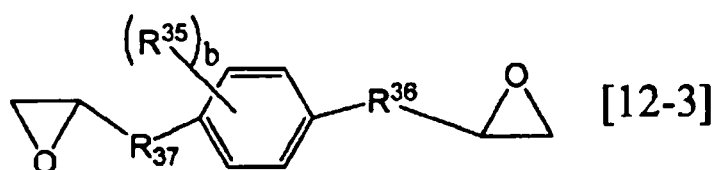
【0115】 通式[12]之較佳具體例，係可以列舉下述通式[12-1]至[12-4]



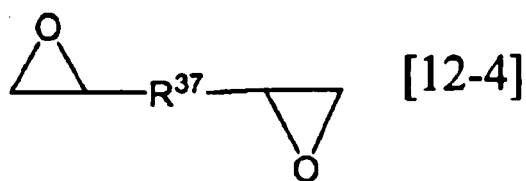
【0116】 (式中， $R^{35}$  及  $b$  係與上述相同。)、



【0117】 (式中， $R^{35}$ 、 $R^{36}$  及  $b$  係與上述相同。)、



【0118】 (式中， $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$  及  $b$  係與上述相同。)



【0119】 (式中， $R^{37}$  係與上述相同。)等。

【0120】 本發明之通式[13]之  $R^{22}$  中，碳數 1 至 6 的烷基係可以列舉與上述本發明之[12-A]的  $R^{35}$  中之碳數 1 至 6 的烷基相同者。

【0121】 本發明之通式[13]的  $R^{22}$  中之碳數 6 至 10 的芳基，可以列舉與上述本發明之通式[7]的  $Ar^1$  中之芳基中的碳數 6 至 10 的芳基相同者，取代基也相同者。

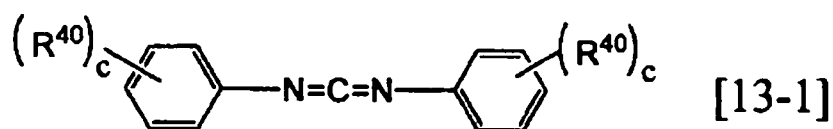
【0122】本發明之通式[13-A]的  $R^{40}$  中之碳數 1 至 6 的烷基，係可以列舉與[12-A]的  $R^{35}$  中之碳數 1 至 6 的烷基相同者。

【0123】本發明之通式[13-A]之  $R^{41}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述  $R^{21}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

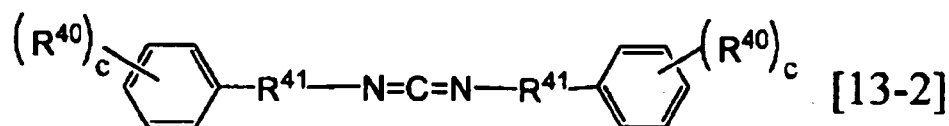
【0124】本發明之通式[13-A]的  $Ar^6$  中之碳數 6 至 10 的芳基，係可以列舉與上述  $R^{22}$  中之碳數 6 至 10 的芳基相同者。

【0125】本發明之通式[13-A]的  $c$ ，表示 0 至 5 的整數，較佳係 0 至 2。 $c$  為 0 時，意指  $Ar^6$  的芳基為不具有取代基。

【0126】通式[13]之較佳具體例，係可以列舉下述通式[13-1]、[13-2]等。



【0127】(式中， $R^{40}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $c$  表示 0 至 4 的整數。)



其中以通式[13-1]為佳。通式[13-1]中， $R^{40}$  以甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基等為佳，以異丙基等為更佳。通式[13-1]之中， $c$  以 1 至 3 者為佳，以 2 為更佳。

【0128】本發明之通式[14]之  $R^{23}$  中，碳數 1 至 6 的伸烷基，係可以列舉與上述本發明之通式[12]的  $R^{21}$  中的碳數 1 至 6 的伸烷基相同者，取代基也相同者。

【0129】本發明的通式[14]之  $R^{23}$  中的碳數 6 至 10 的伸芳基，係可以列舉與在上述本發明的通式[12]之  $R^{21}$  中的碳數 6 至 10 的伸

芳基相同者，取代基也相同者。

【0130】本發明的通式[14-A]至[14-C]之  $R^{30}$  中之碳數 1 至 6 的烷基，係可以列舉與通式[12-A]的  $R^{35}$  中之碳數 1 至 6 的烷基相同者。

【0131】本發明的通式[14-A]至[14-C]之  $R^{31}$  中的碳數 1 至 6 的烷基，係可以列舉與上述  $R^{21}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

【0132】本發明的通式[14-A]至[14-C]之  $Ar^7$  中的碳數 6 至 10 的伸芳基，係可以列舉與上述  $R^{21}$  中的碳數 6 至 10 之伸芳基相同者。

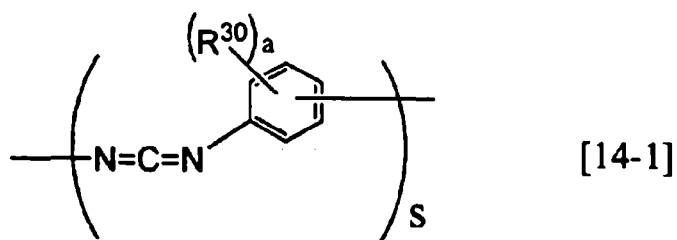
【0133】本發明的通式[14-A]至[14-C]之  $a$  係以 0 至 1 為佳。 $a$  為 0 時， $Ar^7$  的伸芳基係表示不具有取代基。

【0134】本發明的通式[14-C]之  $R^{32}$  中的碳數 1 至 6 之伸烷基，係可以列舉與上述在  $R^{21}$  中之碳數 1 至 6 的伸烷基相同者。

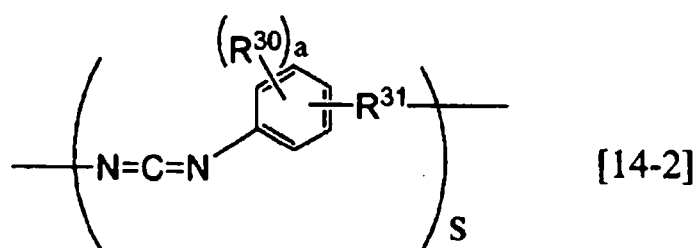
【0135】本發明的通式[14]之  $R^{23}$  係以具有取代基之碳數 1 至 6 的伸烷基、無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基為佳，其中，以具有取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基為更佳，以具有烷基作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基為特佳。

【0136】本發明之通式[14]之  $s$ ，一般係 10 至 10000，較佳係 10 至 1000，更佳係 10 至 100。

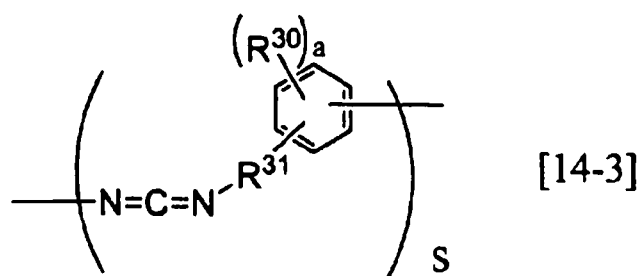
【0137】通式[14]的較佳具體例，係可以列舉下述通式[14-1]至[14-5]



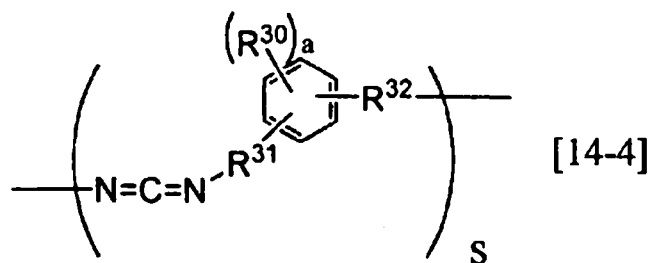
【0138】(式中， $\text{R}^{30}$  係表示碳數 1 至 6 的烷基， $a$  表示 0 至 4 的整數。 $s$  係與上述相同。)、



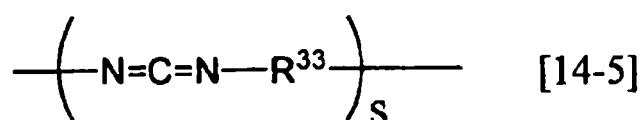
【0139】(式中， $\text{R}^{31}$  係表示碳數 1 至 6 的伸烷基。 $\text{R}^{30}$ 、 $a$ 、 $s$  係表示與上述相同。)、



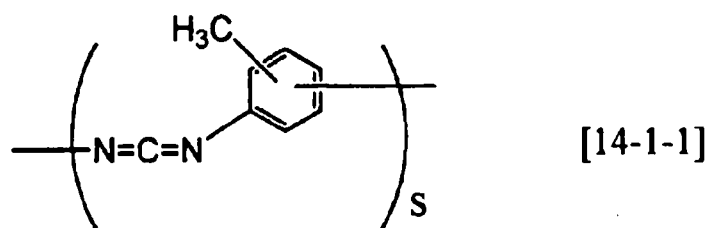
【0140】(式中， $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $a$ 、 $s$  係與上述相同。)、



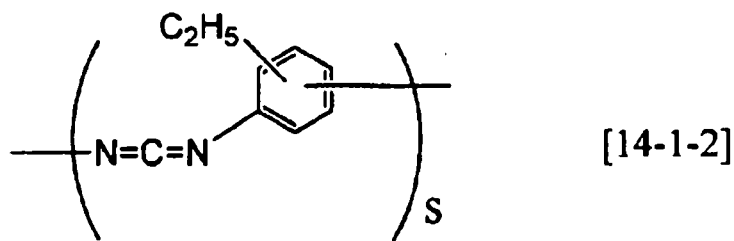
【0141】(式中， $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $a$ 、 $s$  係與上述相同，但 2 個  $\text{R}^{31}$  係各自獨立，也可為相異之基)、



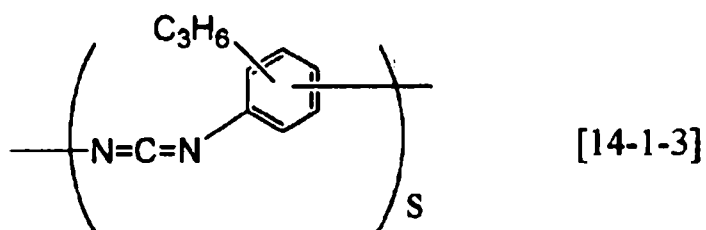
【0142】(式中， $\text{R}^{33}$ 係表示碳數 1 至 6 的伸烷基。 $s$ 係與上述相同。)等，其中，以通式[14-1]為佳，更具體係可以列舉下述通式[14-1-1]至[14-1-3]。



【0143】



【0144】



【0145】(式中， $s$ 係與上述相同。)等，而以通式[14-1-1]為佳。

【0146】本發明之交聯劑，係在通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物之中，以通式[2]、通式[3]、通式[4]、通式[9]、通式[10]及通式[11]的化合物、以及通式[14]的聚合物為佳，以通式[2]、通式[3]、通式[4]及通式[10]的化合物為更佳，其中以通式[4]

即可。

【0152】 本發明之交聯型聚丙烯酸，具體上，係如以下般來調製。

【0153】 亦即，藉由將丙烯酸與上述通式[1]至[11]的化合物，於聚合起始劑存在下，溶解或分散在適當的溶劑中，依需要在 30 至 200°C 的加熱或 20 至 -80°C 的冷卻下，反應 0.1 至 10 小時而調製。又，進一步，將 NaOH、LiOH、KOH 等相對於所得到之交聯型聚丙烯酸之羧基 1 mol 添加 0.6 至 1 mol，也可作成交聯型聚丙烯酸鹽。作為在此反應中使用的溶劑，可列舉將上述之交聯型聚丙烯酸溶解或分散之溶劑等。就聚合起始劑而言係只要為公知者即可而無特別限定，例如，可以列舉過硫酸鉀、過硫酸銨、過硫酸鈉、第三級丁基過氧化氫、過氧化氫、2,2'-偶氮雙異丁腈、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊烷酸)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、三乙基硼烷等之自由基聚合起始劑、n-丁基鋰、s-丁基鋰、t-丁基鋰等之離子聚合起始劑等。聚合起始劑的使用量，相對於丙烯酸 1 mol，只要適當地設定在 0.001 至 1g 的範圍內即可。又，通式[1]至[11]的化合物之使用量，相對於丙烯酸 1 mol，一般係 0.001 至 10mol%，較佳係 0.01 至 1mol%，較佳係 0.05 至 0.5 mol%，更佳係 0.1 至 0.3mol%。之後，在中和聚丙烯酸時，相對於聚丙烯酸中之羧酸 1 mol，例如，藉由添加 60 至 100mol%的氫氧化鈉進行中和處理。

【0154】 又，本發明之交聯型聚丙烯酸，係藉由將聚丙烯酸與通式[12]或式[13]的化合物，或通式[14]的聚合物在適當的溶劑中溶解或分散，依需要，可在 30 至 200°C 的加熱下，反應 0.1 至

10 小時進行調製。在此處所使用的溶劑，可以列舉與以上述調製法所使用的溶劑相同者。通式[12]至[13]的化合物或通式[14]的聚合物之使用量，相對於聚丙烯酸的重量，一般係 0.01 至 40 重量%，較佳係 0.01 至 20 重量%，較佳係 0.1 至 10 重量%。在此反應所使用的聚丙烯酸之重量平均分子量，一般係 1,000 至 10,000,000，較佳係 10,000 至 5,000,000。之後，在中和聚丙烯酸時，相對於聚丙烯酸中的羧酸 1 mol，例如，藉由添加 60 至 100mol%的氫氧化鈉進行中和處理。

**【0155】 [含有矽的活性物質]**

本發明之活性物質，只要含有矽者即可，矽以外的活性物質材料，雖可以列舉碳、鍺、錫、鉛、鋅、鋁、銻等，但其中以碳為佳。

**【0156】** 上述矽，係矽之外，可以列舉 SiO 等的矽氧化物、與金屬鍵結之矽(SiM：M 係鎂、鐵、鈣、鈷、鎳、硼等的金屬)等。

**【0157】** 上述碳，係例如可以列舉天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨系碳材料(石墨)、碳黑、活性碳、碳纖維、煤焦、軟碳、硬碳等。較佳者係可以列舉天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨。該天然石墨係例如可以列舉鱗片狀石墨、塊狀石墨等。該人造石墨係可以列舉塊狀石墨、氣相成長石墨、鱗片狀石墨、纖維狀石墨。

**【0158】** 本發明的活性物質之平均粒徑，係隨活性物質的種類不同而異，但一般係 1nm 至 100  $\mu$  m，而以 1nm 至 50  $\mu$  m 為佳，以 1 nm 至 20  $\mu$  m 為更佳。

【0159】 本發明的活性物質中，矽的含量，一般係 10 至 60 重量%，以 20 至 50 重量%為佳。

【0160】 [導電助劑]

本發明的導電助劑係例如可以列舉乙炔黑、科琴黑、爐黑、熱黑等之碳黑，其中，以乙炔碳黑、科琴黑為佳，以乙炔黑為更佳。

【0161】 [製作電極用組成物]

本發明的製作電極用組成物，係含有 1)本發明的含有矽之活性物質、2)本發明的導電助劑，及 3)本發明的交聯型聚丙烯酸而成者，並不含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者。該組成物係可在製作陽極用，也可在製作負極用，但以製作負極用為佳。

【0162】 本發明的製作電極用組成物中，本發明的含有矽的活性物質之含量，相對於不含溶劑之製作電極用組成物的重量，係 60 至 98 重量%，較佳係 70 至 98 重量%，更佳係 80 至 98 重量%。

【0163】 本發明的製作電極用組成物中，本發明的導電助劑之含量，相對於不含溶劑之製作電極用組成物的重量，係 1 至 20 重量%，較佳係 1 至 15 重量%，更佳係 1 至 10 重量%。

【0164】 在本發明的製作電極用組成物中，本發明的交聯型聚丙烯酸之含量，相對於不含溶劑之製作電極用組成物的重量，係 1 至 30 重量%，較佳係 1 至 20 重量%，更佳係 1 至 15 重量%，特佳係 1 至 10 重量%。藉由含有在此範圍之交聯型聚丙烯酸，在製作電極時，在集電體上均勻地分散活性物質及導電助劑，且，即使矽膨脹時也可防止電極結構被破壞。

【0165】本發明的製作電極用組成物，係在本發明之含有矽之活性物質、導電助劑、及本發明的交聯型聚丙烯酸之外，也可含有例如，支撐鹽、離子傳導性聚合物、黏結劑(本發明的交聯型聚丙烯酸除外)等。該支撐鹽係可以列舉： $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiBETI})$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  等。該離子傳導性聚合物係例如可以列舉聚環氧乙烷(PEO)系及聚環氧丙烷(PPO)系的聚合物。上述黏結劑係例如可以列舉聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、羧基甲基纖維素(CMC)、苯乙烯丁二烯共聚物(SBR)、丙烯腈丁二烯共聚物(NBR)、丙烯腈(PAN)、亞乙烯乙烯基醇共聚物(EVOH)、聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯、聚乙烯醚、聚醯亞胺等。此等支撐鹽、離子傳導性聚合物及黏結劑的含量，只要根據一般在此領域所使用的量來設定即可。

【0166】本發明的製作電極用組成物，係將本發明的含矽之活性物質、本發明的導電助劑、以及本發明的交聯型聚丙烯酸在適當的溶劑中混合成上述濃度範圍而得到。該溶劑係例如，可以列舉 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙腈、四氫呋喃、 $\gamma$ -丁內酯、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯、二噁烷等，其中，以 NMP 為佳。

【0167】聚丙烯酸的交聯劑係使用通式[12]或[13]所示之化合物或通式[14]的聚合物時，本發明的製作電極用組成物，係亦可將本發明的含矽之活性物質、本發明的導電助劑、聚丙烯酸、以及，通式[12]或[13]所示之化合物或通式[14]的聚合物，在如上述之適當溶劑中分散或係溶解後，賦予交聯反應而製造。即，藉由交聯劑(以通式[12]或係[13]所示之化合物或通式[14]的聚合物)

所產生之聚丙烯酸的交聯，同時也可製造製作電極用組成物。有關上述交聯反應的條件等，係可以列舉與「鋰電池用結合劑」的本發明之交聯型聚丙烯酸之調製方法所述者相同。此時所使用的聚丙烯酸之重量平均分子量，一般係 1,000 至 10,000,000，以 10,000 至 5,000,000 為佳。此時的聚丙烯酸之使用量，係所得之交聯型聚丙烯酸只要適當設定成如上述範圍即可。又，交聯劑的使用量，相對於該聚丙烯酸，一般係 0.01 至 40 重量%，較佳係 0.01 至 20 重量%，更佳係 0.1 至 10 重量%。又，上述方法中，中和交聯型聚丙烯酸時，只要使用預先經中和之聚丙烯酸取代聚丙烯酸，而製造本發明的製作電極用組成物即可。

#### 【0168】 [集電體]

本發明的集電體係由使用鎳、銅、不銹鋼(SUS)等的導電性材料之箔片、網狀物、擴大金屬光柵(金屬展開片)、鍍打金屬片等所構成。網狀物的網目、線徑、網目數等係無特別限制，可使用以往公知者。集電體的較佳厚度係 5 至 30  $\mu\text{m}$ 。但，也可以使用此範圍以外之厚度的集電體。

【0169】 集電體的大小，係可依照電池的使用用途而決定。只要為製作在大型電池中所使用的大型電極，即可使用面積大的集電體。只要為製作小型之電極，可使用面積小的集電體。

#### 【0170】 [本發明的電極]

本發明的電極係具有 1)本發明的含有矽之活性物質、2)本發明的導電助劑、3)本發明的交聯型聚丙烯酸、及 4)本發明的集電體者，且不具有含有官能基之偏二氟乙烯系聚合物者。具體上，係具有本發明的集電體、與含有在其表面所形成之本發明的含有

矽之活性物質、本發明的導電助劑、本發明的交聯型聚丙烯酸的活性物質層(本發明的製作電極用組成物)者。本發明的電極，在負極或陽極均可使用，但以使用來作為負極為佳。

【0171】 在上述活性物質層中，交聯型聚丙烯酸係均勻分散含有矽之活性物質與導電助劑，且由於保有良好的被覆性，故本發明之電極係可逆性優異。再者，交聯型聚丙烯酸係藉由適當的交聯度，大幅地增加活性物質彼此間或活性物質與集電體之間的結著力，故本發明之電極係循環特性也優異。

【0172】 活性物質層的厚度(塗布層的厚度)，一般係 1 至 500  $\mu\text{m}$ ，較佳係 1 至 300  $\mu\text{m}$ ，更佳係 1 至 150  $\mu\text{m}$ 。

【0173】 本發明的電極之製造方法，係除了使用上述本發明的製作電極用組成物之外，可依本身公知的方法進行製造，例如，在集電體上塗布上述本發明的製作電極用組成物(含有 1)含有矽的活性物質、2)導電助劑，3)交聯型聚丙烯酸)，經乾燥後以沖壓來製作。本發明的製作電極用組成物，係乾燥後只要使用成為上述厚度之量即可。又，就聚丙烯酸的交聯劑而言，使用通式[12]或式[13]所示之化合物亦或通式[14]的聚合物時，在集電體上塗布聚丙烯酸與含有此等交聯劑之溶液來取代交聯型聚丙烯酸之溶液，使之在集電體上交聯、乾燥、沖壓也可以製作本發明的電極。或，在集電體上塗布含有交聯度低的交聯型聚丙烯酸之製作電極用組成物，在集電體上進行交聯反應，也可更提高交聯度。

【0174】 就在集電體上塗布本發明的製作電極用組成物之方法而言，可使用例如自走型塗布器、噴墨法、刮刀法、噴塗法、或此等之組合，但以可形成薄層之刮刀法或噴墨法為佳，以刮刀

法為更佳。

【0175】 乾燥係只要依據本身公知的方法即可，但一般係藉由加熱處理來進行。加熱時的乾燥條件(是否需要真空、乾燥時間、乾燥溫度)，只要依照本發明的製作電極用組成物之塗布量或揮發速度而適當設定即可。

【0176】 有關沖壓方法，也只要依據本身公知的方法來進行即可，例如壓延滾筒法、平版沖壓法等，而以壓延滾筒法為佳。

【0177】 上述本發明的電極係可使用於鋰電池中，只要為以正極、電解質、負極所構成的一般之電池，任何均可使用。

【0178】 就該電解質而言，較佳係碳酸乙烯酯、碳酸氟乙烯酯、碳酸甲基乙烯酯、碳酸氟甲基乙烯酯、碳酸乙基乙烯酯、碳酸丙基乙烯酯、碳酸丁基乙烯酯、碳酸二丙基乙烯酯、碳酸 4,5-二甲基乙烯基酯、碳酸 4,5-二乙基乙烯基酯、碳酸乙烯基伸乙烯酯、碳酸二乙烯基伸乙烯酯、碳酸苯基伸乙烯酯、碳酸二丙基基酯、碳酸氟伸乙烯酯(FEC)、碳酸鄰苯二酚基酯、1,3-丙烷磺內酯(1,3-Propane sultone)及丁烷磺內酯等的添加劑，其中，以具有碳酸氟伸乙烯酯(FEC)為特佳。電解質中之添加劑的含有量，一般係以 0.5%至 15%，以 0.5 至 5%為佳。

【0179】 以下，根據實施例詳細說明本發明，但本發明並不侷限於此等。

[實施例]

【0180】 實施例 1 使用本發明之電極的電池製造

(1)聚碳二醯亞胺(PCD)之合成

PCD係依據 J.Appl.Polym.Sci.,21,1999(1977)的論文記載方法而

合成。亦即，將 5.00g 的甲苯-2,4-二異氰酸酯(28 mmol，東京化成工業(股)製)及 50mg 的 3-甲基-1-苯基-3-磷雜環戊烯(phospholene)-1-氧化物(東京化成工業(股)製)(相對於甲苯-2,4-二異氰酸酯為 1.0mol%)的混合物，在 20ml 的四氫呋喃(THF)中氮氣下，以 80°C 回流 2 小時，然後爲了除去不能溶解的凝膠而過濾。在減壓下乾燥濾液，除去溶劑。如此操作所得到之白色粉末如以下做法而進行精製。(i)將粉末在最小量的 THF 中完全溶解，(ii)將 THF 溶液注入於 1000ml 的己烷中，使聚合物沉澱，繼而(iii)過濾聚合物並取出，接著，在減壓下乾燥。重覆此順序(i)至(iii)2 次後，最後得到白色 PCD 粉末 1.03g(收率:27%)。又，所得到的 PCD 之分子量係 Mn(數目平均分子量)爲 4000，Mw(重量平均分子量)爲 11000。

#### 【0181】 (2)製作電極用組成物之製造

經奈米化的矽粉末(粒子大小：100nm；Sigma-Aldrich 公司製) 18mg、天然石墨(粒子大小：3  $\mu$  m，SEC Carbon 公司製)30mg 及科琴黑(KB，Lion 公司製)6mg，使用行星式球磨機(Pulverisette 7，Fritsch 公司製)，以 600rpm 充分混合 12 小時。將所得到的混合物(以重量比計 Si：石墨：KB=30:50:10)作爲電極材料。其次，將聚丙烯酸(PAH，Mw=1250000，Sigma- Aldrich 公司製)溶解於 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中。在上述電極材料中，首先添加 PAH 的 NMP 溶液，並充分地混合，進一步，以 NMP 稀釋，調製漿液。然後將含有特定量的聚碳二醯亞胺(PCD)之 NMP 溶液，添加於漿液中於室溫下混合 20 分鐘，製造 3 種的製作電極用漿液(組成物)。在該製作電極用漿液中，在 NMP 溶液 900  $\mu$  L 中，分別含有矽 18mg、石墨 30mg、KB 6mg，又，3 種製作電極用漿液中之 PAH 及 PCD

的總量係設定成一定的 6mg，PCD 量分別為 0.3mg、0.6mg、0.9mg，PAH 量分別為 5.7mg、5.4 mg、5.1 mg。亦即，製作電極用漿液係藉由塗布在集電體上之後乾燥，以使矽含量為 30wt%、石墨含量為 50wt%、KB 含量為 10wt%，PAH 含量為 0.95wt%、0.9wt%或 0.85wt%，PCD 含量為 0.5wt%、1.0wt%或 1.5wt%。

#### 【0182】 (3) 鋰電池用負極的製造

將上述製作電極用組成物使用刮刀塗布在銅的集電體上。之後，在空氣中以 80°C 進行乾燥，其次，在真空下以 150°C 乾燥 24 小時。又，使用前以滾筒壓延而成者作為電極。又，在集電體上的膜厚度係依游標卡尺(Micrometer；三豐(股)公司製)的觀察約為 9 至 10  $\mu\text{m}$ 。

#### 【0183】 (4) 硬幣型電池的製造

將硬幣型電池在充滿氬氣的手套箱(glove box)中組裝。此處係組裝由(3)得到之電極、鋰箔電極、 $1\text{mol dm}^{-3}\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(體積比 1:1)溶液及分隔膜所構成的硬幣型電池。

#### 【0184】 比較 1 以 PAH 作為結合劑之鋰電池用負極的製造

除了在實施例 1(2)中，將 PCD 濃度設成 0%之外，其餘係藉由與實施例 1(1)至(3)同樣的方法，調製製作電極用組成物(含有 10wt%PAH 的製作電極用組成物)，製造鋰電池用負極(以下，略稱為鋰電池電極(PAH)或 Aldrich PAH)。

#### 【0185】 比較 2 以 PVDF 作為結合劑之鋰電池用負極的製造

除了使用聚偏二氟乙烯(PVDF，Polysciences 公司製)取代比較例 1 的聚丙烯酸以外，其餘係與比較例 1 同樣操作，調製製作電

極用組成物，製造鋰電池電極(以下，略稱為鋰電池電極(PVDF))。

【0186】 實施例 1 有關以衰減全反射傅利葉變換紅外分光計(ATR-FTIR, NICOLETG6700, Thermo Scientific 公司製)測定各種結合劑的特性

爲了研究 PAH 與 PCD 間的反應，以使 PAH 與 PCD 成爲特定濃度之方式[(a)PAH 10wt%、PCD 0wt%，(b)PAH 9.5wt%、PCD 0.5wt%，(c)PAH 9.0wt%、PCD 1.0wt%，(d)PAH 5wt%、PCD 5wt%](不使用活性物質、導電助劑等的電極材料)，在 NMP 中室溫下混合 20 分鐘。其次，將 NMP 溶液澆鑄於微載玻片(microslide)上，與實施例 1(3)同樣地乾燥，調製結合有結合劑之澆鑄膜。

【0187】 有關所得到之(a)至(d)等 4 種澆鑄膜，測定 ATR-FTIR 光譜。將結果記載在第 1 圖中。又，將作爲比較的 PCD 粉末之 ATR-FTIR 光譜作爲(e)而記載於第 1 圖中。第 1 圖中之橫軸係表示波數，縱軸係表示吸光度。

【0188】 由此結果可知，在不含有 PCD 之 PAH 中，羧基以 3 種不同之狀態存在。亦即，可知有(i)在 1710 及 1410 $\text{cm}^{-1}$ 的遊離羧基(-COOH)、(ii)在 1620 及 1460 $\text{cm}^{-1}$ 之藉由氫鍵聚集之羧基、及(iii)在 1800 $\text{cm}^{-1}$ 之具有 C=O 對稱伸縮的羧酸酐群組等 3 種不同狀態存在。此等之結果，藉由在真空中 150 $^{\circ}\text{C}$ 的乾燥，在部分脫水的羧基之間形成氫鍵，顯示 PAH 主鏈凝集。另一方面，若 PCD 被添加到 PAH 的 NMP 溶液中(若 PAH 形成交聯構造)，可看到在澆鑄膜的 IR 光譜中明顯的變化。羧酸酐群組的 IR 波峰，在(c)的 PCD 濃度爲 1.0wt%時，係未被觀察到，在(d)的 PCD 濃度爲 5.0wt%時，可確認出形成 N 醯基尿素(1650 $\text{cm}^{-1}$ )。即，隨著對 PAH 的 PCD 添

加量增加(交聯度增加)，游離羧基的吸收變弱，於是，羧酸酐群組在 IR 光譜中消失，此係表示全部的羧基與充分量的 PCD 反應。因此，以 PCD 的添加所得到之 PAH 化學交聯的結構，由 IR 觀察很明顯。

【0189】 即，以添加 PCD 所得到的 PAH 交聯鍵結，係藉由與 PAH 中的羧基之交聯反應，羧基間的氫鍵部分被破壞，結果，可知在 NMP 中產生經凝集的 PAH 聚合物之解離，因此，漿液變成適當的流變性，在活性物質與導電劑之間賦予更佳的分散，認為也影響到羧基與活性物質之間的相互作用。

#### 【0190】 實驗例 2 各種性能試驗

##### (1)90°剝離強度的測定

有關在實施例 1(3)所得到的電極中，PCD 含量為 1.0wt%者，以及，有關在比較例 1 所得到的電極，藉由單柱型拉伸壓縮試驗機(STA-1150。A&D 公司製)進行 90°的剝離試驗。

【0191】 結果，具有 1.0wt%PCD 的電極剝離強度係  $0.32\text{Ncm}^{-1}$ ，由聚丙烯酸所成的電極剝離強度係  $0.04\text{Ncm}^{-1}$ 。

【0192】 即，可知藉由添加 PCD 而使聚合物交聯，剝離度大幅地提高。

【0193】 又，亦可知具有 1.0wt%PCD 的電極之剝離強度，係與電極的剝離同等以上。

##### 【0194】 (2)光學顯微鏡及掃描電子顯微鏡的圖像比較

將在實施例 1(3)得到的 3 種電極及在比較例 1 得到的電極，以低倍率(50 倍)的光學顯微鏡及高倍率(10000 倍)的掃描電子顯微鏡(SEM, SUPRA 40, Carl Zeiss AG 製)觀察。將其圖像表示於第 2

圖中。又，第 2 圖中的(a)至(d)係表示以光學顯微鏡之觀察結果，(e)至(h)係表示以 SEM 的觀察結果。又，(a)、(e)分別表示比較例 1 得到的電極圖，(b)、(f)分別表示實施例 1(3)中之 PCD 含量 0.5wt% (PAH 9.5wt%)的電極圖，(c)、(g)分別表示實施例 1(3)中之 PCD 含量 1.0wt%(PAH 9.0wt%)的電極圖，(d)、(h)分別表示實施例 1(3)中之 PCD 含量 5wt%(PAH 5wt%)的電極圖。

【0195】 由此結果，不具有 PCD 的 PAH 漿液，以 50 倍的光學顯微鏡明確地觀察到電極層下方的銅箔，(圖中的(a))。因而，可知不具有 PCD 的 PAH 漿液，在銅箔上變成不均勻粗糙的形態。另一方面，在漿液中添加 1.0wt% PCD 時，可看到平滑且均勻的形態，可知銅箔係被漿液層完全覆蓋(圖中的(c))。又，藉由添加 1.0wt% 的 PCD(藉由使聚丙烯酸交聯)，可知可充分改善活性物質的分散。

#### 【0196】 (3)電氣化學特性之調查

使用在實施例 1(3)得到的 3 種電極(PCD 含量為 0.5wt%、1.0wt%、及 1.5wt%的電極)及在比較例 1 得到之電極(使用未交聯的聚丙烯酸作為結合劑的電極)，實驗有關初次充放電的特性、微分容量圖形及循環特性，關於循環特性，係在比較例 2 得到之電極(使用偏二氟乙烯聚合物作為結合劑)也進行實驗。

【0197】 分別將初次充放電的結果(初次循環之充放電曲線)表示於第 3 圖中，微分容量圖形的結果表示於第 4 圖中，循環特性的結果表示於第 5 圖中表示。又，在第 3 圖至第 5 圖中，PAH 係表示使用比較例 1 得到的電極之結果，PAH<sub>9.5</sub>(PCD)<sub>0.5</sub>係表示使用實施例 1(3)得到的電極(PCD 含量:0.5wt%)之結果，PAH<sub>9</sub>(PCD)<sub>1</sub>

係表示使用實施例 1(3)得到的電極(PCD 含量:1.0wt%)之結果， $\text{PAH}_{8.5}(\text{PCD})_{1.5}$ 係表示使用實施例 1(3)得到的電極(PCD 含量:1.5wt%)之結果。在第 5 圖中，PVdF 係表示使用比較例 2 得到的電極之結果。

【0198】如上述第 3 圖所示般，初期氧化(去鋰化)容量係不具有 PCD 之 PAH 為  $800\text{mAhg}^{-1}$ ，但以 PCD 交聯的 PAH，係增大至約  $1000\text{mAhg}^{-1}$ 。其結果，初期還原/氧化效率係可由 PAH 的 47% 以 1wt% PCD 所交聯之 PAH 大幅改善到 60%。

【0199】在第 4 圖中，由微分  $dQ/dV$  圖，使用不具有 PCD 之 PAH 的電極，在初期還原(鋰化)製程中，在約 0.8V 觀察到不可逆的電壓水平頂(Plateau)。此係認為電解質分解的原因。另一方面，使用以 PCD 交聯之 PAH 的電極時，可知在 0.8V 的電解質之分解中相關的不可逆電壓水平頂減少。

【0200】由第 5 圖的結果可知，使用或不使用 PCD 的 PAH 系電極之電容量保持，係比 PVDF 本身更佳。又，初期的可逆性容量係藉由活性物質的分散而有很大的影響，但觀察到使用以 PCD 交聯之 PAH 的電極，任一者均有高的電容量維持。相對於  $\text{PAH}:\text{PCD}=9.0:1.0[\text{PAH}_9(\text{PCD})_1]$  之電容量維持率，可知在 30 次循環的試驗後，也保持 75%。

【0201】由上述結果可知，藉由使用交聯型聚丙烯酸作為結合劑，可大幅提高矽系材料的電極性能。即，藉由使用交聯型的聚丙烯酸，調節 NMP 中的漿液聚合物立體結構及流變性性質，可大幅提高漿液中之電極材料的分散。進一步，藉由 PAH 的交聯所產生之化學鍵，可抑制因矽的體積膨脹所引起的變形，也改善複

合電極的安定性。再者，具有已交聯之 PAH 的電極，可具有良好的電容量維持性，並產生超過  $1000\text{mAhg}^{-1}$  的可逆性電容量。

【0202】因而，被交聯之 PAH 係作為結合劑可發揮優異的效果，可廣泛適用於隨充放電時體積變化大的多種電極材料。

【0203】比較例 3 以 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極的製造  
(1)製作電極用漿液的製造

將矽粉末(粒子大小 $<100\text{nm}$ ，Sigma-Aldrich 公司製)0.3g、天然石墨(粒子大小： $3\ \mu\text{m}$ ，SEC Carbon 公司製)0.5g 及乙炔黑(AB,Strem Chemicals 公司製)0.1g，使用行星式球磨機(Pulversette 7，Fritsch 公司製)，以 600rpm 充分混合 12 小時。將所得之混合物(以重量比計 Si：石墨：AB=30:50:10)作為電極材料。然後，使用直鏈之聚丙烯酸(和光純藥工業(股)製)作為結合劑，將該聚丙烯酸(CLPAH-01)1g 溶解於離子交換水 99g 中。在 1wt% 聚丙烯酸水溶液 0.5g 中，添加上述電極材料 0.045g 並適當混合，再以離子交換水稀釋，調製漿液。在該電極製作用漿液中，分別含有矽 15mg、石墨 45mg、AB 5mg、CLPAH-01 5mg。即，製作電極用漿液係塗布在集電體上之後藉乾燥，使矽含量成為 30wt%、石墨含量成為 50wt%、AB 含量成為 10wt%、聚丙烯酸含量成為 10wt% 者。

【0204】(2)鋰電池用電極的製造

將上述製作電極用漿液，使用刮刀塗布在銅的集電體上。之後，在空氣中以  $80^\circ\text{C}$  乾燥，然後，在真空下以  $150^\circ\text{C}$  乾燥 24 小時。又，使用前使經滾筒壓延者作為電極(CLPAH-01 電極)。又，集電體上之膜的厚度若依照複合束加工觀察裝置(JIB-4500，日本電子(股)公司製)之觀察約為 10 至  $15\ \mu\text{m}$ 。

【0205】 比較例 4 以卡波姆(Carbopol)作為結合劑之鋰電池用電極(卡波姆電極)的製造

除了使用卡波姆(Carbopol)980(日本化學(股)製)取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱卡波姆電極)。

【0206】 實施例 2 以經交聯之 PAH(交聯 PAH)作為結合劑之鋰電池用電極(CLPAH-02 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.007 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-02)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-02 電極)。

【0207】 實施例 3 以交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極(CLPAH-03 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.07 mol %而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-03)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-03 電極)。

【0208】 實施例 4 以交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極(CLPAH-00 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.7mol%而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-00)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-00 電極)。

【0209】 實施例 5 以交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極

### (CLPAH-07 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.14mol%而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-07)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-07 電極)。

### 【0210】 實施例 6 以交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極 (CLPAH-11 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.2mol%而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-11)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-11 電極)。

### 【0211】 實施例 7 以交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極 (CLPAH-14 電極)的製造

除了使用在聚合物中含二乙二醇二烯丙基醚 0.45 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸(CLPAH-14)，取代直鏈的聚丙烯酸之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，簡稱 CLPAH-14 電極)。

### 【0212】 實驗例 3 使用各種電極之充放電試驗

使用 CLPAH-01 電極、CLPAH-02 電極、CLPAH-03 電極及 CLPAH-00 電極，以下述條件進行定電流充放電試驗。

- 對極: Li 箔
- 電解液: 1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC 的混合溶液(體積比 1:1)
- 測定裝置: TOSCAT-3000U 充放電試驗裝置(東洋系統製)
- 電位及電流密度:

### 初次循環

電位範圍 2.0 至 0.0V (vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度 50mA g<sup>-1</sup>

### 第 2 次循環以後

電位範圍 2.0 至 0.0V (vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度 100mA g<sup>-1</sup>

【0213】 以各電極之初次充放電的結果，以充放電循環之放電容量的變化，以充放電循環之庫侖效率的變化，以充放電循環之庫侖效率(2<sup>nd</sup>-10<sup>th</sup>)的變化分別表示於第 6 圖之(a)至(d)中之[(a): 初次充放電的結果，(b)放電電容量的變化，(c)庫侖效率的變化，(d)庫侖效率的變化(2 至 10 循環)]。

【0214】 由第 6 圖的結果可知，初次的放電容量係不隨交聯度而異，即使使用任何電極時，亦顯示接近約 1000 mAhg<sup>-1</sup> 的值。

又，關於循環中的可逆容量，使用被交聯之 PAH 的電極(以下，有時略稱為交聯型 PAH 電極)係與完全沒有任何交聯的直鏈 PAH 電極(有時略稱為非交聯型 PAH 電極；CLPAH-01 電極)相比，顯示高的值。尤其，使用 CLPAH-03 電極(交聯劑量 0.07mol%)的電極，與其他電極相比，可知顯示非常高的可逆電容量與電容量維持率。

初次庫侖效率雖有稍微的差異，但使用交聯度愈高的 PAH 顯示愈高的值。非交聯型 PAH 電極(CLPAH-01 電極)係與 3 種交聯型 PAH 電極相比，顯示低 2 至 3% 之值。

又，有關自第 2 循環到第 10 循環的庫侖效率[第 6 圖(d)]，可知在交聯型 PAH 電極中，任一者與非交聯型 PAH 電極相比係較

快升高，並安定化。CLPAH-03 電極係在循環初期中顯示最高的庫侖效率。CLPAH-00 電極係比 CLPAH-02 電極顯示稍微良好的庫侖效率。

又，將使用分子量 1,250,000 非交聯型 PAH 電極(Sigma- Aldrich 公司製)而與 CLPAH-01 電極同樣地調製之 Aldrich 電極與上述結果相比較時，只顯示與非交聯型 PAH 電極(CLPAH-01 電極)同程度的可逆電容量，而與 CLPAH-03 電極相比較，為大幅低的可逆電容量。再者，初次庫侖效率也係在 4 種電極中最低。

由此結果，推斷交聯 PAH 係在電極的電氣化學特性改善中具有效果，其中，作為結合劑之聚合物的最適交聯劑量，係在 CLPAH-02(交聯劑量 0.007mol%)與 CLPAH-00(交聯劑量 0.7mol%)之間，CLPAH-03(交聯劑量 0.07mol%)附近。

#### 【0215】 實驗例 4 使用各種電極之充放電試驗

使用 Aldrich 電極、CLPAH-07 電極、CLPAH-11 電極、CLPAH-14 電極、卡波姆(Carbopol)電極，與實驗例 3 同樣地進行定電流充放電試驗。有關各電極的初次充放電的結果、第 10 次充放電的結果、及第 30 次充放電的結果，其充放電容量、庫侖效率及維持率顯示在下述表 1 中。又，也合併顯示 CLPAH-01 電極、CLPAH-02 電極、CLPAH-03 電極、及 CLPAH-00 電極的結果(實施例 3 的結果)。

【0216】 [表 1]

	型式	交聯劑量 mol%	初次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
Aldrich	直鍵	0	1495	971	65.0	—
CLPAH-01	直鍵	0	1495	1023	68.4	—
CLPAH-02	交聯	0.007	1379	972	70.5	—
CLPAH-03	交聯	0.07	1549	1098	70.8	—
CLPAH-07	交聯	0.14	1480	1076	72.7	—
CLPAH-11	交聯	0.2	1559	1096	70.3	—
CLPAH-14	交聯	0.45	1589	1122	70.6	—
CLPAH-00	交聯	0.7	1473	1046	71.0	—
卡波姆	交聯	—	1760	1128	64.1	—
	型式	交聯劑量 mol%	第10次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
Aldrich	直鍵	0	636	614	96.6	63.3
CLPAH-01	直鍵	0	647	626	96.7	61.2
CLPAH-02	交聯	0.007	733	708	96.6	72.9
CLPAH-03	交聯	0.07	974	942	96.7	85.8
CLPAH-07	交聯	0.14	897	867	96.6	80.5
CLPAH-11	交聯	0.2	827	797	96.3	72.7
CLPAH-14	交聯	0.45	796	765	96.1	68.1
CLPAH-00	交聯	0.7	786	761	96.8	72.7
卡波姆	交聯	—	759	731	96.3	64.8
	型式	交聯劑量 mol%	第30次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
Aldrich	直鍵	0	449	437	97.2	45.0
CLPAH-01	直鍵	0	468	455	97.4	44.5
CLPAH-02	交聯	0.007	507	492	97.1	50.6
CLPAH-03	交聯	0.07	703	679	96.5	61.8
CLPAH-07	交聯	0.14	639	618	96.7	57.4
CLPAH-11	交聯	0.2	566	548	96.8	50.0
CLPAH-14	交聯	0.45	543	525	96.6	46.8
CLPAH-00	交聯	0.7	577	560	97.0	53.5
卡波姆	交聯	—	504	489	97.1	43.4

【0217】 由表 1 的結果，可知初次的放電容量並不隨交聯度而異，使用任一電極時也顯示接近  $1000\text{mAhg}^{-1}$  左右之值。然而，初次庫侖效率於非交聯型 PAH 電極(Aldrich 電極及 CLPA-01 電極)或使用市售的卡波姆電極係 65%左右，然而，交聯型 PAH 電極(CLPA-02、03、07、11、14、00)係 70%以上。由此結果可知，本

發明的交聯型 PAH 電極，係可抑制沒有源自電池反應的溶劑之分解等。

又，可知使用交聯型 PAH 電極(CLPA-02、03、07、11、14、00)時的循環第 10 次及第 30 次的充放電容量與維持率，係與非交聯型 PAH 電極(Aldrich 電極及 CLPA-01 電極)或卡波姆電極相比，顯示高的值。

由此等之結果，可知若使用經交聯之 PAH 作為結合劑時，與使用非交聯者時相比較，電極的電氣化學特性會提高。又，可知作為結合劑之聚合物的最適交聯劑量，係在 CLPA-02(交聯劑量 0.007mol%)與 CLPA-00(交聯劑量 0.7mol%)之間，尤其係在 CLPA-03(交聯劑量 0.07mol%)附近為適宜。

**【0218】 比較例 5** 以經中和之 PAH(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01)作為結合劑之鋰電池用電極的製造

將直鏈的聚丙烯酸(和光純藥工業(股)製)2.3g 加入 230 ml 水中，攪拌 2 小時並使之分散。在所得之分散液中加入 18%氫氧化鈉而調整 pH 成為 6.8，得到 1wt%的已中和之聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01)的水溶液。

除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，以製造鋰電池用電極所得到的電極作為 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極。

**【0219】 比較例 6** 以經中和之 Aldrich 公司製聚丙烯酸作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用 Aldrich 公司製聚丙烯酸(PAH，Mw=1250000，Sigma-Aldrich 公司製)2.3g，取代直鏈的聚丙烯酸(和光純藥工業(股)

製)2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣地處理，得到 1wt%的已中和之聚丙烯酸(Aldrich $H_{0.2}Na_{0.8}$ )的水溶液。然後，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為 Aldrich $H_{0.2}Na_{0.8}$  電極。

【0220】 比較例 7 以經中和之卡波姆作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用卡波姆(Carbopol)980(日本化學公司(股)製)2.3g 取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%的已中和之卡波姆(Carbopol $H_{0.2}Na_{0.8}$ )水溶液。然後，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為卡波姆  $H_{0.2}Na_{0.8}$  電極。

【0221】 實施例 8 以經中和之交聯 PAH(CLPAH $H_{0.2}Na_{0.8}$ -02)作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.007 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g 取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸(CLPAH $H_{0.2}Na_{0.8}$ -02)之水溶液。又，二乙二醇二烯丙基醚係使用依據 J.V.Crivello, S.K.Rajaraman, J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (1997), 35,(8), 1593 至 1604 所記載的方法而合成者。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為 CLPAH $H_{0.2}Na_{0.8}$ -02 電極。

【0222】 實施例 9 以經中和之交聯 PAH(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03)作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.07 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g 取代直鏈的聚丙烯酸 2.3 g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03)之水溶液。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極。

【0223】 實施例 10 以經中和之交聯 PAH(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07)作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.14 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g，取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07)之水溶液。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極。

【0224】 實施例 11 以經中和之交聯 PAH(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-00)作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.7 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g，取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-00)之水溶液。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-00 電極。

【0225】 實施例 12 以經中和之交聯 PAH( $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-11}$ )作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.2 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g，取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸( $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-11}$ )之水溶液。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-11}$  電極。

【0226】 實施例 13 以經中和之交聯 PAH( $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-14}$ )作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚合物中含有二乙二醇二烯丙基醚 0.45 mol%而聚合之交聯聚丙烯酸 2.3g，取代直鏈的聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣處理，得到 1wt%已中和的聚丙烯酸( $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-14}$ )之水溶液。其次，除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極，以所得到之電極作為  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-14}$  電極。

【0227】 實驗例 5 使用各種電極之充放電試驗

除了使用  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-01}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-02}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-03}$  電極、及  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-07}$  電極作為電極之外，其餘與實驗例 3 同樣做法而進行定電流充放電試驗。

以各電極的初次充放電的結果，以充放電循環的放電容量變化、以充放電循環的庫侖效率之變化分別表示於第 7 圖之(a)至(c)中之[(a)：初次充放電的結果，(b)：放電容量的變化，(c)庫侖效率的變化]。

由第 7 圖的結果，可知初次電容量，並不隨交聯度而異，顯示接近  $1000\text{mAhg}^{-1}$  左右之值，藉由中和，全部的電極之電容量維持大幅地增加。雖看不到隨交聯度變化之顯著差異，但與作為交聯型 PAH 電極之  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-02}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  電極、及  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-07}$  電極係與非交聯型 PAH 電極( $\text{CLPAH}\text{-01}$ )相比，可知電容量維持良好。又， $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-07}$  電極在初次循環中，顯示最高的可逆電容量。有關  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-02}$  電極及  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  電極係顯示有非常類似的作用。

初次庫侖效率雖有稍微的差別，但交聯度愈高愈顯示高的值，任一交聯型 PAH 電極亦比  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-01}$  電極約高 5%。尤其， $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-07}$  電極之初次庫侖效率也最高。又，有關第 2 次循環以後， $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-02}$  電極及 03 電極，與無交聯之  $\text{CLPAH}\text{-01}$  電極相比，係升高稍快些。

由此等結果可知，黏結劑的設計中高分子的中和、交聯等之手段在改善 Si 系電極的電氣化學特性上可謂很效果。其中，已知  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-07}$  作為黏結劑(結合劑)顯示優異之效果。

#### 【0228】 實驗例 6 使用各種電極之充放電試驗

除了電極係使用 Aldrich $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-11}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-14}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-00}$  電極、或卡波姆  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$  電極之外，其餘與實驗例 3 同樣做法而進行定電流充放電試驗。

【0229】 有關各電極的初次充放電的結果，第 10 次充放電的結果、及第 30 次充放電的結果，將其充放電容量、庫侖效率及維持率表示於下述表 2 中。又， $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-01}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-02}$  電極、 $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  電極、及  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-07}$  電極的結果(實

驗例 5 的結果)，也合併表示於表 2 中。

【0230】 [表 2]

	型式	交聯劑量 mol%	初次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
AldrichH0.2Na0.8	直鏈	0	1442	971	67.3	—
CLPAH0.2Na0.8-01	直鏈	0	1282	960	74.9	—
CLPAH0.2Na0.8-02	交聯	0.007	1416	1068	75.4	—
CLPAH0.2Na0.8-03	交聯	0.07	1351	1025	75.9	—
CLPAH0.2Na0.8-07	交聯	0.14	1446	1112	76.9	—
CLPAH0.2Na0.8-11	交聯	0.2	1542	1177	76.3	—
CLPAH0.2Na0.8-14	交聯	0.45	1535	1145	74.6	—
CLPAH0.2Na0.8-00	交聯	0.7	1387	1045	75.3	—
卡波姆 H0.2Na0.8	交聯	—	1551	1076	69.4	—
	型式	交聯劑量 mol%	第10次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
AldrichH0.2Na0.8	直鏈	0	869	837	96.3	86.2
CLPAH0.2Na0.8-01	直鏈	0	840	815	97.0	84.9
CLPAH0.2Na0.8-02	交聯	0.007	1007	977	97.1	91.5
CLPAH0.2Na0.8-03	交聯	0.07	975	946	97.0	92.3
CLPAH0.2Na0.8-07	交聯	0.14	1094	1063	97.2	95.7
CLPAH0.2Na0.8-11	交聯	0.2	1165	1126	96.7	95.7
CLPAH0.2Na0.8-14	交聯	0.45	1071	1039	97.0	90.7
CLPAH0.2Na0.8-00	交聯	0.7	888	861	97.0	82.4
卡波姆 H0.2Na0.8	交聯	—	840	813	96.9	75.6
	型式	交聯劑量 mol%	第30次充放電			
			充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
AldrichH0.2Na0.8	直鏈	0	654	630	96.4	64.9
CLPAH0.2Na0.8-01	直鏈	0	594	575	96.8	59.9
CLPAH0.2Na0.8-02	交聯	0.007	751	724	96.3	67.8
CLPAH0.2Na0.8-03	交聯	0.07	715	688	96.3	67.1
CLPAH0.2Na0.8-07	交聯	0.14	849	816	96.2	73.4
CLPAH0.2Na0.8-11	交聯	0.2	891	851	95.5	72.3
CLPAH0.2Na0.8-14	交聯	0.45	824	792	96.2	69.2
CLPAH0.2Na0.8-00	交聯	0.7	659	635	96.4	60.8
卡波姆 H0.2Na0.8	交聯	—	586	567	96.7	52.6

【0231】 由表 2 的結果，可知使用已中和之交聯聚合物時，初次庫侖效率係與非中和之交聯聚合物相比較，其值提高。又，可知對於第 10 次充放電，其充放電容量、庫侖效率及維持率全部提高，對於第 30 次循環，雖可看到庫侖效率有些許下降，但充放電容量及維持率係提高。

又，有關初次庫侖效率，已中和之交聯型 PAH 電極

(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、-03 電極、-07 電極、-11 電極、-14 電極及 -00 電極)，係與已中和之 AldrichH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 電極或已中和之卡波姆電極相比，顯示也有高 5% 以上的值。

又，有關第 10 次循環及第 30 次之放電容量與維持率，許多之交聯型 PAH 電極 (CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、-03 電極、-07 電極、-11 電極及 -14 電極) 與使用非交聯型 PAH 電極 (CLPAH-01) 卡波姆之電極相比，可知有大幅度地提高。尤其，有關 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-11 電極，第 30 次之放電容量為 800mAh/g 以上，維持率為 70% 以上，顯示有最高之電容量維持。另一方面，使用許多交聯劑量的 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-14 電極與 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-00 電極的放電容量與維持率，與 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-11 電極相比，係較低，可知交聯劑量愈增多，此等之值並不會提高，交聯劑量為 0.1 至 0.3 mol% 時，最適於結合劑。

由此等結果可知，黏結劑的設計中高分子的中和及交聯在提高 Si 系電極的電氣化學特性上很有效。其中，可知 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-11 作為黏結劑 (結合劑) 顯示優異之效果。

#### 【0232】 實驗例 7 180° 剝離強度試驗

測定 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-08 的相關剝離強度。

首先，混合含有 61mg (固形分) 的 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 或 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-08 之聚丙烯酸水溶液與 450mg 的天然石墨 (CGB-20)，調製 2 種測定剝離強度用之製作電極用漿液，以使乾燥後之膜厚成為 100 μm 方式將所得到之漿液分別均勻塗布在厚度 10 μm 的銅箔上，以 130°C 真空乾燥 2 小時，製作 2 種作為剝離強度測定用的電極。

所製作的 2 種電極(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 的剝離強度測定用電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-08 的剝離強度測定用電極)依據 JIS K 6854-2 進行 180°剝離試驗。具體上，在下述條件中，以石墨側作為剛性的被黏材，以銅箔側作為彎折性的被黏材，藉由固定石墨側而剝離銅箔，實施 180°剝離試驗。

試驗片:SUS(不銹鋼)板+兩面黏著膠帶+石墨層/20 μm 銅箔剝離寬:25mm

試驗條件:試驗速度; 100mm/min, 試驗溫度 23°C

試驗機:Instron 公司製 萬能材料試驗機 5582 型

其結果, CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 的剝離強度係 18.2gf/mm, CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-08 的剝離強度係 15.7gf/mm。若考量使用含有公知的官能基之偏二氟乙烯聚合物而得到之剝離強度為 3.8gf/mm 時(日本特許 4851092 號), 可知本發明的結合劑係顯示同等或其以上之黏結力, 尤其係, 已中和之結合劑可牢固地黏結於電極。

【0233】 實驗例 14 使用添加及無添加 FEC 之電解液的電池之製造

在充滿氫氣之手套箱中組裝硬幣型電池。具體上, 使用 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極與鋰箔電極作為電極, 使用 1mol·dm<sup>-3</sup>的 LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(體積比 1:1)溶液作為電解液, 使用聚烯烴製微多孔膜作為分隔膜, 組裝硬幣型電池(不含 2%FEC)。

又, 除了使用 1mol·dm<sup>-3</sup>的 LiPF<sub>6</sub> 碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)(體積比 1:1)溶液與碳酸氟亞乙基酯溶液以 98:2 混合而成之溶液作為電解液之外, 其餘以同樣操作而製作之添加 FEC 電解

液的硬幣型電池(含有 2%FEC)也同樣組裝。

【0234】 實驗例 8 使用添加及無添加 FEC 之電解液的電池之充放電試驗

使用硬幣型電池(不含 2%FEC)與硬幣型電池(含有 2%FEC)，與實驗例 3 同樣操作而進行充放電試驗。又，有關硬幣型電池(含有 2%FEC)，也包含充電時間為 9 小時時之充放電試驗結果。

將此結果表示於第 8 圖中。第 8 圖之(a)係表示初次充放電的結果，(b)係表示以充電循環的放電容量之變化，(c)係表示以充電循環之庫侖效率的變化。

由第 8 圖的結果可知，雖約有 20 次循環，但在硬幣型電池(含 2%FEC)中電容量維持率與循環中之庫侖效率，與硬幣型電池(不含 2%FEC)相比較，有提高。

【0235】 實驗例 9 各種漿液之分散性、塗布性及電極的表面狀態

爲了研究黏結劑的交聯對漿液的分散性或塗布性、電極的表面狀態如何的影響，以光學顯微鏡觀察漿液與電極。

(1)漿液以光學顯微鏡攝影

首先，在製作各種電極時得到之 CLPAH-01、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01、CLPAH-02、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02、CLPAH-03、及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 的各種漿液，以離子交換水分別稀釋成 15 倍。之後，將所得到之溶液 50  $\mu$ L 分別滴下於調製板(Praparat)上蓋上玻璃蓋，將此以倍率 50 倍藉透過光觀察。又，觀察用的裝置係使用 Moticam 2300/2500 (島津理化(股)製)。

將此結果表示於第 9 圖中。第 9 圖的(a)係表示 CLPAH-01 漿

液的觀察結果，(b)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 漿液的觀察結果，(c)係表示 CLPAH-02 漿液的觀察結果，(d)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 漿液的觀察結果，(e)係表示 CLPAH-03 漿液的觀察結果，(f)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 漿液的觀察結果。

【0236】 由第 9 圖的結果，在非交聯的 CLPAH-01 及交聯型之 CLPAH-02 中，可看到許多數十  $\mu\text{m}$  的活性物質之凝集體，表示同程度的分散性。另一方面，可知交聯型的 CLPAH-03，與 CLPAH-01 及 CLPAH-02 相比較，漿液之分散性稍佳。

又，在 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型(中和型)中，交聯度的變化所產生之漿液分散性的變化幾乎看不到，任一者與 PAH 型相比較都顯示良好的分散性。

#### 【0237】 (2)電極的照相攝影

又，將在(1)所使用的 6 種漿液塗布在銅箔之後，照相攝影已乾燥者。將所得到的結果表示於第 10 圖中。第 10 圖之(a)係表示 CLPAH-01 漿液的攝影結果，(b)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 漿液的攝影結果，(c)係表示 CLPAH-02 漿液的攝影結果，(d)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 漿液的攝影結果，(e)係表示 CLPAH-03 漿液的攝影結果，(f)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 漿液的攝影結果。

由第 10 圖的結果可知，在 PAH 型中，非交聯的 CLPAH-01 變成非常不均勻的塗布。CLPAH-02、03 係隨交聯度的增加而塗布狀態少許少許地被改善。

在 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型中，與非交聯的 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 相比較，被交聯之 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02、-03 係均勻的塗布狀態，即使任一黏結劑，PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型與 PAH 型相比較係均勻的塗布。

**【0238】 (3)電極的光學顯微鏡照相攝影**

有關各種電極(CLPAH-01 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極、CLPAH-02 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、CLPAH-03 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極及 CLPAH-00 電極)，其表面以倍率 50 倍，藉反射光觀察。將所得到的結果表示於第 11 圖中。第 11 圖之(a)係表示 CLPAH-01 電極的攝影結果，(b)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極的攝影結果，(c)係表示 CLPAH-02 電極的攝影結果，(d)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極的攝影結果，(e)係表示 CLPAH-03 電極的攝影結果，(f)係表示 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極的攝影結果，(g)係表示 CLPAH-00 電極的攝影結果。

由第 11 圖的結果可知，在未進行交聯的 PAH 型中，看到銅箔的部分很多，為粗糙且不均勻之表面形態。使聚合物交聯可改善表面形態，CLPAH-03 電極係顯示比較良好的表面形態。然而，更提高交聯度的 CLPAH-00 電極係顯示不均勻的表面形態。由實驗例 11 的結果，認為黏結劑的流動性(黏性)會影響電極形態。

在 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型中，與非交聯的 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極相比較，被交聯的 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02、-03 電極為均勻的表面狀態。又，對於卡波姆 H<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 電極亦攝影光學顯微鏡像片之後，與未進行交聯的 PAH 型同樣地，看到銅箔之部分，為不均勻的表面狀態。

因而，若與其他之結果一起考量，此均勻的表面狀態或漿液的分散性之提高，認為係有助於電極特性的改善。

**【0239】 (4)電極截面的觀察**

有關各種電極(CLPAH-01 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極、CLPAH-02 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、CLPAH-03 電極、

CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極、CLPAH-00 電極)，將電極表面以複合束加工觀察裝置(JIB-4500，日本電子(股)公司製)塗布碳之後，以 FIB(離子源；鎘液體金屬離子源，加速電壓:30kV)進行加工。以 SEM 觀察所得到之電極表面。

觀察結果係 CLPA 型之電極結果表示於第 13 圖中，H<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型之結果表示於第 14 圖中。又，作為比較之 PVdF 電極的結果表示於第 12 圖中。在第 12 至 14 圖中之(a)係表示電極厚度的觀察結果，(b)係表示電極內部結構的觀察結果，(c)係表示集電體之界面(集電體與合劑之黏結)的觀察結果。倍率係在(a)時適當設定為 5000 至 9500 倍，(b)時適當設定為 20000 至 25000 倍，(c)時適當設定為 22000 至 35000 倍的範圍而進行觀察。

可知在第 12 圖的 PVdF 電極中，石墨雜亂地混在一起。又，顯示間隙很多的構造。另一方面，CLPA 電極係與 PVdF 電極相比較，為密緻的電極構造。

PAH 型中，係可知在無交聯之 CLPAH-01 電極中，雖看到許多數  $\mu\text{m}$  之大的空隙，但在提高交聯度之 CLPAH-03 電極中，如此大的空隙減少，電極的均勻性提高。又，在更提高交聯度的 CLPAH-00 電極中，在電極內部又觀察到大的空隙。

在 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型中，任一交聯度都比 PAH 更減少大的縫隙。又，CLPAH-03 的 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 電極係多孔質的構造。可知如此之多孔質構造，係在矽系電極中可緩和體積變化的影響，在提高循環特性上很有效果。因此，認為 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極顯示高的循環特性，係與如此均勻且多孔質的電極構造有關係。

#### 【0240】 實驗例 10 結合劑的流動性之測定

測定在各種電極所使用的結合劑(黏結劑)之流動性。

具體上,使用 HAAKE MARS III(Thermo Scientific 公司製)進行流動曲線測定,測定 CLPAH-01、CLPAH-02、CLPAH-03、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 的各 1wt% 聚丙烯酸水溶液的流動性。即,在直徑 35mm 的試料台上,分別將 1wt% 聚丙烯酸水溶液塗布成均勻之厚度後,以試料台與感測器之間隔成爲 0.3mm 方式卸下感測器。測定中,溫度係保持在 20°C,剪切速度的範圍係 0.01-1833 s<sup>-1</sup>,以 100 階段測定。

將此結果表示在第 15 圖中。又,第 15 圖(a)係表示 CLPAH-01、CLPAH-02、CLPAH-03、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02、及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 的各聚丙烯酸水溶液的流動性。又,也表示作爲比較的 Aldrich 之分子量 1,250,000 的無交聯 PAH 及 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 的流動性。第 15 圖之(b)係表示有關 CLPAH-01、CLPAH-02、CLPAH-03 放大(a)之橫軸的刻度(scale)之結果。第 15 圖之(c)係表示有關 CLPAH-02、CLPAH-03 及 CLPAH-00 的流動性之結果。

【0241】第 15 圖中圖表之橫軸係剪切應力,縱軸係剪切速度。若在流體中施加剪切應力,剪切速度與剪切應力之間會產生某種關係。此時,剪切應力除以剪切速度稱爲黏性。在第 15 圖中斜率的相反數係黏性。可知隨 PAH、PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 的任一交聯度之增加而黏性增大。

在 CLPAH-01 至-03 中係在剪切應力與剪切速度之間有比例關係,黏性並不隨剪切速度而異,爲一定。如此之流動稱爲牛頓流動,水或低黏性的矽油等係顯示有此型的流動。如在第 8 圖所示之 CLPA 黏結劑的塗布狀態並不佳,認爲係 CLPA 顯示牛頓流動

之故。

塗布液一般係若提高剪切速度，有表觀黏性下降之性質，此現象稱為觸變性(thixotropy)。澱粉水溶液或乳膠也可看到此傾向。第 15 圖(a)中所示之 Aldrich 的 PAH 與  $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$  係隨剪切速度的增加，圖形的斜率變大，即，黏性變低，故為觸變性。

由第 15 圖(c)可知，非交聯的 CLPAH-01 係表示低的黏性，即使 CLPAH-03 的交聯度，也稍微增加黏性，但在更增加交聯劑量之 CLPAH-00 中，黏性係大幅地增大。又，亦可知在 CLPAH-00 中流動性從牛頓流動變化成觸變性的流動。

#### 【0242】 實驗例 11 各種聚丙烯酸的黏度測定

以各種聚丙烯酸 (Aldrich  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ 、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -01、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -02、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -03 及 CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -07、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -11、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -14、CLPAH  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ -00 或卡波姆  $\text{H}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ ) 作為 1wt% 聚丙烯酸漿液，使用 B 型黏度計(股份公司東京計器股公司製 B8L)，在 20°C 下測定黏度。旋轉速度係配合聚丙烯酸的種類而使用在表 3 中記載的值。

【0243】 [表 3]

	型式	交聯劑量 mol%	黏度 0.6rpm mPa·s	黏度 60rpm mPa·s
AldrichH0.2Na0.8	直鏈	0	—	6,050
CLPAH0.2Na0.8-01	直鏈	0	—	21
CLPAH0.2Na0.8-02	交聯	0.007	—	44
CLPAH0.2Na0.8-03	交聯	0.07	—	75
CLPAH0.2Na0.8-07	交聯	0.14	—	272
CLPAH0.2Na0.8-11	交聯	0.2	—	1,430
CLPAH0.2Na0.8-14	交聯	0.45	367,000	—
CLPAH0.2Na0.8-00	交聯	0.7	709,300	—
卡波姆 H0.2Na0.8	交聯	—	494,000	—

【0244】 由表 3 的結果可知，隨交聯劑量變多而黏度增加。已交聯的聚丙烯酸係其下限以 60rpm 的旋轉數，黏度至少為 30mPa·s，其上限以 0.6rpm 的旋轉數，黏度為 800000 mPa·s。又，由實驗例 6(表 2)的結果，CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極及 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-11 電極係適宜作為結合劑，在 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-00 電極中係其效果些許減弱，故其黏度範圍，以 60rpm 的旋轉數為 30mPa·s 至裝置上限的 10000 mPa·s，以 0.6rpm 的旋轉數為裝置下限的 10000 至 450000 mPa·s。

#### 【0245】 實驗例 12 自身放電試驗

使用 CLPAH-01 電極、CLPAH-02 電極、及 CLPAH-03 電極，產生自身放電試驗。即，第 12 次循環的充電後，滿充電狀態下放置 10 天，再進行放電，此時進行充放電試驗。具體上，以下述條件進行定電流充放電試驗。將所得到的結果表示於第 16 圖中。第 16 圖的(a)係表示第 12 次循環的充放電曲線，(b)係表示以充電循環數的庫侖效率變化。

又，電極係使用 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-01 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-02 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03 電極，同樣地，以下述條件進行定電流充放電試驗。將所得到的結果表示於第 17 圖中。第 17 圖的(a)係表示第 12 次循環的充放電曲線，(b)係表示以充電循環數的庫侖效率變化。

【0246】 [測定條件]

- 作用極 Si(<100nm) : SNO<sub>3</sub>:AB:黏結劑=3:5:1:1 電極
- 對極 Li 箔
- 電解液 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC(體積比 1:1)
- 定電流充放電試驗

初次循環(CC)

電位範圍 2.0 至 0.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度 50mA g<sup>-1</sup>

第 2 次循環以後

電位範圍 2.0 至 0.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度 100mA g<sup>-1</sup>

【0247】 又，第 12 次循環的滿充電後，係放置 10 天後再進行 5 次循環 (第 13 至 17 次循環)充放電。

由第 17 圖的結果，可知對於 PAH 型係隨交聯度的增大，可抑制庫侖效率之減少，又，由此結果，推測隨交聯度的增大，PAH 對於活性物質之被覆性提高。另一方面，由第 16 圖的結果可知，對於 PAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 型(中和型)在庫侖效率的減少上看不到很大的差異。

【0248】 實施例 15 以經中和之交聯 PAH(5 μ Si-CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-03) 作為結合劑，使用 5 μ m 矽的鋰電池用電極的製造

除了使用以粒子大小為  $5\ \mu\text{m}$  的矽粉末 0.3g 取代粒子大小為未達 100nm 的矽粉末 0.3g 之外，其餘與實施例 9 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造鋰電池用電極(以下，略記為  $5\ \mu\text{Si-CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  電極)。

#### 【0249】 實驗例 13 $5\ \mu\text{Si-CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$ 電極的充放電試驗

除了使用實施例 15 得到之  $5\ \mu\text{Si-CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  電極，並使電位範圍 2.0 至 0.0V 為 1.0 至 0.0V 之外，以下述條件進行定電流充放電試驗。

- 對極 Li 箔
- 電解液 1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC 的混合溶液(體積比 1:1)
- 測定裝置 TOSCAT-3000U 充放電試驗裝置(東洋系統製)
- 電位及電流密度

初次循環

電位範圍 1.0 至 0.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度  $50\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

第 2 次循環以後

電位範圍 1.0 至 0.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)

電流密度  $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$

將此結果表示於第 18 圖中。第 18 圖中， $-\square-$  係表示放電容量( $\text{Q}/\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )， $-\circ-$  係表示庫倫效率，分別表示充電循環數產生之變化。

【0250】 由第 18 圖的結果可知，使用粒徑  $5\ \mu\text{m}$  矽時，即使 20 循環後，也可維持  $1200\text{mAh}/\text{g}$  左右的高可逆電容量，並且，顯示高的庫倫效率。即， $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{-03}$  係不僅奈米級矽，即使對

於微米級矽也顯示有效的黏結劑。

[符號的說明]

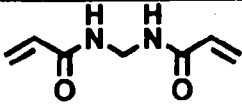
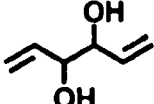

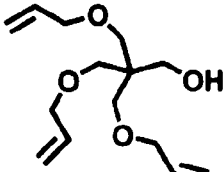
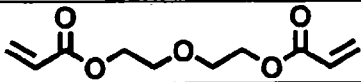

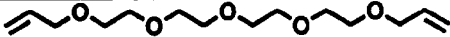
【0251】 在第 3 至 5 圖中，PAH 係表示使用比較例 1 得到之電極的結果， $PAH_{0.5}(PCD)_{0.5}$  係表示使用實施例 1(3)得到之電極(PCD 含量:0.5wt%)的結果， $PAH_0(PCD)_1$  係表示使用實施例 1(3)得到之電極(PCD 含量:1.0wt%)的結果， $PAH_{0.5}(PCD)_{1.5}$  係表示使用實施例 1(3)得到之電極(PCD 含量:1.5wt%)的結果。在第 5 圖中之 PVdF 係表示使用比較例 2 得到之電極的結果。

【0252】 實施例 16 以使用各種交聯劑所製造之交聯 PAH 作為結合劑之鋰電池用電極的製造

除了使用在聚丙烯酸中含有以下述表 4 記載的 6 種類之任一交聯劑 0.14mol%而交聯所得之 6 種交聯聚丙烯酸 2.3g 以取代直鏈聚丙烯酸 2.3g 之外，其餘與比較例 5 同樣地實驗，得到 1wt% 已中和的各種聚丙烯酸之水溶液。其次，除了使用各溶液取代 1wt% 聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，製造 6 種的鋰電池用電極。

又，表中之二乙二醇二丙烯酸酯係使用依據 B.H. Kim, E.J.Jeong, G.T.Hwang, N.Venkatesan. *Synthesis* (2001),14,2191-2202 記載的方法所合成者。又，乙二醇二烯丙基醚與四乙二醇二烯丙基醚係使用依據 J.V. Crivello, S.K.Rajaraman, *J.Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*(1997),35(8),1593-1604 中記載的方法所合成者。

【0253】 [表 4]

交聯劑	構造式	電極名
亞甲基雙丙稀醯胺 (和光純藥工業(股)製)		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C1 電極
1,5-己二烯-3,4-二醇 (東京化成工業(股)製)		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C2 電極
二乙烯基苯 (和光純藥工業(股)製)		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C3 電極
新戊四醇三烯丙基醚 (Daiso(股)製)		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C4 電極
二乙二醇二丙稀酸酯		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C5 電極
乙二醇二烯丙基醚		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C6 電極
四乙二醇二烯丙基醚		CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C7 電極

【0254】 實驗例 14 使用 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C1 至 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C7 電極的充放電試驗

除了電極係使用 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C1 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C2 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C3 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C4 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C5 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C6 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C7 電極之外，其餘係與實驗例 4 同樣操作，進行定電流充放電試驗。

【0255】 有關使用各電極之初次充放電的結果及第 10 次充放電的結果，將其充放電容量、庫侖效率及維持率表示於下述表 5 中。又，一起作為參考而 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極及卡波姆 H<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub> 電極之結果也一併表示於表 5 中。

【0256】 [表 5]

No.	初次充放電			第10次充放電			
	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C1	1381	1042	75.5	967	932	96.4	89.4
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C2	1570	1124	71.6	1118	1075	96.2	95.6
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C3	1358	1030	75.8	964	930	96.5	90.3
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C4	1489	1107	74.3	1064	1025	96.3	92.6
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C5	1505	1120	74.4	1052	1020	97.0	91.1
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C6	1534	1135	74.0	1080	1045	96.8	92.1
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C7	1484	1125	75.8	1088	1055	97.0	93.8
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -07	1446	1112	76.9	1094	1063	97.2	95.7
卡波姆 H <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub>	1551	1076	69.4	840	813	96.9	75.6

【0257】 由表 5 之結果可知，初次放電容量係與交聯劑的種類無關而顯示接近  $1100\text{mAhg}^{-1}$  左右之值。又，庫侖效率係 70% 以上，與使用卡波姆的電極相比較，任一者均為高的值。又，第 10 次循環的放電容量及維持率係與交聯劑的種類無關，而放電容量為  $1000\text{mAhg}^{-1}$  左右，維持率成爲 90% 程度，與使用卡波姆的電極相比較，爲非常高的值。尤其，CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C2 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C4 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C5 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C6 電極、CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C7 電極係在第 10 次的放電容量或維持率，顯示與 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-07 電極同等高的電容量維持率。

由此之結果可知，在黏結劑的設計中，中和、交聯高分子的手段係顯示在提升 Si 系電極的電氣化學特性上很有效。

【0258】 實驗例 15 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C1 至 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C7 漿液的黏度測定

使各種聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C1 至 CLPAH<sub>0.2</sub>Na<sub>0.8</sub>-C7)形成 1wt%聚丙烯酸漿液，使用 B 型黏度計(股份公司東京計器公司製 B8L)，在 20°C 下測定黏度。旋轉速度係設成 60rpm 而測定。將結果表示在下述表 6 中。

【0259】 [表 6]

No.	型式	交聯劑量 (mol%)	黏度 60rpm (mPa · S)
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C1	交聯	0.14	960
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C2	交聯	0.14	70
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C3	交聯	0.14	240
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C4	交聯	0.14	230
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C5	交聯	0.14	300
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C6	交聯	0.14	250
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -C7	交聯	0.14	320

由上述表 6 的結果可知，依交聯劑的種類而黏度的值相異，但任一聚合物在上述表 3 顯示之黏度均在適當的範圍內。

【0260】 實施例 17 以中和度 70%之交聯 PAH 作為結合劑的鋰電池用電極的製造

將在直鏈的聚丙烯酸中含有 0.14mol%二乙二醇二烯丙基醚而經交聯聚合的交聯聚丙烯酸 2.3g 加入水 230ml 中，經 2 小時攪拌而分散。在所得之分散液中加入 17%氫氧化鈉 4.5ml，得到 1wt%

已中和之聚丙烯酸( $\text{CLPAH}_{0.3}\text{Na}_{0.7-01}$ )之水溶液。

除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，以製造鋰電池用電極所得到的電極作為  $\text{CLPAH}_{0.3}\text{Na}_{0.7-07}$  電極。

**【0261】 實施例 18** 以中和度 90%之交聯 PAH 作為結合劑的鋰電池用電極之製造

將在直鏈的聚丙烯酸中含有 0.14mol%二乙二醇二烯丙基醚而經交聯聚合的交聯聚丙烯酸 2.3g 加入水 230ml 中，經 2 小時攪拌而分散。在所得之分散液中加入 17%氫氧化鈉 5.7ml，得到 1wt%已中和之聚丙烯酸( $\text{CLPAH}_{0.1}\text{Na}_{0.9-01}$ )之水溶液。

除了使用該溶液取代 1wt%聚丙烯酸水溶液之外，其餘與比較例 3 同樣操作，調製製作電極用漿液，以製造鋰電池用電極所得到的電極作為  $\text{CLPAH}_{0.1}\text{Na}_{0.7-07}$  電極。

**【0262】 實驗例 16** 使用  $\text{CLPAH}_{0.3}\text{Na}_{0.7-07}$  及  $\text{CLPAH}_{0.1}\text{Na}_{0.9}$  電極的充放電試驗

除了電極係使用  $\text{CLPAH}_{0.3}\text{Na}_{0.7-07}$  電極及  $\text{CLPAH}_{0.1}\text{Na}_{0.9}$  電極之外，其餘係與實驗施 4 同樣操作而進行定電流充放電試驗。

**【0263】** 有關使用各電極之初次充放電的結果及第 10 次充放電的結果，將其充放電容量、庫侖效率及維持率表示在下述表 7 中。又，一起作為參考而  $\text{CLPAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8-07}$  電極的結果也一併表示在表 7 中。

【0264】 [表 7]

No.	中和度	初次充放電			第10次充放電			
		充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫侖效率 %	維持率 %
CLPAH HO.3Na0.7-07	70%	1453	1100	75.7	1083	1048	96.8	95.3
CLPAH HO.2Na0.8-07	80%	1446	1112	76.9	1094	1063	97.2	95.7
CLPAH HO.1Na0.9-07	90%	1476	1122	76.0	1084	1051	97.0	93.7

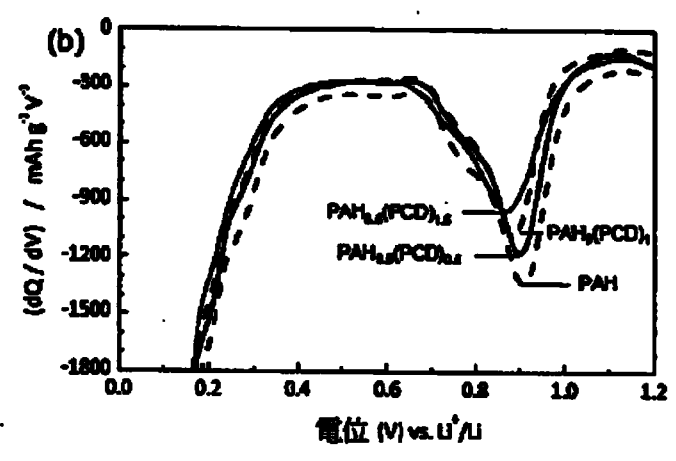
【0265】 由表 7 的結果可知，在初次放電容量及第 10 次循環的放電容量及維持率中，係與中和度無關而顯示非常類似的作用。其中，80%中和的結果顯示些許最高的值。因此，可知只要有 70 至 90%的中和度之交聯 PAH 就可得到良好的電氣特性。

【0266】 實驗例 17 使用 CLPAH<sub>0.3</sub>Na<sub>0.7</sub>-07 及 CLPAH<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>-07 漿液的黏度測定

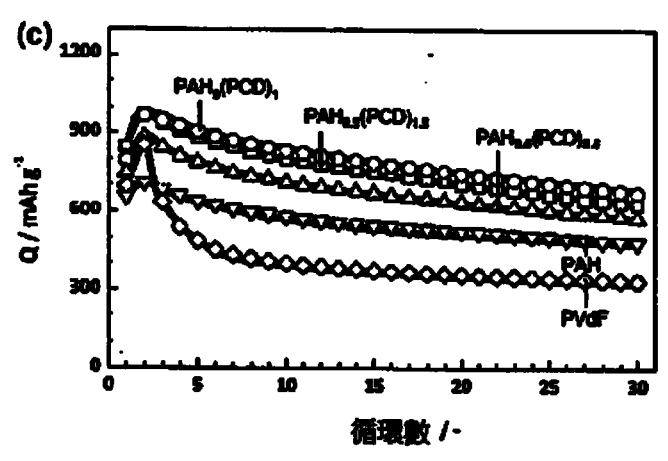
使 2 種聚丙烯酸(CLPAH<sub>0.3</sub>Na<sub>0.7</sub>-07 及 CLPAH<sub>0.1</sub>Na<sub>0.9</sub>-07)分別作成 1wt%聚丙烯酸漿液，使用 B 型黏度計(股份公司東京計器公司製 B8L)，在 20℃下測定黏度。旋轉速度係設成 60rpm 而測定。將其結果表示於下述表 8 中。

【0267】 [表 8]

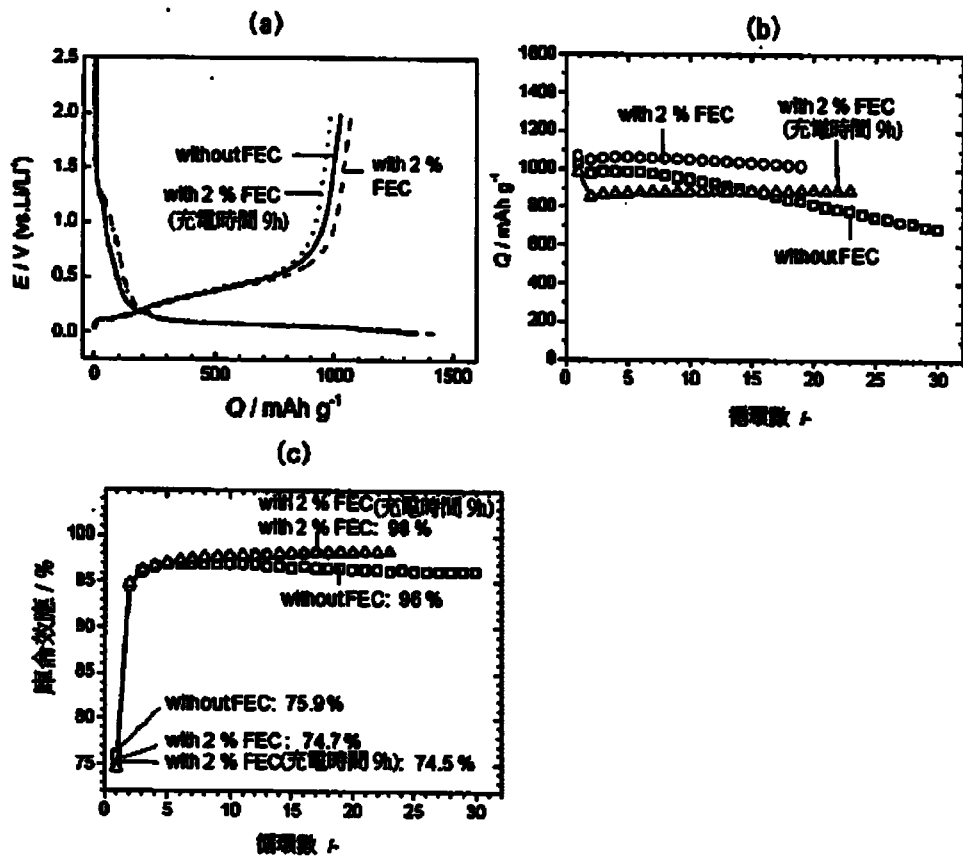
No.	交聯劑量 (mol%)	中和度	黏度 60rpm (mPa · S)
CLPAH <sub>0.3</sub> Na <sub>0.7</sub> -07	0.14	70	250
CLPAH <sub>0.2</sub> Na <sub>0.8</sub> -07	0.14	80	272
CLPAH <sub>0.1</sub> Na <sub>0.9</sub> -07	0.14	90	220



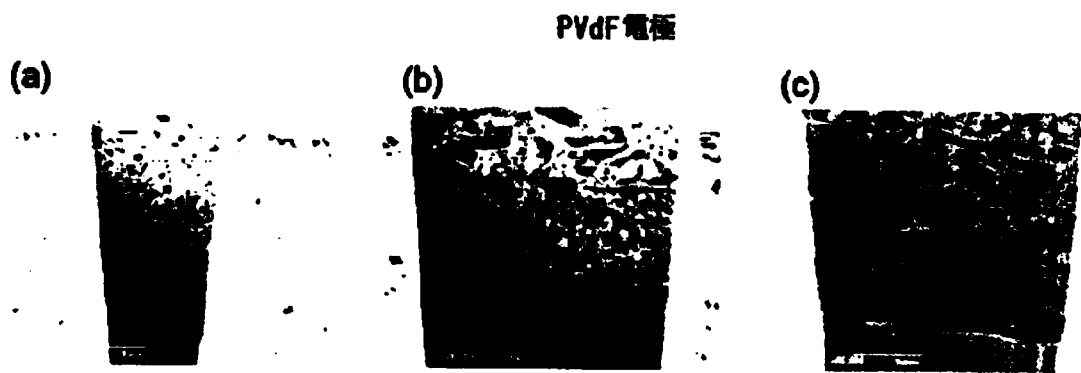
第4圖



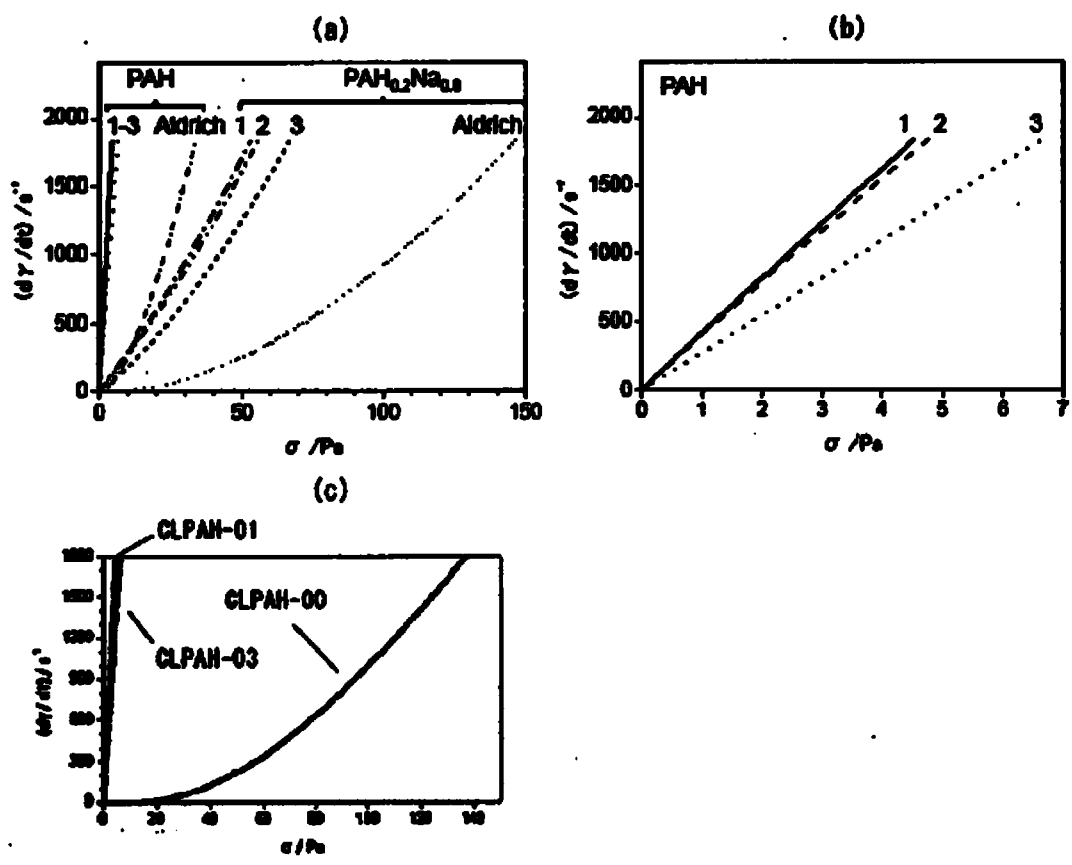
第5圖



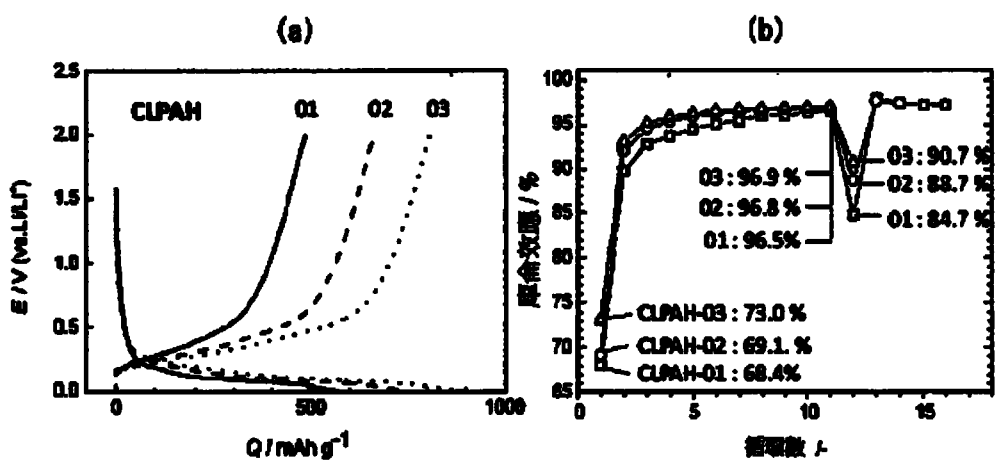
第8圖



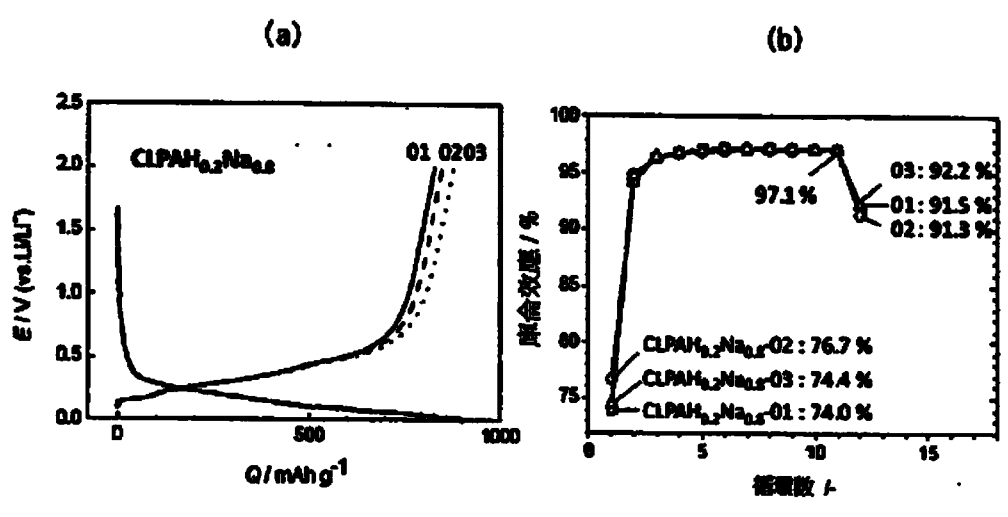
第12圖



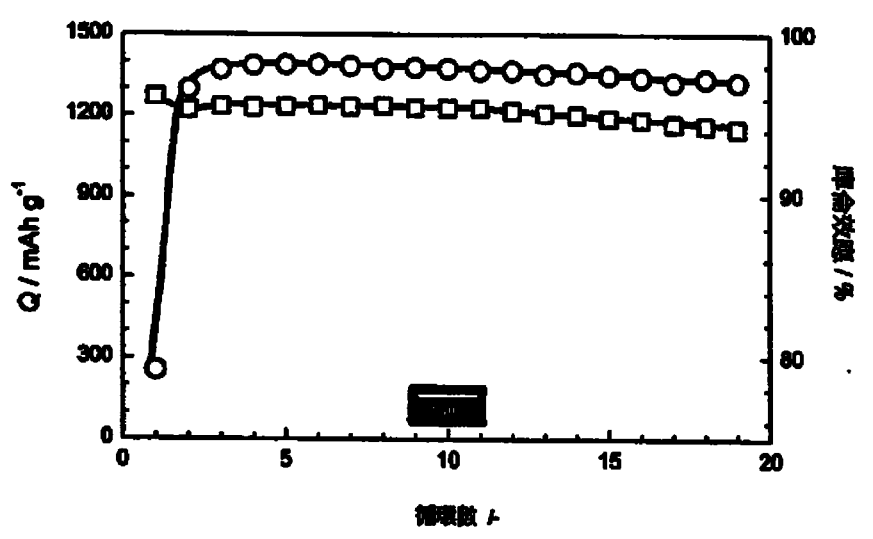
第15圖



第16圖



第17圖



第18圖

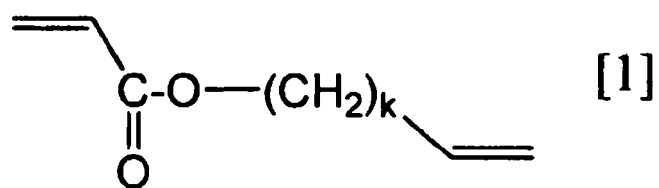
**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 18 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



高作為目的而進行使用結合劑的各種試驗(專利文獻 1、2)。然而，此等之對象活性物質主要為碳材料，且並非以解決使用矽時之上述問題為目的者。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

**【0004】**

[專利文獻 1]： 日本特開 2009-80971 號公報

[專利文獻 2]： 日本特許 4851092 號公報

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

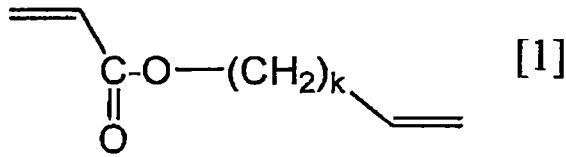
**【0005】** 本發明的課題係提供一種解決如上述問題之優異結合劑、使用此等結合劑之電極。

[解決課題之手段]

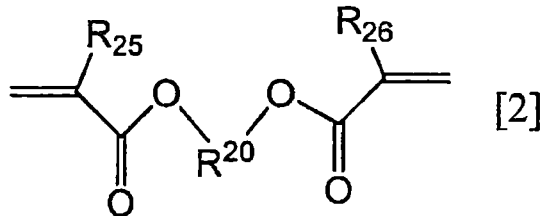
**【0006】** 本發明人等，就使用矽作為活性物質時之上述問題的解決方法，已研究各種有關使用聚合物結合劑的方法。結果發現，使用交聯聚合物，其中藉由特定之交聯劑使聚丙烯酸經交聯之聚合物作為結合劑，即使使用含有矽之活性物質時，也不會破壞電極結構，可得到優異的電容量維持率，終完成本發明。

**【0007】** 亦即，本發明係有關：

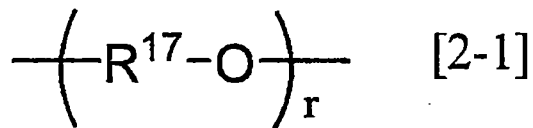
(1)一種鋰電池用結合劑，係「包含經選自下述通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物中之交聯劑(有時簡稱本發明之交聯劑)所交聯的聚丙烯酸的鋰電池用結合劑(其中，含有官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)；



【0008】 (式中，k 表示 1 至 6 的整數)

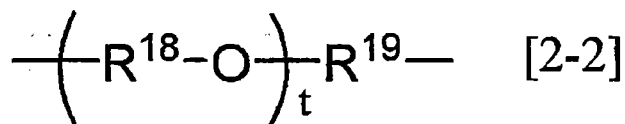


【0009】 (式中， $\text{R}^{25}$  及  $\text{R}^{26}$  係各自獨立，表示氫原子或甲基， $\text{R}^{20}$  係碳數 1 至 20 之伸烷基、以下述通式[2-1]所示之基。)

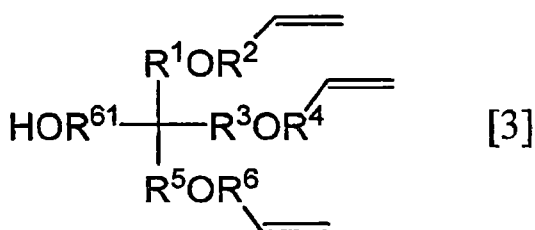


【0010】 (式中， $\text{R}^{17}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基，r 表示 1 至 6 的整數。)

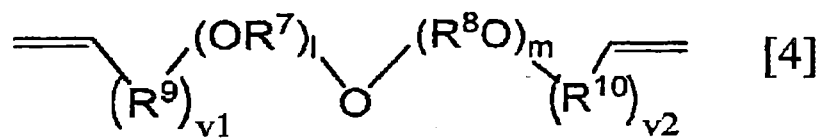
或以下述通式[2-2]所示之基



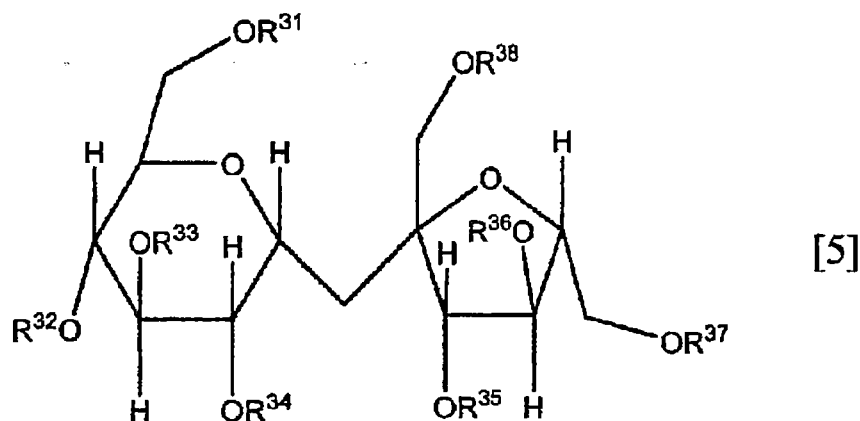
【0011】 (式中， $\text{R}^{18}$  及  $\text{R}^{19}$  係各自獨立，表示碳數 1 至 6 的伸烷基，t 表示 1 至 12 的整數。)



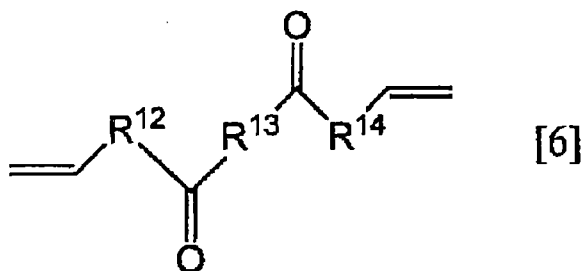
【0012】 (式中， $\text{R}^1$  至  $\text{R}^6$  及  $\text{R}^{61}$  係各自獨立，表示碳數 1 至 3 之伸烷基。)



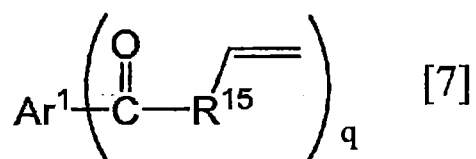
【0013】 (式中,  $\text{R}^7$  至  $\text{R}^{10}$  係各自獨立, 表示碳數 1 至 6 的伸烷基。  
1 表示係 1 至 6 的整數,  $m$  表示係 0 至 6 的整數,  $v1$  及  $v2$  係各自  
獨立, 表示 0 或係 1 的整數。)



【0014】 (式中,  $\text{R}^{31}$  至  $\text{R}^{38}$  係各自獨立, 表示氫原子、乙烯基或  
乙酰基, 但此等之至少 2 個以上係乙烯基或乙酰基。)

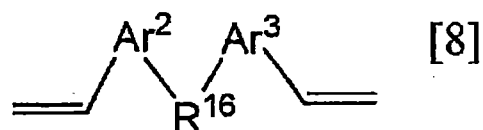


【0015】 (式中,  $\text{R}^{12}$  至  $\text{R}^{14}$  係各自獨立, 表示碳數 1 至 6 之伸  
烷基。)

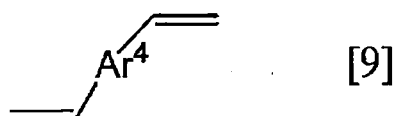


【0016】 (式中,  $\text{Ar}^1$  係表示碳數 6 至 10 之芳基,  $\text{R}^{15}$  係表示碳數

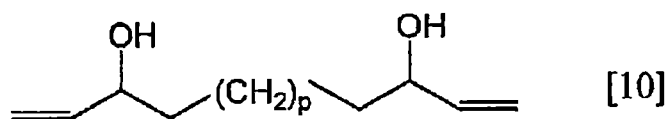
1 至 6 之伸烷基，q 表示係 2 至 4 的整數。)



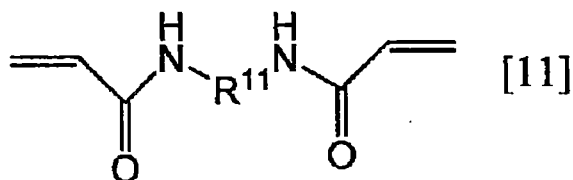
【0017】 (式中，Ar<sup>2</sup> 及 Ar<sup>3</sup> 係各自獨立，表示碳數 6 至 10 之伸芳基，R<sup>16</sup> 係表示碳數 1 至 6 之伸烷基。)



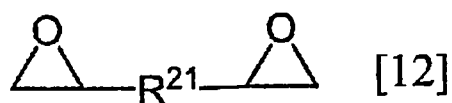
【0018】 (式中，Ar<sup>4</sup> 係表示碳數 6 至 10 之伸芳基。)



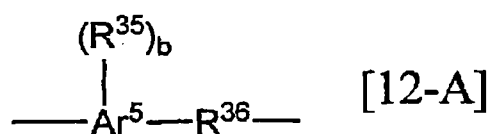
【0019】 (式中，p 表示 0 至 6 的整數。)



【0020】 (式中，R<sup>11</sup> 係表示碳數 1 至 6 之伸烷基。)

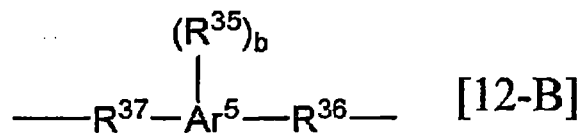


【0021】 [式中，R<sup>21</sup> 係表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式[12-A]所示之基]

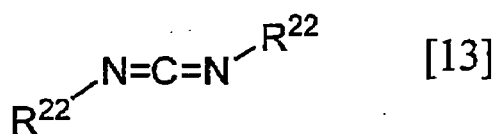


【0022】 [式中，R<sup>35</sup> 係表示碳數 1 至 6 的烷基，R<sup>36</sup> 係表示碳數 1

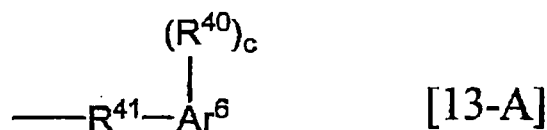
至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^5$  表示也可具有  $b$  個  $\text{R}^{35}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $b$  表示 0 至 4 的整數]、或以下述通式[12-B]所示之基



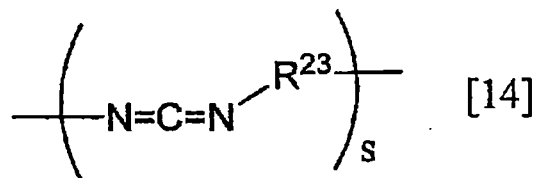
【0023】（式中， $\text{R}^{37}$  係表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $b$  係與上述相同]、



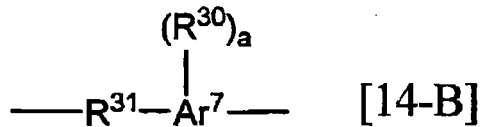
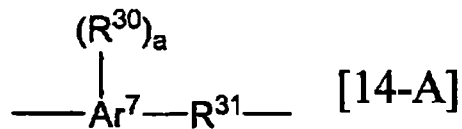
【0024】（式中， $\text{R}^{22}$  係各自獨立，表示有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的芳基、或以下述通式[13-A]所示之基。）



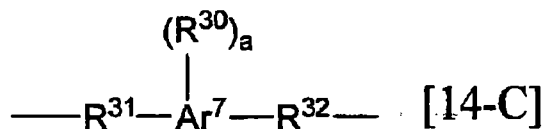
【0025】（式中， $\text{R}^{40}$  係表示碳數 1 至 6 的烷基， $\text{R}^{41}$  係表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^6$  表示也可具有  $c$  個  $\text{R}^{40}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $c$  表示 0 至 5 的整數。）



【0026】 [式中， $\text{R}^{23}$  係表示有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式[14-A]或[14-B]所示之基]



[式中， $R^{30}$ 係表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{31}$ 係表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $Ar^7$ 也可具有  $a$  個  $R^{30}$ 作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $a$ 表示 0 至 4 的整數]、或以下述通式[14-C]所示之基式



【0027】（式中， $R^{32}$ 係表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $Ar^7$ 、 $a$ 係與上述相同。）,  $s$ 係表示 10 至 10000 的整數。], (2)「含有 1)含有矽之活性物質、2)導電助劑、及 3)交聯型聚丙烯酸而成的製作鋰電池之電極用組合物(其中，含有官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」, 以及(3)「具有 1)含有矽之活性物質、2)導電助劑、3)交聯型聚丙烯酸、及 4)集電體之鋰電池用之電極(其中，含有官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」。

[發明效果]

【0028】本發明係藉由使用本發明的結合劑而製造鋰電極，可提供即使使用含矽之活性物質時，也不會破壞電極結構之電極。又，該電極係即使反覆充放電時，亦高的電容量維持率，故可提供經過長期間亦可保持高電容量的電池。進一步，該電極係在初期循環中顯示高的庫侖效率的同時，在 2 次循環以後發揮庫侖效率快速安定化之效果。

的化合物為特佳。

**【0147】 [鋰電池用結合劑]**

本發明的鋰電池用結合劑係包含經選自上述通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物中的交聯劑所交聯的聚丙烯酸(以下，有時簡稱為本發明之交聯型聚丙烯酸)者。又，本發明的鋰電池用結合劑，在保存時係並未被交聯，在使用時，也可含有包含藉由選自上述通式[12]的化合物、通式[13]的化合物及通式[14]的聚合物之交聯劑所交聯的聚丙烯酸而成者。

**【0148】** 本發明之交聯型聚丙烯酸，也可為被中和者，換言之，也可為交聯型聚丙烯酸中的羧基之一部份或全部變成鹽。被中和之交聯型聚丙烯酸鹽，係以氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀等的鹼金屬中和者為佳，以氫氧化鈉中和者為更佳。具體上，以交聯型聚丙烯酸鈉、交聯型聚丙烯酸鋰、交聯型聚丙烯酸鉀等為佳，其中以交聯型聚丙烯酸鈉為更佳。若使用如此被中和的交聯型聚丙烯酸，可更提高電極的電氣特性。此時的中和度，一般係 60 至 100%，較佳係 70 至 100%，更佳係 70 至 90%。又，交聯型聚丙烯酸鹽，係藉由中和聚合反應、交聯反應的聚丙烯酸或交聯反應的聚丙烯酸而得。或，中和直鏈(非交聯)之丙烯酸後即使聚合反應、交聯反應，在中和直鏈(非交聯)之丙烯酸後使之交聯反應亦可得到。其中，係以中和聚合反應、交聯反應之聚丙烯酸或使之交聯反應的聚丙烯酸為佳。又，交聯型聚丙烯酸鹽，只要根據本身公知的中和方法而調製即可。

**【0149】** 本發明的交聯型聚丙烯酸之黏度，其下限係以旋轉黏度計 60rpm 一般為 30mPa·s，以 40mPa·s 為佳，其上限以旋

轉黏度計 0.6rpm 為 800000mPa · s，以 450000mPa · s 為佳，更佳係 400000mPa · s 者。又，旋轉黏度計 60rpm 的上限黏度係 10000 mPa · s，旋轉黏度計 0.6rpm 的下限黏度係 10000 mPa · s。該黏度係將交聯型聚丙烯酸以 1 重量%的濃度分散(懸濁)在水中者，在 20 至 25°C 以 B 型旋轉黏度計測定之值。

【0150】本發明的鋰電池用結合劑，係以將交聯型聚丙烯酸溶解或分散在溶劑中者為佳，作為該溶劑係例如，可以列舉 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙腈、四氫呋喃、 $\gamma$ -丁內酯、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯、二噁烷等，其中，以 NMP 為佳。鋰電池用結合劑中的交聯型聚丙烯酸濃度，只要符合電極調製所使用的濃度而適當設定即可，一般係 1 至 30mg/ml，較佳係 1 至 10mg/ml。

【0151】本發明的交聯型聚丙烯酸，係可將丙烯酸與通式[1]至[11]的化合物，藉由聚合反應、交聯反應，或將聚丙烯酸與通式[12]的化合物、通式[13]的化合物、或與通式[14]的聚合物，藉由交聯反應進行調製。該聚合反應及交聯反應，係根據本身公知的方法進行即可，在聚合、交聯反應時，係可以二階段進行聚合反應、交聯反應，也可同時進行聚合反應與交聯反應。又，亦可藉由聚合起始劑或交聯劑的種類或方法，進行加熱或紫外線照射而反應進行調製。交聯反應中不加熱時的反應時間，一般為 0.1 至 10 小時，而以 0.1 至 5 小時為佳。又，在交聯反應中加熱時，一般係 30 至 200°C，以 70 至 180°C 為佳，更佳係 100 至 160°C，一般係反應 0.1 至 10 小時，以 0.1 至 5 小時為佳。在中和交聯型聚丙烯酸時，交聯反應之後，只要以 NaOH、LiOH、KOH 等中和

依中和度而黏度有些許的相異，但可知並無太大的變化。

**【符號說明】**

無

## 發明摘要

公告本

※ 申請案號：102138639

※ 申請日：102/10/25

※ IPC 分類：H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/134 (2010.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

鋰電池用結合劑、製造電極用組成物及電極

BINDER FOR LITHIUM BATTERY, COMPOSITION FOR  
MAKING ELECTRODE AND ELECTRODE

## 【中文】

本發明的課題係提供一種電極，即使在使用含矽之活性物質時，亦不會破壞電極構造，並可維持優異之電容量保持性的電極。

本發明係有關：「包含經選自通式[1]至[13]的化合物及通式[14]的聚合物中之交聯劑所交聯的聚丙烯酸的鋰電池用結合劑(其中，含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」；「含有 1)含矽之活性物質、2)導電助劑、及 3)交聯型聚丙烯酸的製作鋰電池之電極用組合物(其中，含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者除外)」；及「具有 1)含有矽之活性物質、2)導電助劑、3)交聯型聚丙烯酸、及 4)集電體之鋰電池用之電極(其中，具有含官能基之偏二氟乙烯(vinylidene fluoride)系聚合物者除外)」。

## 【英文】

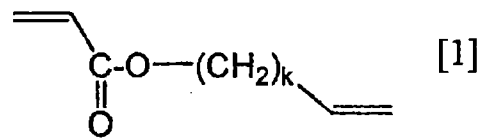
Object of this invention is to provide an electrode, of which the electrode will not be destroyed even when a silicon containing active substance is used, and the excellent capacity retention can be maintained.

This invention relates to: a binder for lithium battery, comprising polyacrylic acid cross-linked by a cross-linking agent selected from the polymers of general formulas [1] to [13] as well as the polymer of general formula [14] (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer)"; a composition for making an electrode of lithium battery, containing 1)a silicon-containing active substance, 2)a conductive additive, and 3)cross-linked polyacrylic acid (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer)"; and an electrode for lithium battery, having 1)a silicon-containing active substance, 2)a conductive additive, 3)cross-linked polyacrylic acid, and 4)a current collector (excluding, those polymers containing the functional group-containing vinylidene fluoride polymer)."

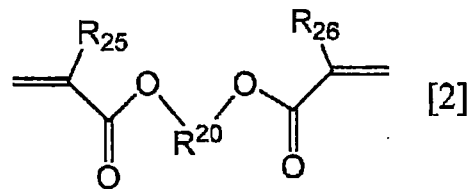
## 申請專利範圍

1. 一種鋰電池用結合劑，係包含：經選自下述通式[1]、[2]及[4]至[13]的化合物以及下述通式[14]的聚合物中之交聯劑所交聯的聚丙烯酸；

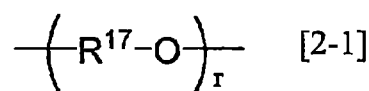
惟該鋰電池用結合劑中，含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者係除外；



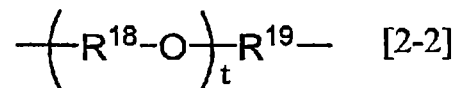
式中，k 表示 1 至 6 的整數；



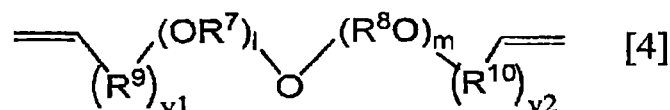
式中， $\text{R}^{25}$  及  $\text{R}^{26}$  係各自獨立地表示氫原子或甲基， $\text{R}^{20}$  表示碳數 1 至 20 之伸烷基、以下述通式[2-1]所示之基、或以下述通式[2-2]所示之基；



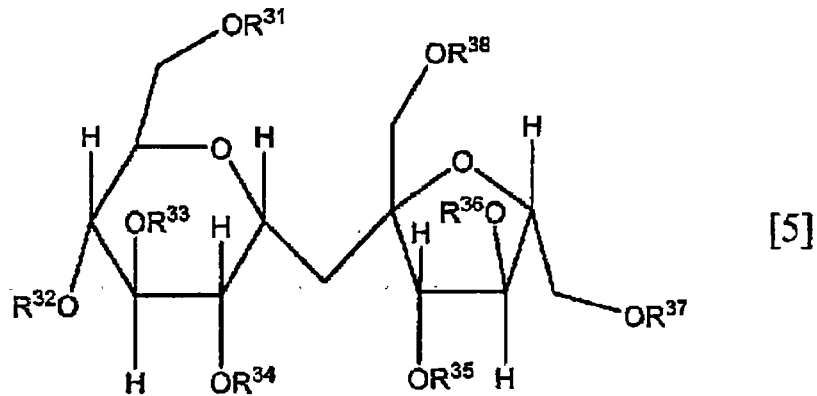
式中， $\text{R}^{17}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基，r 表示 1 至 6 的整數；



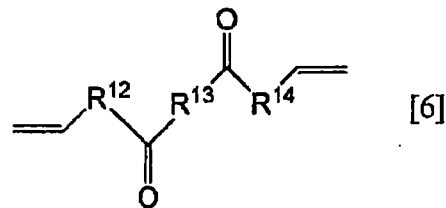
式中， $\text{R}^{18}$  及  $\text{R}^{19}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基，t 表示 1 至 12 的整數；



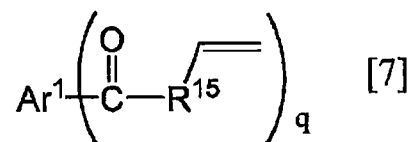
式中， $R^7$  至  $R^{10}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $l$  表示 1 至 6 的整數， $m$  表示 0 至 6 的整數， $v_1$  及  $v_2$  係各自獨立地表示 0 或 1 的整數；



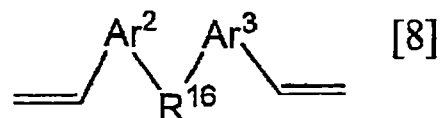
式中， $R^{31}$  至  $R^{38}$  係各自獨立地表示氫原子、乙烯基或乙烯基酮基，但此等之至少 2 個以上係乙烯基或乙烯基酮基；



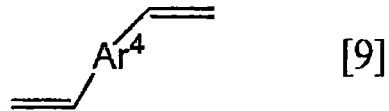
式中， $R^{12}$  至  $R^{14}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



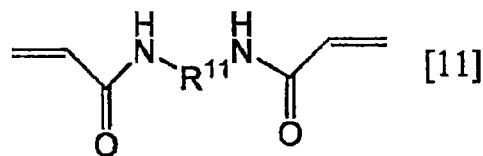
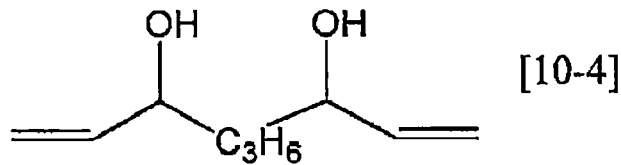
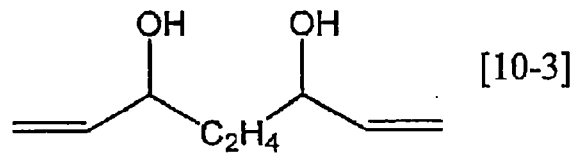
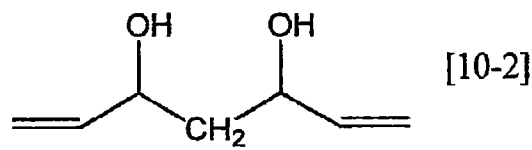
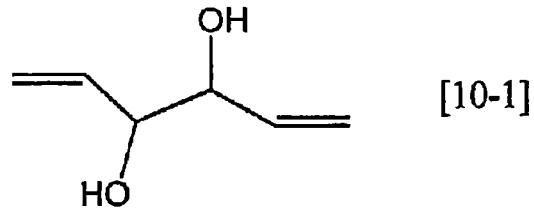
式中， $Ar^1$  表示碳數 6 至 10 之芳基， $R^{15}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $q$  表示 2 至 4 的整數；



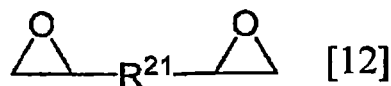
式中， $Ar^2$  及  $Ar^3$  係各自獨立地表示碳數 6 至 10 之伸芳基， $R^{16}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



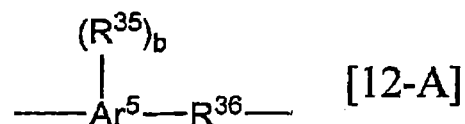
式中，Ar<sup>4</sup>表示碳數 6 至 10 之伸芳基；



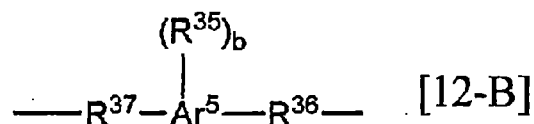
式中，R<sup>11</sup>表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



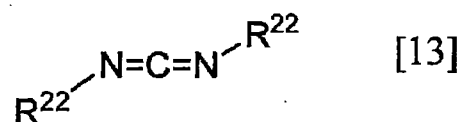
式中，R<sup>21</sup>表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式 [12-A]所示之基、或以下述通式 [12-B]所示之基；



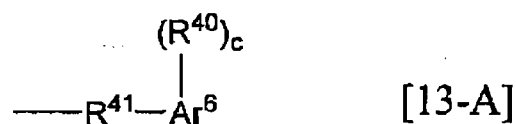
式中， $R^{35}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{36}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^5$  表示亦可具有  $b$  個  $R^{35}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $b$  表示 0 至 4 的整數；



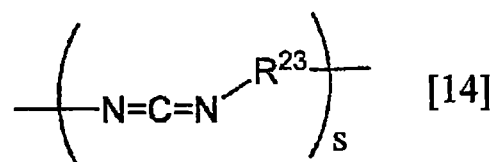
式中， $R^{37}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $b$  係與上述相同；



式中， $R^{22}$  係各自獨立地表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的芳基、或以下述通式[13-A]所示之基；

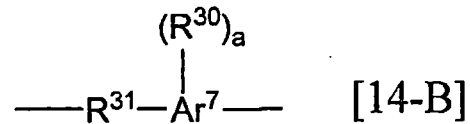
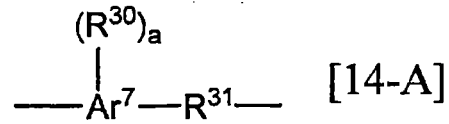


式中， $R^{40}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{41}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^6$  表示具有  $c$  個  $R^{40}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $c$  表示 0 至 5 的整數；

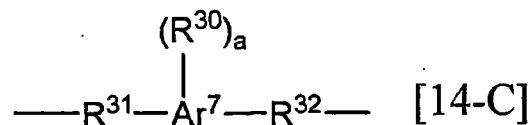


式中， $R^{23}$  表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式

[14-A]或[14-B]所示之基、或以下述通式[14-C]所示之基，s 表示 10 至 10000 的整數；



式中，R<sup>30</sup>表示碳數 1 至 6 的烷基，R<sup>31</sup>表示碳數 1 至 6 的伸烷基，Ar<sup>7</sup>表示亦可具有 a 個 R<sup>30</sup>作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基，a 表示 0 至 4 的整數；



式中，R<sup>32</sup>表示碳數 1 至 6 的伸烷基，R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、Ar<sup>7</sup>、a 係與上述相同。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合劑，其中，經交聯之聚丙烯酸為已被中和者。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合劑，其中，經交聯之聚丙烯酸為已被氫氧化鈉中和者。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合劑，其中，交聯劑為通式 [2]、通式 [4]、通式 [9]、式 [10-1]~[10-4]、或通式 [11] 的化合物、或是通式 [14] 的聚合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合劑，其中，交聯劑為通式 [2]、通式 [4]、或式 [10-1]~[10-4] 的化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之結合劑，其中，經交聯之聚丙烯

酸之黏度，係以旋轉黏度計 60rpm 為 30 至 10000 mPa · s，或以旋轉黏度計 0.6rpm 為 10000 至 450000mPa · S；惟該黏度係使經交聯之聚丙烯酸以 1 重量%之濃度分散於水中之分散液的黏度。

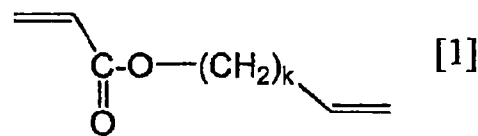
7. 一種製作鋰電池的電極用組成物，其係含有：

1)含矽之活性物質、

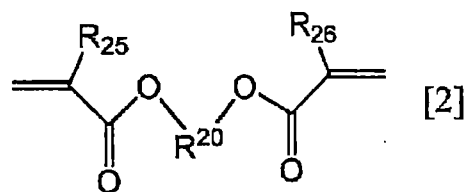
2)導電助劑、及

3)交聯型聚丙烯酸，惟其中含有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者係除外；

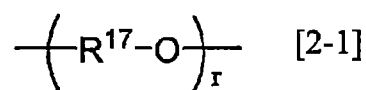
交聯型聚丙烯酸為藉由選自下述通式[1]、[2]及[4]至[13]的化合物以及下述通式[14]的聚合物中之交聯劑而交聯的聚丙烯酸；



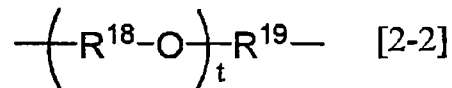
式中，k 表示 1 至 6 的整數；



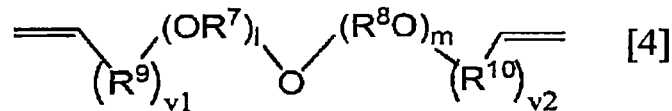
式中， $\text{R}^{25}$  及  $\text{R}^{26}$  係各自獨立地表示氫原子或甲基， $\text{R}^{20}$  表示碳數 1 至 20 之伸烷基、以下述通式[2-1]所示之基、或以下述通式[2-2]所示之基；



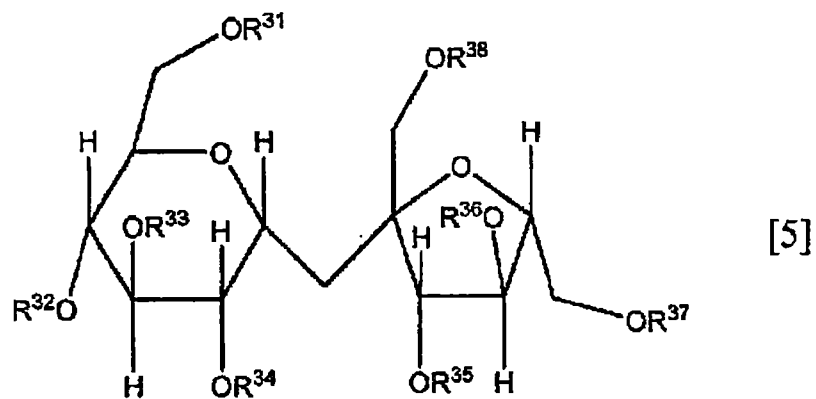
式中， $\text{R}^{17}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基，r 表示 1 至 6 的整數；



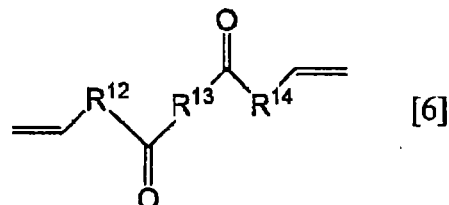
式中， $R^{18}$  及  $R^{19}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $t$  表示 1 至 12 的整數；



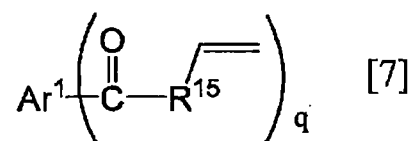
式中， $R^7$  至  $R^{10}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $l$  表示 1 至 6 的整數， $m$  表示 0 至 6 的整數， $v_1$  及  $v_2$  係各自獨立地表示 0 或 1 的整數；



式中， $R^{31}$  至  $R^{38}$  係各自獨立地表示氫原子或乙烯基，但此等之至少 2 個以上係乙烯基；

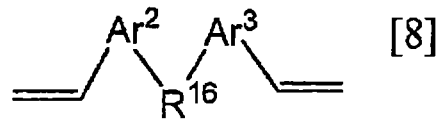


式中， $R^{12}$  至  $R^{14}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基；

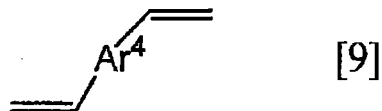


式中， $\text{Ar}^1$  表示碳數 6 至 10 之芳基， $R^{15}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷

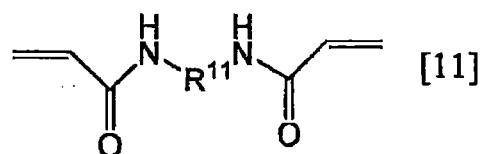
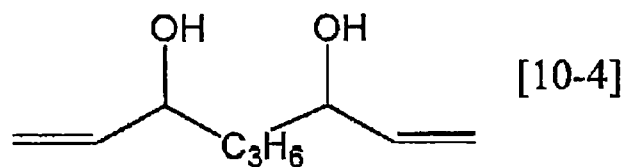
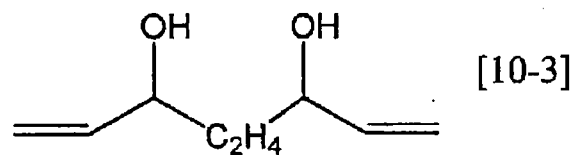
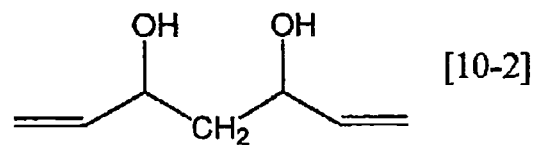
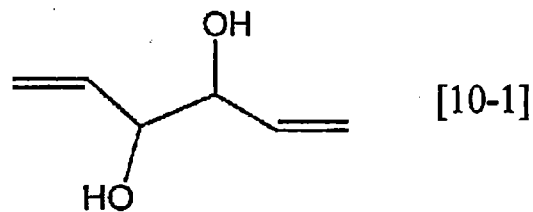
基， $q$  表示 2 至 4 的整數；



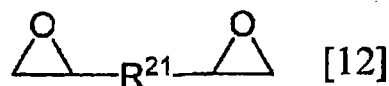
式中， $Ar^2$  及  $Ar^3$  係各自獨立地表示碳數 6 至 10 之伸芳基， $R^{16}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



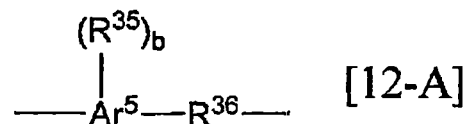
式中， $Ar^4$  表示碳數 6 至 10 之伸芳基；



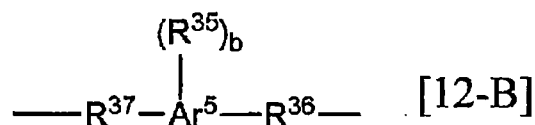
式中， $R^{11}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



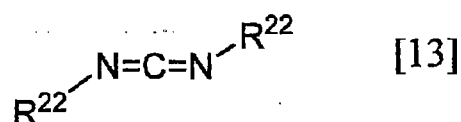
式中， $R^{21}$  表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式 [12-A] 所示之基、或以下述通式 [12-B] 所示之基；



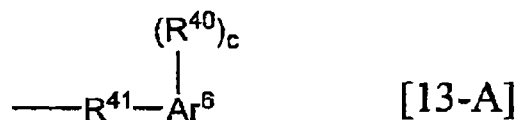
式中， $R^{35}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{36}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $Ar^5$  表示亦可具有  $b$  個  $R^{35}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $b$  表示 0 至 4 的整數；



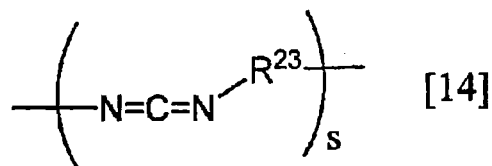
式中， $R^{37}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $Ar^5$ 、 $b$  係與上述相同；



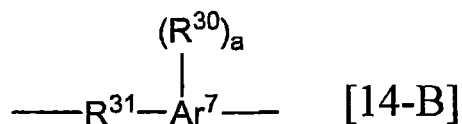
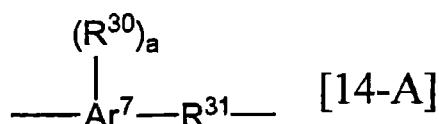
式中， $R^{22}$  係各自獨立地表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的芳基、或以下述通式 [13-A] 所示之基；



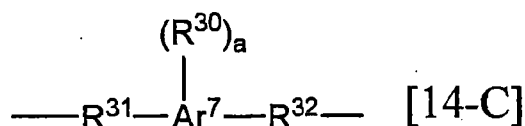
式中， $R^{40}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{41}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $Ar^6$  表示具有  $c$  個  $R^{40}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $c$  表示 0 至 5 的整數；



式中， $\text{R}^{23}$  表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式 [14-A] 或 [14-B] 所示之基、或以下述通式 [14-C] 所示之基， $s$  表示 10 至 10000 的整數；



式中， $\text{R}^{30}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $\text{R}^{31}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^7$  表示亦可具有  $a$  個  $\text{R}^{30}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $a$  表示 0 至 4 的整數；

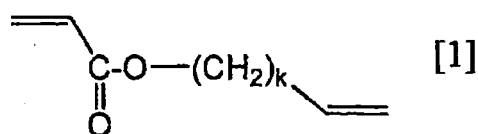


式中， $\text{R}^{32}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $a$  係與上述相同。

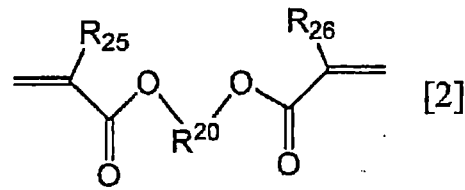
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，含有矽之活性物質係包含矽或矽及碳而成者。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，電極為負極。
10. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，交聯型聚丙烯酸為已被中和者。

11. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，交聯型聚丙烯酸為已被氫氧化鈉中和者。
12. 如申請專利範圍第 7 項所述之組合物，其中，交聯劑為通式 [2]、通式 [4]、通式 [9]、式 [10-1] 至式 [10-4]、通式 [11] 的化合物、或通式 [14] 的聚合物。
13. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，交聯劑為通式 [2]、通式 [4]、或式 [10-1] 至式 [10-4] 的化合物。
14. 如申請專利範圍第 7 項所述之組成物，其中，交聯型聚丙烯酸的黏度，係以旋轉黏度計 60rpm 為 30 至 1000 mPa·s，或以旋轉黏度計 0.6rpm 為 10000mPa·s 至 450000 mPa·S；惟該黏度係使經交聯之聚丙烯酸以 1 重量%之濃度分散於水中之分散液的黏度。
15. 一種鋰電池用之電極，係具有：
  - 1)含有矽之活性物質、
  - 2)導電助劑、
  - 3)交聯型聚丙烯酸、及
  - 4)集電體，惟其中具有含官能基之偏二氟乙烯系聚合物者係除外；

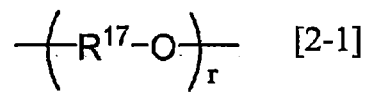
交聯型聚丙烯酸為藉由選自下述通式 [1]、[2] 及 [4] 至 [13] 的化合物以及下述通式 [14] 的聚合物中之交聯劑而交聯的聚丙烯酸；



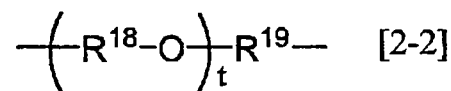
式中，k 表示 1 至 6 的整數；



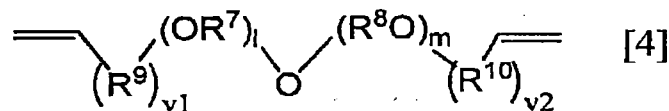
式中， $R^{25}$  及  $R^{26}$  係各自獨立地表示氫原子或甲基， $R^{20}$  表示碳數 1 至 20 之伸烷基、以下述通式[2-1]所示之基、或以下述通式[2-2]所示之基；



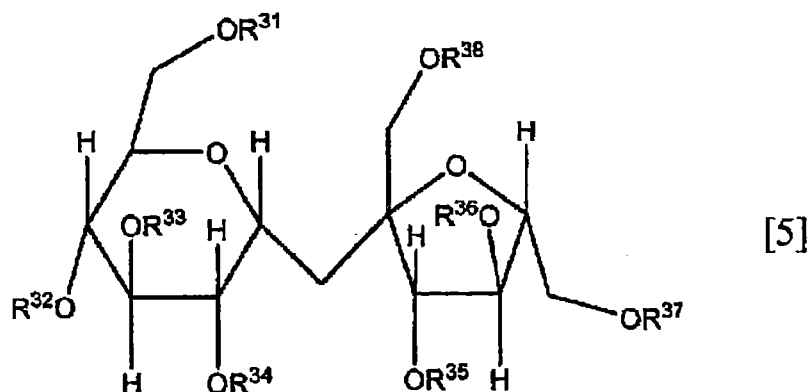
式中， $R^{17}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $r$  表示 1 至 6 的整數；



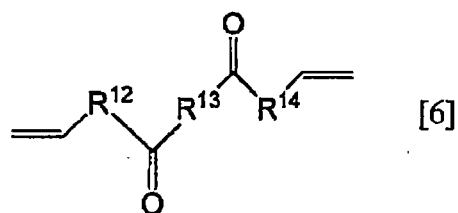
式中， $R^{18}$  及  $R^{19}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $t$  表示 1 至 12 的整數；



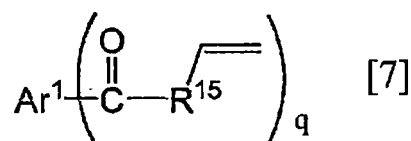
式中， $R^7$  至  $R^{10}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $l$  表示 1 至 6 的整數， $m$  表示 0 至 6 的整數， $v_1$  及  $v_2$  係各自獨立地表示 0 或 1 的整數；



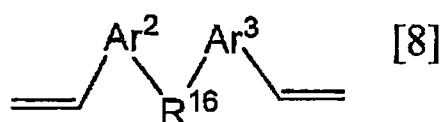
式中， $R^{31}$  至  $R^{38}$  係各自獨立地表示氫原子或乙烯基，但此等之至少 2 個以上係乙烯基；



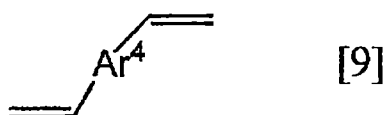
式中， $R^{12}$  至  $R^{14}$  係各自獨立地表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



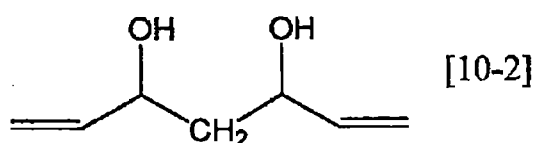
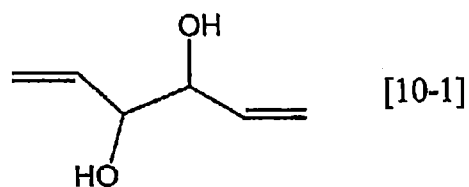
式中， $Ar^1$  表示碳數 6 至 10 之芳基， $R^{15}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基， $q$  表示 2 至 4 的整數；

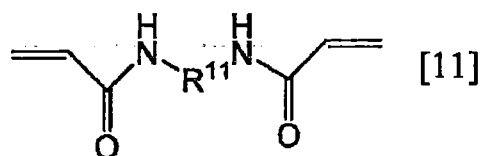
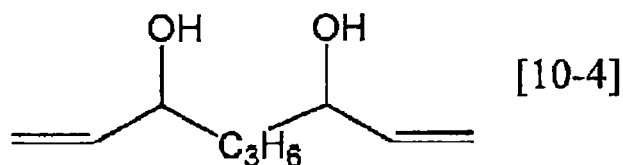
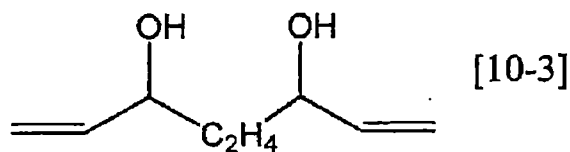


式中， $Ar^2$  及  $Ar^3$  係各自獨立地表示碳數 6 至 10 之伸芳基， $R^{16}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基；

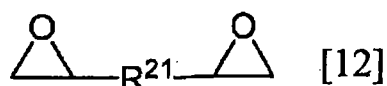


式中， $Ar^4$  表示碳數 6 至 10 之伸芳基；

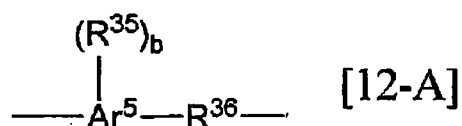




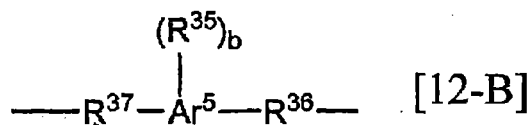
式中， $R^{11}$  表示碳數 1 至 6 之伸烷基；



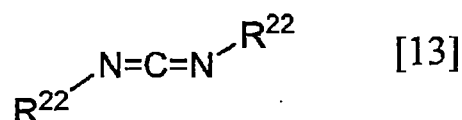
式中， $R^{21}$  表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式 [12-A] 所示之基、或以下述通式 [12-B] 所示之基；



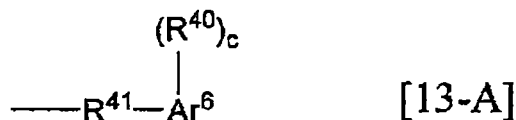
式中， $R^{35}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $R^{36}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $Ar^5$  表示亦可具有  $b$  個  $R^{35}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $b$  表示 0 至 4 的整數；



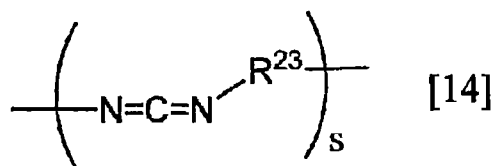
式中， $R^{37}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $Ar^5$ 、 $b$  係與上述相同；



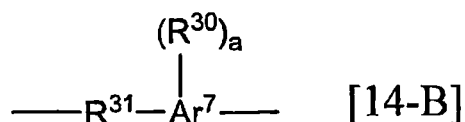
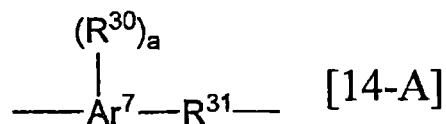
式中， $\text{R}^{22}$  係各自獨立地表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的芳基、或以下述通式[13-A]所示之基；



式中， $\text{R}^{40}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $\text{R}^{41}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^6$  表示具有  $c$  個  $\text{R}^{40}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸芳基， $c$  表示 0 至 5 的整數；

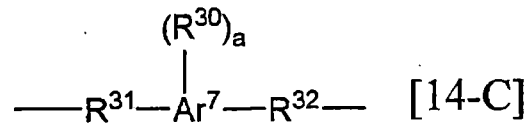


式中， $\text{R}^{23}$  表示具有取代基或無取代之碳數 1 至 6 的伸烷基、具有取代基或無取代之碳數 6 至 10 的伸芳基、以下述通式[14-A]或[14-B]所示之基、或以下述通式[14-C]所示之基， $s$  表示 10 至 10000 的整數；



式中， $\text{R}^{30}$  表示碳數 1 至 6 的烷基， $\text{R}^{31}$  表示碳數 1 至 6 的伸烷基， $\text{Ar}^7$  表示亦可具有  $a$  個  $\text{R}^{30}$  作為取代基之碳數 6 至 10 的伸

芳基，a 表示 0 至 4 的整數；



式中，R<sup>32</sup> 表示碳數 1 至 6 的伸烷基，R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、Ar<sup>7</sup>、a 係與上述相同。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，含有矽之活性物質為包含矽或矽及碳而成者。
17. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，電極為負極。
18. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，交聯型聚丙烯酸為已被中和者。
19. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，交聯型聚丙烯酸為已被氫氧化鈉中和者。
20. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，交聯劑為通式[2]、通式[4]、通式[9]、式[10-1]至[10-4]、或通式[11]的化合物、或是通式[14]的聚合物。
21. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，交聯劑為通式[2]、通式[4]或式[10-1]至[10-4]的化合物。
22. 如申請專利範圍第 15 項所述之電極，其中，交聯型聚丙烯酸的黏度，係以旋轉黏度計 60rpm 為 30 至 1000 mPa·s，或以旋轉黏度計 0.6rpm 為 10000 至 450000 mPa·S；惟該黏度係使被交聯之聚丙烯酸以 1 重量%之濃度分散於水中之分散液的黏度。