



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202347850 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112109755

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)*

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2022/03/24 日本

2022-048417

(71)申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：淺羽祐太郎 ASABA, YUTARO (JP)；佐佐木潤 SASAKI, JUN (JP)；坂本遼
SAKAMOTO, RYOU (JP)；竹中啓祐 TAKENAKA, KEISUKE (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

二次電池電極用組成物

(57)摘要

本發明提供一種二次電池電極用組成物，其塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化，能夠製造高性能之二次電池。

本發明係一種二次電池電極用組成物，其含有活性物質、疏水性溶劑、纖維狀碳材料、及聚乙烯縮醛樹脂，水之含量為 10 重量%以下，且上述聚乙烯縮醛樹脂之羥基量為 30 莫耳%以下。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 二次電池電極用組成物

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種二次電池電極用組成物，其塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化，能夠製造高性能之二次電池。

本發明係一種二次電池電極用組成物，其含有活性物質、疏水性溶劑、纖維狀碳材料、及聚乙烯縮醛樹脂，水之含量為10重量%以下，且上述聚乙烯縮醛樹脂之羥基量為30莫耳%以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 二次電池電極用組成物

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種二次電池電極用組成物。

【先前技術】

【0002】 近年來，奈米碳管或VGCF等纖維狀碳材料由於顯示出優異之電特性，因此期待於電子領域等廣泛領域中投入實際使用。例如，正在研究於二次電池用電極、或透明電極中添加其作為導電助劑等。

【0003】 作為纖維狀碳材料，一般使用分散於水中或有機溶劑中之組成物。

例如，專利文獻1中揭示有一種組成物，其含有由聚乙烯縮醛樹脂構成之微粒子、纖維狀之導電性物質、及含有50重量%以上之水之液態分散介質。

又，專利文獻2中揭示有一種微細碳纖維分散液，其由微細碳纖維、分散介質、聚乙烯縮醛等聚合物系分散劑、及pKa為7.5以上之鹼性化合物構成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2014-209435號公報

專利文獻2：日本特開2014-181140號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 然而，纖維狀碳材料存在溶解性及分散性較低、無法於溶劑中保持穩定之分散狀態之問題。又，纖維狀碳材料雖然具有優異之電特性、熱特性、及機械特性，但由於長徑比非常大，因此容易糾結，從而存在難以獲得充分利用其特性之高性能之複合材料之問題。

針對上述問題，需要添加大量作為分散劑之樹脂成分，但存在損害纖維狀碳材料之特性之問題。又，若如專利文獻1般使用水分率較高之分散介質，則存在因纖維狀碳材料之疏水性相互作用而無法充分維持所估計之分散狀態之問題。又，若為專利文獻2所揭示之組成物，則存在當將其與鹼性活性物質混合時，會發生凝膠化之問題。

【0006】 鑒於上述課題，本發明之目的在於提供一種二次電池電極用組成物，其塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化，能夠製造高性能之二次電池。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明（1）係一種二次電池電極用組成物，其含有活性物質、疏水性溶劑、纖維狀碳材料、及聚乙烯縮醛樹脂，水之含量為10重量%以下，且上述聚乙烯縮醛樹脂之羥基量為30莫耳%以下。

本發明（2）係如本發明（1）之二次電池電極用組成物，其中，聚乙烯縮醛樹脂含有具有酸性官能基之構成單元。

本發明（3）係如本發明（2）之二次電池電極用組成物，其中，酸性官能基係選自由羧酸基、含硫基、及含磷基所組成之群中之至少一種。

本發明（4）係如本發明（2）或（3）之二次電池電極用組成物，其中，相對於聚乙烯縮醛樹脂之所有構成單元，具有酸性官能基之構成單元之含量為0.01莫耳%以上10莫耳%以下。

本發明（5）係與如本發明（1）至（4）中之任一項組合之二次電池電極用

組成物，其中，聚乙烯縮醛樹脂之平均聚合度為150以上1500以下。

本發明（6）係與如本發明（2）至（5）中之任一項組合之二次電池電極用組成物，其中，酸性官能基為布忍斯特酸性基，聚乙烯縮醛樹脂中之布忍斯特酸量為0.2 mg/g以上250 mg/g以下。

本發明（7）係與如本發明（1）至（6）中之任一項組合之二次電池電極用組成物，其進而含有聚偏二氟乙烯。

本發明（8）係與如本發明（1）至（7）中之任一項組合之二次電池電極用組成物，其中，纖維狀碳材料為奈米碳管。

本發明（9）係與如本發明（1）至（8）中之任一項組合之二次電池電極用組成物，其中，活性物質之pH值為9以上12以下。

以下將對本發明進行詳細說明。

【0008】 本發明人等進行潛心研究，結果發現藉由將活性物質、纖維狀碳材料、疏水性溶劑、及具有特定結構之聚乙烯縮醛樹脂組合，進而將水之含量設為規定量以下，從而塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化而能夠製造高性能之二次電池，從而完成了本發明。

【0009】 上述二次電池電極用組成物含有活性物質。

作為上述活性物質，可列舉正極活性物質、負極活性物質。

作為上述正極活性物質，例如可列舉：鎳酸鋰（例如 LiNiO_2 ）、鈷酸鋰（例如 LiCoO_2 ）、錳酸鋰（例如 LiMn_2O_4 ）、鎳錳酸鋰（例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、鎳鈷錳酸鋰（例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）、鎳鈷鋁酸鋰（例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）等包含鋰及過渡金屬元素作為構成金屬元素之氧化物（鋰過渡金屬氧化物）之粒子。又，可列舉磷酸錳鋰（ LiMnPO_4 ）、磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）等包含鋰及過渡金屬元素作為構成金屬元素之磷酸鹽等粒子。

再者，該等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

作為上述負極活性物質，例如可使用先前用作鋰二次電池之負極活性物質之材料，例如可列舉：石墨、天然石墨、石墨碳、非晶碳等碳系材料、鋰過渡金屬氧化物、鋰過渡金屬氮化物、矽、氧化矽等矽化合物等。

【0010】 上述活性物質中，包含鎳之鋰過渡金屬氧化物中之金屬元素之組成比就可提高電池容量而言，Ni原子之組成比較佳為30原子%以上，更佳為50原子%以上，並且，較佳為98原子%以下，更佳為95原子%以下。上述Ni原子之組成比較佳為30～98原子%，更佳為50～95原子%。

【0011】 對於上述活性物質，要求結構中含有大量Li，以提高電池容量。由於製造方法因活性物質而異，因此所獲得之活性物質之pH值根據氫氧化鋰等鹼性化合物之使用量而變化。上述活性物質之pH值較佳為9以上，更佳為10以上，並且，較佳為12以下，較佳為11以下。上述pH值較佳為9～12，更佳為10～11。

上述活性物質之pH值可藉由利用pH測定計，測定以水中達到1.0重量%之濃度之方式添加活性物質所得之水溶液之pH值來求出。

【0012】 上述活性物質之平均粒徑較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上，進而較佳為1.0 μm 以上，並且，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下，進而較佳為20 μm 以下。上述平均粒徑較佳為0.1～100 μm ，更佳為0.5～50 μm ，進而較佳為1.0～20 μm 。

上述平均粒徑例如可藉由測定使用掃描式電子顯微鏡觀察到之任意50個活性物質之最大徑，算出其平均值來求出。

【0013】 上述活性物質之密度較佳為3.0 g/cm^3 以上，更佳為3.5 g/cm^3 以上，並且，較佳為6.0 g/cm^3 以下，更佳為5.5 g/cm^3 以下。上述密度較佳為3.0～6.0 g/cm^3 ，更佳為3.5～5.5 g/cm^3 。

上述密度可藉由依據JIS Z8807之方法進行測定。

【0014】 上述活性物質之比表面積較佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，並且，較佳為 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。上述比表面積較佳為 $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $0.2 \sim 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

上述比表面積例如可藉由使用比表面積測定裝置（島津製作所公司製造之「ASAP-2000」）等來測定。

【0015】 上述二次電池電極用組成物含有疏水性溶劑。

藉由含有疏水性溶劑，可防止水分之混入，抑制電池之副反應。

再者，於本說明書中，上述疏水性溶劑係指「辛醇/水分配係數為0.1以上之溶劑」。

上述分配係數可藉由依據JIS Z7260-117：2006之方法進行測定。

【0016】 作為上述疏水性溶劑，可列舉：酮類、醇類、芳香族烴類、酯類、碳酸酯類、醯胺類等有機溶劑。

作為上述酮類，可列舉：丙酮、甲基乙基酮、二丙酮、二異丁基酮等。

作為上述醇類，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等。

作為上述芳香族烴類，可列舉：甲苯、二甲苯等。

作為上述酯類，可列舉：丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯（Butanoic acid butyl）、戊酸甲酯、戊酸乙酯、戊酸丁酯、己酸甲酯、己酸乙酯、己酸丁酯、乙酸2-乙基己酯、丁酸丁酯（Butyric acid butyl）、丁酸2-乙基己酯等。

又，亦可使用甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、丁基賽路蘇、松油醇、二氫松油醇、丁基賽路蘇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、松油醇乙酸酯、二氫松油醇乙酸酯等。

作為上述碳酸酯類，可列舉：碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等。

作為上述醯胺類，可列舉：二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯

啉酮、二乙基甲醯胺等。

【0017】 上述二次電池電極用組成物中之上述疏水性溶劑之含量較佳為20.0重量%以上，更佳為25.0重量%以上，並且，較佳為50.0重量%以下。上述疏水性溶劑之含量較佳為20.0～50.0重量%，更佳為25.0～50.0重量%。

【0018】 上述二次電池電極用組成物含有纖維狀碳材料。

藉由含有纖維狀碳材料，可提高導電特性。

【0019】 上述纖維狀碳材料係指長徑比（平均纖維長度/平均纖維徑）為30以上之碳材料。

就可提高電子傳導性而言，上述纖維狀碳材料之長徑比（平均纖維長度/平均纖維徑）較佳為50以上，更佳為100以上，進而較佳為200以上，進而更佳為400以上，並且，較佳為500,000以下，更佳為300,000以下，進而較佳為100,000以下，進而更佳為50,000以下，尤佳為20,000以下。上述長徑比較佳為30～500,000，更佳為50～300,000，進而較佳為100～100,000，進而更佳為200～50,000，尤佳為400～20,000。

【0020】 作為上述纖維狀碳材料，例如可列舉碳纖維、奈米碳管等。

作為上述碳纖維，可列舉：PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維、纖維素系碳纖維、氣相生長系碳纖維（VGCF）等。

上述奈米碳管為筒狀之碳材料，可列舉單壁奈米碳管、多壁奈米碳管等。

其中，就結晶性較高、導電性優異而言，較佳為奈米碳管。

【0021】 基於提高每單位重量之導電性之觀點考慮，上述纖維狀碳材料之平均纖維徑較佳為0.40 nm以上，更佳為0.50 nm以上，進而較佳為1.00 nm以上，進而更佳為5.00 nm以上，並且，較佳為200.00 nm以下，更佳為150.00 nm以下，進而較佳為100.00 nm以下。上述平均纖維徑較佳為0.40～200.00 nm，更佳為0.50～150.00 nm，進而較佳為1.00～100.00 nm。

上述平均纖維徑例如可藉由掃描式雷射顯微鏡或穿透式雷射顯微鏡進行測定。

【0022】 基於提高每單位重量之導電性之觀點考慮，上述纖維狀碳材料之平均纖維長度較佳為0.10 μm 以上，更佳為0.50 μm 以上，進而較佳為1.00 μm 以上，進而更佳為5.00 μm 以上，並且，較佳為500.00 μm 以下，更佳為250.00 μm 以下，進而較佳為200.00 μm 以下，進而更佳為100.00 μm 以下。上述平均纖維長度較佳為0.10～500.00 μm ，更佳為0.50～250.00 μm ，進而較佳為1.00～100.00 μm 。

上述平均纖維長度例如可藉由掃描式雷射顯微鏡或穿透式雷射顯微鏡進行測定。

【0023】 基於提高每單位重量之導電性之觀點考慮，上述纖維狀碳材料之密度較佳為1.0 g/cm^3 以上，更佳為1.1 g/cm^3 以上，進而較佳為1.2 g/cm^3 以上，進而更佳為1.8 g/cm^3 以上，並且，較佳為2.5 g/cm^3 以下，更佳為2.3 g/cm^3 以下，進而較佳為2.1 g/cm^3 以下。上述密度較佳為1.0～2.5 g/cm^3 ，更佳為1.1～2.3 g/cm^3 ，進而較佳為1.2～2.1 g/cm^3 ，進而更佳為1.8～2.1 g/cm^3 。

上述密度可藉由依據JIS Z8807之方法進行測定。

【0024】 基於提高每單位重量之導電性之觀點考慮，上述纖維狀碳材料之比表面積較佳為8 m^2/g 以上，更佳為13 m^2/g 以上，進而較佳為100 m^2/g 以上，進而更佳為200 m^2/g 以上，並且，較佳為3000 m^2/g 以下，更佳為1500 m^2/g 以下，進而較佳為1200 m^2/g 以下，進而更佳為1000 m^2/g 以下。上述比表面積較佳為8～3000 m^2/g ，更佳為13～1500 m^2/g ，進而較佳為100～1200 m^2/g ，進而更佳為200～1000 m^2/g 。

上述比表面積例如可藉由使用比表面積測定裝置（島津製作所公司製造之「ASAP-2000」）等來測定。

【0025】 就結晶性越高則越能提高導電性而言，上述纖維狀碳材料中G頻

帶與D頻帶之峰強度比（G/D比）較佳為0.1以上，更佳為0.5以上，並且，較佳為100以下，更佳為95以下。上述G/D比較佳為0.1～100，更佳為0.5～95。

上述G/D比例如可藉由使用拉曼光譜法測定拉曼光譜而求出。

於使用拉曼光譜法測定上述纖維狀碳材料之情形時，明確觀察到對應於sp²鍵之G頻帶（1580 cm⁻¹附近）及對應於sp³鍵之D頻帶（1360 cm⁻¹附近）之兩個峰。再者，於碳材料為結晶性之情形時，上述兩個頻帶中之任一頻帶變得極小。例如，於單晶鑽石之情形時，幾乎觀察不到1580 cm⁻¹附近之G頻帶。另一方面，於高純度石墨結構之情形時，幾乎未出現1360 cm⁻¹附近之D頻帶。

【0026】 上述纖維狀碳材料可為纖維被間斷地分割之非連續纖維，亦可為未被分割之連續纖維。

又，上述纖維之形狀並無特別限定，例如除纖維狀以外，亦可為梭織物、針織物、不織布等片狀等。

【0027】 上述二次電池電極用組成物中之上述纖維狀碳材料之含量較佳為0.05重量%以上，更佳為0.1重量%以上，進而較佳為0.5重量%以上，進而更佳為1.5重量%以上，並且，較佳為15.0重量%以下，更佳為10.0重量%以下。上述含量較佳為0.05～15.0重量%，更佳為0.1～10.0重量%，進而較佳為0.5～10.0重量%，進而更佳為1.5～10.0重量%。

【0028】 上述二次電池電極用組成物中，於將上述活性物質之表面積（比表面積（m²/g）×含量（g））設為X，將上述纖維狀碳材料之表面積（比表面積（m²/g）×含量（g））設為Y時，基於導電性之觀點考慮，表面積比（X/Y）較佳為0.01以上，並且，較佳為6.0以下，更佳為0.05以上，更佳為4.5以下，進而較佳為3.0以下。上述表面積比（X/Y）較佳為0.01～6.0，更佳為0.05～4.5，進而較佳為0.05～3.0。

【0029】 上述二次電池電極用組成物除上述纖維狀碳材料以外，亦可含有

粒子狀碳材料。

作為上述粒子狀碳材料，例如可列舉：人造石墨、鱗片狀石墨、薄片化石墨、天然石墨、酸處理石墨、膨脹性石墨、膨脹化石墨等石墨、乙炔黑、科琴黑、熱碳黑、爐黑、煙囪黑等碳黑等。

【0030】 上述粒子狀碳材料之平均粒徑較佳為10 nm以上，更佳為15 μm 以上，進而較佳為20 μm 以上，並且，較佳為100 μm 以下，更佳為75 μm 以下，進而較佳為50 μm 以下。上述平均粒徑較佳為10～100 μm ，更佳為15～75 μm ，進而較佳為20～50 μm 。

【0031】 上述粒子狀碳材料之密度較佳為1.0 g/cm^3 以上，更佳為1.1 g/cm^3 以上，進而較佳為1.2 g/cm^3 以上，進而更佳為1.8 g/cm^3 以上，並且，較佳為2.5 g/cm^3 以下，更佳為2.3 g/cm^3 以下，進而較佳為2.1 g/cm^3 以下。上述密度較佳為1.0～2.5 g/cm^3 ，更佳為1.1～2.3 g/cm^3 ，進而較佳為1.2～2.1 g/cm^3 ，進而更佳為1.8～2.1 g/cm^3 。

上述密度可藉由依據JIS Z8807之方法進行測定。

【0032】 上述粒子狀碳材料之比表面積較佳為20 m^2/g 以上，更佳為50 m^2/g 以上，並且，較佳為1000 m^2/g 以下，更佳為800 m^2/g 以下。上述比表面積較佳為20～1000 m^2/g ，更佳為50～800 m^2/g 。

上述比表面積例如可藉由使用比表面積測定裝置（島津製作所公司製造之「ASAP-2000」）等進行測定。

【0033】 上述二次電池電極用組成物中之上述纖維狀碳材料與上述粒子狀碳材料之合計含量較佳為0.05重量%以上，更佳為0.1重量%以上，進而較佳為0.5重量%以上，進而更佳為1.5重量%以上，並且，較佳為15.0重量%以下，更佳為10.0重量%以下。上述合計含量較佳為0.05～15.0重量%，更佳為0.1～10.0重量%，進而較佳為0.5～10.0重量%，進而更佳為1.5～10.0重量%。

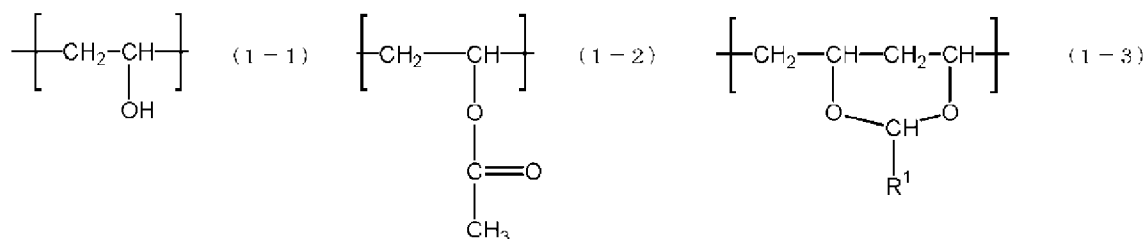
【0034】 上述二次電池電極用組成物含有聚乙烯縮醛樹脂。

上述聚乙烯縮醛樹脂之羥基量為30莫耳%以下。

藉由含有上述聚乙烯縮醛樹脂，可抑制與活性物質併用時組成物之凝膠化。又，可充分提高纖維狀碳材料之分散性，可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性。

【0035】 上述聚乙烯縮醛樹脂通常具有下述式(1-1)所表示之具有羥基之構成單元、下述式(1-2)所表示之具有乙醯基之構成單元、及下述式(1-3)所表示之具有縮醛基之構成單元。

【0036】



【0037】 上述式(1-3)中， R^1 表示氫原子或碳數1~20之烷基。

【0038】 上述式(1-3)中，於 R^1 為碳數1~20之烷基之情形時，作為該烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十八烷基等。其中，較佳為甲基、正丙基。

【0039】 於上述聚乙烯縮醛樹脂中，上述式(1-1)所表示之具有羥基之構成單元之含量（以下亦為「羥基量」）為30莫耳%以下。

藉由設為上述範圍，可抑制與活性物質併用時組成物之凝膠化。又，可充分提高纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，並且可發揮較高之電子傳導性。

上述羥基量較佳為10莫耳%以上，更佳為15莫耳%以上，並且，較佳為30莫耳%以下，更佳為28莫耳%以下，進而較佳為25莫耳%以下。上述羥基量較佳為

10~30莫耳%，更佳為15~28莫耳%，進而較佳為15~25莫耳%。

上述羥基量例如可藉由NMR進行測定。

【0040】 於上述聚乙烯縮醛樹脂中，上述式(1-2)所表示之具有乙醯基之構成單元之含量（以下亦稱為「乙醯基量」）較佳為0.1莫耳%以上，更佳為5莫耳%以上，並且，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下。上述乙醯基量較佳為0.1~30莫耳%，更佳為5~20莫耳%，進而較佳為5~15莫耳%。

若上述乙醯基量為上述範圍，則可抑制增黏，可進一步提高塗佈性。

上述乙醯基量例如可藉由NMR進行測定。

【0041】 於上述聚乙烯縮醛樹脂中，上述式(1-3)所表示之具有縮醛基之構成單元之含量（以下亦稱為「縮醛基量」）更佳為60莫耳%以上，進而較佳為70莫耳%以上，並且，更佳為80莫耳%以下，進而較佳為75莫耳%以下。上述縮醛基量較佳為60~80莫耳%，更佳為70~75莫耳%。

若為上述範圍，則可進一步提高纖維狀碳材料之分散性。

再者，於本說明書中，關於上述縮醛基量之計算方法，由於聚乙烯縮醛樹脂之縮醛基係使兩個羥基縮醛化而獲得，因此採用將具有縮醛基之構成單元換算成兩個具有羥基之構成單元來計數之方法，從而算出縮醛基量。

上述縮醛基量例如可藉由NMR進行測定。

【0042】 上述聚乙烯縮醛樹脂亦可具有離子性官能基。

作為離子性官能基，可列舉：羧酸基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基等含硫基、磷酸基、膦酸基等含磷基、胺基、或其等之鹽等。

其中，較佳為含有具有酸性官能基之構成單元，更佳為含有具有布忍斯特酸性基之構成單元。

作為上述布忍斯特酸性基，可列舉：羧酸基、磺酸基、亞磺酸基、次磺酸基、

磷酸基、磷酸基、或其等之鹽等。

其中，基於可提高對纖維狀碳材料之吸附性之觀點考慮，較佳為選自羧酸基、含硫基、及含磷基中之至少一種，更佳為選自羧酸基、磺酸基、及磷酸基中之至少一種。

上述改質聚乙烯縮醛樹脂藉由含有具有上述酸性官能基之構成單元，即使以較少之添加量，亦可提高纖維狀碳材料之分散性。

【0043】 上述具有離子性官能基之構成單元可為作為側鏈之離子性官能基直接鍵結於構成主鏈之碳之結構，亦可為離子性官能基經由伸烷基鍵結於構成主鏈之碳之結構。又，上述具有離子性官能基之構成單元亦可為離子性官能基經由縮醛鍵而鍵結於構成主鏈之碳之結構。

【0044】 上述具有離子性官能基之構成單元可為兩個離子性官能基鍵結於構成主鏈之同一碳之立體結構，亦可為一個離子性官能基鍵結於構成主鏈之碳之立體結構。又，亦可為離子性官能基逐一鍵結於構成主鏈之相鄰碳之立體結構，亦可為離子性官能基鍵結於構成主鏈之相鄰碳之僅任一者之立體結構。其中，較佳為具有兩個離子性官能基鍵結於構成主鏈之同一碳之立體結構、或離子性官能基逐一鍵結於構成主鏈之相鄰碳之立體結構。

【0045】 又，上述具有離子性官能基之構成單元可具有離子性官能基鍵結於構成主鏈之碳之同一方向上之同排配置之立體結構，亦可具有離子性官能基交替地鍵結於構成主鏈之碳之相反側之對排配置之立體結構。進而，亦可具有上述離子性官能基無規地鍵結之雜排配置之立體結構。

【0046】 於上述具有離子性官能基之構成單元具有離子性官能基經由伸烷基鍵結於構成主鏈之碳之結構之情形時，作為上述伸烷基，較佳為碳數1~10之伸烷基，更佳為碳數1~5之伸烷基，進而較佳為碳數1~3之伸烷基。

【0047】 作為上述碳數1~10之伸烷基，可列舉：直鏈狀伸烷基、支鏈狀

伸烷基、環狀伸烷基。

作為上述直鏈狀伸烷基，可列舉：亞甲基、伸乙烯基、伸正丙基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十亞甲基等。

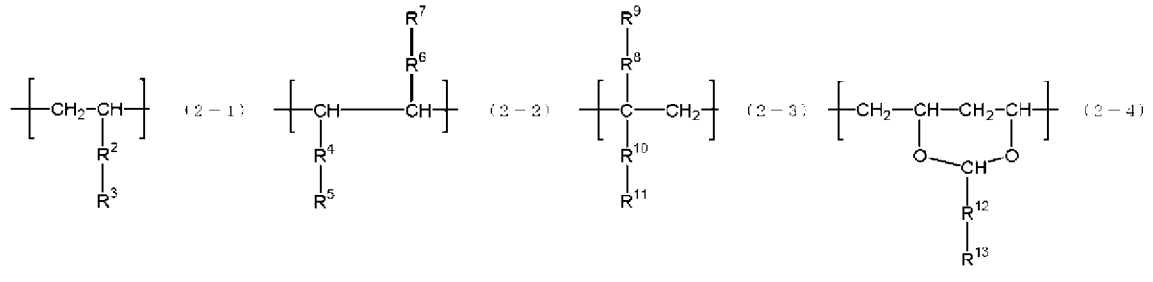
作為上述支鏈狀伸烷基，可列舉：甲基亞甲基、甲基伸乙基、1-甲基伸戊基、1,4-二甲基伸丁基等。

作為上述環狀伸烷基，可列舉：伸環丙基、伸環丁基、伸環己基等。

其中，較佳為直鏈狀伸烷基，更佳為亞甲基、伸乙烯基、伸正丙基，進而較佳為亞甲基、伸乙烯基。

【0048】 作為上述具有離子性官能基之構成單元，例如可列舉下述式（2-1）～（2-4）所表示之構成單元。

【0049】



【0050】 上述式（2-1）～（2-4）中， R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} 分別獨立地表示單鍵或碳數1～10之伸烷基， R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{13} 表示離子性官能基。

作為上述 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{12} ，較佳為單鍵或碳數1～5之伸烷基，更佳為單鍵或碳數1～3之伸烷基。

【0051】 作為上述碳數1～10之伸烷基，可列舉：直鏈狀伸烷基、支鏈狀伸烷基、環狀伸烷基。

作為上述直鏈狀伸烷基，可列舉：亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、八亞甲基、十亞甲基等。

作為上述支鏈狀伸烷基，可列舉：甲基亞甲基、甲基伸乙基、1-甲基伸戊基、

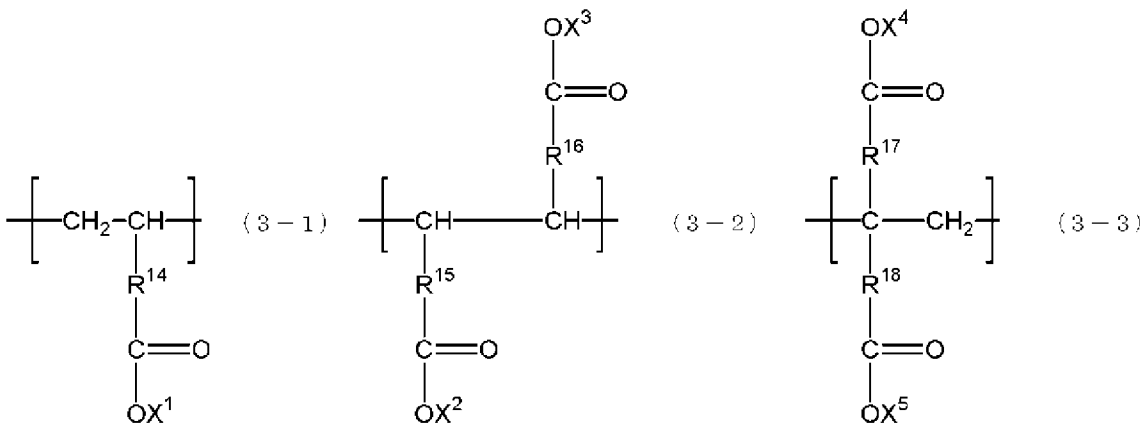
1,4-二甲基伸丁基等。

作為上述環狀伸烷基，可列舉：伸環丙基、伸環丁基、伸環己基等。

其中，較佳為直鏈狀伸烷基，更佳為亞甲基、伸乙基、三亞甲基，進而較佳為亞甲基、伸乙基。

【0052】 於上述離子性官能基為羧酸基之情形時，作為具有羧酸基之構成單元，例如可列舉下述式（3-1）～（3-3）所表示之構成單元。

【0053】



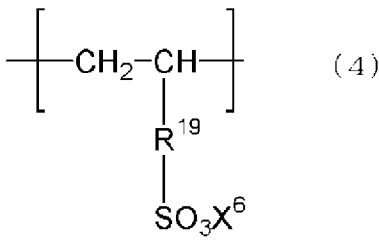
【0054】 上述式（3-1）～（3-3）中， $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{18}$ 分別獨立地表示單鍵或碳數1～10之伸烷基， $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$ 分別獨立地表示氫原子、金屬原子、或甲基。

作為上述碳數1～10之伸烷基，可列舉與上述式（2-1）中之 R^2 相同者。

作為上述金屬原子，可列舉：鈉原子、鋰原子、鉀原子等。其中，較佳為鈉原子。

【0055】 作為上述具有磺酸基之構成單元，可列舉下述式（4）所表示之構成單元。

【0056】



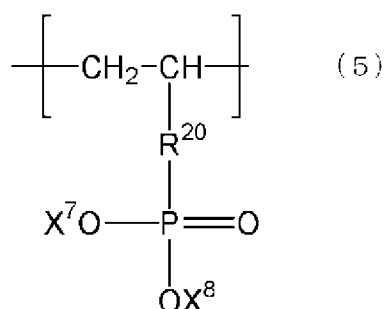
【0057】 上述式(4)中， R^{19} 表示單鍵或碳數1~10之伸烷基， X^6 表示氫原子、金屬原子、或甲基。

作為上述碳數1~10之伸烷基，可列舉與上述式(2-1)中之 R^2 相同者。

作為上述金屬原子，可列舉與上述式(3-1)中之 X^1 相同者。

【0058】 作為上述具有膦酸基之構成單元，可列舉下述式(5)所表示之構成單元。

【0059】



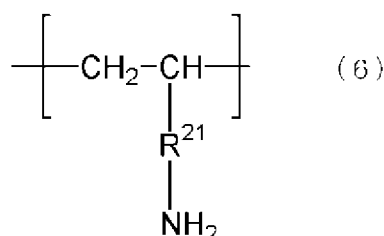
【0060】 上述式(5)中， R^{20} 表示單鍵或碳數1~10之伸烷基， X^7 及 X^8 分別獨立地表示氫原子、金屬原子、或甲基。

作為上述碳數1~10之伸烷基，可列舉與上述式(2-1)中之 R^2 相同者。

作為上述金屬原子，可列舉與上述式(3-1)中之 X^1 相同者。

【0061】 作為上述具有胺基之構成單元，可列舉下述式(6)所表示之構成單元。

【0062】



【0063】 上述式(6)中， R^{21} 表示單鍵或碳數1~10之伸烷基。

作為上述碳數1~10之伸烷基，可列舉與上述式(2-1)中之 R^2 相同者。

【0064】 基於纖維狀碳材料之分散性之觀點考慮，相對於上述聚乙烯縮醛

樹脂之所有構成單元，上述具有離子性官能基之構成單元之含量較佳為0.01莫耳%以上，更佳為0.1莫耳%以上，進而較佳為0.5莫耳%以上，並且，較佳為20莫耳%以下，更佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，進而更佳為5莫耳%以下。上述具有離子性官能基之構成單元之含量較佳為0.01~20莫耳%，更佳為0.1~15莫耳%，進而較佳為0.5~10莫耳%，進而更佳為0.5~5莫耳%。

上述具有離子性官能基之構成單元之含量例如可藉由NMR進行測定。

【0065】 基於纖維狀碳材料之分散性之觀點考慮，上述聚乙烯縮醛樹脂中之布忍斯特酸量較佳為0.2 mg/g以上，更佳為10 mg/g以上，並且，較佳為350 mg/g以下，更佳為250 mg/g以下，進而較佳為150 mg/g以下。上述布忍斯特酸量較佳為0.2~350 mg/g，更佳為10~250 mg/g，進而較佳為10~150 mg/g。

上述布忍斯特酸量係指中和聚乙烯縮醛樹脂中所含之布忍斯特酸所需之氫氧化鉀之量。

上述布忍斯特酸量例如可藉由利用依據JIS K0070-1992之方法進行之酸鹼滴定來測定。

【0066】 又，於上述聚乙烯縮醛樹脂具有上述式(2-4)所表示之具有離子性官能基之縮醛基作為具有離子性官能基之構成單元之情形時，上述聚乙烯縮醛樹脂中上述式(2-4)所表示之具有離子性官能基之構成單元之含量與上述式(1-3)所表示之具有縮醛基之構成單元之含量之合計（以下亦稱為「總縮醛基量」）較佳為45莫耳%以上，更佳為60莫耳%以上，並且，較佳為85莫耳%以下，更佳為75莫耳%以下。上述總縮醛基量較佳為45~85莫耳%，更佳為60~75莫耳%。

【0067】 就可充分地提高纖維狀碳材料之分散性，並且可發揮較高之電子傳導性而言，上述聚乙烯縮醛樹脂之平均聚合度較佳為150以上，更佳為200以上，進而較佳為300以上，並且，較佳為1500以下，更佳為1200以下，進而較佳

為900以下。上述平均聚合度較佳為150～1500，更佳為200～1200，進而較佳為300～900。

上述平均聚合度例如可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0068】 上述二次電池電極用組成物中之上述聚乙烯縮醛樹脂之含量較佳為0.1重量%以上，更佳為0.5重量%以上，並且，較佳為30.0重量%以下，更佳為15.0重量%以下。上述含量較佳為0.1～30.0重量%，更佳為0.5～15.0重量%。

【0069】 上述二次電池電極用組成物中之上述聚乙烯縮醛樹脂之含量與上述纖維狀碳材料之含量之比（聚乙烯縮醛樹脂之含量/纖維狀碳材料之含量）較佳為0.1以上，更佳為0.2以上，並且，較佳為2以下，更佳為1.5以下。上述比較佳為0.1～2，更佳為0.2～1.5。

若為上述範圍，則纖維狀碳材料之分散性良好，容易形成導電路徑。其結果為，電子傳導性更加優異。

【0070】 於上述二次電池電極用組成物中，上述聚乙烯縮醛樹脂之含量（g）與上述纖維狀碳材料之表面積（比表面積（ m^2/g ） $\times$ 含量（g））之比（聚乙烯縮醛樹脂之含量/纖維狀碳材料之表面積）較佳為0.0001以上，並且，較佳為0.04以下，更佳為0.001以上，更佳為0.035以下，進而較佳為0.005以上，進而較佳為0.03以下。上述比較佳為0.0001～0.04，更佳為0.001～0.035，進而較佳為0.005～0.03。

【0071】 作為製作上述聚乙烯縮醛樹脂之方法，例如可列舉下述方法等，即，藉由添加酸或鹼，對使乙酸乙烯酯等單體聚合所獲得之聚乙酸乙烯酯樹脂進行皂化、純化等而獲得Na離子含量經調整之聚乙烯醇系樹脂，並將所得之聚乙烯醇系樹脂縮醛化。

【0072】 作為上述聚乙烯醇系樹脂，例如可使用藉由下述方式製造之樹脂等以往公知之聚乙烯醇系樹脂，即，利用鹼、酸、氨水等對聚乙酸乙烯酯系樹脂

進行皂化而製造之樹脂。

上述聚乙烯醇系樹脂亦可經完全皂化，若於至少主鏈之1處，具有最少一個在內消旋（meso）、外消旋（racemo）位具有兩個羥基之單元，則無需完全皂化，亦可為部分皂化之聚乙烯醇系樹脂。又，作為上述聚乙烯醇系樹脂，亦可使用乙烯-乙醇共聚物樹脂、部分皂化乙烯-乙醇共聚物樹脂等能夠與乙醇共聚合之單體與乙醇之共聚物。

上述聚乙酸乙烯酯系樹脂例如可列舉乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等。

【0073】 作為製作上述含有具有離子性官能基之構成單元之聚乙烯縮醛樹脂之方法，例如可列舉下述方法：對使具有離子性官能基之單體與乙酸乙烯酯共聚而獲得之聚乙酸乙烯酯進行皂化，利用以往公知之方法，將皂化所得之聚乙烯醇縮醛化。又，亦可利用以往公知之方法，將未改質之聚乙烯醇縮醛化，對所獲得之聚乙烯縮醛樹脂進行後改質，藉此導入離子性官能基。

作為上述具有羧酸基之單體，例如可列舉：丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、油酸等單羧酸、亞甲基丙二酸、伊康酸、2-亞甲基戊二酸、2-亞甲基己二酸、2-亞甲基癸二酸等二羧酸、順丁烯二酸酐等、或其金屬鹽。

作為上述具有磺酸基之單體，例如可列舉：乙烯基磺酸、乙烯基磺酸鈉、 β -苯乙烯磺酸等。

作為上述具有膦酸基之單體，例如可列舉：乙烯基磷酸、乙烯基磷酸鈉、乙烯基膦酸二甲酯、乙烯基膦酸二乙酯等。

作為上述具有胺基之單體，例如可列舉：乙烯基胺、烯丙基胺等。

【0074】 上述聚乙烯醇系樹脂中，殘留乙醯基量較佳為0.1莫耳%以上20.0莫耳%以下，更佳為5.0莫耳%以上15.0莫耳%以下。

藉由使用上述聚乙烯醇系樹脂，可進一步提高纖維狀碳材料之分散性。

【0075】 上述縮醛化可使用公知之方法，較佳為於水系溶劑中、水及具有

與水之相溶性之有機溶劑之混合溶劑中、或者有機溶劑中進行。

作為上述具有與水之相溶性之有機溶劑，例如可使用醇系有機溶劑。

作為上述有機溶劑，例如可列舉：醇系有機溶劑、芳香族有機溶劑、脂肪族酯系溶劑、酮系溶劑、低級烷烴系溶劑、醚系溶劑、醯胺系溶劑、胺系溶劑等。

作為上述醇系有機溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇等。

作為上述芳香族有機溶劑，例如可列舉：二甲苯、甲苯、乙苯、苯甲酸甲酯等。

作為上述脂肪族酯系溶劑，例如可列舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等。

作為上述酮系溶劑，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、二苯甲酮、苯乙酮等。

作為上述低級烷烴系溶劑，可列舉：己烷、戊烷、辛烷、環己烷、癸烷等。

作為上述醚系溶劑，可列舉：二乙醚、四氫呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇二乙醚等。

作為上述醯胺系溶劑，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、乙醯苯胺等。

作為上述胺系溶劑，可列舉：氨、三甲胺、三乙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶等。

該等可單獨使用，亦可混合兩種以上之溶劑來使用。其中，基於對樹脂之溶解性及純化時之簡易性之觀點考慮，尤佳為乙醇、正丙醇、異丙醇、四氫呋喃。

【0076】 上述縮醛化較佳為於酸觸媒之存在下進行。

上述酸觸媒並無特別限定，可列舉：硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸等無機酸、甲酸、乙酸、丙酸等羧酸、或甲磺酸、乙磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸等磺酸。該等

酸觸媒可單獨使用，亦可併用兩種以上之化合物。其中，較佳為鹽酸、硝酸、硫酸，尤佳為鹽酸。

【0077】 作為用於上述縮醛化之醛，可列舉具有碳數1~10之鏈狀脂肪族基、環狀脂肪族基、或芳香族基之醛。作為該等醛，可使用以往公知之醛。用於上述縮醛化反應之醛並無特別限定，例如可列舉：脂肪族醛、芳香族醛等。

作為上述脂肪族醛，可列舉：甲醛、丙醛、正丁醛、異丁醛、正戊醛、正己醛、2-乙基丁醛、2-乙基己醛、正庚醛、正辛醛、辛醛、正壬醛、正癸醛、戊醛等。

作為上述芳香族醛，可列舉：苯甲醛、桂皮醛、2-甲基苯甲醛、3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、對羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、苯基丁醛、 β -苯基丙醛等芳香族醛等。

又，可使用三聚乙醛、四聚乙醛等環狀多聚體等。

該等醛可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。作為醛，其中，較佳為甲醛、丁醛、丁醛、2-乙基己醛、正壬醛、三聚乙醛，其等具有優異之縮醛化反應性，對所生成之樹脂帶來充分之內部塑化效果，結果可賦予良好之柔軟性。又，就可獲得耐衝擊性及與金屬之接著性尤其優異之接著劑組成物而言，更佳為甲醛、正丁醛、三聚乙醛。

【0078】 上述醛之添加量可根據目標之聚乙烯縮醛樹脂之縮醛基量適當地設定。尤其是，若相對於聚乙烯醇100莫耳%設為10~65莫耳%，較佳地設為15~60莫耳%，則縮醛化反應會高效率地進行，且未反應之醛亦容易去除，因此較佳。

【0079】 上述二次電池電極用組成物中，水之含量為10重量%以下。

藉由設為上述範圍，可提高纖維狀碳材料之分散穩定性。

上述水之含量較佳為5重量%以下，更佳為1重量%以下。又，下限並無特別

限定，例如為0重量%以上。上述水之含量較佳為0~10重量%，更佳為0~5重量%，進而較佳為0~1重量%。

上述水之含量例如可使用紅外線水分計進行測定。

【0080】 上述二次電池電極用組成物較佳為進而含有黏合劑樹脂。

作為上述黏合劑樹脂，例如可列舉：聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）、聚四氟乙烯（PTFE）等含氟樹脂、聚丙烯酸甲酯（PMA）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等丙烯酸樹脂、聚乙酸乙烯酯、聚醯亞胺（PI）、聚醯胺（PA）、聚氯乙烯（PVC）、聚醚腈（PEN）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚丙烯腈（PAN）、丙烯腈-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚（甲基）丙烯酸、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、聚乙烯醇等。其中，基於電特性優異之觀點考慮，較佳為含有聚偏二氟乙烯。

【0081】 基於提高電特性，並提高分散性、密接性之觀點考慮，上述二次電池電極用組成物中之上述聚乙烯縮醛樹脂之含量與上述黏合劑樹脂之含量之比（聚乙烯縮醛樹脂之含量/黏合劑樹脂之含量）較佳為0.1以上，更佳為0.2以上，並且，較佳為2.0以下，更佳為1.0以下。上述比較佳為0.1~2.0，更佳為0.2~1.0。

【0082】 上述二次電池電極用組成物亦可於不損害本發明之效果之範圍，進而包含導電助劑、難燃助劑、消泡劑、調平劑、密接性賦予劑等添加劑。

【0083】 製作上述二次電池電極用組成物之方法並無特別限定，例如可列舉下述方法等，即，將作為原料之聚乙烯醇縮醛化所得之聚乙烯縮醛樹脂、活性物質、及纖維狀碳材料添加至疏水性溶劑並加以混合之方法。

作為上述混合之方法，例如可列舉使用球磨機、攪拌磨機、三輥研磨機等各種混合機之方法等。

【0084】 上述二次電池電極用組成物例如可藉由經過塗佈於導電性基體上，並進行乾燥之步驟，而形成鋰二次電池電極。

作為上述塗佈方法，例如可採用諸如擠壓塗佈機、逆輥、刮刀、敷貼機等之各種塗佈方法。

[發明之效果]

【0085】 根據本發明，可提供一種二次電池電極用組成物，其塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化，能夠製造高性能之二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0086】 以下，列舉實施例對本發明進一步詳細地進行說明，但本發明並非僅限於該等實施例。

【0087】 （製造例1）

將羧酸改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基1.0莫耳%，式（3-1）所表示之構成單元（ R^{14} 為亞甲基， X^1 為氫原子）之含量1.0莫耳%）500 g加入至純水2500 g中，以90°C攪拌2小時而使其溶解。將該溶液冷卻至40°C，向其中添加濃度35重量%之鹽酸10 g，其後將液溫降至5°C，添加正丁醛85 g，保持該溫度而進行縮醛化反應，析出反應產物。將液溫設為65°C，保持5小時，使反應結束，添加氫氧化鈉水溶液40 g進行中和反應。其後，添加純水5000 g並加以攪拌，之後藉由傾析法去除水5000 g。進而，添加純水5000 g並加以攪拌，之後藉由傾析法去除水，將該步驟總共重複3次。其後，使用離子交換水，將樹脂之固形物成分率調整至20重量%，從而獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A1）。

針對所獲得之聚乙烯縮醛樹脂，使用 ^1H -NMR（核磁共振譜）測定縮醛基量、

經基量、及乙醯基量，結果如表1所示。¹H-NMR測定中，使用重DMSO作為溶劑。

又，依據JIS K0070-1992，藉由酸鹼滴定法測定布忍斯特酸量。具體而言，藉由以下方法進行測定。首先，作為主試驗，將所獲得之聚乙烯縮醛樹脂作為試樣，準確稱量約1 g之試樣置於錐形燒瓶中，添加乙醇/水（體積比9：1）混合溶劑40 ml，進行振盪溶解。溶解之後，以酚酞1重量%溶液為指示劑，使用0.02莫耳/L之乙醇性氫氧化鉀溶液，藉由微型滴定管進行滴定，直至微紅色保持30秒以上為止。另外進行空白試驗，藉由下式測定布忍斯特酸量。結果為19.2 mg/g。

$$\text{布忍斯特酸量} = [(A - B) \times f \times (1/50) \times (C/1000)] \times 100/D$$

A：主試驗中之乙醇性氫氧化鉀溶液之滴加量（mL）

B：空白試驗中之乙醇性氫氧化鉀溶液之滴加量（mL）

C：具有酸性官能基之構成單元之分子量

D：試樣之量（g）

f：0.02莫耳/L之乙醇性氫氧化鉀溶液之力價

【0088】 （製造例2）

使用磺酸改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度150，殘留乙醯基5.0莫耳%，式（4）所表示之構成單元（R¹⁹為亞甲基，X⁶為氫原子）之含量1.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為69 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A2）。

【0089】 （製造例3）

使用未改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度900，殘留乙醯基10.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為75 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A3）。

【0090】 （製造例4）

使用膦酸基改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基1.0莫耳%，式

(5) 所表示之構成單元 (R^{20} 為伸乙基, X^7 、 X^8 為氫原子) 之含量 5.0 莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為 75 g, 除此以外, 以與製造例 1 同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A4)。

【0091】 (製造例 5)

使用未改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度 600, 殘留乙醯基 10.0 莫耳%) 250 g、及羧酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度 150, 殘留乙醯基量 1.0 莫耳%, 式 (2-1) 所表示之構成單元 (R^2 為亞甲基, X^1 為氫原子) 之含量 1.0 莫耳%) 250 g。又, 將正丁醛之添加量設為 80 g。除上述以外, 以與製造例 1 同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A5)。

【0092】 (製造例 6)

使用羧酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度 600, 殘留乙醯基 20.0 莫耳%, 式 (2-1) 所表示之構成單元 (R^2 為亞甲基, X^1 為氫原子) 之含量 0.01 莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為 65 g, 除此以外, 以與製造例 1 同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A6)。

【0093】 (製造例 7)

使用磺酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度 1500, 殘留乙醯基 1.0 莫耳%, 式 (4) 所表示之構成單元 (R^{19} 為亞甲基, X^6 為氫原子) 之含量 1.0 莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為 85 g, 除此以外, 以與製造例 1 同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A7)。

【0094】 (製造例 8)

使用羧酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度 1500, 殘留乙醯基 1.0 莫耳%, 式 (2-1) 所表示之構成單元 (R^2 為亞甲基, X^1 為氫原子) 之含量 15.0 莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為 70 g, 除此以外, 以與製造例 1 同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A8)。

【0095】 （製造例9）

使用磷酸基改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基1.0莫耳%，式（5）所表示之構成單元（ R^{20} 為伸乙基， X^7 、 X^8 為氫原子）之含量1.0莫耳%）250 g、及羧酸改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基量1.0莫耳%，式（2-1）所表示之構成單元（ R^2 為亞甲基， X^1 為氫原子）之含量1.0莫耳%）250 g。又，將正丁醛之添加量設為79 g。除上述以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A9）。

【0096】 （製造例10）

使用未改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基1.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為85 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A10）。

【0097】 （製造例11）

使用磺酸改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度150，殘留乙醯基5.0莫耳%，式（4）所表示之構成單元（ R^{19} 為亞甲基， X^6 為氫原子）之含量1.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為79 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A11）。

【0098】 （製造例12）

使用未改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度2000，殘留乙醯基1.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為85 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A12）。

【0099】 （製造例13）

使用羧酸改質聚乙烯醇樹脂（平均聚合度600，殘留乙醯基30.0莫耳%，式（2-1）所表示之構成單元（ R^2 為亞甲基， X^1 為氫原子）之含量1.0莫耳%），並將正丁醛之添加量設為50 g，除此以外，以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂（PVB-A13）。

樹脂 (PVB-A13)。

【0100】 (製造例14)

使用胺改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度900, 殘留乙醯基5.0莫耳%, 式(6)所表示之構成單元 (R^{21} 為單鍵) 之含量5.0莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為75 g, 除此以外, 以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A14)。

【0101】 (製造例15)

使用羧酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度1500, 殘留乙醯基5.0莫耳%, 式(2-1) 所表示之構成單元 (R^2 為亞甲基, X^1 為氫原子) 之含量20.0莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為60 g, 除此以外, 以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-A15)。

【0102】 (製造例16)

使用磺酸改質聚乙烯醇樹脂 (平均聚合度600, 殘留乙醯基5.0莫耳%, 式(4) 所表示之構成單元 (R^{19} 為亞甲基, X^6 為氫原子) 之含量0.01莫耳%), 並將正丁醛之添加量設為65 g, 除此以外, 以與製造例1同樣之方式獲得聚乙烯縮醛樹脂 (PVB-B1)。

【0103】 [表1]

		原料 PVA					聚乙烯縮醛樹脂						
		平均聚合度	殘留乙醯基量 (莫耳%)	具有酸改質基之構成單元		混合比 (重量比)	平均聚合度	經基量 (莫耳%)	縮醛基量 (莫耳%)	乙醯基量 (莫耳%)	具有酸性官能基之構成單元		布忍斯特酸量 (mg/g)
				種類	含量 (莫耳%)						種類	含量 (莫耳%)	
製造例 1	PVB-A1	600	1.0	羧酸基	1.0	-	600	20.0	78.0	1.0	羧酸基	1.0	19.2
製造例 2	PVB-A2	150	5.0	磺酸基	1.0	-	150	30.0	64.0	5.0	磺酸基	1.0	19.2
製造例 3	PVB-A3	900	10.0	-	-	-	900	20.0	70.0	10.0	-	-	-
製造例 4	PVB-A4	600	1.0	膦酸基	5.0	-	600	25.0	69.0	1.0	膦酸基	5.0	86
製造例 5	PVB-A5	600	10.0	-	-	50 : 50	375	20.0	74.0	5.5	-	-	11.5
		150	1.0	羧酸基	1.0						羧酸基	0.5	
製造例 6	PVB-A6	600	20.0	羧酸基	0.01	-	600	20.0	59.99	20.0	羧酸基	0.01	0.2
製造例 7	PVB-A7	1500	1.0	磺酸基	1.0	-	1500	20.0	78.0	1.0	磺酸基	1	19.2
製造例 8	PVB-A8	1500	1.0	羧酸基	15.0	-	1500	20.0	64.0	1.0	羧酸基	15.0	248
製造例 9	PVB-A9	600	1.0	膦酸基	1.0	50 : 50	600	25.0	73.0	1.0	膦酸基	0.5	19.2
		600	1.0	羧酸基	1.0						羧酸基	0.5	
製造例 10	PVB-A10	600	1.0	-	-	-	600	20.0	79.0	1.0	-	-	-
製造例 11	PVB-A11	150	5.0	磺酸基	1.0	-	150	10.0	74.0	15.0	磺酸基	1.0	19.2
製造例 12	PVB-A12	2000	1.0	-	-	-	2000	20.0	79.0	1.0	-	-	-
製造例 13	PVB-A13	600	30.0	羧酸基	1.0	-	600	25.0	44.0	30.0	羧酸基	1.0	19.2
製造例 14	PVB-A14	900	5.0	胺基	5.0	-	900	20.0	70.0	5.0	胺基	5.0	86
製造例 15	PVB-A15	1500	5.0	羧酸基	20.0	-	1500	20.0	55.0	5.0	羧酸基	20.0	354.9
製造例 16	PVB-B1	600	5.0	磺酸基	0.01	-	600	35.0	59.99	5.0	磺酸基	0.01	0.2

【0104】（實施例1～18、比較例1～8）

按照表2所示之組成，將活性物質、疏水性溶劑、碳材料、聚乙烯縮醛樹脂、黏合劑樹脂、及水加以混合，而獲得二次電池電極用組成物。

再者，使用以下物質作為活性物質、疏水性溶劑、碳材料、及黏合劑樹脂。

又，活性物質之pH值係使用pH測定計（堀場製作所公司製造），測定將活性物質以濃度1.0重量%投入至水中所獲得之水溶液之pH值。又，水之含量係使用紅外線水分計（KETTT公司製造）進行測定。

<活性物質>

LFP-1：磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）（pH值9，平均粒徑 $1.0\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.4\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $10.7\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

LFP-2：磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）（pH值10，平均粒徑 $1.5\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.7\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $12.0\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

LFP-3：磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）（pH值9，平均粒徑 $5.5\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.6\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

NCM-1：鎳鈷錳酸鋰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）（pH值12，平均粒徑 $10.0\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.5\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

NCM-2：鎳鈷錳酸鋰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）（pH值12，平均粒徑 $10.2\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.1\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

NCM-3：鎳鈷錳酸鋰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）（pH值12，平均粒徑 $11.7\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.4\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

NCM-4：鎳鈷錳酸鋰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）（pH值10，平均粒徑 $5.5\ \mu\text{m}$ ，密度 $3.8\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.6\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

LCO-1：鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）（pH值9，平均粒徑 $14.3\ \mu\text{m}$ ，密度 $4.0\ \text{g/cm}^3$ ，比表面積 $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ ）

NCA-1：鎳鈷鋁酸鋰（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）（pH值12，平均粒徑 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ，密度 3.6 g/cm^3 ，比表面積 $1.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）

<疏水性溶劑>

NMP：N-甲基吡咯啉酮

MEK：甲基乙基酮

丁酸丁酯

<碳材料>

MW-1：多壁奈米碳管（Sigma-Aldrich公司製造，平均纖維徑 9 nm ，平均纖維長度 $13\text{ }\mu\text{m}$ ，密度 1.8 g/cm^3 ，比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）

MW-2：多壁奈米碳管（Cnano公司製造，平均纖維徑 10 nm ，平均纖維長度 $150\text{ }\mu\text{m}$ ，密度 1.9 g/cm^3 ，比表面積 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ ）

MW-3：多壁奈米碳管（Cnano公司製造，平均纖維徑 10 nm ，平均纖維長度 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，密度 1.8 g/cm^3 ，比表面積 $250\text{ m}^2/\text{g}$ ）

VGCF：氣相生長系碳纖維（昭和電工股份有限公司製造，平均纖維徑 150 nm ，平均纖維長度 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，密度 2.1 g/cm^3 ，比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ ）

SW：單壁奈米碳管（OCSIAL公司製造，平均纖維徑 $1.2\pm 0.5\text{ nm}$ ，平均纖維長度 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上，密度 1.3 g/cm^3 ，比表面積 $1900\text{ m}^2/\text{g}$ ）

AB：乙炔黑（Denka股份有限公司製造，平均粒徑 35 nm ，比表面積 $68\text{ m}^2/\text{g}$ ）

KB：科琴黑（Lion Specialty Chemicals公司製造，平均粒徑 35 nm ，比表面積 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ ）

<黏合劑樹脂>

PVDF：聚偏二氟乙烯（Kureha公司製造）

PVP：聚乙烯吡咯啉酮（東京化成公司製造）

CMC：羧甲基纖維素（第一工業製藥公司製造）

【0105】 <評價>

針對實施例及比較例中獲得之二次電池電極用組成物進行以下評價。將結果示於表3。

【0106】 (1) 分散性

以乾燥後之膜厚成為20 μm之方式，將所獲得之二次電池電極用組成物塗佈於經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上，並進行乾燥，自PET膜剝離，而製作片材。

針對所獲得之片材，基於JIS B 0601 (1994)，測定平均表面粗糙度Ra，按照以下基準進行評價。

○：Ra未達5 μm。

△：Ra為5 μm以上且未達8 μm。

×：Ra為8 μm以上。

當平均表面粗糙度Ra為較低值時，可謂平滑性或分散性優異。

【0107】 (2) 接著性

以乾燥後之膜厚成為20 μm之方式，將所獲得之二次電池電極用組成物塗佈於鋁箔 (厚度20 μm) 上，並進行乾燥，從而獲得於鋁箔上形成有二次電池電極用組成物片材之試片。

將該試片切成縱1 cm、橫2 cm，使用AUTOGRAPH (島津製作所公司製造，「AGS-J」)，於固定試片之同時提拉片材，測量片材完全自鋁箔剝離為止所需之剝離力 (N)，然後根據以下基準進行判定。

○：剝離力為8.0 N以上。

△：剝離力為5.0 N以上且未達8.0 N。

×：剝離力未達5.0 N。

【0108】 (3) 塗佈性

使用刮刀，將所獲得之二次電池電極用組成物塗佈於玻璃板上，於空氣循環式烘箱中，以150°C乾燥5分鐘而獲得塗膜。藉由目視觀察所獲得之塗膜，根據以下基準進行評價。

○：塗膜表面不存在裂紋或龜裂，且膜厚均勻。

△：於塗膜表面確認到輕微之裂紋或龜裂。

×：於塗膜表面確認到裂紋或龜裂，且膜厚存在不均。

【0109】 (4) 分散穩定性

針對所獲得之二次電池電極用組成物，使用錐板型黏度計Gemini (Bohlin Instruments製造)，測定於25°C、剪切速度20 s⁻¹之初始黏度 (Pa·s)。

【0110】 針對所獲得之二次電池電極用組成物，以同樣之方式對測定初始黏度經過30天後之黏度 (Pa·s) 進行測定，確認黏度之變化率 (%)，根據以下基準進行評價。

○：黏度變化率未達150%

△：黏度變化率為150%以上且未達250%

×：黏度變化率為250%以上

【0111】 (5) 導電性

以乾燥後之膜厚成為20 μm之方式，將所獲得之二次電池電極用組成物塗佈於經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上，並進行乾燥，自PET膜剝離而製作片材。

針對所獲得之片材，使用電極電阻測定器 (日置電機股份有限公司製造) 測定電極電阻值，根據以下基準進行評價。

○：電極電阻值未達100 Ω/sq。

△：電極電阻值為100 Ω/sq以上且未達200 Ω/sq。

×：電極電阻值為200 Ω/sq以上。

若表面電阻值為較低值，則可謂電子傳導性優異。

【0112】 (6) 黏彈性

針對所獲得之二次電池電極用組成物，使用 RHEOSTRESS (Thermo Scientific 公司製造)，測定於 25°C、應變 0.1 之條件之儲存彈性模數，根據以下基準進行評價。

○：儲存彈性模數未達 1000

△：儲存彈性模數為 1000 以上且未達 5000

×：儲存彈性模數為 5000 以上

若黏彈性評價較高，則可謂糊劑之流動性優異，不易凝膠化。

【0113】 (7) 電池特性

(a) 硬幣電池之製作

將所獲得之二次電池電極用組成物均勻地塗佈於厚度 15 μm 之鋁箔上，並進行乾燥，將其衝壓成 ϕ 16 mm，從而獲得正極層。

使用含有 LiPF_6 (1M) 之碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合溶劑 (體積比 1 : 1) 作為電解液，使該電解液含浸於正極層之後，將該正極層置於正極集電體上，進而於其上放置含浸有電解液之厚度 25 mm 之多孔質 PP 膜 (隔離膜)。

進而，於其上放置成為負極層之鋰金屬板，並於其上重疊被絕緣襯墊被覆之負極集電體。藉由壓接機對該積層體施加壓力，從而獲得密閉型硬幣電池。

【0114】 (b) 放電容量評價、及充放電循環評價

針對所獲得之硬幣電池，使用充放電試驗裝置 (寶泉公司製造) 進行放電容量評價、及充放電循環評價。

該放電容量評價、充放電循環評價係於電壓範圍為 2.7 ~ 4.2 V、評價溫度為 25°C 與 50°C 進行。再者，充放電循環評價係算出第 30 次循環之放電容量相對於初次放電容量之比率 (容量維持率)，根據以下基準進行評價。

○：容量維持率為90%以上。

△：容量維持率為70%以上且未達90%。

×：容量維持率未達70%。

【0115】 [表2]

	二次電池電極用組成物																
	活性物質			疏水性溶劑		碳材料				聚乙烯縮醛樹脂		黏合劑樹脂				水之含量	
	種類	pH 值	含量 (g)	種類	含量 (g)	種類	含量 (g)	種類	含量 (g)	種類	含量 (g)	種類	含量 (g)	種類	含量 (g)	g	重量%
實施例 1	LFP-1	9	10.97	NMP	3.71	MW-1	0.110	-	-	A1	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0040	0.0266
實施例 2	LFP-1	9	10.97	NMP	3.71	MW-2	0.110	-	-	A2	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0025
實施例 3	NCM-1	12	10.97	NMP	3.64	MW-3	0.110	-	-	A3	0.11	PVDF	0.17	-	-	0.0040	0.0267
實施例 4	NCM-1	12	10.35	NMP	3.46	MW-1	0.730	-	-	A4	0.29	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 5	NCM-1	12	11.03	MEK	3.69	SW	0.060	-	-	A5	0.06	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 6	NCM-2	12	10.80	NMP	3.64	MW-1	0.030	AB	0.08	A6	0.11	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 7	LCO-1	9	10.97	NMP	3.71	VGCF	0.110	-	-	A7	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 8	NCM-2	12	10.97	NMP	3.72	MW-3	0.110	-	-	A8	0.03	PVDF	0.17	-	-	0.0400	0.2660
實施例 9	NCM-2	12	9.51	NMP	5.21	MW-2	0.100	-	-	A9	0.04	PVDF	0.15	-	-	0.0004	0.0027
實施例 10	NCM-1	12	11.70	NMP	2.95	MW-1	0.120	-	-	A10	0.05	PVDF	0.18	-	-	0.0004	0.0027
實施例 11	NCM-2	12	10.97	NMP	3.71	MW-2	0.110	-	-	A7	0.28	-	-	-	-	0.0004	0.0027
實施例 12	NCM-1	12	10.97	丁酸丁酯	3.71	MW-1	0.110	-	-	A11	0.11	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 13	NCM-2	12	10.97	NMP	3.71	MW-3	0.113	-	-	A12	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0040	0.0266
實施例 14	NCA-1	12	10.97	NMP	3.71	MW-2	0.113	-	-	A13	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 15	NCM-2	12	10.97	NMP	3.71	SW	0.113	-	-	A14	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0040	0.0266
實施例 16	NCM-3	12	10.97	NMP	3.71	MW-1	0.113	-	-	A15	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
實施例 17	NCM-1	12	12.43	NMP	3.71	MW-2	0.130	-	-	A3	0.05	PVDF	0.19	-	-	0.0004	0.0024
實施例 18	NCM-4	10	10.97	NMP	3.71	MW-1	0.113	-	-	A1	0.05	PVDF	0.18	-	-	0.0004	0.0027
比較例 1	NCM-2	12	10.97	NMP	3.71	VGCF	0.113	-	-	B1	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
比較例 2	NCM-1	12	10.97	NMP	3.71	MW-1	0.113	-	-	-	-	PVDF	0.17	PVP	0.05	0.0040	0.0266
比較例 3	LFP-2	10	10.97	NMP	3.71	MW-1	0.113	-	-	-	-	PVDF	0.17	CMC	0.05	0.0040	0.0266
比較例 4	NCM-2	12	10.97	NMP	3.71	AB	0.113	-	-	A1	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
比較例 5	NCM-3	12	10.97	NMP	3.71	KB	0.113	-	-	A2	0.05	PVDF	0.17	-	-	0.0004	0.0027
比較例 6	LFP-3	9	10.97	NMP	3.75	VGCF	0.113	-	-	-	-	PVDF	0.17	-	-	0.0040	0.0267
比較例 7	NCM-1	12	10.35	-	0	MW-1	0.730	-	-	A4	0.29	PVDF	0.17	-	-	3.4600	23.0667
比較例 8	NCM-1	12	10.35	NMP	1.9	MW-1	0.730	-	-	A4	0.29	PVDF	0.17	-	-	1.5600	10.4000

【0116】 [表3]

	評價												
	分散性 (μm)		接著性 (N)		塗佈 性	分散穩定性 (%)		導電性 (Ω/sq)		黏彈性		電池特性 (%)	
實施例 1	4.2	○	9.6	○	○	144	○	96	○	763	○	93.0	○
實施例 2	4.0	○	6.6	△	○	126	○	83	○	829	○	92.6	○
實施例 3	6.4	△	12.2	○	○	134	○	34	○	2850	△	96.0	○
實施例 4	3.4	○	12.0	○	○	134	○	85	○	486	○	96.0	○
實施例 5	5.6	△	10.6	○	○	133	○	47	○	3056	△	95.6	○
實施例 6	4.8	○	12.8	○	○	135	○	45	○	592	○	91.7	○
實施例 7	6.4	△	12.1	○	△	241	△	73	○	529	○	98.9	○
實施例 8	6.0	△	11.4	○	△	222	△	86	○	851	○	96.6	○
實施例 9	1.9	○	8.4	○	○	129	○	66	○	899	○	91.4	○
實施例 10	7.6	△	12.7	○	○	119	○	89	○	4392	△	98.0	○
實施例 11	2.9	○	13.0	○	○	122	○	146	△	502	○	82.4	△
實施例 12	1.8	○	6.3	△	○	129	○	42	○	546	○	93.6	○
實施例 13	7.4	△	12.1	○	△	187	△	125	△	3318	△	77.7	△
實施例 14	7.9	△	5.8	△	○	201	△	129	△	506	○	81.9	△
實施例 15	5.2	△	5.4	△	○	132	○	121	△	1224	△	71.1	△
實施例 16	7.4	△	14.4	○	○	123	○	190	△	4587	△	74.0	△
實施例 17	5.4	△	14.2	○	○	137	○	73	○	1816	△	83.4	△
實施例 18	4.2	○	15.7	○	○	129	○	97	○	595	○	71.7	△
比較例 1	5.2	△	11.1	○	△	267	×	194	△	9098	×	60.7	×
比較例 2	5.5	△	3.5	×	○	127	○	456	×	6054	×	86.2	△
比較例 3	7.9	△	7.3	△	○	141	○	541	×	8650	×	85.3	△
比較例 4	4.9	○	13.5	○	○	126	○	581	×	634	○	56.0	×
比較例 5	1.5	○	14.7	○	○	145	○	350	×	751	○	43.6	×
比較例 6	9.8	×	6.2	△	×	380	×	312	×	9536	×	22.4	×
比較例 7	11.2	×	10.2	○	×	301	×	68	○	893	○	49.6	×
比較例 8	3.3	○	14.5	○	○	199	△	86	○	1221	△	65.3	×

[產業上之可利用性]

【0117】 根據本發明，可提供一種二次電池電極用組成物，其塗佈性、接著性優異，並且可兼具較高之電子傳導性及纖維狀碳材料之分散性、分散穩定性，且抑制凝膠化，能夠製造高性能之二次電池。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種二次電池電極用組成物，其含有活性物質、疏水性溶劑、纖維狀碳材料、及聚乙烯縮醛樹脂，

水之含量為10重量%以下，且

上述聚乙烯縮醛樹脂之羥基量為30莫耳%以下。

【請求項2】如請求項1之二次電池電極用組成物，其中，聚乙烯縮醛樹脂含有具有酸性官能基之構成單元。

【請求項3】如請求項2之二次電池電極用組成物，其中，酸性官能基係選自由羧酸基、含硫基、及含磷基所組成之群中之至少一種。

【請求項4】如請求項2或3之二次電池電極用組成物，其中，相對於聚乙烯縮醛樹脂之所有構成單元，具有酸性官能基之構成單元之含量為0.01莫耳%以上10莫耳%以下。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之二次電池電極用組成物，其中，聚乙烯縮醛樹脂之平均聚合度為150以上1500以下。

【請求項6】如請求項2至5中任一項之二次電池電極用組成物，其中，酸性官能基為布忍斯特酸性基，聚乙烯縮醛樹脂中之布忍斯特酸量為0.2 mg/g以上250 mg/g以下。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之二次電池電極用組成物，其進而含有聚偏二氟乙烯。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之二次電池電極用組成物，其中，纖維狀碳材料為奈米碳管。

【請求項9】如請求項1至8中任一項之二次電池電極用組成物，其中，活性物質之pH值為9以上12以下。