



(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 I692905 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105120178

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2015/07/09 日本

2015-137926

(71)申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：牛島靖仁 USHIJIMA, YASUHITO (JP) ; 藤重隼一 FUJISHIGE, JUNICHI (JP) ; 橋
本瞬 HASHIMOTO, SHUN (JP) ; 金原祐治 KINPURA, YUJI (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

CN 104081578A

US 2008/0206641A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池正極用黏結劑

(57)摘要

提供一種能夠對鋰離子二次電池用正極賦予優異的高效率放電特性之鋰離子二次電池正極用黏結劑。

一種鋰離子二次電池正極用黏結劑，含有黏結劑樹脂、及 500ppm 以下的油溶性自由基起始劑。

I692905

發明摘要

※ 申請案號：105120178

※ 申請日：105.06.27

※IPC 分類：**H01M 4/62** (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池正極用黏結劑

【中文】

提供一種能夠對鋰離子二次電池用正極賦予優異的高效率放電特性之鋰離子二次電池正極用黏結劑。

一種鋰離子二次電池正極用黏結劑，含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

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)

鋰離子二次電池正極用黏結劑

【技術領域】

發明領域

[0001] 本發明係有關於一種能夠對鋰離子二次電池用正極賦予優異的高效率放電特性之鋰離子二次電池正極用黏結劑、含有該黏結劑之二次電池用正極、及具備該正極之鋰離子二次電池。

【先前技術】

發明背景

[0002] 近年來，隨著筆記型個人電腦、智慧型手機、攜帶式遊戲機器、PDA等攜帶式電子機器的普及，為了使該等機器更輕量化且能夠長時間使用，所以用來作為電源之二次電池係被要求小型化及高能源密度化。

[0003] 特別是作為電動汽車、電動兩輪車、電動汽車等的車輛用電源之二次電池，其利用正擴大中。此種亦被用來作為車輛用電源之二次電池，不僅是高能源密度化，亦被要求能夠在廣濶的溫度區域動作。

[0004] 作為二次電池，先前係以鎳-鎘電池、鎳-氫電池等為主流，但是因為上述小型化及高能源密度化的要求，所以鋰離子二次電池的使用係有增大之傾向。

[0005] 二次電池的電極，通常係對已使電極用黏結劑

(以下，有簡稱為黏結劑之情形)溶解在溶劑而成之黏結劑溶液、或已分散在分散介質而成之分散液，混合活性物質及導電助劑而成為電極用合劑漿料(以下，有簡稱為漿料之情形)並將該電極用合劑漿料塗佈在集電體，而且使用乾燥等的方法將溶劑和分散介質除去而使活性物質、導電助劑及集電體的各自之間結著來製造。

[0006] 作為電極用黏結劑，先前係使用如聚偏二氟乙烯(PVdF)的氟系樹脂，但是因為係在使用有機溶劑的溶液形狀下使用，所以隨著使用有機溶劑而有環境負荷增大之問題。

[0007] 因此，有提案揭示一種鋰離子二次電池用黏結劑組成物，其能夠溶解或分散在水中，廉價且環境負荷為較少，係羧甲基纖維素(CMC)及苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠(SBR)或經鹼性陽離子取代的聚丙烯酸與聚乙烯醇之交聯化合物等(專利文獻1及專利文獻2)。

先前技術文獻

專利文獻

[0008] 專利文獻1：日本專利特開2010-146871號公報

專利文獻2：日本專利特開2008-204829號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0009] 然而，本發明者等進行研討時，發現使用例如專利文獻1或專利文獻2揭示的鋰離子二次電池用黏結劑組成

物時，有電極的內部電阻變大之情形。

[0010] 本發明者等進一步專心研討時，發現藉由聚合而製造在黏結劑組成物含有的黏結劑樹脂時，所使用的油溶性自由基起始劑係殘留在黏結劑組成物中，而且該油溶性自由基起始劑、及油溶性自由基起始劑與電解液等反應而生成的副產物，係成為內部電阻上升的主要原因，因此電池的高效率放電特性劣化。

[0011] 此種狀況下，本發明之主要目的係提供一種能夠抑制鋰離子二次電池的內部電阻上升且賦予高效率放電特性之鋰離子二次電池正極用黏結劑、使用該黏結劑之正極、鋰離子二次電池、及電氣機器。

用以解決課題之手段

[0012] 為了解決上述課題，本發明者等進行專心研討。其結果，發現藉由將鋰離子二次電池正極用黏結劑中的油溶性自由基起始劑含量設定為預定值以下，電極的內部電阻變小且能夠得到具有優異的高效率放電特性之鋰離子二次電池，而完成了本發明。亦即，本發明係提供下述所舉出的態樣之發明。

項1.一種鋰離子二次電池正極用黏結劑，含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑。

項2.如項1記載之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中前述油溶性自由基起始劑係選自於由有機過氧化物、偶氮化合物及氧化還原起始劑所構成群組中之至少1種。

項3.如項1或2記載之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中

前述黏結劑樹脂係單體的懸浮聚合物、乳化聚合物、分散聚合物、或沈澱聚合物。

項4.如項1至3項中任一項記載之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中前述黏結劑樹脂係含有選自於由聚(甲基)丙烯酸、聚氧乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有乙烯性不飽和羧酸鹼金屬中和物與乙烯醇之共聚物、及含烷基改性羧基之共聚物所構成群組中之至少1種。

項5.如項4記載之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中前述含烷基改性羧基之共聚物，係使烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯相對於(甲基)丙烯酸100質量份以0.1~10質量份的比例共聚合而成。

項6.一種鋰離子二次電池用正極，含有活性物質、導電助劑、及如項1至5項中任一項記載之鋰離子二次電池正極用黏結劑。

項7.如項6記載之鋰離子二次電池用正極，其中相對於前述活性物質、前述導電助劑、及前述黏結劑的合計質量，前述黏結劑含有0.5~30質量%。

項8.一種鋰離子二次電池，具備如項6或7記載之鋰離子二次電池用正極。

項9.一種電氣機器，係使用如項8記載之鋰離子二次電池。

項10.一種組成物之用途，係將含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑之組成物使用在鋰離子二次電

池正極用黏結劑。

項11.一種鋰離子二次電池正極用黏結劑之製造方法，具備將黏結劑樹脂、與500ppm以下的油溶性自由基起始劑混合之步驟。

發明效果

[0013] 依照本發明，係將鋰離子二次電池正極用黏結劑中的油溶性自由基起始劑含量設定在預定值以下。因此，本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑，係能夠減小電極的內部電阻且能夠對鋰離子二次電池賦予優異的高效率放電特性。而且，依照本發明，能夠提供一種使用該黏結劑之鋰離子二次電池用正極、鋰離子二次電池、及電氣機器。相對於先前的鋰離子二次電池，本發明之鋰離子二次電池係具有優異的高效率放電特性，能夠兼具電池的高功能化及低成本化且能夠擴大利用用途。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0014] 以下，詳述本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑、使用該黏結劑之鋰離子二次電池用正極、鋰離子二次電池、及電氣機器。

[0015] <鋰離子二次電池正極用黏結劑>

本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑，其特徵在於含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑。

[0016]在本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑中，油溶性自由基起始劑係爲了利用單體的自由基聚合來製造黏結劑樹脂而使用。作爲油溶性自由基起始劑，係沒有特別限制，較佳可舉出有機過氧化物、偶氮化合物、氧化還原起始劑等。油溶性自由基起始劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。又，在本發明，即便含有2種類以上的油溶性自由基起始劑時，黏結劑中的油溶性自由基起始劑含量亦爲500ppm以下。

[0017]作爲油溶性自由基起始劑的具體例，可舉出 α 、 α' -偶氮異丁腈、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙甲基異丁酸酯、過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯、異丙苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫等。尤其是就操作容易且具有優異的安定性的觀點而言，係以 α 、 α' -偶氮異丁腈爲佳。

[0018]黏結劑樹脂係單體的自由基聚合物，可藉由前述的油溶性自由基起始劑之自由基聚合來製造。作爲黏結劑樹脂的具體例，可舉出單體的懸浮聚合物、乳化聚合物、分散聚合物、沈澱聚合物等。

[0019]作爲黏結劑樹脂，例如可舉出聚(甲基)丙烯酸、聚氧乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡膠乳膠、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有乙烯性不飽和羧酸鹼金屬中和物與乙烯醇之共聚物、含烷基改性羧基之共聚物等。從材料的取得容易性、與導電助劑的親和性而產生的結著性等之觀點而言，該等之中，含烷基改性羧基之共聚物係能夠適合使

用。黏結劑樹脂可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0020]以下，詳細地說明本發明中適合作為黏結劑樹脂之含烷基改性羧基之共聚物。在本發明，含烷基改性羧基之共聚物，較佳是相對於(甲基)丙烯酸100質量份，使烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯以0.1~10質量份左右的比例共聚合而成。又，在本發明，所謂「(甲基)丙烯酸」，係「丙烯酸及甲基丙烯酸」的總稱，與其類似之物亦同樣。

[0021]在本發明，作為(甲基)丙烯酸，可舉出丙烯酸、 β -甲基丙烯酸、甲基丙烯酸等，能夠適合使用丙烯酸、甲基丙烯酸。(甲基)丙烯酸可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0022]本發明中，所謂烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯，係指(甲基)丙烯酸與烷基碳數為18~24之高級醇之酯，例如可舉出丙烯酸硬脂酸酯、丙烯酸二十酯、丙烯酸二十二酯、丙烯酸二十四酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯、甲基丙烯酸二十酯、甲基丙烯酸二十二酯、甲基丙烯酸二十四酯等。該等之中，從廉價且取得容易，而且由所得到的共聚物所構成之黏結劑具有優異的塗佈性之觀點、及結著強度的觀點而言，能夠適合使用(甲基)丙烯酸硬脂酸酯、(甲基)丙烯酸二十酯、(甲基)丙烯酸二十二酯、及(甲基)丙烯酸二十四酯。又，作為烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯，例如亦可使用日本油脂股份公司製的商品名BLEMME VMA70等的市售品。烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯，

可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0023]本發明中，構成含烷基改性羧基之共聚物的(甲基)丙烯酸、與烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯之組合，可將各自單獨組合，亦可將任一方或兩者併用2種以上而組合。

[0024]本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑中，烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯的比例沒有特別限制，從防止電極用合劑從集電體剝離和活性物質從集電體脫離且賦予對重複充放電優異的結著持續性之觀點而言，可舉出較佳是相對於(甲基)丙烯酸100質量份為0.1~10質量份左右，較佳為0.1~5質量份左右。相對於(甲基)丙烯酸100質量份，烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯的比例小於0.1質量份時，烷基所產生的疏水性相互作用較弱，而有作為黏結劑的結著力不足之情形。另一方面，大於10質量份時疏水性變強，致使在後述的水等的液狀介質之均勻分散有變為困難之情形。

[0025]在本發明，係除了添加上述(甲基)丙烯酸、及烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯以外，亦可進一步使具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物共聚合。作為具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物，係沒有特別限制，從防止電極用合劑從集電體剝離和活性物質從集電體脫離且賦予對重複充放電優異的結著持續性之觀點而言，乙烯性不飽和基係以烯丙基之化合物為佳。而且，該等之中，從提高與活性物質、碳纖維等的導電助劑、鋁和銅等的集電

體的結著性之觀點而言，係以新戊四醇二烯丙醚、新戊四醇三烯丙醚、新戊四醇四烯丙醚等的新戊四醇烯丙醚、乙二醇二烯丙醚、聚乙二醇二烯丙醚、及聚烯丙基蔗糖等為更佳。又，該等具有2個以上乙烯性不飽和基之化合物係各自可單獨、或併用2種類以上。

[0026]在本發明，使用具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物時的比例，相對於(甲基)丙烯酸100質量份，係以0.5質量份以下為佳，較佳為0.001~0.5質量份左右，更佳為0.01~0.2質量份左右。具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物的比例為0.5質量份以下時，含有黏結劑之漿料係變為均勻且電池性能不會有低落之可能性。

[0027]作為在本發明的黏結劑所含有之含烷基改性羧基之共聚物的重量平均分子量，係沒有特別限制，可舉出例如10000~10000000左右。又，重量平均分子量係藉由使用標準聚苯乙烯之凝膠滲透層析法(GPC)進行測定而得到的值。

[0028]在本發明，作為使(甲基)丙烯酸、烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯、及按照必要而使用之具有2個以上的乙烯性不飽和基的化合物共聚合而得到含烷基改性羧基之共聚物之方法，係沒有特別限定，能夠使用將該等原料在惰性氣體環境下且溶劑中進行攪拌，而且使用油溶性自由基起始劑使其聚合之方法等通常的方法。作為聚合方法，係沒有特別限制，能夠使用通常的乳化聚合、懸浮聚合、分散聚合、溶液聚合、沈澱聚合等，較佳是使用乳化

聚合、懸浮聚合、分散聚合法、沈澱聚合。作為惰性氣體，例如可舉出氮氣、氬氣等。

[0029] 又，作為共聚合所使用的溶劑，係將(甲基)丙烯酸、烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯、及按照必要而使用之具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物溶解，只要是不將藉由共聚合而生成之含烷基改性羧基之共聚物溶解且不阻礙該反應者就沒有特別限定。作為溶劑的具體例，可舉出正戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、正辛烷、異辛烷等的鏈狀烴；環戊烷、甲基環戊烷、環己烷、甲基環己烷等的脂環式烴；苯、甲苯、二甲苯、氯苯等的芳香族烴；二氯乙烷等的鹵化烴；乙酸乙酯、乙酸異丙酯等的酯類；甲基乙基酮、甲基異丙基酮等的酮類等。溶劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0030] 作為共聚合所使用的油溶性自由基起始劑，係只要是油溶性的自由基油溶性自由基起始劑，就沒有特別限定。例如可舉出 α 、 α' -偶氮異丁腈、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙甲基異丁酸酯、過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯、異丙苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫等。尤其是從操作容易且具有優異的安定性的觀點而言，係以 α 、 α' -偶氮異丁腈為佳。

[0031] 作為油溶性自由基起始劑的使用量，係沒有特別限制，例如相對於(甲基)丙烯酸1莫耳，以0.00003~0.002莫耳左右為佳。油溶性自由基起始劑的使用量小於0.00003莫耳時，因為反應速度變慢，所以有不經濟之情形。又，油

溶性自由基起始劑的使用量大於0.002莫耳時，因為聚合急遽地進行，所以除熱變為困難且反應的控制有變難之情形。

[0032]在本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑，在該黏結劑中之殘留的油溶性自由基起始劑(殘留起始劑)為500ppm以下，較佳為300ppm以下，更佳為200ppm以下。亦即，相對於在黏結劑中所含有的黏結劑樹脂，在黏結劑中所含有的油溶性自由基起始劑的比例係以質量比為500ppm以下左右。藉由使殘留起始劑量成為500ppm以下，能夠抑制電池的內部電阻上升且能夠提升電池的高效率放電特性。

[0033]作為殘留起始劑的減低方法，係沒有特別限制，例如有減少油溶性自由基起始劑的使用量之方法；進行過熱之方法；添加反應停止劑之方法；及使用與油溶性自由基起始劑具有相溶性的溶劑進行洗淨之方法等，以在以下所敘述之與油溶性自由基起始劑具有相溶性的溶劑進行洗淨之方法為佳。又，該等方法之中，可實施1個亦可組合2個以上而實施。

[0034]反應溫度係沒有特別限制，可舉出以50~90℃左右為佳，較佳為55℃~75℃左右。反應溫度低於50℃時，反應溶液的黏度上升且有無法均勻地攪拌之情形。又，反應溫度大於90℃時，反應係急遽地進行且有無法控制反應之情形。因為反應時間係依照反應溫度而不同，所以無法一概地決定，通常為0.5~5小時左右。

[0035]反應結束後，係藉由離心過濾而將溶劑脫液，再次添加新溶劑且攪拌，而且藉由離心過濾而將溶劑脫液。藉此，能夠使樹脂中所含有的殘留起始劑減低。

[0036]藉由例如將反應溶液加熱至80~130℃左右而將溶劑餾去，能夠得到含烷基改性羧基之共聚物。加熱溫度低於80℃時，有乾燥需要長時間之情形。又，加熱溫度超過130℃時，所得到的含烷基改性羧基之共聚物在水等的液狀介質之溶解性有變差之情形。

[0037]如此所得到之含烷基改性羧基之共聚物的體積平均粒徑，係沒有特別限制，以0.1~50 μm 左右為佳，以0.5~30 μm 左右為較佳，以1~20 μm 左右為更佳。體積平均粒徑小於0.1 μm 時，在電極中，用以將活性物質充分結著所必要的黏結劑量變多，其結果，黏結劑將活性物質表面被覆，致使速度特性有低落之情形。相反地，共聚物的體積平均粒徑大於50 μm 時，有導電助劑的分散變為不均勻且電阻變大之可能性。又，該等粒子係能夠藉由加水等而使其凝聚，此時，體積平均粒徑可成為100~1000 μm 。又，含烷基改性羧基之共聚物的體積平均粒徑，係藉由使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(島津製作所公司製SALD-7100)且使用正己烷作為分散劑進行測定而得到的值。

[0038]將由本發明的含烷基改性羧基之共聚物所構成之黏結劑使用作為電極時，通常係使其溶解或分散在後述之水等的液狀介質而使用。

[0039] <正極>

如上述，藉由將本發明的鋰離子二次電池正極用黏結劑使用在正極，能夠對鋰離子二次電池用正極賦予優異的高效率放電特性。

[0040] 在本發明之正極，係例如以下進行而製造。將正極活性物質、導電助劑、本發明的黏結劑、水等的液狀介質混合且將膏狀漿料作為正極合劑。藉由將該正極合劑塗佈在正極集電體，而能夠作為本發明的鋰離子二次電池用正極。本發明的黏結劑可預先溶解在液狀介質而使用，亦可將粉末狀本發明的黏結劑與正極活性物質預先混合，隨後添加液狀介質而使用。

[0041] (正極活性物質)

作為正極活性物質，係沒有特別限制，能夠使用在鋰離子二次電池所使用之眾所周知的正極活性物質。作為正極活性物質的具體例，可舉出磷酸鐵鋰(LiFePO_4)、磷酸錳鋰(LiMnPO_4)、磷酸鈷鋰(LiCoPO_4)、焦磷酸鐵鋰($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)、鈷酸鋰複合氧化物(LiCoO_2)、尖晶石(spinel)型錳酸鋰複合氧化物(LiMn_2O_4)、錳酸鋰複合氧化物(LiMnO_2)、鎳酸鋰複合氧化物(LiNiO_2)、鈮酸鋰複合氧化物(LiNbO_2)、鐵酸鋰複合氧化物(LiFeO_2)、鎂酸鋰複合氧化物(LiMgO_2)、鈣酸鋰複合氧化物(LiCaO_2)、銅酸鋰複合氧化物(LiCuO_2)、鋅酸鋰複合氧化物(LiZnO_2)、鉬酸鋰複合氧化物(LiMoO_2)、鉭酸鋰複合氧化物(LiTaO_2)、鎢酸鋰複合氧化物(LiWO_2)、鋰-鎳-鈷-鋁複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)、Li過剩系鎳-鈷-錳複合氧化物、

氧化錳鋳($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、氧化錳(MnO_2)、鈎系氧化物、硫系氧化物、矽酸鹽系氧化物等。正極活性物質可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0042] (導電助劑)

導電助劑係只要具有導電性，就沒有特別限制，以碳粉末為佳。作為碳粉末，係通常所使用者，例如可舉出乙炔黑(AB)、科琴碳黑(KETJEN BLACK; KB)、石墨、碳纖維、碳管、石墨烯(graphene)、非晶質碳、硬碳、軟碳、玻璃石墨(glassy carbon)、奈米碳纖維、奈米碳管等的碳材料。導電助劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0043]作為導電助劑，該等之中，從提升導電性的觀點而言，係以奈米碳纖維及奈米碳管為佳，以奈米碳管為較佳。使用奈米碳管作為導電助劑時，其使用量係沒有特別限制，例如以導電助劑全體的30~100質量%左右為佳，以40~100質量%左右為較佳。奈米碳管的使用量小於30質量%時，無法確保在正極活性物質與正極集電體之間有充分的導電路徑，特別是在高速充放電，有無法形成充分的導電路徑之情形。又，所謂奈米碳纖維，係指粗度為數nm~數百nm的纖維狀材料，而且將具有中空構造者特別地稱為奈米碳管。奈米碳管係有單層奈米碳管、多層奈米碳管等的種類。該等係能夠使用氣相成長法、電弧放電法、雷射蒸發法等各種方法來製造，但是製造方法係沒有特別限制。

[0044]關於正極中導電助劑的使用量係沒有特別限制，

例如將正極活性物質、導電助劑、及黏結劑的合計設作100質量%時，可舉出以1.5~20質量%左右為佳，較佳為2.0~10質量%左右。又，導電助劑的使用量小於1.5質量%時，有無法使正極的導電性充分地提升之情形。又，導電助劑的使用量大於20質量%時，因為正極活性物質的比例係相對地減少，所以在電池的充放電時不容易得到高容量；使用水作為液狀介質時，因為導電助劑的碳粉末為排拒水，致使均勻分散困難且引起正極活性物質產生凝聚；以及因為相較於正極活性物質為較小，所以表面積變大且使用的黏結劑之量增加；就上述等方面而言，乃是不佳。

[0045]關於正極中本發明的黏結劑之使用量，係沒有特別限制，例如將正極活性物質、導電助劑、及黏結劑的合計設作100質量%時，可舉出以0.5質量%以上且30質量%以下為佳，較佳為1質量%以上且20質量%以下，更佳為2質量%以上且8質量%以下。黏結劑太多時，正極的電極內電阻變大且有引起高效率放電特性變差之情形。又，黏結劑太少時，有充放電循環特性低落之情形。

[0046] (液狀介質)

作為液狀介質，可舉出水和非水系介質。作為非水系介質，例如可例示正辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、十氫萘、蒎烯、氯十二烷等的脂肪族烴類；環戊烷、環己烷、環庚烷、甲基環戊烷等的環狀脂肪族烴類；苯乙烯、氯苯、氯甲苯、乙苯、二異丙苯、異丙苯等的芳香族烴類；甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、苄醇、甘油等的醇類；丙酮、

甲基乙基酮、環戊酮、異佛爾酮等的酮類；甲基乙醚、二乙醚、四氫呋喃、二𠵼烷等的醚類； γ -丁內酯、 δ -丁內酯等的內酯類； β -內醯胺等的內醯胺類；二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺等的鏈狀·環狀醯胺類；亞甲基氰醇、仲乙基氰醇、3,3'-硫二丙腈、乙腈等的含腈基的化合物類；吡啶、吡咯等的含氮雜環系化合物；乙二醇、丙二醇等的二醇類；二乙二醇、二乙二醇一乙醚、二乙二醇乙基丁醚等的二乙二醇類；甲酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、苯甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等的酯類等。又，作為非水系介質，能夠使用漆(lacquer)、汽油、石油腦、煤油等的混合物。上述液狀介質之中，從溶解性及經濟性的觀點而言，係以水為佳，以使用氫氧化鈉等的鹼成分且將溶液的pH調整成為6~8而使用為佳。

[0047]使含有本發明之含烷基改性羧基之共聚物之黏結劑，溶解或分散在液狀介質而使用時，作為在溶解液或分散液全體之該共聚物的含量，可舉出以0.2~70質量%左右為佳，較佳為0.5~60質量%左右，更佳為0.5~50質量%左右，特佳為2~35質量%左右。

[0048]漿料的pH係以4~10為佳，以pH5~9為較佳，以pH6~8為更佳。pH為4以下時，有因正極集電體腐蝕、電解液、正極活性物質劣化等引起電池性能低落之可能性。又，pH為10以上時，由鋁等的金屬所構成的正極集電體腐蝕且電池性能有低落之可能性。

[0049]作為調整漿料的pH之目的，可使用pH調整劑。

作為pH調整劑，可舉出pH的酸調整劑、pH的鹼調整劑。作為pH的酸調整劑，例如可舉出鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸等的無機酸類；甲酸、乙酸、丙酸、檸檬酸等的有機酸。又，作為pH的鹼調整劑，例如可舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等的無機鹼類；氨、甲胺、乙胺等的有機鹼類等。

[0050]又，在本發明，為了使漿料的塗佈性提升、或使充放電特性提升，亦可使用添加劑。作為該等添加劑，例如可舉出羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素等的纖維素系聚合物、聚丙烯酸鈉等的聚丙烯酸鹽、聚乙烯醇、聚環氧乙烷、聚乙烯基吡咯啉酮、(甲基)丙烯酸-乙烯醇共聚物、順丁烯二酸-乙烯醇共聚物、改性聚乙烯醇、聚乙二醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚乙酸乙烯酯部分皂化物等。添加劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。

[0051]作為該等添加劑的使用比例，係沒有特別限制，相對於構成黏結劑之含烷基改性羧基之共聚物100質量份，可舉出以小於300質量份為佳，較佳為30質量份以上且250質量份以下，更佳為40質量份以上且200質量份以下。此種範圍時，能夠得到具有優異的平滑性之電極。又，此種添加劑可添加在黏結劑而使用，亦可添加在上述的漿料而使用。

[0052]又，在正極，只要在不阻礙本發明的目的之範圍，除了本發明的黏結劑以外，亦可併用丙烯酸、丙烯酸金屬中和鹽、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸金屬中和鹽、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素等的水溶性化合物、含苯乙烯丁二烯

共聚物的乳化液、含丁二烯丙烯腈共聚物的乳化液、含PVdF的乳化液、含聚四氟乙烷聚合物的乳化液等先前的黏結劑。

[0053] (正極集電體)

正極集電體的材料，係只要具有電子傳導性且能夠對所保持的正極材料通電，就沒有特別限制。作為正極集電體的材料，例如可舉出C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等的導電性物質；及含有二種類以上的該等導電性物質之合金(例如不鏽鋼)等。從導電性較高且電解液中的安定性及耐氧化性良好之觀點而言，作為正極集電體的材料，係以C、Al、不鏽鋼等為佳，而且從材料成本的觀點而言，係以Al等為佳。

[0054] 作為正極集電體的形狀，係沒有特別限制，例如可舉出箔狀、三維形狀等。又，設作三維形狀(發泡金屬、網狀物、織布、不織布、多孔物等)時，即便與正極集電體的密著性較低的黏結劑，亦能夠得到較高容量密度的電極且高效率充放電特性亦變為良好。

[0055] 又，即便箔狀正極集電體，藉由預先在集電體表面上形成底漆層，亦能夠謀求高容量化。作為底漆層，係能夠使用與正極活性物質層及正極集電體的密著性良好且具有導電性者。例如能夠將混合有碳系導電助劑之黏結劑，以 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的厚度塗佈在正極集電體上來形成底漆層。

[0056] 作為底漆層用導電助劑，係以碳粉末為佳。金屬

系的導電助劑時，雖然能夠提升容量密度，但是有輸入輸出特性(input-output characteristic)變差之情形。導電助劑為碳系時，輸入輸出特性提升變為容易。作為碳系導電助劑，例如可舉出KB、AB、VGCF、石墨、石墨烯、碳管等。導電助劑可單獨使用1種類，亦可組合2種類以上而使用。作為底漆層用導電助劑，從導電性及成本的觀點而言，係以KB或AB為佳。

[0057]作為底漆層用黏結劑，只要能夠將碳系導電助劑結著者，就不須過問其種類。但是若是使用本發明的黏結劑、PVA、CMC、海藻酸鈉等的水系黏結劑來形成底漆層，則在形成活性物質層時，有底漆層溶解致使效果無法顯著地發揮之情形。因此使用此種水系黏結劑時，係預先使底漆層交聯為佳。作為交聯材，例如可舉出氧化鋯化合物、硼化合物、鈦化合物等，在形成底漆層用漿料時，相對於黏結劑量添加0.1~20質量%左右即可。如此進行而製成之底漆層，係在箔狀正極集電體，能夠使用水系黏結劑而使容量密度提升。而且，因為即便以較高的電流進行充放電，分極亦較小，所以高效率充放電特性變為良好。又，底漆層不僅箔狀正極集電體，在三維形狀的正極集電體亦可達成同樣的效果。

[0058]本發明的鋰離子二次電池用正極，係例如亦可為使用在活性物質粒子表面具備下述組成式1表示的金屬氧化物之正極活性物質、及本發明的黏結劑之鋰離子二次電池用正極。

[0059]組成式1： $\text{Li}\alpha\text{M}\beta\text{O}\gamma$

[0060]組成式1中，M係選自於由Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ag、Ta、W、Ir所構成群組中之至少1種金屬元素， $0 \leq \alpha \leq 6$ 、 $1 \leq \beta \leq 5$ 、 $0 < \gamma \leq 12$ 。其中，從耐熱性的觀點而言，M係以Zr為佳。

[0061]又，在本說明書，所謂「在活性物質粒子表面具備金屬氧化物之正極活性物質」，係包含：在正極的電極表面具備金屬氧化物作為保護層；在正極活性物質的粒子表面被覆有金屬氧化物；及實施其兩者。

[0062]在正極活性物質中，藉由在活性物質粒子表面具備金屬氧化物，能夠防止在使用如本發明的水系黏結劑時所擔心之正極活性物質的鋰溶出引起正極活性物質容量低落、及充電時水系黏結劑產生氧化分解，而且能夠使高效率放電特性進一步提升。

[0063]而且，藉由在活性物質粒子表面具備金屬氧化物，能夠在先前的電解液使用動作電壓大於4V的正極活性物質。例如因為過渡金屬為Ni和Co之磷酸過渡金屬鋰化合物之從2價至4價或從4價至2價的氧化還原電位為非常高，所以有將電子從電解液奪取且進行氧化分解之可能性，但是藉由在活性物質粒子表面具備耐氧化性的鋰過渡金屬氧化物，能夠防止正極活性物質直接接觸電解液。

[0064]藉由在正極的電極表面具備金屬氧化物作為保護層且在活性物質粒子表面被覆金屬氧化物，能夠進一步提高該效果。

[0065]作為將金屬氧化物被覆在活性物質粒子表面之方法，係沒有特別限制，能夠使用在含有金屬氧化物之預定量的塗佈液，添加預定量的活性物質粉末之後，進行混合之浸漬法等先前進行的方法。作為更簡便的方法，可舉出將金屬氧化物微粒子藉由噴霧吹附在活性物質粒子之方法。使用該方法時，能夠適合將金屬氧化物被覆在活性物質粒子表面。藉由噴霧之塗佈法，係能夠簡單地進行，在成本面亦是有利的。將金屬氧化物塗佈在電極表面，亦能夠使用同樣的方法。

[0066]在正極的電極表面具備金屬氧化物作為保護層時，作為電極表面的金屬氧化物保護層之厚度，係以 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 左右為佳。厚度小於 $0.1\mu\text{m}$ 時，有無法充分地防止正極活性物質容量低落及充電時水系黏結劑產生氧化分解之情形。又，厚度大於 $10\mu\text{m}$ 時，不僅是電極厚度增加且電池容量低落，而且由於使電池的阻抗提高，致使高效率放電特性有變差之傾向。

[0067]正極活性物質係能夠在活性物質粒子表面具備金屬氧化物與導電助劑的混合物。此時，例如亦可採用在粒子表面預先具備金屬氧化物與碳前驅物的混合物，藉由加熱處理法將其碳化之方法。又，所謂加熱處理法，係在非氧化性環境(還原環境、惰性環境、減壓環境等不容易被氧化之狀態)，於 $600\sim 4,000^{\circ}\text{C}$ 左右施行加熱處理而使碳前驅物碳化且使其顯現導電性之方法。

[0068]作為碳前驅物，只要是可藉由加熱處理而成為碳

材料者，就沒有特別限制，例如可舉出在葡萄糖、檸檬酸、瀝青、焦油、被使用在電極之黏結劑材料等。

[0069]將金屬氧化物與碳前驅物的合計設作100質量%時，碳前驅物的比例係以0.5~20質量%左右為佳。碳前驅物的比例小於0.5質量%時，有無法使正極的導電性充分地提升之情形。又，碳前驅物的比例大於20質量%時，因為在製造水系漿料時，碳排拒水的緣故，所以難以均勻分散且引起正極活性物質產生凝聚的可能性有變高之傾向。如碳被覆正極活性物質的粉末之情況、和使用碳系導電助劑之情況，製造水系漿料時，因為在製造水系漿料時，碳排拒水的緣故，所以難以使正極活性物質均勻地分散漿料中且引起正極活性物質產生凝聚的可能性有變高。此時，係以在漿料添加界面活性劑為佳。作為界面活性劑，皂苷(saponin)、磷脂質、肽(peptide)、三硝基甲苯等為有效的，相對於漿料全體，添加0.01~0.1質量%左右的界面活性劑即可。

[0070] <電池>

能夠使用本發明的鋰離子二次電池用正極，來製成本發明的鋰離子二次電池。

[0071]作為負極，係能夠使用在鋰離子二次電池通常使用的材料。例如使用選自於由Li、Na、C、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb及Bi所構成群組中之至少一種以上的元素、使用該等元素

之合金、氧化物、硫族化合物(Chalcogenide)或鹵化物即可。

[0072]該等之中，從放電平台的區域係能夠在0~1V(對鋰電位)的範圍內觀測到之觀點而言，以選自於由Li、C、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ge、Ag、Cu、In、Sn及Pb所構成群組中之至少一種以上的元素、使用該等元素之合金或氧化物為佳。而且從能源密度的觀點而言，作為元素，係以Al、Si、Zn、Ge、Ag、Sn等為佳，作為合金，係以Si-Al、Al-Zn、Si-Mg、Al-Ge、Si-Ge、Si-Ag、Zn-Sn、Ge-Ag、Ge-Sn、Ge-Sb、Ag-Sn、Ag-Ge、Sn-Sb等的各組合等為佳、作為氧化物，係以SiO、SnO、SnO₂、CuO、Li₄Ti₅O₁₂等為佳。

[0073]其中，藉由使用Si系材料，因為不僅是能源密度，亦可使高效率放電特性提升，乃是較佳。但是因為多半的Si系材料係隨著充放電而體積產生激烈的變化，所以無法充分地發揮循環特性。因此以使用SiO為佳，該SiO能夠分解成為在初始充電具有鋰離子導電性的固體電解質、及能夠可逆地將鋰吸留·放出的材料之2成分。

[0074]又，能夠可逆地將鋰吸留·放出的材料係即便使用2種以上，亦沒有任何問題。

[0075]又，使用本發明的正極之鋰離子二次電池必須含有鋰離子，因此係以鋰鹽來作為電解質鹽為佳。作為該鋰鹽，係沒有特別限制，具體例可舉出六氟磷酸鋰、過氯酸鋰、四氟硼酸鋰、三氟甲烷磺酸鋰、三氟甲烷磺醯亞胺鋰等。該等鋰鹽係能夠單獨1種或混合2種以上而使用。因為上述的鋰鹽係陰電性度較高且容易離子化，所以具有優異

的充放電循環特性且能夠提升二次電池的充放電容量。

[0076]作為上述電解質的溶劑，例如能夠使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯等，能夠單獨1種或混合2種以上而使用該等溶劑。特別是以碳酸丙烯酯單體、碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的混合物或 γ -丁內酯單體為佳。又，上述碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的混合物之混合比，係能夠在一方的成分成為10體積%以上且90體積%以下的範圍任意地調整。

[0077]又，本發明的鋰離子二次電池之電解質，係固體電解質和離子性液體亦無妨。使用上述構造的鋰離子二次電池時，能夠達成作為具有優異的高效率放電特性之鋰離子二次電池之功能。

[0078]作為鋰離子二次電池的構造，係沒有特別限定，能夠應用積層式電池、纏繞式電池等既存的電池形態・構造。

[0079] <電氣機器>

具備本發明的正極之鋰離子二次電池，因為安全性良好，所以能夠利用作為各式各樣的電氣機器(包含使用電之車輛)的電源。

[0080]作為電氣機器，例如可舉出空調機、洗衣機、電視、冰箱、冷凍庫、冷氣機器、筆記型個人電腦、平板電腦、智慧型手機、個人電腦鍵盤、個人電腦用顯示器、桌上型個人電腦、CRT監控器、印表機、一體型個人電腦、滑鼠、硬碟、個人電腦周邊機器、熨斗、衣類乾燥機、電

風扇、收發信機、送風機、通風扇、電視、音樂錄音機、音樂播放機、烘箱、爐、附沖洗功能馬筒座、溫風加熱器、汽車零件、汽車導航器、手電筒、增濕器、攜帶式伴唱機、通風扇、乾燥機、空氣清淨器、行動電話、緊急照明、遊戲機、血壓計、咖啡磨機、咖啡調製機、暖爐、影印機、光碟點唱機(disk changer)、收音機、剃刀、榨汁機、切碎機、淨水器、照明器具、除濕器、食器乾燥機、電鍋、立體音響、爐子、揚聲器、熨褲機、吸塵器、體脂肪計、體重計、小型體重測量器(health meter)、電影播放機、電毯、電鍋、檯燈、電熱開水瓶、電子遊戲機、攜帶式遊戲機、電子辭典、電子記事簿、微波爐、電磁調理器、電子計算機、電動推車、電動輪椅、電動工具、電動牙刷、腳爐、理髮器具、電話機、鐘錶、對講機、空氣循環機、電擊殺蟲器、加熱板、烤麵包機、吹風機、電動鑽孔器、熱水器、平板加熱器、粉碎機、焊鐵、攝錄影機、錄放影機、傳真機、食物調整機、棉被乾燥機、耳機、麥克風、按摩機、混合機、縫紉機、搗年糕機、地板暖氣板、燈籠、遙控器、冷溫庫、冷水器、冷風器、文字處理機、打泡器、電子樂器、機車、玩具類、割草機、浮標、腳踏車、汽車、混合動力型汽車、插電式混合動力汽車、電動汽車、鐵路、船、飛機、緊急用蓄電池等。

實施例

[0081]以下，藉由實施例而更具體地說明本發明，但是本發明係完全不被該等實施例限定。

[0082] <黏結劑的製造>

(實施例1)

在具備攪拌機、溫度計、氮氣吹入管及冷卻管之500mL容量的四口燒瓶，添加丙烯酸45g(0.625莫耳)、作為烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯之BLEMER VMA70(日本油脂股份公司製、甲基丙烯酸硬脂酸酯10~20質量份、甲基丙烯酸二十酯10~20質量份、甲基丙烯酸二十二酯59~80質量份、甲基丙烯酸二十四酯的含量為1質量份以下之混合物)0.45g、正己烷150g、及2,2'-偶氮雙甲基異丁酸酯0.081g(0.00035莫耳)。其次，均勻地攪拌、混合後，將氮氣吹進溶液中，用以將在反應容器的上部空間、原料及溶劑中所存在的氧除去。其次，在氮環境下且保持在60~65℃使其反應4小時。反應結束後，藉由冷卻、離心過濾而進行脫液。在脫液後的聚合物添加正己烷100g且攪拌，藉由離心過濾來脫液且進行洗淨。將所得到的聚合物加熱至90℃而將殘留正己烷餾去，而且，藉由在110℃、10mmHg進行減壓乾燥8小時，來得到43g白色微粉末狀之含烷基改性羧基之共聚物(a)。針對所得到之含烷基改性羧基之共聚物(a)，使用以下的方法進行評價殘留的起始劑量。將結果顯示在表1。

[0083]殘留的起始劑量係使用氣體層析法(管柱：毛細管柱Rtx-200、長度30m×內徑0.53mm、島津製作所(股)製、管柱溫度：160℃、檢測器：FID)進行測定。

[0084] (比較例1)

在具備攪拌機、溫度計、氮氣吹入管及冷卻管之500mL容量的四口燒瓶，添加丙烯酸45g(0.625莫耳)、作為烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯之BLEMNER VMA70(日本油脂股份公司製、甲基丙烯酸硬脂酸酯10~20質量份、甲基丙烯酸二十酯10~20質量份、甲基丙烯酸二十二酯59~80質量份、甲基丙烯酸二十四酯的含量為1質量份以下之混合物)0.45g、正己烷150g、及作為起始劑之2,2'-偶氮雙甲基異丁酸酯0.081g(0.00035莫耳)。其次，均勻地攪拌、混合後，將氮氣吹進溶液中，用以將在反應容器的上部空間、原料及溶劑中所存在的氧除去。其次，在氮環境下且保持在60~65℃使其反應4小時。反應結束後，將所生成的漿料加熱至70℃而將殘留正己烷餾去，而得到42g白色微粉末狀之含烷基改性羧基之共聚物(b)。針對得到之含烷基改性羧基之共聚物(b)，進行與實施例1同樣的操作且進行評價殘留的起始劑量。將結果顯示在表1。

[0085][表1]

	黏結劑	殘留起始劑量 (ppm)
實施例 1	共聚物(a)	200
比較例 1	共聚物(b)	1000

[0086] <LiFePO₄正極的製造>

(實施例2)

將在實施例1所得到之含烷基改性羧基之共聚物(a)1g溶解於水，使用6質量%氫氧化鈉水溶液將pH調整成為6~8

而製造10質量%的黏結劑水溶液。將所得到的黏結劑水溶液60質量份，相對於作為正極活性物質之磷酸鐵鋰90質量份、作為導電助劑之奈米碳管2質量份、作為科琴碳黑(KETJEN BLACK)2質量份，添加水且攪拌來製成固體含量濃度為40質量%的漿料狀正極合劑。將前述合劑塗佈在厚度20μm的鋁箔上且乾燥後，使用輥壓機(大野ROLL股份公司製)使鋁箔與塗膜密著接合，其次，進行加熱處理(減壓中、180℃、3小時以上)而製造試驗正極。將試驗正極的組成顯示在表2。在本試驗正極之正極容量密度係設為0.7mAh/cm²(活性物質物質層的平均厚度：35μm)。

[0087] (比較例2)

在實施例2，除了變更成為含烷基改性羧基之共聚物(b)來代替含烷基改性羧基之共聚物(a)以外，係使用與實施例2同樣的操作來製造比較用正極且進行評價。將比較用正極的組成顯示在表2。

[表2]

	活性物質	黏結劑	導電助劑	導電助劑	正極組成比 (質量%)
	A	B	C	D	A : B : C : D
實施例 2	LFP	共聚物(a)	CNT	KB	90 : 6 : 2 : 2
比較例 2	LFP	共聚物(b)	CNT	KB	90 : 6 : 2 : 2

[0088] 在表2，LFP係意味著磷酸鐵鋰，CNT係意味著奈米碳管、KB係意味著科琴碳黑。

[0089] 電池的裝配

(實施例3)

製造具備下列之硬幣式電池(CR2032)：實施例2所得到的試驗正極；使用金屬鋰作為對電極；玻璃過濾器(ADVANTEC製 GA-100)作為隔離片；及在將碳酸乙烯酯(EC)與碳酸二乙酯(DEC)以體積比1：1混合而成之溶劑，以1mol/L的濃度將LiPF₆溶解且以1質量%添加電解液用添加劑碳酸伸乙烯酯(VC)而成之溶液作為電解液；將該硬幣式電池在30°C的環境下以0.2C進行熟化處理2循環。

[0090] 高效率放電試驗

針對實施例3的硬幣式電池，在30°C環境下進行高效率放電試驗。作為高效率放電試驗的條件，係進行以0.5C充電且以0.5C、1C、3C、5C、10C、30C的各速度放電。又，截止電位係設定為4.2-2.0V(vs.Li⁺/Li)。將高效率放電試驗結果的各放電速度之活性物質容量顯示在表3。將高效率放電試驗結果的各放電速度之平均電位(V vs.Li⁺/Li)顯示在表4。因為活性物質容量為0mAh/g時係無法測定放電時的平均電位，以-表示。

[0091] (比較例3)

除了使用在比較例2所得到的比較用正極以外，係與實施例3同樣地進行而實施電池裝配、高效率放電試驗。將結果顯示在表3及4。

[0092][表3]

實施例	在各放電速度之活性物質質量 (mAh/g)						
	0.2C	0.5C	1C	3C	5C	10C	30C
實施例 2	166	163	162	154	148	133	52
比較例 2	158	142	126	56	15	0	0

[0093][表4]

實施例	在各放電速度之放電時的平均電位 (V)						
	0.2C	0.5C	1C	3C	5C	10C	30C
實施例 2	3.35	3.33	3.32	3.25	3.2	3.07	2.87
比較例 2	3.35	3.33	3.30	2.95	2.73	-	-

[0094]通常速度越高，內部電阻變為越大且活性物質容量及平均電位顯示下降之傾向，但是如表3及表4所顯示，清楚明白使用實施例2的正極時，即便在30C的高速度亦能夠得到較高的放電容量及較高的放電電位。

【符號說明】

(無)

第 105120178 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：109 年 2 月 5 日

申請專利範圍

1. 一種鋰離子二次電池正極用黏結劑，含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑，
前述黏結劑樹脂含有含烷基改性羧基之共聚物，
前述含烷基改性羧基之共聚物，係使烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯相對於(甲基)丙烯酸100質量份以0.1~10質量份的比例共聚合而成。
2. 如請求項1之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中前述油溶性自由基起始劑係選自於由有機過氧化物、偶氮化合物及氧化還原起始劑所構成群組中之至少1種。
3. 如請求項1或2之鋰離子二次電池正極用黏結劑，其中前述黏結劑樹脂係單體的懸浮聚合物、乳化聚合物、分散聚合物、或沈澱聚合物。
4. 一種鋰離子二次電池用正極，含有活性物質、導電助劑、及如請求項1或2之鋰離子二次電池正極用黏結劑。
5. 如請求項4之鋰離子二次電池用正極，其中相對於前述活性物質、前述導電助劑、及前述黏結劑的合計質量，前述黏結劑含有0.5~30質量%。
6. 一種鋰離子二次電池，具備如請求項4之鋰離子二次電池用正極。
7. 一種電氣機器，係使用如請求項6之鋰離子二次電池。
8. 一種組成物之用途，係將含有黏結劑樹脂、及500ppm以下的油溶性自由基起始劑之組成物使用在鋰離子二

第 105120178 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：109 年 2 月 5 日

次電池正極用黏結劑，前述黏結劑樹脂含有下述含烷基改性羧基之共聚物：使烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯相對於(甲基)丙烯酸100質量份以0.1~10質量份的比例共聚合而成者。

9. 一種鋰離子二次電池正極用黏結劑之製造方法，具備將黏結劑樹脂、與500ppm以下的油溶性自由基起始劑混合之步驟，

前述黏結劑樹脂含有含烷基改性羧基之共聚物，

前述含烷基改性羧基之共聚物，係使烷基碳數為18~24之(甲基)丙烯酸烷酯相對於(甲基)丙烯酸100質量份以0.1~10質量份的比例共聚合而成。