



(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 I618289 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：102119074

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 30 日

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

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2012/05/31 日本

2012-123824

2013/01/23 日本

2013-009929

(71)申請人：日商大阪曹達股份有限公司(日本) OSAKA SODA CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：松尾孝 MATSUO, TAKASHI (JP)；矢野倫之 YANO, TOMOYUKI (JP)；三木康史 MIKI, YASUSHI (JP)；三浦克人 MIURA, KATSUHITO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 2012/0095131A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

電池電極用結合劑，及使用該結合劑之電極與電池

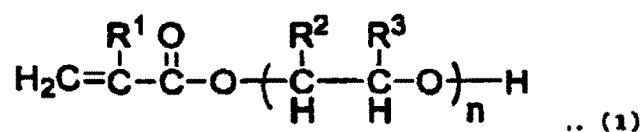
BINDER FOR ELECTRODE OF BATTERY, AND ELECTRODE AND BATTERY USING THE SAME

(57)摘要

本發明的目的是提供一種結著性高並且特別在電極環境下不會引起氧化劣化，環境負荷小的水系結合劑及使用此之電極及電池。揭示含有(A)由有羥基之單體所衍生之結構單元及(B)由5官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單元與含有聚合物之電池電極用結合劑。使用此結合劑，可以製作電極，供鋰離子二次電池等之電池中採用。

The present invention provides an aqueous binder which has high adhesive property and will not deteriorate because of oxidation under electrode environment, and causes less environmental burden; and an electrode and a battery using the same. The present invention discloses a binder for electrode of battery, the binder comprising a polymer including (A) a structural unit derived from a monomer having hydroxyl group, and (B) a structural unit erived from a (meth)acrylate with 5 functional groups or less. The binder may be employed for producing electrode for batteries such as a lithium ion secondary battery, and the like.

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)

電池電極用結合劑，及使用該結合劑之電極與電池

BINDER FOR ELECTRODE OF BATTERY, AND ELECTRODE
AND BATTERY USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明是有關在電池電極中使用的結合劑，使用該結合劑所製造的電極，及使用該電極所製造的電池。本說明書中，電池是指包含電化學電容器的一次電池或是二次電池。電池的具體例有鋰離子二次電池及鎳氫二次電池。

【先前技術】

【0002】電池的電極中，已知有使用結合劑。作為有使用結合劑之電極的電池代表例者，列舉有鋰離子二次電池。

因為鋰離子二次電池能量密度高，高電壓，故被使用在行動電話、筆記型電腦、或可攜式攝影機等的電子機器中。最近對環境保護的意識高漲及藉由相關法規的規範，也邁向作為電動汽車或混合電動汽車等的車載用途或家庭用電力貯藏用的蓄電池之應用。

【0003】鋰離子二次電池一般是以負極、正極、隔離板、電解液、集電體所構成。關於電極，負極是可將由可以插入脫離鋰離子的石墨或固體碳材等的負極活性物質與導電助劑、結合劑，溶劑所成之塗布液，塗布在以銅箔為代表的集電體上，經乾燥後而得到。現在一般是使用將作為結合劑之苯乙烯-丁二烯橡膠(以

下，簡稱為「SBR」)分散到水中者。

【0004】另一方面，正極可以是混合層狀的鈷酸鋰或尖晶石型錳酸鋰等的正極活性物質與碳黑等的導電助劑、聚氟亞乙烯或聚四氟乙烯等的結合劑，將在如 N-甲基吡咯啉酮的極性溶劑中所分散的塗布液，在以鋁箔為代表的集電體箔上與負極同樣地塗布，經乾燥後而製造。

【0005】此等的鋰離子電池之結合劑，為了確保結著力而有必要添加多量的結合劑量，因此事實，可以列舉有性能的降低而成為課題者。又，將 N-甲基吡咯啉吡咯啉酮在漿料溶劑中使用，從回收、成本、毒性及環境負荷的觀點而言，期望使用水系結合劑。然而，使用水系的 SBR 系結合劑時，在正極環境下則可以列舉有所謂的氧化劣化之課題。為此，仍然在正極的結合劑中，係以使用現行的將 N-甲基吡咯啉吡咯啉酮在分散溶劑中使用的聚氟亞乙烯或聚四氟乙烯當作結合劑。集電體與活性物質或活性物質相互的結著性優良，環境負荷少的水系，並且在耐氧化性高的二次電池用的電極製造中，開發適合的結合劑成為當務之急。

【0006】為了解決上述課題，在專利文獻 1 及 2 中提案有，含有由芳香族乙烯、共軛二烯、乙烯性不飽和羧酸酯及不飽和羧酸所成的共聚物的結合劑(專利文獻 1)，及含有選自苯乙烯-丁二烯聚合物乳膠及丙烯酸乳膠之聚合物水分散體之結合劑(專利文獻 2)。

再者，專利文獻 3 及 4 中提案有，含有由芳香族乙烯、共軛二烯、(甲基)丙烯酸酯及乙烯性不飽和羧酸所成共聚物的結合劑(專利文獻 3)，及含有 2 官能性(甲基)丙烯酸酯聚合物之結合劑

(專利文獻 4)。

然而，此等的結合劑在電極(正極及/或是負極)中使用時，於高溫條件下，會引起充放電循環的下降。特別的是，在正極使用時，高電壓條件下有耐氧化性之問題，有電池特性變差之疑慮。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0007】

專利文獻 1：日本特開 2006-66400 號公報

專利文獻 2：日本特開 2006-260782 號公報

專利文獻 3：日本特開平 11-025989 號公報

專利文獻 4：日本特開 2001-256980 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】本發明是鑑於上述事情，其目的是提供結著性高並且電極環境下(特別是正極環境下)不會引起氧化劣化，環境負荷小的水系結合劑及使用該結合劑之電極及電池。

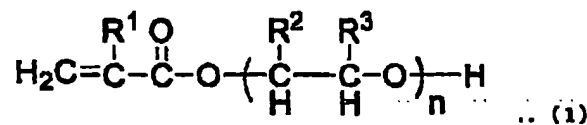
[解決課題之手段]

【0009】本發明人等，爲了達成上述目的，經過精心再三研究的結果，發現，藉由使用含有由具有羥基之單體所衍生之結構單元與由多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元的聚合物之結合劑，而可以解決上述之課題，遂而完成本發明。即，本發明係有關下述的發明。

[1] 一種電池電極用結合劑，其含有

(A)由一般式(1)

【化 1】



(式中， R^1 是氫或是碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基， R^2 及 R^3 分別是氫、碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基， n 是 2 至 30 的整數。)

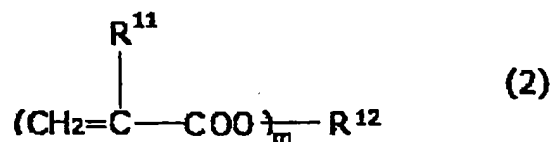
所示具有羥基之單體所衍生的結構單元，與

(B)由 5 官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元之聚合物。

[2]如[1]記載的電池電極用結合劑，其中，式(1)中， n 是 4 至 20 的整數。

[3]如[1]或是[2]記載的電池電極用結合劑，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)，為式：

【化 2】



(式中， R^{11} 分別是相同或是相異，表示氫或是甲基， R^{12} 是表示 5 價以下的碳數 2 至 100 之有機基， m 是 5 以下的整數。)

所示之化合物。

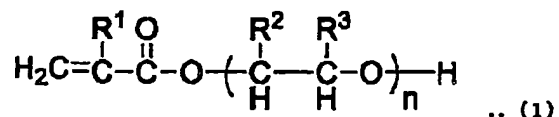
[4] 如[1]至[3]的任何一項記載的電池電極用結合劑，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(B)是 3 至 5 官能的(甲基)丙烯酸酯。

[5] 如[1]至[4]的任何一項記載的電池電極用結合劑，其中，聚合

【0011】本發明的結合劑，其特徵為含有

(A)由以一般式(1)

【化 5】



(式中，R¹是氫或是碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基，R²及 R³分別是氫、碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基，n 是 2 至 30 的整數。)

所示之具有羥基的單體所衍生之結構單元，與

(B)由 5 官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元，

的聚合物之鋰離子二次電池電極用結合劑。

【0012】以下，詳細說明有關本發明的聚合物之結構單元。

有羥基之單體(A)的一般式(1)中，R¹是氫或是碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基，R²及 R³是分別選自氫、碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基。R¹可以列舉：氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及異丁基等。理想的是氫或是甲基。即，有羥基之單體(A)，是以(R¹為氫或是甲基)(甲基)丙烯酸酯單體為佳。R²及 R³可以列舉：氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基及異丁基等。理想的是氫或是甲基。n 是 2 至 30 的整數。理想的是 n 為 3 至 25，更理想的是 4 至 20 的整數。

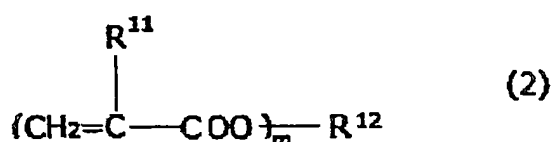
【0013】作為有羥基之單體(A)的具體例者，是可以列舉：二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、及聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇單(甲

基)丙烯酸酯、三丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、及聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯等。此等可以是 1 種或是併用 2 種以上。此等之中，是以四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯為佳。

【0014】多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)是當作交聯劑之作用。作為多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)者，可以列舉：2 官能至 5 官能(特別是 3 至 5 官能)(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)，是以 3 官能或是 4 官能(甲基)丙烯酸酯為佳。(甲基)丙烯酸酯成為 6 官能以上時，該交聯劑的黏度變高，無法容易地乳化聚合分散，除此之外，作為結合劑的物性(彎曲性，結著性)會變差。

【0015】多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)，是以下式：

【化 6】



(式中， R^{11} 分別是相同或是相異，表示氫或是甲基，

R^{12} 是表示 5 價以下的碳數 2 至 100 的有機基，

m 是 5 以下的整數。)

所示之化合物為佳。

理想的是， R^{12} 為 2 至 5 價的有機基， m 是 2 至 5 的整數。更佳的是， R^{12} 是 3 至 5 價，特別是 3 至 4 價的有機基， m 是 3 至 5 的整數，特別是 3 至 4 的整數。

【0016】 R^{12} 可以是烴基、環氧烷基(- $(O-A^1)$ -， A^1 是碳數 2 至 4 的伸烷基)、聚環氧烷基(- $(O-A^2)_p$ -， A^2 是碳數 2 至 4 的伸烷基， p 是 2 至 30。)、或是可以同時含有此等的 2 種以上者。 R^{12} 可以含有取代基。作為取代基的具體例者，可以列舉：烴基、羧酸基、腈基、氟原子、胺基、磺酸基、磷酸基、醯胺基、異氰酸基、環氧烷基(- $(O-A^3)$ -H， A^3 是碳數 2 至 4 的伸烷基)、多環氧烷基(- $(O-A^4)_q$ -H， A^4 是碳數 2 至 4 的伸烷基， q 是 2 至 30。)、烷氧基環氧烷基(- (A^5-O) - B^1 ， A^5 是碳數 2 至 4 的伸烷基， B^1 是碳數 1 至 4 的烷基)、烷氧基多環氧烷基(- $(A^6-O)_r$ - B^2 ， A^6 是碳數 2 至 4 的伸烷基， r 是 1 至 30， B^2 是碳數 1 至 4 烷基)等。

R^{12} 中，烴基是直鏈或是分支鏈的烴基，是以分支鏈的烴基為佳。烴基的碳數是 2 至 100，例如 3 至 50，特別是 4 至 30。

【0017】作為 2 官能(甲基)丙烯酸酯的具體例者，可以列舉：三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、雙(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸酯等。

【0018】作為 3 官能(甲基)丙烯酸酯的具體例者，可以列舉：三烴甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三烴甲基丙烷 EO 加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-參(甲基)丙烯醯氧基甲基乙基琥珀酸、乙氧基化異氰酸三(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改質參-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)異氰酸酯、甘油 EO 加成三(甲基)丙烯酸酯、甘油 PO 加成三(甲基)丙烯酸酯及參(甲基)丙烯醯氧

基乙基磷酸酯等。此等之中，是以三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷 EO 加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯為佳。

【0019】作為 4 官能(甲基)丙烯酸酯的具體例者，可以列舉：二三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及季戊四醇 EO 加成四(甲基)丙烯酸酯等。

【0020】作為 5 官能(甲基)丙烯酸酯的具體例者，可以列舉：二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

【0021】多官能(甲基)丙烯酸酯可以是 1 種，或是也可以 2 種以上併用。

【0022】本發明的聚合物，可以是有：

由有一般式(1)所示羥基之單體所衍生的結構單元(A)，

由多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元(B)，之外，也可以有

由(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元(C)及由(甲基)丙烯酸單體所衍生的結構單元(D)之一者或是兩者。

【0023】即，本發明的聚合物也可以是有如次之結構單元。

結構單元(A) + (B)

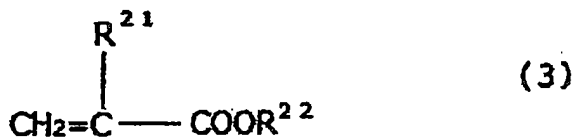
結構單元(A) + (B) + (C)

結構單元(A) + (B) + (D)

結構單元(A) + (B) + (C) + (D)

【0024】(甲基)丙烯酸酯單體(C)是以下式：

【化 7】



(式中， R^{21} 是氫或是甲基， R^{22} 是，碳數 1 至 50 的烴基。)

所示之化合物為佳。

R^{22} 是，一價的有機基，可以是飽和或是不飽和的脂肪族基(例如，鏈狀脂肪族基或是環狀脂肪族基)、芳香族基或是芳香脂肪族基。 R^{22} 是飽和的烴基，特別是以飽和的脂肪族基為佳。 R^{22} 基，是分支鏈或是直鏈的烷基為特佳。 R^{22} 的碳數是 1 至 50，例如 1 至 30，特別是 1 至 20。

【0025】作為由(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元(C)之具體例者，可以列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、及(甲基)丙烯酸月桂酯等的(甲基)丙烯酸烷酯。理想的是(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯。此等(甲基)丙烯酸酯單體可以是使用 1 種或是併用 2 種以上。

【0026】(甲基)丙烯酸單體(D)是以下式：

【化 8】



(式中， R^{31} 是氫或是甲基。)

所示之化合物為佳。

【0027】作為由(甲基)丙烯酸單體所衍生之結構單元(D)的具體例者，可以列舉：甲基丙烯酸、丙烯酸，可以是1種或是併用2種。以重量比1：99至99：1組合甲基丙烯酸與丙烯酸2種，例如也可以使用5：95至95：5，特別是20：80至80：20。

單體(A)、(B)、(C)及(D)以外的其他單體，例如，也可以復使用乙烯基單體。作為乙烯基單體的例者，可以列舉：標準狀態的氣體單體，具體的是：乙烯、丙烯、氯乙烯、及標準狀態之液體或是固體的單體，特別的是，單體(A)、(B)、(C)及(D)以外的(甲基)丙烯系單體，例如，有以羥基、腈基、醯胺基、氟原子、磺酸基等作為取代基之(甲基)丙烯系單體。

本發明中，使用單體(即，單體(A)、(B)、(C)及(D)以及其他的單體)在(甲基)丙烯酸基中含有乙烯性不飽和雙鍵結合之外，以不含有芳香族的碳-碳雙鍵結合之碳-碳雙鍵結合(及碳-碳三鍵結合)者為佳。

【0028】聚合物中，由有羥基之單體所衍生之結構單元(A)，由多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元(B)，由(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元(C)，由(甲基)丙烯酸單體所衍生之結構單元(D)的比率，(A)是1至99.9重量%，(B)是20至0.1重量%，(C)是69至0重量%，及(D)是15至0重量%，理想的：(A)是10至94重量%，(B)是18至1重量%，(C)是60至5重量%，及(D)是13至0重量%，更佳的：是(A)是25至90重量%，(B)是16至2重量%，(C)是49至10重量%，及(D)是10至0.5重量%。

【0029】或者是在聚合物中，結構單元(A)、結構單元(B)、結

構單元(C)、及結構單元(D)的量，可以是

相對於結構單元(A)100 重量份，

結構單元(B)是 0.5 至 60 重量份；例如是 1 至 40 重量份，特別是 2 至 15 重量份，

結構單元(C)是 0 至 200 重量份，例如是 1 至 150 重量份，特別是 2 至 120 重量份，及

結構單元(D)是 0 至 60 重量份，例如是 0.5 至 40 重量份，特別是 1 至 15 重量份。

● **【0030】**聚合物的重量平均分子量，是 1000 至 10000000，例如可以是 2000 至 5000000，特別是 3000 至 500000。重量平均分子量可以藉由動態光散射法、層析分析法或是黏度法而測定。

● **【0031】**作為得到本發明的聚合物之方法，可以使用：一般的乳化聚合法、無乳化劑(soap-free)乳化聚合法、種子聚合法、在種子粒子中以單體等膨潤之後的聚合方法等。具體的，是在附有攪拌機及加熱裝置的密閉容器中，於室溫下，將含有單體、乳化劑、聚合起始劑、水、對應需要之分散劑、鏈轉移劑、pH 調整劑等之組成物，在惰性氣體環境下攪拌，使單體等在水中乳化。乳化的方法是可以適用藉由攪拌、剪斷、超音波等之方法等，可以使用攪拌葉、均質機等。其次，藉由一面攪拌一面昇溫使聚合開始，可以得到聚合物分散在水中之球形聚合物的乳膠。又，在將生成之球形聚合物另外單離之後，也可以使用分散劑等而分散在 n-甲基吡咯啉吡咯啉酮等之有機溶劑中而使用。又，也有再度使用單體、乳化劑或分散劑等將之分散在水中，而得到聚合物乳膠之方法。聚合時之單體的添加方法，除了將全部放入之外，也可

採單體滴下或預乳化液滴下等，此等的方法也可以併用 2 種以上。

【0032】又，本發明的結合劑中，聚合物粒子之結構無特別之限定。例如，可以使用藉由種子聚合而製作之含有芯一殼結構的複合聚合物粒子之聚合物乳膠。種子聚合法，例如是，可以使用在「分散・乳化系的化學」(發行單位：工學圖書(股))中所記載之方法。具體的，是在分散以上述方法製作之種子粒子的系中，添加單體、聚合起始劑、乳化劑，使核粒子成長的方法，也可以將上述方法重複 1 次以上。

【0033】種子聚合中是也可以採用本發明的聚合物或是使用公知的聚合物之粒子。作為公知的聚合物者，可以例示：聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯及聚醚等，並無限定者，可以使用其他的公知之聚合物。又，也可以使用 1 種的均聚物或是 2 種以上的共聚合物或是摻合體。

【0034】作為本發明的結合劑中的聚合物粒子之形狀，除了是球形之外，尚可以列舉：板狀、中空結構、複合結構、局部結構、圓形狀結構、章魚狀結構、木莓狀結構等，在不脫離本發明的範圍下，可以使用 2 種類以上的結構及組成的粒子。

【0035】在本發明使用的乳化劑是無特別之限定，乳化聚合中，一般是可以使用非離子性乳化劑及陰離子性乳化劑等。作為非離子性乳化劑者，例如，可以列舉：聚環氧乙烷烷基醚、聚環氧乙烷醇醚、聚環氧乙烷烷基苯基醚、聚環氧乙烷多環苯基醚、聚環氧乙烷烷基醚、山梨醇酐脂肪酸酯、聚環氧乙烷脂肪酸酯及聚環氧乙烷山梨醇酐脂肪酸酯等，作為陰離子性乳化劑者，可以列舉：烷基苯磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、聚環氧乙烷烷基醚硫酸酯

鹽、脂肪酸鹽等，此等也可以使用 1 種或是 2 種以上。作為陰離子性乳化劑的代表例者，可以列舉：十二烷基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、月桂基硫酸三乙醇胺。

【0036】本發明中使用乳化劑的使用量，在乳化聚合法中只要有一般的使用量即可。具體的，相對於加入的單體量，是 0.01 至 10 重量%的範圍，理想的是 0.05 至 5 重量%，更佳的是 0.05 至 3 重量%。

【0037】本發明中使用的聚合起始劑無特別限定，乳化聚合法中可以使用一般使用的聚合起始劑。作為此具體例者，可以列舉：過硫酸鉀、過硫酸鈉及過硫酸銨等的過硫酸鹽所代表的水溶性聚合起始劑、氫過氧化枯烯(cumyl hydroperoxide)、氫過氧化二異丙基苯所代表之脂溶性聚合起始劑、過氧化氫、4-4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2-2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷、2-2'-偶氮雙(丙烷-2-甲脒)2-2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙烷醯胺、2-2'-偶氮雙{2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}、2-2'-偶氮雙(1-亞胺基-1-吡咯啉基-2-甲基丙烷)及 2-2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙烷醯胺}等的偶氮系起始劑、氧化還原起始劑等。此等聚合起始劑也可以使用 1 種或是組合 2 種以上。

【0038】本發明中使用聚合起始劑的使用量，只要在乳化聚合法中一般的使用量即可。具體的，相對於放入的單體量，是 0.01 至 5 重量%的範圍，理想的是 0.05 至 3 重量%，更佳的是 0.1 至 1 重量%。

【0039】製作本發明結合劑之際，使用的水是無特別限定，可以使用一般使用的水。作為此之具體例者，可以列舉：自來水、

蒸餾水、離子交換水及超純水等。其中，理想的是蒸餾水、離子交換水及超純水。

【0040】本發明中視需要可以使用分散劑，種類及使用量無特別限定，可以自由使用一般使用的分散劑之任意量。作為具體例者，可以列舉：六甲基磷酸鈉、三聚磷酸鈉、焦磷酸鈉及聚丙烯酸鈉等。

【0041】本發明中，對應需要，是可以使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑的具體例者，可以列舉：正己基硫醇、正辛基硫醇、t-辛基硫醇、正十二烷基硫醇、第三-十二烷基硫醇、正硬脂基硫醇等的烷基硫醇，2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯、二甲基黃原二硫化物、二異丙基黃原二硫化物等的黃原(xanthogen)化合物、異松油烯(Terpinolene)或是四甲基秋蘭姆二硫化物(Tetramethylthiuram disulfide)、四乙基秋蘭姆二硫化物、四甲基單硫化物等的秋蘭姆系(thiuram)化合物、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、苯乙烯化酚等的酚系化合物、烯丙基醇等的烯丙基化合物、二氯甲烷、二溴甲烷、四溴化碳等的鹵化烴化合物、 α -苄基氧基苯乙烯、 α -苄基氧基丙烯腈、 α -苄基氧基丙烯醯胺等的乙烯基醚、三苯基乙烷、戊苯基乙烷、丙烯醛、甲基丙烯醛、硫代甘醇酸、硫代蘋果酸、2-乙基己基硫甘醇酸酯等，此等可以使用1種或是也可以使用2種以上。此等的鏈轉移劑的量是無特別限定，通常，相對於放入單體量100重量份，是使用0至5重量份。

【0042】聚合時間及聚合溫度無特別限定。可以由使用聚合起始劑的種類等而適當選擇，一般的，聚合溫度是20至100°C，聚合時間是0.5至100小時。

【0043】再者，藉由上述的方法而得到之聚合物，因應必要，作為 pH 調整劑而使用鹼可以調整 pH。作為鹼的具體例者，可以列舉：鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)氫氧化物、氨、無機銨化合物、有機胺化合物等。pH 的範圍是 pH 1 至 11，理想的是 pH 2 至 11，更佳的是 pH 2 至 10，例如是 pH 3 至 10，特別的是 pH 5 至 9 的範圍。

【0044】本發明的結合劑，一般是含有聚合物與水之結合劑組成物，特別是，聚合物可以分散在水中的結合劑組成物。本發明的結合劑組成物中，上述聚合物的含有量(固形分濃度)，是 0.2 至 80 重量%，理想的是 0.5 至 70 重量%，更佳的是 0.5 至 60 重量%。

【0045】本發明的結合劑中，上述聚合物的粒子徑，藉由動態光散射法、透過型電子顯微鏡法或光學顯微鏡法等而可以計算測量。藉由使用動態光散射法得到的散射強度算出之平均粒徑是 $0.001 \mu\text{m}$ 至 $1 \mu\text{m}$ ，理想的是 $0.001 \mu\text{m}$ 至 $0.500 \mu\text{m}$ 。作為具體的測定裝置者，可以例示 Spectris 製的 Zetasizer Nano 等。

【0046】電池電極用漿料的調整方法

作為使用本發明的結合劑之電池電極用漿料的調整方法者，並無特別限定，將本發明的結合劑、活性物質、導電助劑、水、因應需要之增黏劑等，只要使用通常的攪拌機、分散機、混練機、行星型球磨機、均質機等使之分散即可。為了提高分散的効率，在不影響材料之範圍下也可以加溫。

【0047】電池用電極的製作方法

電池用電極的製作方法是無特別限定的，可以使用一般的方

法。例如，將正極活性物質或是負極活性物質、導電助劑、結合劑、水、對應需要由增黏劑等所做成的糊膏(塗布液)，藉由刮刀(doctor blad)法或絲篩網法等，在集電體表面上均勻塗布適當厚度來進行。

【0048】例如刮刀法，是將負極活性物質粉末或正極活性物質粉末、導電助劑、結合劑等分散在水中成為漿料狀，塗布在金屬電極基板之後，藉由預定縫寬的刀片作成均勻的適當厚度。電極是於塗布活性物質後，為了除去剩餘之水或有機溶劑，例如以 100°C 的熱風或在 80°C 真空狀態乾燥。乾燥後的電極藉由加壓裝置進行加壓成型而製造電極材。加壓後也可再度施實熱處理以除去水、溶劑、乳化劑等。

【0049】正極材料，例如是作為電極材料基板的金屬電極基板，與在金屬電極基板上，進行正極活性物質，及與電解質層授受良好的離子，並且，導電助劑與正極活性物質在金屬基板上，為了固定而由結合劑所構成。在金屬電極基板，例如使用鋁，但不限定於此，也可以是鎳、不銹鋼、金、鉑、鈦等。

【0050】本發明所使用的正極活性物質，是含有由 LiMO_2 、 LiM_2O_4 、 Li_2MO_3 、 LiMEO_4 的任何一個的組成所做成的鋰金屬複合氧化物粉末。在此式中的M主要是由過渡金屬所成，至少含有Co、Mn、Ni、Cr、Fe、Ti中的一種。M是由過渡金屬所成，但除了過渡金屬以外也可以添加Al、Ga、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B等。E是含有P、Si中之至少1種。正極活性物質的粒子徑，是以 $50\mu\text{m}$ 以下為佳，更佳的是使用 $20\mu\text{m}$ 以下者。此等活性物質是有 $3\text{V}(\text{vs. Li/Li}^+)$ 以上的電動勢者。

【0051】作為正極活性物質的具體例者，可以列舉：鈷酸鋰，鎳酸鋰，鎳/錳/鈷酸鋰(3元系)，尖晶石型錳酸鋰，磷酸鐵鋰等。

【0052】負極材料，例如是作為電極材料基板的金屬電極基板，與在金屬電極基板上進行負極活性物質以及電解質層授受良好的離子，並且，導電助劑與負極活性物質為了在金屬基板固定的藉由結合劑所構成。此情形的金屬電極基板，例如是使用銅，但不限定於此，也可以是鎳、不銹鋼、金、鉑、鈦等。

【0053】作為本發明使用的負極活性物質者，係由有可能吸藏·放出鋰離子之結構(多孔質構造)的碳材料(天然石墨、人造石墨、非晶質碳等)、或可能吸藏·放出鋰離子的鋰、鋁系化合物、錫系化合物、矽系化合物、鈦系化合物等的金屬所成的粉末。粒子徑是以 10nm 以上 100 μ m 以下為佳，更佳的是 20nm 以上 20 μ m 以下。又，也可以使用作為金屬與碳材料的混合活性物質。又負極活性物質是期望其使用之氣孔率為 70% 左右者。

【0054】作為導電助劑的具體者，可以列舉：石墨、爐黑、乙炔黑、廚房黑等的導電性碳黑，或是金屬粉末等。此等導電助劑是也可以使用 1 種或是 2 種以上。

【0055】作為增黏劑的具體例者，可以列舉：羧基甲基纖維素、甲基纖維素、羥基甲基纖維素、乙基纖維素及此等的鈉鹽、銨鹽、聚乙烯醇、聚丙烯酸鹽等。此等增黏劑也可以使用 1 種或是 2 種以上。

以下的電池之製造法，主要是作為鋰離子二次電池的製造方法。

【0056】電池的製造方法

電池，尤其是二次電池的製造方法無特別限定，可以正極、負極、隔離板、電解液、集電體所構成，以公知的方法所製造。例如，為硬幣型電池時，將正極、隔離板、負極插入外裝罐中。將此電解液放入含浸。此後，於封口體與突起部(tab)以融接等接合，封入封口體，絞合而得蓄電池。電池的形狀沒有限定，然而作為例者，可以列舉：硬幣型、圓筒型、薄片型等，也可以為積層 2 個以上的電池之結構。

【0057】作為隔離板者，係防止正極與負極直接接觸並防止蓄電池內短路者，可以使用公知的材料。具體的，係由聚烯烴等的多孔質高分子薄片或是紙等而成。作為此多孔質高分子薄片者，由於聚乙烯、聚丙烯等的薄片為不受由於電解液之影響故為佳。

【0058】電解液是電解質鋰氯化物及作為溶劑的由非質子性有機溶劑等所成的溶液。作為電解質鋰氯化物者，在鋰離子電池中，如一般所利用般，使用有廣電位窗之鋰氯化物。例如，可以列舉： LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}[\text{CF}_3\text{SC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3]_2$ 等，但不限定於此等。此等是可以單獨使用，也可以混合 2 種類以上而使用。

【0059】作為非質子性有機溶劑者，可以使用：碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二氧環戊烷、碳酸二丙酯、二乙基醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、醋酸酯、丙酸酯、二乙基醚等的直鏈醚，也可以混合 2 種類以上後使用。

【0071】[製作之電極評估]

進行彎曲試驗與密著試驗作為製作之電極的評估。將評估結果整理在表 1 中表示。

彎曲試驗

彎曲試驗是進行芯軸(Mandrel)彎曲試驗。具體的是將電極切成寬 3cm×長度 8cm，在長方向的中央(4cm 部分)基材側(電極表面向外之側)，以直徑 2 mm 的不銹鋼棒支撐，觀察當折彎 180°時彎曲部分的塗膜狀態。此方法進行測定 5 次，5 次都完全沒有發生電極表面的割裂或是剝離或由集電體的剝離時，評估成○，即便有 1 次有 1 個以上的割裂或是剝離發生時，評估成 X。

【0072】密著試驗(結著試驗)

密著試驗是在十字切試驗中進行。具體的是將電極切成寬 3cm×長度 4cm，1 格的 1 邊成爲 1mm 方式以切刀切成正方形的格子圖案狀的方式，在由縱 5 格×橫 5 格的 25 格所成的棋盤眼中黏貼透明膠帶(Sellotape(註冊商標)：日阪(Nichiban)公司製)，於電極經固定的狀態將膠帶一口氣拉拔剝離時，計算由電極剝離殘留之格數。試驗實施 5 次，求取其平均值。

【0073】[製作之電池的評估]

作為製作電池的評估者，係使用充放電裝置進行充放電循環特性試驗，求取容量維持率。將評估結果整理在表 1 中表示。

容量維持率

電化學特性是使用長野(股)製的充放電裝置，以 4.2V 爲上限，以 2.5V 爲下限，在由首次到第 3 次爲止爲在 8 小時內進行預定之充電及放電的試驗條件(C/8)，第 4 次以後爲在 4 小時內進行

預定的充電及放電的試驗條件(C/4)，藉由通電一定電流來評估電池的充放電循環特性。試驗溫度是設在 60°C 的環境。可逆容量是採用第 4 個循環的放電容量之值，容量維持率是以進行充放電 100 循環後的放電容量與第 4 循環的放電容量比來評估。

【0074】結合劑組成物的合成例

[結合劑組成物的合成例 1]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 45 重量份、聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)45 重量份、丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)5 重量份、作為乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時。聚合終止後，冷卻得到結合劑組成物 A(聚合轉化率是 99%以上，pH 3.0，固形分濃度 17wt%)。得到的聚合物之平均粒子徑是 0.097 μm 。

【0075】[結合劑組成物的合成例 2]

在附有攪拌機之反應容器中，放入丙烯酸乙酯 45 重量份，聚丙二醇單甲基丙烯酸酯(日油製：Blemmer PP-1000)45 重量份、丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、季戊四醇三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMM-3)5 重量份、作為乳化劑的十二烷基苯磺酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時。聚合終止後，冷卻得到結合劑組成物 B(聚合轉化率 99%以上，pH 3.2，固形分濃度 16wt%)。得到的聚合物之

平均粒子徑是 $0.103 \mu\text{m}$ 。

【0076】[結合劑組成物的合成例 3]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸乙酯 45.5 重量份、聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)45.5 重量份、丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、季戊四醇四丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMMT) 4 重量份、作為乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時。聚合終止後，冷卻並得到結合劑組成物 C(聚合轉化率 99%以上，pH 2.7，固形分濃度 16wt%)。得到之聚合物的平均粒子徑是 $0.095 \mu\text{m}$ 。

【0077】[結合劑組成物的合成例 4]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 41 重量份、聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)41 重量份、丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)13 重量份、作為乳化劑的十二烷基硫酸鈉 0.5 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時，之後冷卻。冷卻後，使用 24% 氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.8 調整到 7.4，得到結合劑組成物 D(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 17wt%)。得到之聚合物的平均粒子徑是 $0.092 \mu\text{m}$ 。

【0078】[結合劑組成物的合成例 5]

在附有攪拌機之反應容器中，放入聚乙二醇單丙烯酸酯(日油

製：Blemmer A E -400)86.4 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)13.6 重量份、作為乳化劑的十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時，此之後冷卻。冷卻後，使用 24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.8 調整到 7.1，得到結合劑組成物 E(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 14wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 0.093 μm 。

【0079】 [結合劑組成物的合成例 6]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 47.5 重量份、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯(日油製：Blemmer PP-1000)47.5 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)5 重量份、作為乳化劑的十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑之過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時，此後冷卻。冷卻後，使用 24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.6 調整到 7.1，得到結合劑組成物 F(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 16wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 0.086 μm 。

【0080】 [結合劑組成物的合成例 7]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 43.2 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)13.6 重量份、作為乳化劑之十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 2 小時。其次，將

聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)43.2 重量份在 3 小時內添加並聚合。添加終止後，進一步聚合 2 小時，之後冷卻。冷卻後，使用 24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.4 調整到 7.1，得到結合劑組成物 G(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 13wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 $0.082 \mu\text{m}$ 。

【0081】 [結合劑組成物的合成例 8]

在附有攪拌機之反應容器中，放入聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)85.2 重量份、丙烯酸 1.2 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)13.6 重量份、作為乳化劑的十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫 60°C 聚合 5 小時，之後冷卻。冷卻後，使用 24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.3 調整到 7.0，得到結合劑組成物 H(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 14wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 $0.088 \mu\text{m}$ 。

【0082】 [結合劑組成物的合成例 9]

在附有攪拌機之反應容器中，放入聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)25.8 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)13.6 重量份、作為乳化劑的十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑的過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 2 小時。其次，將聚乙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AE-400)60 重量份及丙烯酸 0.6 重量份的混合液花 3 小時添加而聚合。添加終止後，進一步聚合 2 小時，之後冷卻。冷卻後，使用

24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.2 調整到 7.1，得到結合劑組成物 I(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 14wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 $0.095 \mu\text{m}$ 。

【0083】 [結合劑組成物的比較合成例 1]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 90 重量份，丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)5 重量份、作為乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑之過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 中使聚合 5 小時。聚合終止後，冷卻而得到結合劑組成物 J(聚合轉化率 99%以上，pH2.8，固形分濃度 16wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 $0.101 \mu\text{m}$ 。

【0084】 [結合劑組成物的比較合成例 2]

在附有攪拌機之反應容器中，放入丙烯酸乙酯 20 重量份、甲基丙烯酸甲酯 60 重量份、丙烯酸 1.3 重量份、甲基丙烯酸 3.7 重量份、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化學製：A-TMPT)15 重量份、作為乳化劑之十二烷基硫酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑之過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下加溫到 60°C 聚合 5 小時，之後冷卻。冷卻後，使用 24%氫氧化鈉水溶液，將聚合液的 pH 由 2.9 調整到 7.1，得到結合劑組成物 K(聚合轉化率 99%以上，固形分濃度 17 wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 $0.112 \mu\text{m}$ 。

【0085】 [結合劑組成物的比較合成例 3]

在附有攪拌機之反應容器中，放入甲基丙烯酸甲酯 48 重量

份、聚丙二醇單丙烯酸酯(日油製：Blemmer AP-400)40 重量份、二季戊四醇六丙烯酸酯(共榮公司化學製：輕丙烯酸酯 DPE-6A)4 重量份、丙烯酸 2 重量份、甲基丙烯酸 6 重量份、作為乳化劑之十二烷基苯磺酸鈉 1 重量份、離子交換水 500 重量份及作為聚合起始劑之過硫酸鉀 1 重量份，使用超音波均質機充分乳化後，在氮氣氛圍下於 60°C 加溫。乳液在 1 小時左右部份固化可以得到均勻之聚合物的乳膠。除去固化之固體，作為結合劑組成物 L(聚合轉化率 99%以上，pH3.2，固形分濃度 15wt%)。得到之聚合物的平均粒徑是 0.119 μm 。

【0086】電極的製作例

[電極的實施製作例 1]

在作為正極活性物質的鎳/錳/鈷酸鋰(3 元系)90.6 重量份中，加入作為導電助劑之乙炔黑 6.4 重量份、在結合劑的合成例 1 得到之結合劑組成物 A 的固形分 1 重量份及作為增黏劑之羧基甲基纖維素的鈉鹽 2 重量份，又，漿料的固形分濃度是以成為 35 重量 % 之方式加入成為溶劑的水使用行星型研磨機充分混合後，得到正極使用的漿料。

將得到之正極漿料在厚度 20 μm 的鋁集電體上使用 150 μm 間隙的刮刀塗布機塗布，在 110°C 真空狀態下乾燥 12 小時以上後，以滾筒加壓機進行加壓，製作厚度 34 μm 的正極。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 1 中表示。

【0087】[電極的實施製作例 2]

除了使用以結合劑的合成例 2 得到的結合劑組成物 B 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到正極的厚度是

35 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 2 中表示。

【0088】 [電極的實施製作例 3]

除了使用以結合劑的合成例 3 得到的結合劑組成物 C 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 34 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 3 中表示。

【0089】 [電極的實施製作例 4]

除了使用以結合劑的合成例 4 得到的結合劑組成物 D 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 35 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 4 中表示。

【0090】 [電極的實施製作例 5]

除了使用以結合劑的合成例 5 得到的結合劑組成物 E 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 29 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 5 中表示。

【0091】 [電極的實施製作例 6]

除了使用以結合劑的合成例 6 得到的結合劑組成物 F 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 33 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 6 中表示。

【0092】 [電極的實施製作例 7]

除了使用以結合劑的合成例 7 得到的結合劑組成物 G 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 31 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 7 中表示。

【0093】 [電極的實施製作例 8]

除了使用以結合劑的合成例 8 得到的結合劑組成物 H 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是

33 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 8 中表示。

【0094】 [電極的實施製作例 9]

除了使用以結合劑的合成例 9 得到的結合劑組成物 I 之外，與電極的實施製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 28 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 9 中表示。

【0095】 [電極的實施製作例 10]

在作為負極活性物質的人造石墨 95 重量份中，加入作為導電助劑之氣相成長碳纖維(VGCF)2 重量份、將結合劑的合成例 1 得到之結合劑組成物 A 作為固形分 1 重量份及作為增黏劑的羧基甲基纖維素之鈉鹽 2 重量份，又漿料的固形分濃度以成為 35 重量%的方式加入成為溶劑的水，使用行星型研磨機充分混合，得到負極用的漿料。

將得到負極用的漿料在厚度 20 μm 的銅集電體上，使用 130 μm 間隙的刮刀塗布機塗布，在 110°C 真空狀態下乾燥 12 小時以上後，以滾筒加壓機進行加壓，製作厚度 28 μm 的負極。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的實施例 10 中表示。

【0096】 [電極的比較製作例 1]

除了使用以結合劑的比較合成例 1 得到的結合劑組成物 J 之外，與電極的實施製作例 1 同樣的操作製作正極。得到的正極厚度是 36 μm 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的比較例 1 中表示。

【0097】 [電極的比較製作例 2]

除了使用以結合劑的比較合成例 2 得到的結合劑組成物 K 之外，與電極的實施製作例 1 同樣的操作製作正極。得到的正極厚

度是 $36\ \mu\text{m}$ 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的比較例 2 中表示。

【0098】 [電極的比較製作例 3]

除了使用以結合劑的比較合成例 3 得到的結合劑組成物 L 之外，與電極的實施製作例 1 同樣的操作製作正極。得到正極的厚度是 $35\ \mu\text{m}$ 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的比較例 3 中表示。

【0099】 [電極的比較製作例 4]

在作為正極活性物質的鎳/錳/鈷酸鋰(3 元系)88.7 重量份中，加入作為導電助劑之乙炔黑 6.3 重量份、作為結合劑聚氟化亞乙烯(PVDF，固形分濃度 12wt%的 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液)5.0 重量份、又漿料的固形分濃度以成為 40%方式加入作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯啉酮，使用行星型研磨機充分混合，得到正極使用漿料溶液。

除了使用如此操作得到的漿料溶液之外，與電極的製作例 1 同樣操作製作正極。得到的正極厚度是 $35\ \mu\text{m}$ 。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的比較例 4 中表示。

【0100】 [電極的比較製作例 5]

在作為負極活性物質的人造石墨 95 重量份中，加入作為導電助劑之氣相成長碳纖維(VGCF)2 重量份、作為結合劑的聚氟化亞乙烯(PVDF，固形分濃度 12wt%的 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液)3 重量份、又漿料的固形分濃度以成為 35 重量%方式加入作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯啉酮，使用行星型研磨機充分混合，得到負極使用之漿料。

將得到的負極漿料，在厚度 $20\mu\text{m}$ 的銅集電體上，使用 $130\mu\text{m}$ 的間隙刮刀塗布機塗布，在 110°C 真空狀態下乾燥 12 小時以上後，以滾筒加壓機進行加壓，製作厚度 $29\mu\text{m}$ 的負極。將彎曲性及結著性的評估結果，在表 1 的比較例 5 中表示。

【0101】實施例 1

硬幣型電池的製造

[實施例 1]

在以氬氣所取代之手套式操作箱(glovebox)之內，將以電極的實施製作例 1 得到之正極、作為隔離板之厚度 $18\mu\text{m}$ 的聚丙烯／聚乙烯／聚丙烯多孔質膜 2 片，進一步將作為對極的厚度 $300\mu\text{m}$ 之黏貼金屬鋰箔的積層物中，充分含浸絞合作為電解液之 1 mol/L 的 6 氟化磷酸鋰之乙烯碳酸酯與二甲基碳酸酯溶液(體積比 1:1)，製造試驗用 2032 型硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 1 中表示。

【0102】[實施例 2]

除了使用以電極的實施製作例 2 得到的正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 2 中表示。

【0103】[實施例 3]

除了使用以電極的實施製作例 3 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 3 中表示。

【0104】[實施例 4]

除了使用以電極的實施製作例 4 得到正極之外，與實施例 1

同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 4 中表示。

【0105】 [實施例 5]

除了使用以電極的實施製作例 5 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 5 中表示。

【0106】 [實施例 6]

除了使用以電極的實施製作例 6 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 6 中表示。

【0107】 [實施例 7]

除了使用以電極的實施製作例 7 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 7 中表示。

【0108】 [實施例 8]

除了使用以電極的實施製作例 8 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 8 中表示。

【0109】 [實施例 9]

除了使用以電極的實施製作例 9 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 9 中表示。

【0110】 [實施例 10]

除了使用以電極的實施製作例 10 得到正極之外，與實施例 1

同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的實施例 10 中表示。

【0111】 [比較例 1]

除了使用以電極的比較製作例 1 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的比較例 1 中表示。

【0112】 [比較例 2]

除了使用以電極的比較製作例 2 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的比較例 2 中表示。

【0113】 [比較例 3]

除了使用以電極的比較製作例 3 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的比較例 3 中表示。

【0114】 [比較例 4]

除了使用以電極的比較製作例 4 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的比較例 4 中表示。

【0115】 [比較例 5]

除了使用以電極的比較製作例 5 得到正極之外，與實施例 1 同樣操作製作硬幣型電池。將 100 循環後的容量維持率的評估結果，在表 1 的比較例 5 中表示。

【0116】 表 1 中表示實施例及比較例中之評估結果。

[表 1]

	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
結合劑 組成物	A	B	C	D	E	F	G	H	I	A	J	K	L	PVDF	PVDF
電極的 彎曲性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
電極的 結著性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	10/25	4/25	6/25	5/25	11/25
硬幣型 電池的 100 循 環後的 容量維 持率	97	99	96	99	93	95	96	92	95	96	81	61	65	78	81

[產業上的利使用可能性]

【0117】本發明的電池電極用之結合劑，具有高結著力、環境負荷小的水系優點，有對溫度性能無影響之優點。使用本結合劑之二次電池，特別是可適合利用於鋰離子二次電池是由行動電話或筆記型電腦、行動攝錄機等的電子機器等小型的電池，到電氣汽車或混合電氣汽車等的車載用途或家庭用電力貯藏用的蓄電池之所謂的大型二次電池用途。

【符號說明】

無



發明摘要

※ 申請案號：102119074

H01M 4/62 (2006.01)

※ 申請日：102.5.30

※ IPC 分類：1/0525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電池電極用結合劑，及使用該結合劑之電極與電池

BINDER FOR ELECTRODE OF BATTERY, AND ELECTRODE
AND BATTERY USING THE SAME

【中文】

本發明的目的是提供一種結著性高並且特別在電極環境下不會引起氧化劣化，環境負荷小的水系結合劑及使用此之電極及電池。揭示含有(A)由有羥基之單體所衍生之結構單元及(B)由5官能以下的多官能(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單元與含有聚合物之電池電極用結合劑。使用此結合劑，可以製作電極，供鋰離子二次電池等之電池中採用。

【英文】

The present invention provides an aqueous binder which has high adhesive property and will not deteriorate because of oxidation under electrode environment, and causes less environmental burden; and an electrode and a battery using the same. The present invention discloses a binder for electrode of battery, the binder comprising a polymer including (A) a structural unit derived from a monomer having hydroxyl group, and (B) a structural unit derived from a (meth)acrylate with 5 functional groups or less. The binder may be employed for producing electrode for batteries such as a lithium ion secondary battery, and the like.

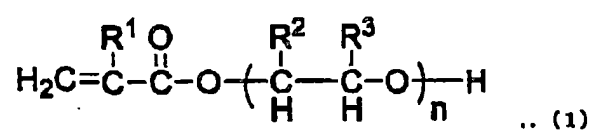
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

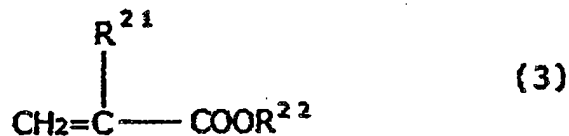
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



物復具有由(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元(C)及由(甲基)丙烯酸單體所衍生的結構單元(D)的一者或是兩者。

[6] 如[5]記載的電池電極用結合劑，其中，(甲基)丙烯酸酯單體(C)是下式：

【化 3】



(式中，R²¹是氫或是甲基，R²²是碳數 1 至 50 的烴基。)

所示之化合物。

[7] 如[5]記載的電池電極用結合劑，其中，(甲基)丙烯酸單體(D)是下式：

【化 4】



(式中，R³¹是氫或是甲基。)

所示之化合物。

[8] 如[5]至[7]的任何一項記載的電池電極用結合劑，其中，聚合物中，結構單元(A)、結構單元(B)、結構單元(C)及結構單元(D)的量，相對於結構單元(A)100 重量份，結構單元(B)是 0.5 至 60 重量份，結構單元(C)是 0 至 200 重量份，及結構單元(D)是 0 至 60 重量份。

[9]如[1]至[8]的任何一項記載的電池電極用結合劑，其中，電池為

二次電池。

[10]一種電池用電極，其含有如[1]至[9]的任何一項記載的結合劑與活性物質。

[11]一種電池，其具有如[10]記載的電極。

[發明效果]

【0010】本發明的結合劑係使活性物質或導電助劑強固結著，使電極與集電體的結著性優異。優異的結著性(強的結著性)之原因，咸認為在水中分散的聚合物微粒子之表面積大，及使用由有羥基之單體所衍生的結構單元。

本發明的結合劑是提供彎曲性優良的電極。

本發明的結合劑係抑制對電解液的溶解，而實質上在電解液中不溶解。此非溶解性咸認係因在交聯劑成分中，使用由多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元而有高度交聯的結構之故。

本發明可以提供有高容量、電池壽命長的電池，特別是二次電池。二次電池於充放電循環特性優良。特別是二次電池，在長期循環壽命與高溫(例如，60°C)中的循環充放電特性優良。

本發明的二次電池，可以高電壓使用，並且有優良的耐熱性。

結合劑因為是水系(媒體是水。)之故，對環境的負荷少，不需要回收有機溶劑的裝置。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0060】又，作為溶劑者，是可以使用常溫熔融鹽。常溫熔融鹽是指，常溫中至少部份是呈液狀之鹽，常溫是在指電源通常作動時所設想之溫度範圍。在電源通常作動時所設想溫度範圍，是上限為 120°C 左右，依情形是 60°C 左右，下限是 -40°C 左右，依情形是 -20°C 左右。

【0061】常溫熔融鹽也稱為離子液體，係只由離子(陰離子、陽離子)構成之「鹽」，特別是將液體化合物稱為離子液體。

【0062】作為陽離子種者，已知有：吡啶系、脂肪族胺系、脂環族胺系的 4 級銨有機物陽離子。作為 4 級銨有機物陽離子者，可以列舉：二烷基咪唑鎊、三烷基咪唑鎊等的咪唑鎊離子、四烷基銨離子、烷基吡啶鎊離子、吡啶鎊離子，吡咯鎊離子，哌啶鎊離子等。特別是以咪唑鎊陽離子為佳。

【0063】又，作為四烷基銨離子者，可以列舉：三甲基乙基銨離子、三甲基丙基銨離子、三甲基己基銨離子、四戊基銨離子、三乙基甲基銨離子等，但不限定於此等者。

【0064】又，作為烷基吡啶鎊離子者，可以列舉：N-甲基吡啶鎊離子、N-乙基吡啶鎊離子、N-丙基吡啶鎊離子、N-丁基吡啶鎊離子、1-乙基-2-甲基吡啶鎊離子、1-丁基-4-甲基吡啶鎊離子、1-丁基-2,4 二甲基吡啶鎊離子等，但不限定於此等者。

【0065】作為咪唑鎊陽離子者，可以列舉：1,3-二甲基咪唑鎊離子、1-乙基-3-甲基咪唑鎊離子、1-甲基-3-乙基咪唑鎊離子、1-甲基-3-丁基咪唑鎊離子、1-丁基-3-甲基咪唑鎊離子、1,2,3-三甲基咪唑鎊離子、1,2-二甲基-3-乙基咪唑鎊離子、1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎊離子、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎊離子等，但不限定於此等。

【0066】作為陰離子種者，可以例示：氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等的鹵化物離子、過氯酸離子、硫氰酸離子、四氟硼酸離子、硝酸離子、 AsF_6^- 、 PF_6^- 等的無機酸離子、硬脂基磺酸離子、辛基磺酸離子、十二烷基苯磺酸離子、萘磺酸離子、十二烷基萘磺酸離子、7,7,8,8-四氫基-p-醌二甲烷離子等的有機酸離子等。

【0067】又，常溫熔融鹽，是可以單獨使用，或是也可以混合2種以上來使用。

【0068】在電解液中，視需要可以使用各種的添加劑。例如，作為難燃劑或不燃劑者，可以例示：溴化環氧化合物、磷氮烯(phosphazene)化合物、四溴雙酚A、氯化烴等的鹵化物、三氧化銻、五氧化銻、氫氧化鋁、氫氧化鎂、磷酸酯、聚磷酸鹽、及硼酸鋅等。作為負極表面處理劑者，可以例示：碳酸乙烯酯、氟乙烯碳酸酯、聚乙二醇二甲基醚等。作為正極表面處理劑者，可以例示：碳或金屬氧化物(MgO 或 ZrO_2 等)的無機化合物或鄰-聯三苯等的有機化合物等。作為過充電防止劑者，可以例示：聯苯基或1-(p-甲苯基)金剛烷等。

[實施例]

【0069】為了實施本發明的具體形態，列舉在以下之實施例並加以說明。但是，在不脫離本發明主旨限定下，並不限於以下的實施例。

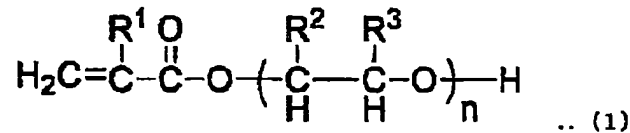
【0070】本實施例中，將在以下的實驗中進行使用本發明的結合劑製作電極及硬幣型電池，作為電極評估的彎曲試驗、密著試驗、作為硬幣型電池評估的充放電循環特性性能。

申請專利範圍

1. 一種電池電極用結合劑，其含有：以相對於結合劑為 0.2 至 80 重量%(固形分濃度)之量包含下述結構單元(A)及(B)的聚合物，

(A)由一般式(1)

【化 9】

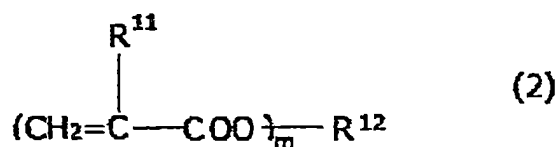


(式中，R¹是氫或是碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基，R²及 R³分別是氫、碳數 1 至 4 的直鏈或是分支鏈的烷基，n 是 2 至 30 的整數)

所示具有羥基之單體所衍生的結構單元 100 重量份，與 (B)由 2 至 5 官能的多官能(甲基)丙烯酸酯單體所衍生的結構單元 0.5 至 60 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之電池電極用結合劑，其中，式(1)中，n 是 4 至 20 的整數。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之電池電極用結合劑，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯單體(B)，為下式：

【化 10】

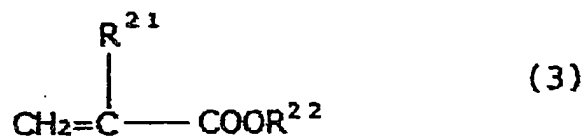


(式中，R¹¹分別是相同或是相異，表示氫或是甲基，R¹²是表示 5 價以下的碳數 2 至 100 的有機基，m 是 5 以下的整數)

所示之化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之電池電極用結合劑，其中，多官能(甲基)丙烯酸酯(B)為 3 至 5 官能的(甲基)丙烯酸酯。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之電池電極用結合劑，其中，聚合物中，結構單元(B)之量為 20 至 1 重量%。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之電池電極用結合劑，其中，聚合物復具有由下式(3)所示之(甲基)丙烯酸酯單體所衍生之結構單元(C)及由下式(4)所示之(甲基)丙烯酸單體所衍生之結構單元(D)的一者或是兩者；

【化 11】



式中，R²¹ 是氫或是甲基，R²² 是碳數 1 至 50 的烴基；

【化 12】



式中，R³¹ 是氫或是甲基。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之電池電極用結合劑，其中，聚合物中，結構單元(A)、結構單元(C)及結構單元(D)的量，相對於結構單元(A)100 重量份，結構單元(C)是 0 至 200 重量份，及結構單元(D)是 0 至 60 重量份。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任何一項所述之電池電極用結合

劑，其中，電池為二次電池。

9. 一種電池用電極，含有如申請專利範圍第 1 至 8 項中任何一項所述之結合劑與活性物質。
10. 一種電池，其具有如申請專利範圍第 9 項所述之電極。