



(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 201225401 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100133955

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01G9/058 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

C09J201/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/24 日本

2010-213597

(71)申請人：J S R股份有限公司(日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：茂木武志 MOGI, TAKESHI (JP)；本多達朗 HONDA, TATSUAKI (JP)；真坂房澄 MASAKA, FUSAZUMI (JP)；李祐軫 LEE, HO-JIN (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

電極用黏結劑組成物

(57)摘要

本發明係有關一種電極用黏結劑組成物，其係含有聚合物及水性介質的電極用黏結劑組成物，其特徵係前述聚合物係藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO 值為-10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物(A)所構成者。由上述本發明之電極用黏結劑組成物所得之電化學裝置，即使在高溫環境下也可維持密著性，可高度抑制在高溫環境下之自行放電。



(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 201225401 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100133955

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01G9/058 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

C09J201/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/24 日本

2010-213597

(71)申請人：J S R股份有限公司(日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：茂木武志 MOGI, TAKESHI (JP)；本多達朗 HONDA, TATSUAKI (JP)；真坂房澄 MASAKA, FUSAZUMI (JP)；李祐軫 LEE, HO-JIN (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

電極用黏結劑組成物

(57)摘要

本發明係有關一種電極用黏結劑組成物，其係含有聚合物及水性介質的電極用黏結劑組成物，其特徵係前述聚合物係藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO 值為-10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物(A)所構成者。由上述本發明之電極用黏結劑組成物所得之電化學裝置，即使在高溫環境下也可維持密著性，可高度抑制在高溫環境下之自行放電。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關電極用黏結劑組成物。

【先前技術】

近年，電子機器之小型化・質輕化進步迅速。因此，作為電子機器之驅動用電源使用的電化學裝置（例如二次電池、電容器等）也進一步要求小型化・高能量密度化。滿足這種要求的電化學裝置，最近已開發鎳氫二次電池、鋰離子二次電池等。

以提高電化學裝置特性為目的之研究，不僅要開發新穎構造的裝置，而且也研究構成既有裝置的零件。例如有許多用於電化學裝置之電極之改良。

用於二次電池、電容器等的電極係具備集電體及配置於此集電體之單面的電極活性物質層者已為人所知。製造這種電極之公知方法，例如有以下方法。首先，調製將由吸留氫之合金、石墨等所構成之電極活性物質、由羧基甲基纖維素等所構成之增黏劑、含有聚合物粒子之乳膠所構成之黏結劑分散於水中所構成之膏狀物或漿料，接著將所得之膏狀物或漿料塗佈於集電體表面，經乾燥所得之塗膜進行壓製（press）加工，在集電體表面上形成電極活性物質層，製造電極的方法。

上述黏結劑係擔任電極活性物質彼此黏著的功能、提高電極活性物質層與集電體間之密著性的功能等，直接與

所得之電極性能有關。因此，藉由改良黏結劑，可期待提高電化學裝置之特性。

基於上述情形。而提案各種的黏結劑。例如日本特開平 10-302799 號公報提案由含有官能基之偏氟乙烯系聚合物之水性分散體所構成之黏結劑；國際公開第 02/039518 號說明書提案含有顯示特定 HOMO 值之乙烯共聚合物（A）、顯示特定 HOMO 值、Tg 及凝膠含量之聚合物（B）及溶解前述聚合物（A），但是不溶解前述聚合物（B）之液狀介質的黏結劑，此等有某些成效。

近年，電化學裝置開始搭載於汽車。例如鋰離子二次電池等之二次電池作為電動汽車及混合車之主電源使用，電雙層電容器等之電容器係作為卡車等大型車之補助電源使用。

汽車因使用地區・季節要因等，而使用環境（特別是使用溫度）明顯不同，因此搭載於汽車之電化學裝置必須在寬廣溫度範圍下發揮穩定的性能。但是以往公知的黏結劑組成物使用於搭載於汽車之用途時，因使用溫度而產生各種問題而被指摘。例如使用上述特開平 10-302799 號公報之黏結劑所製造的電化學裝置雖具有可耐正極反應之高耐氧化性，但是在高溫環境下，無法維持電極活性物質彼此之黏著性及電極活性物質層與集電體之間的密著性，因此有電極活性物質層由集電體上剝離的問題。使用上述國際公開第 02/039518 號說明書之黏結劑所製造的電化學裝置除了有在高溫環境下容易自行放電的問題外，滿足上述

要求之液狀介質為含有有機溶劑，因此對環境可能有不良影響，且也有作業者操作時之安全面的問題。

【發明內容】

發明之概要

本發明係基於以上情形而完成者。

因此，本發明之目的係提供新穎之電化學裝置電極用黏結劑（電極用黏結劑組成物）。由該電極用黏結劑組成物所得之電化學裝置，即使在高溫環境下也可維持黏著性及密著性，可高度抑制高溫環境下之自行放電。該電極用黏結劑組成物對環境之不良影響較少，操作時之安全性高。

本發明人等為了達成上述目的而經心研究的結果，發現上述的性能與黏結劑所含有之聚合物之組成及分子軌道準位之間有密切的關係，遂完成本發明。

換言之，本發明之上述目的及優點係藉由含有聚合物及水性介質之電極用黏結劑組成物來達成，其特徵係前述聚合物係藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO（Highest Occupied Molecular Orbital）值為 -10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物（A）所構成者。

實施發明之形態

以下說明實施本發明之形態。

本發明不限於以下實施形態。換言之，在不超脫本發明之實質的範圍內，依據熟悉該項技藝者之通常知識，可對於以下實施形態適度變更、改良等的態樣，也屬於本發明之範圍內。

<電極用黏結劑組成物>

以下詳細說明本發明之電極用黏結劑組成物。

本發明之電極用黏結劑組成物含有聚合物及水性介質，必要時可含有增黏劑，也可含有乳化劑、聚合起始劑或其殘渣、界面活性劑、中和劑等。

[聚合物]

本發明之電極用黏結劑組成物所含有的聚合物藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO 值為 -10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物 (A) 所構成者。

聚合物可僅由 1 種類聚合物所構成或組成、組成分布、分子量、分子量分布、立體結構等中 1 種以上不同之複數之聚合物的混合物。聚合物為複數之聚合物的混合物時，其所有成分滿足上述要求的聚合物 (A) 或聚合物混合物整體滿足上述要求的聚合物 (A) 較佳。本發明之電極

用黏結劑組成物所含有的聚合物，較佳為不含上述意義之聚合物（A）以外的聚合物者。

本發明之聚合物（A）的 HOMO 值係 -10eV 以下。聚合物（A）之 HOMO 值，較佳為 $-12\sim-10\text{eV}$ ，更佳為 $-11.5\sim-10.5\text{eV}$ 。HOMO 值係判定化合物之耐氧化性的指標。換言之，HOMO 值較低的化合物係電子較難被奪取，因此較不易被氧化。但是 HOMO 值過低的化合物係機械性脆弱為人所知。聚合物（A）之 HOMO 值在上述範圍內，聚合物（A）之耐氧化性與柔軟性之平衡優異，因此可耐正極之氧化反應，同時可提供具有充分柔軟性的電極，故較佳。

聚合物（A）中之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上。此乃是確保聚合物（A）之 LUMO 值為足夠高的要件。LUMO 值較高的化合物係較難提供電子，因此不易被還原。聚合物（A）之 LUMO 值較高，可提供可耐負極之還原反應的電極，故較佳。聚合物（A）之 LUMO 值與 HOMO 值之差，較佳為 $11.0\sim11.8\text{eV}$ ，更佳為 $11.2\sim11.7\text{eV}$ 。聚合物（A）之 LUMO 值較佳為 $-1.0\sim4.0\text{eV}$ ，更佳為 $-0.5\sim3.5\text{eV}$ 。

上述 HOMO 值及 LUMO 值均係藉由半經驗分子軌道法所計算的值。具體而言，以 AM1 法（參照 M.J.S.Dewar 等人、Journal of American Chemical Society 107 卷、3902 頁（1985 年））所計算的值，例如可使用市售的電腦程序（PROGRAM）「MOPAC93」（富士通（股）製）

進行計算。

聚合物 (A) 藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%。換言之，相對於聚合物 (A) 之總質量，氟原子之合計質量的比例為 2~30 質量%。氟原子之含有比例在上述範圍，可維持聚合物 (A) 之耐氧化性，可確保高溫環境下之電極活性物質層與集電體之密著性。聚合物 (A) 中之氟原子之含有比例，較佳為 3~28 質量%，更佳為 5~25 質量%。

上述氟原子之含有比例係藉由燃燒離子層析法所測定的值。換言之，聚合物 (A) 經乾燥後，以蒸餾水洗淨，再度乾燥所調製的試料，可使用燃燒離子層析法來測定。

HOMO 值、LUMO 值與 HOMO 值之差及氟原子之含有比例在上述範圍內的聚合物 (A)，可耐正極之氧化反應及負極之環原反應，且富有柔軟性。因此，含有聚合物為這種聚合物 (A) 之本發明之電極用黏結劑組成物，可適用於電化學裝置之正極及負極。具有這種泛用性的材料以往未為人知。

聚合物 (A) 之重量平均分子量，較佳為 30,000~2,000,000，更佳為 50,000~1,500,000，特佳為 100,000~1,000,000。重量平均分子量在上述範圍內時，集電體與電極活性物質層之密著性在常溫環境下及高溫環境下良好。本說明書中之「重量平均分子量」係藉由凝膠滲透色譜，以聚苯乙烯為標準物質所測定的值。

聚合物 (A) 之玻璃轉化溫度 (T_g)，較佳為 -60~

60℃，更佳為-50~50℃，特佳為-40~40℃。上述 T_g 在上述範圍時，可得到柔軟性良好，壓製加工時，輥不易產生污垢的電極活性物質層。本說明書中之「玻璃轉化溫度（ T_g ）」係以差示掃描熱量計測定的值。

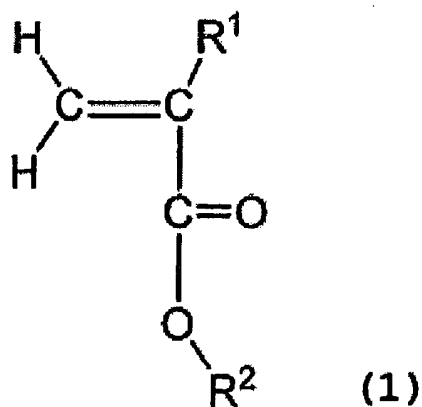
具有如上述說明之特徵的聚合物（A）係將原料單體之混合物藉由自由基聚合來合成。此時，藉由適當設定聚合之單體的種類及構成比例，可控制所得之聚合物（A）之 HOMO 值、LUMO 值與 HOMO 值之差及氟原子之含有比例。

合成聚合物（A）用的單體，例如有（a1）具有氟原子之單體、（a2）具有氰基之單體、（a3）（甲基）丙烯酸之烷酯單體、（a4）不飽和羧酸單體、（a5）選自共軛二烯及芳香族乙烯基化合物之至少 1 種的單體及（a6）其他單體。本說明書中之「（甲基）丙烯酸」係指包含丙烯酸及甲基丙烯酸兩者的概念。「（甲基）丙烯腈」等類似用語也應同樣被理解。

合成聚合物（A）時，藉由提高供給聚合反應之單體混合物中之（a1）單體、（a2）單體及（a4）單體的比例，可降低所得之聚合物（A）之 HOMO 值。藉由提高單體混合物中之（a1）單體及（a3）單體的比例，可提高所得之聚合物（A）之 LUMO 值與 HOMO 值之差。使用（a5）單體時，往 LUMO 值與 HOMO 值之差縮小的方向進行，降低此單體之使用比例較佳。因單體混合物中之（a1）單體的比例，所得之聚合物（A）之氟原子之含有比例也被

決定。熟悉該項技藝者業者對於 HOMO 值及 LUMO 值與 HOMO 值之差可藉由半經驗分子軌道法計算，對於氟原子之含有比例可藉由單純之計算分別得知此等參數的具體值。

合成聚合物 (A) 用之上述 (a1) 具有氟原子之單體，例如有具有氟原子之烯烴化合物、具有氟原子之 (甲基) 丙烯酸酯等。具有氟原子之烯烴化合物，例如有偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚等。具有氟原子之 (甲基) 丙烯酸酯，例如有下述一般式 (1) 表示之化合物、(甲基) 丙烯酸 3[4 { 1-三氟甲基-2,2-雙 [雙 (三氟甲基) 氟甲基] 乙炔氧基] 苯並氧基] 2-羥基丙酯等。



(一般式 (1) 中， R^1 係氫或甲基， R^2 係含有氟原子之碳數 1~18 之烴基。)

上述一般式 (1) 中之 R^2 ，例如有碳數 1~12 之氟化烷基、碳數 6~16 之氟化芳基、碳數 7~18 之氟化芳烷基等，較佳為碳數 1~12 之氟化烷基。上述一般式 (1) 中之 R^2 之較佳具體例有 2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、 β -(全氟辛基)乙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,3,4,4,4-

六氟丁基、1H,1H,5H-八氟戊基、1H,1H,9H-全氟-1-壬基、1H,1H,11H-全氟十一烷基、全氟辛基等。(a1)單體較佳為具有氟原子之烯烴化合物，較佳為使用選自偏氟乙烯及六氟丙烯所成群之至少1種。

(a1)單體可僅使用1種或混合2種以上使用。

上述(a2)具有氰基之單體，例如有不飽和羧酸腈、不飽和羧酸之氰基烷酯等。此等具體例，其中不飽和羧酸腈例如有(甲基)丙烯酸腈、 α -氰丙烯酸腈、氰化亞乙烯等；不飽和羧酸之氰基烷酯，例如有(甲基)丙烯酸2-氰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-氰基丙酯、(甲基)丙烯酸3-氰基丙基等，可選自此等中之至少1種。此等中，較佳為不飽和羧酸腈，特佳為使用(甲基)丙烯酸腈。

上述(a3)(甲基)丙烯酸之烷酯單體，較佳為具有碳數1~12之烷基者，具體而言，例如有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸n-丙酯、(甲基)丙烯酸i-丙酯、(甲基)丙烯酸n-丁酯、(甲基)丙烯酸i-丁酯、(甲基)丙烯酸n-戊酯、(甲基)丙烯酸i-戊酯、(甲基)丙烯酸n-己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸n-辛酯、(甲基)丙烯酸i-壬酯、(甲基)丙烯酸n-癸酯等，可使用選自此等中之至少1種。此等中，較佳為使用選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸n-丁酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯所成群之至少1種。

上述(a4)不飽和羧酸單體例如有(甲基)丙烯酸、

衣康酸等，可使用選自此等中之至少 1 種。

上述 (a5) 單體中，共軛二烯例如有 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯 (異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯 (氯丁二烯) 等；芳香族乙烯基例如有，例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、二乙烯基苯等，可使用選自此等中之至少 1 種。

上述 (a6) 其他單體，例如有 (甲基) 丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等之乙烯性不飽和羧酸之烷基醯胺及其衍生物；

乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯；

不飽和二羧酸之酸酐；

不飽和二羧酸之單烷基酯；

胺基乙基丙烯醯胺、二甲胺基甲基丙烯醯胺、甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺等之不飽和羧酸之胺基烷基醯胺等，可使用選自此等中之至少 1 種。

合成聚合物 (A) 用之各單體的共聚合比例，較佳為如下述。設定為以下共聚合比例，可具有如下述 (1) ~ (3) 之有利的效果。

(1) 所得之聚合物 (A) 之 HOMO 值、LUMO 值與 HOMO 值之差及氟原子之含有比例，可設定為上述說明之較佳的範圍內、

(2) 所得之聚合物 (A) 在高溫環境下之耐久性優異，因此即使在高溫環境下，也可提供抑制剝離及自行放

電之電極，及

(3) 所得之聚合物(A)與電解液之親和性適當，因此可提供內部電阻較少的電極。

(a1) 單體：較佳為 1~60 質量%、更佳為 3~40 質量%、特佳為 10~30 質量%

(a2) 單體：較佳為 3~50 質量%、更佳為 15~45 質量%

(a3) 單體：較佳為 20~75 質量%、更佳為 30~70 質量%、特佳為 40~60 質量%

(a4) 單體：較佳為 1~10 質量%、更佳為 2~7 質量%

(a5) 單體：較佳為 5 質量%以下、更佳為 3 質量%以下、特佳為不使用。

(a6) 單體：較佳為 10 質量%以下、更佳為 5 質量%以下、特佳為不使用。

聚合物(A)係將如上述(a1)~(a6)之各單體的混合物，依據公知方法藉由乳化聚合而容易製造。

本發明之電極用黏結劑組成物所含有之聚合物(A)可直接使用將如上述(a1)~(a6)之各單體的混合物，以一階段聚合所得的聚合物，但是在將(a1)單體聚合所得含有氟原子之聚合物(A1)之存在下，將至少含有(a2)具有氰基之單體及(a3)(甲基)丙烯酸之烷酯單體之單體混合物進行聚合所得之聚合物，可同時展現電極活性物質層之密著性及黏著性與、電化學裝置之良好的高溫特

性，故較佳。

上述聚合物（A1）中之來自（a1）單體之重複單位之含有比例係相對於聚合物（A1）之全質量，較佳為 80 質量％以上，更佳為 90 質量％以上，更佳為 95 質量％以上，也可為 100 質量％。

聚合物（A1）之存在下，（a2）單體及（a3）單體之聚合時，可（a4）～（a6）單體共同存在。此時之各單體之共聚合比例係以（a2）～（a6）單體之合計質量 100，較佳為如下述。

（a2）單體：較佳為 4~65 質量％、更佳為 20~55 質量％

（a3）單體：較佳為 25~90 質量％、更佳為 35~85 質量％、特佳為 40~60 質量％

（a4）單體：較佳為 1.2~12 質量％、更佳為 3~9 質量％

（a5）單體：較佳為 6 質量％以下、更佳為 3.5 質量％以下、特佳為不使用。

（a6）單體：較佳為 12 質量％以下、更佳為 6 質量％以下、特佳為不使用。

使（a2）～（a6）單體聚合時之聚合物（A1）之存在比例係相對於聚合物（A1）及（a2）～（a6）單體之合計，較佳為 3~60 質量％，更佳為 7.5~40 質量％，特佳為 10~30 質量％。

本發明之聚合物之製造、換言之，將聚合物 A 以一

階段聚合合成時之該聚合、聚合物 A1 之聚合、及聚合物 A1 之存在下之至少含有 (a2) 具有氰基之單體及 (a3) (甲基)丙烯酸之烷酯單體之單體混合物之聚合，各自可在公知之聚合起始劑、分子量調節劑、乳化劑（界面活性劑）等之存在下進行。

上述聚合起始劑例如有過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸胺等水溶性聚合起始劑；過氧化苯甲醯、月桂基過氧化物、2,2'-偶氮雙異丁腈等油溶性聚合起始劑；與重亞硫酸鈉等還原劑組合而成之氧化還原系聚合起始劑等。此等聚合起始劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

聚合起始劑之使用比例係使用之單體之合計（聚合物 A 以一階段聚合進行合成時，(a1)~(a6) 單體之合計，在聚合物 (A1) 之存在下，至少含有 (a2) 具有氰基之單體及 (a3) (甲基)丙烯酸之烷酯單體的單體混合物進行聚合時係 (a2)~(a6) 單體之合計。以下相同）100 質量份，較佳為 0.3~3 質量份。

上述分子量調節劑例如有氯仿、四氯化碳等鹵化烴類；正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、t-十二烷基硫醇、氫硫基乙酸等硫醇化合物；二甲基黃原素二硫醚、二異丙基黃原素二硫醚等黃原素化合物；異松油烯（terpinolene）、 α -甲基苯乙烯二聚物等之其他分子量調節劑。此等分子量調節劑可單獨使用一種或組合兩種以上使用。

分子量調節劑之使用比例係相對於使用之單體之合計

100 質量份，較佳為 5 質量份以下。

上述乳化劑例如有陰離子性界面活性劑、非離子界面活性劑、兩性界面活性劑、氟系界面活性劑等外，可使用反應性乳化劑。

上述陰離子性界面活性劑，例如有高級醇之硫酸酯、烷基苯磺酸鹽、脂肪族磺酸鹽、聚乙二醇烷基醚之硫酸酯等；

上述非離子性界面活性劑，例如有有聚乙二醇之烷基酯、聚乙二醇之烷基醚、聚乙二醇之烷基苯基醚等。

兩性界面活性劑例如有陰離子部分為由羧酸鹽、硫酸酯鹽、磺酸鹽或磷酸酯鹽等所構成，陽離子部分為胺鹽、四級銨鹽等所構成者。這種兩性界面活性劑之具體例有月桂基甜菜鹼、硬脂基甜菜鹼等之甜菜鹼化合物；月桂基- β -苯胺、月桂基二（胺基乙基）甘胺酸、辛基二（胺基乙基）甘胺酸等之胺基酸型之界面活性劑等。

上述氟系界面活性劑例如有氟丁基磺酸鹽、具有氟烷基之磷酸酯、具有氟烷基之羧酸之鹽、氟烷基環氧乙烷加成物等。這種氟系界面活性劑之市售品，例如有 F-TOP EF301、EF303、EF352（（股）TOHKEM PRODUCTS 製）；MegafacF171、F172、F173（DIC（股）製）；Fluorad FC430、FC431（住友 3M（股）製）；Asahigard AG710、Sarflon S-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、Surfynol E1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子（股）製）；ftergent250、251

、222F、FTX-218（（股）neos製）等。

上述反應性乳化劑例如有分子內具有至少1個聚合性不飽和雙鍵之乳化劑。這種乳化劑中，較佳為陰離子性及非離子性者，可使用選自此等中之1種以上。

反應性乳化劑特佳為分子內，疏水性基、親水性基、反應性基各自具有1個以上的化合物。上述疏水性基例如有脂肪族烴基、芳香族烴基等。上述親水性基例如有羥基、非離子性基及陰離子性基。此非離子性基例如有聚氧烷撐醚基等；陰離子性基例如有硫酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽等。上述反應性基例如有乙烯基醚基、芳基醚基、乙烯基苯基、烯丙基苯基、（甲基）丙烯酸酯基、（甲基）丙烯酸醯胺基等、不飽和二元酸酯基、不飽和二元酸醯胺基等。不飽和二元酸例如有馬來酸等。

反應性乳化劑較佳為使用日本特開2006-140081號公報所記載之乳化劑。

反應性乳化劑之具體例有1-（甲基）丙烯氧基-2-羥基丙烷、（甲基）丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、（甲基）丙烯氧基羰基甲基-3-烷氧基（聚氧環氧基（alkylenoxy））-2-羥基丙烷等之羥基化合物；

上述羥基化合物之硫酸酯、磺酸酯或磷酸酯或此等之鹽；

上述羥基化合物之環氧化物（alkylene oxide）加成物；

上述羥基化合物之環氧化物加成物之硫酸酯、磺酸酯

或磷酸酯或此等之鹽；

乙烯基化合物或烯丙基酚化合物之環氧化物加成物；

乙烯基化合物或烯丙基酚化合物之環氧化物加成物之硫酸酯、磺酸酯或磷酸酯或此等之鹽；

硫代琥珀酸之單烯丙基-單烷酯或硫代琥珀酸酸之單(3-丙烯氧基-2-羥基丙基)-單烷酯或此等之鹽等。

這種反應性乳化劑之市售品，例如有「ADEKA REASOAP NE」、「ADEKA REASOAP SE」、「ADEKA REASOAP ER」、「ADEKA REASOAP SR」、「ADEKA REASOAP PP」、「ADEKA REASOAP PPE」(商品名、(股)ADEKA製)；「AQUALON KH」、「AQUALON HS」、「AQUALON BC」、「AQUALON RN」、「NEW FRONTIER」(商品名、第一工業製藥(股)製)；

「Eleminol ES」、「Eleminol JS」、「Eleminol RS」、「Eleminol MON」、「Eleminol HA」(商品名、三洋化成工業(股)製)；

「LATEMURU」(商品名、花王(股)製)等。

乳化劑可使用選自上述各種界面活性劑及反應性乳化劑中之1種或2種以上。

乳化劑之使用比例係相對於使用之單體之合計100質量份，較佳為0.1~10質量份，更佳為0.5~5質量份。

乳化聚合可在適當的水性介質中進行，特佳為在水中進行。此水性介質中之單體合計之含有比例可為10~50質量%，較佳為20~40質量%。

乳化聚合之條件較佳為聚合溫度 40~85℃ 下，聚合時間 2~24 小時，更佳為聚合溫度 50~80℃ 下，聚合時間 3~20 小時。

特佳之聚合物 A 之製造方法係如下述。換言之，在至少含有聚合物 A1 及聚合起始劑之水性介質中，添加 (a2) ~ (a6) 單體混合物之乳化液（以下稱為「單體乳化液」），開始乳化聚合，必要時，在單體乳化液之添加終了後，再繼續聚合的方法。

調製上述至少含有聚合物 A1 及聚合起始劑之水性介質時，為了避免昇溫過程中之聚合起始劑之分解，因此含有聚合物 A1 之水性介質在某程度昇溫後，（例如 40~70℃ 後），添加聚合起始劑，聚合起始劑添加後，避免經過太多時間，即開始添加單體乳化液較佳。

含有聚合物 A1 及聚合起始劑之水性介質可再含有上述分子量調節劑等任意成分。單體乳化液係在水性介質中投入單體及乳化劑及必要時投入其他任意成分，藉由將此充分攪拌來調製得到。於此使用的乳化劑，較佳為上述說明的反應性乳化劑。(a2) ~ (a6) 單體之聚合時，藉由使用反應性乳化劑，乳化劑與聚合物進行化學鍵結而被拘束。結果所得之電化學裝置中，可避免殘留於聚合物中之乳化劑溶出至電解質中，可抑制該電化學裝置因重複充放電所造成之電特性劣化。此乳化液中之單體的含有比例，較佳為 40~80 質量%，更佳為 50~70 質量%。乳化液中之乳化劑之含有比例係相對於使用之單體 100 質量份，較佳

為 0.1~10 質量份，更佳為 0.5~5 質量份。

在含有聚合起始劑之水性介質中之單體乳化液之添加，為了避免在反應液中，聚合起始劑進行偏在化，產生不均一之聚合反應，較佳為徐徐添加。添加時間較佳為 0.5~6 小時，更佳為 1~4 小時。

單體乳化液之添加終了後，再繼續聚合較佳。此時之繼續聚合之溫度，較佳為 40~85℃，更佳為 60~80℃。繼續聚合之時間較佳為 0.5~6 小時，更佳為 1~4 小時。由單體乳化液之添加開始之合計的聚合時間，較佳為 1~12 小時，更佳為 3~8 小時。繼續聚合時，必要時可追加添加與聚合開始時所添加者相同程度量的聚合起始劑。

如此可合成聚合物 A。

本發明之電極用黏結劑組成物所含有之聚合物係僅由如上述的聚合物 A 所構成，而不含其他的聚合物者。

[水性介質]

本發明之電極用黏結劑組成物係再含有水性介質。

上述水性介質係含有水。水性介質除水以外，可含有少量非水介質。這種非水性介質，例如有醯胺化合物、烴、醇、酮、酯、胺化合物、內酯、亞砷、砷化合物等。可使用選自此等中之 1 種以上。這種非水介質之含有比例係相對於水性介質之全部，較佳為 10 質量% 以下，更佳為 5 質量% 以下之水性介質，最佳為不含非水介質，而僅由水所構成者。



本發明之電極用黏結劑組成物，其介質為使用水性介質，較佳為不含水以外之非水介質，因此對環境之不良影響的程度低，對操作作業者之安全性高。由此觀點，含有有機溶劑作為介質的組成物會產生廢棄處理的手續及成本的問題，因可燃性等特性而比需有防火性保存設備，操作時也必須特別熟練及考量的不利因素。

[增黏劑]

本發明之電極用黏結劑組成物，為了進一步提高其塗佈性、所得之電化學裝置之充放電特性等，可含有增黏劑。

這種增黏劑例如有羧基甲基纖維素、甲基纖維素、羥基丙基纖維素等纖維素衍生物；聚丙烯酸鈉等聚丙烯酸鹽，以及聚乙烯醇、聚環氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、（甲基）丙烯酸-乙烯醇共聚物、馬來酸-乙烯醇共聚物、改質聚乙烯醇、聚乙二醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚乙酸乙烯部分皂化物等。

本發明之電極用黏結劑組成物中之增黏劑之含有比例係相對於電極用黏結劑組成物之總固體分量（組成物中之液狀介質以外之成分之合計質量），較佳為 20 質量％以下，更佳為 0.1~10 質量％。

[電極用黏結劑組成物]

本發明之電極用黏結劑組成物係如上述聚合物被分散

於如上述水性介質中以漿料狀或乳膠狀存在。

聚合物在水性介質中，以粒子狀較佳。水性介質中之聚合物之流體力學直徑（流體力學直徑、 R_h ）較佳為 70~500nm，更佳為 75~450nm，特佳為 80~400nm。聚合物之流體力學直徑在上述範圍，可提高組成物本身之安定性及所得之電極中，電極活性物質彼此之黏著性及集電體與電極活性物質層之間的密著性更佳。此流體力學直徑係藉由動態光散射法測定的數平均粒徑，例如使用 ALV-GmbH 製之波長可變型動態光散亂測定裝置「ALV5000」來測定。

本發明之電極用黏結劑組成物係聚合物以粒子狀被分散於水性介質中之乳膠狀較佳。本發明之電極用黏結劑組成物係在水性介質中，將合成（聚合）如上述聚合物 A 後之聚合反應混合物，必要時調整液性後，直接使用較佳。因此，本發明之電極用黏結劑組成物可含有聚合物及水性介質及任意使用之增黏劑，及乳化劑、聚合起始劑或其殘渣、界面活性劑、中和劑等之其他成分。此等其他成分之含有比例係其他成分之合計質量例如有組成物之固體成分量的比例，較佳為 3 質量% 以下，更佳為 2 質量% 以下。

電極用黏結劑組成物之固體成分濃度（組成物中之液狀介質以外之成分的合計質量在組成物之全質量中所佔有的比例）較佳為 20~60 質量%，更佳為 25~50 質量%。

電極用黏結劑組成物之液性較佳為中性附近，更佳為

pH6.0~8.5，特佳為 pH7.0~8.0。組成物之液性調整時，可使用習知之水溶性酸或鹼。酸例如有鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等；鹼例如有氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨水等。

如上述本發明之電極用黏結劑組成物，例如有適合作為鋰離子二次電池、電雙層電容器、鋰離子電容器等之電化學裝置之電極材料使用。電極用黏結劑組成物作為鋰離子二次電池之正極材料使用時，可發揮本發明之有用的最大效果，此態樣特佳。

<電極用漿料>

本發明之電極用漿料係含有電極活性物質及如上述之本發明之電極用黏結劑組成物。本發明之電極用漿料除電極活性物質及本發明之電極用黏結劑組成物以外，必要時可含有其他成分。

[電極活性物質]

電極活性物質可依據目的之電化學裝置之種類等適當選擇。

本發明之電極用黏結劑組成物使用於用以形成鋰離子二次電池之正極之電極用漿料（正極用漿料）時，電極活性物質（正極活性物質）可使用例如鈷酸鋰、鎳酸鋰、錳酸鋰、磷酸鐵鋰、三元系鎳鈷錳酸鋰等。

本發明之電極用黏結劑組成物可使用於用以形成鋰離

子二次電池之負極之電極用漿料（負極用漿料）時，電極活性物質（負極活性物質）可使用例如碳材料、碳等。上述碳材料例如有將有機高分子化合物、焦炭、瀝青等進行燒成所得之碳材料，該碳材料之前驅物的有機高分子化合物，例如有酚樹脂、聚丙烯腈、纖維素等。上述碳例如有人造石墨、天然石墨等。

本發明之電極用黏結劑組成物使用於用以形成電雙層電容器用之電極之電極用漿料時，電極活性物質可使用例如石墨、難石墨化碳、硬質碳；

將焦炭、瀝青等進行燒成而得的碳材料；

聚并苯（polyacene）系有機半導體（PAS）等。

（其他成分）

本發明之電極用漿料可依據需要進而含有增黏劑、分散劑、界面活性劑、消泡劑等。

上述增黏劑例如有與本發明之電極用黏結劑組成物可任意含有之作爲增黏劑之上述例示者相同者；

上述分散劑例如有六偏磷酸鈉、三聚磷酸鈉、聚丙烯酸鈉等；

上述界面活性劑例如有作爲乳膠之安定化劑之非離子性界面活性劑或陰離子性界面活性劑等。

此等其他成分之含有比例係相對於本發明之電極用漿料之總固體分量（組成物中之液狀介質以外之成分之合計質量），較佳爲 10 重量％以下，更佳爲 0.5~5 重量％

。

(電極用漿料之較佳樣態)

電極用漿料相對於電極活性物質 100 質量份，電極用黏結劑組成物以固體成分換算計，較佳為含有 0.1~10 質量份，更佳為含有 0.3~4 質量份。藉由使電極用黏結劑組成物之含有比例，以固體成分換算計為 0.1~10 質量份，可使聚合物難溶解於電化學裝置中使用之電解液中，其結果即使在高溫下也可抑制因過電壓之上升對裝置特性造成之不良影響。

電極用漿料係藉由混合本發明之電極用黏結劑組成物、如上述之電極活性物質、及視需要使用之其他成分而調製。混合此等之手段可利用例如攪拌機、脫泡機、珠粒研磨機、高壓均質機等習知之混合裝置。

電極用漿料之調製較佳為在減壓下進行，藉此，可防止所得之電極活性物質層內產生氣泡。

如上述之電極用漿料係因含有本發明之電極用黏結劑組成物，可形成電極活性物質相互間及電極活性物質-集電體間之密著性高的電極活性物質層，又，可提供高溫環境下之電化學安定性優異之電化學裝置。

<電極>

本發明之電極具備有：

集電體、及

電極活性物質層，該電極活性物質層係經過於前述集電體之表面上塗佈上述說明之電極用漿料，經乾燥之步驟形成。

塗膜經乾燥後，較佳為進行壓製加工。

（集電體）

集電體可使用例如金屬箔、蝕刻金屬箔、擴展金屬板（expanded metal）等。此等材料之具體例，例如有鋁、銅、鎳、鉍、不銹鋼、鈦等金屬，可依據目的之電化學裝置之種類適當選擇。

例如形成鋰離子二次電池之正極時，集電體較佳為使用上述中之鋁。此時，集電體之厚度較佳為 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，更佳為 $8\sim 25\mu\text{m}$ 。

另一方面，形成鋰離子二次電池之負極時，集電體較佳為使用上述中之銅。此時，集電體之厚度較佳為 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，更佳為 $8\sim 25\mu\text{m}$ 。

再者，形成電雙層電容器用之電極時，集電體較佳為使用上述中之鋁或銅。此時，集電體之厚度較佳為 $5\sim 100\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 70\mu\text{m}$ ，特佳為 $15\sim 30\mu\text{m}$ 。

（電極活性物質層之形成）

電極中之電極活性物質層係經由在如上述集電體表面上塗佈電極用漿料並經乾燥之步驟而形成。

於集電體上塗佈電極用漿料之方法，可使用例如刮刀塗佈法、逆輥法、雙輥塗佈法、凹版印刷法、空氣刀法等

適當的方法。

塗膜之乾燥處理較佳為 $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，較佳為進行 $1\sim 120$ 分鐘，更佳為 $5\sim 60$ 分鐘之處理時間。

乾燥後之塗膜較佳為供給壓製加工。進行此壓製加工之手段，例如有輥壓製機、高壓超壓製機、軟軋光機、1 噸壓製機等。壓製加工條件係依據使用之加工機種類及電極活性物質層所需厚度及密度而適當設定。

電極活性物質層之較佳厚度及密度係因其用途而異。

鋰離子二次電池負極時，較佳為厚度為 $40\sim 100\mu\text{m}$ ，密度為 $1.3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ；

鋰離子二次電池正極時，較佳為厚度為 $40\sim 100\mu\text{m}$ ，密度為 $2.0\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ ；電雙層電容器用電極時，較佳為厚度為 $50\sim 200\mu\text{m}$ ，密度為 $0.9\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

<電化學裝置>

本發明之電化學裝置具備有如上述之電極。

本發明之電化學裝置係如上述之電極介由電解液與對向電極相對，較佳為具有藉由隔離材之存在而隔離之構造。

其製造方法係例如介由隔離材重疊兩個電極（正極及負極兩個，或電容用電極兩個），將此捲繞、折疊成對應於電池形狀等，放入電池容器中，於電池容器中注入電解液並進行封口的的方法。電池之形狀可為硬幣型、鈕扣型、

薄片型、圓筒型、方型、扁平型等適當的形狀。

上述電解液可依據目的之電化學裝置的種類適當選擇使用。電解液係使用將適當電解質溶解於溶劑中的溶液。

製造鋰離子二次電池時，電解質可使用鋰化合物。具體而言，例如有 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等。此時之電解質濃度較佳為 0.5~3.0 莫耳/L，更佳為 0.7~2.0 莫耳/L。

製造電雙層電容器時，電解質可使用例如四乙基銨四氟硼酸鹽、三乙基甲基銨四氟硼酸鹽、四乙基銨六氟硫酸鹽等。此時之電解質濃度較佳為 0.5~3.0 莫耳/L，更佳為 0.7~2.0 莫耳/L。

製造鋰離子電容器時之電解質的種類及濃度係與鋰離子二次電池的情況相同。

上述任一情況，電解液所使用之溶劑，例如有碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等碳酸酯；

γ -丁內酯等之內酯；

三甲氧基矽烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙基醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚類；

二甲基亞砷等亞砷類；

1,3-二氧雜環戊烷、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷等氧雜環戊烷衍生物；

乙腈、硝基甲烷等含氮化合物；

甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、磷酸三酯等酯類；

二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚（triglyme）、四乙二醇二甲醚等之乙二醇二甲醚化合物；

丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；

環丁砜等砜化合物；

2-甲基-2-噁唑烷酮等噁唑烷酮衍生物；

1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、2,4-丁烷磺內酯、1,8-萘磺內酯等之磺內酯化合物等。

此等電化學裝置係電極活性物質層中之電極活性物質相互間及電極活性物質-集電體間之密著性高，而且，在高溫環境下之電化學安定性優異。因此，此電化學裝置可適用於搭載於電動車、油電混合車、卡車等之汽車上的二次電池或電容器，亦可作為使用於AV機器、OA機器、通信機器等之二次電池、電容器。

【實施方式】

實施例

以下藉由實施例及比較例具體說明本發明，然而本發明並不限於此等實施例及比較例。

以下，「份」及「%」若未特別說明時分別為質量基準。

全部實施例及比較例共通之各種特性值之測定方法、

評價方法係如下述。

<電極用黏結劑組成物之特性值>

(1) 流體力學直徑

將各電極用黏結劑組成物以水稀釋約 1,000 倍後者作為測定試料，以測定裝置為使用輸出 22mW 之 He-Ne 雷射 ($\lambda=632.8\text{nm}$) 作為光源之 ALV-GmbH 製之波長可變型動態光散射測定裝置「ALV5000」測得的數平均粒徑，作為流體力學直徑。

(2) 氟原子之含有比例

將所得之黏結劑用組成物進行乾燥，以蒸餾水洗淨後，再度乾燥者作為測定試料。藉由燃燒用自動進樣器 (Autosampler) 為使用 (股) 三菱化學 Analytech 製、型式「AQF-100」，而離子色譜儀使用 Dionex Corporation 製之型式「ICS-1000」的燃燒離子層析法，測定各試料之氟原子之含有比例。

(3) HOMO 值及 LUMO 值

使用富士通 (股) 製之市販之電腦程序 (program) 「MOPAC93」，藉由 AM1 法 (參照 M.J.S.Dewar 等、Journal of American Chemical Society 107 卷、3902 頁 (1985 年)) 計算得到各聚合物之 HOMO 值及 LUMO 值。

<電極之特性值>

(1) 密著性 (剝離強度)

由各電極 (正極、負極或電容器電極、沖孔成圓盤狀前之層合體) 切成寬 2cm×長 12cm 之試驗片。將此試驗片之電極活性物質層側之表面以雙面膠帶黏貼於鋁板上。接著，電極活性物質層由試驗片之集電體之一端剝離，於此黏貼寬度 18mm 之膠帶 (JIS Z1522 標準品，商品名「Cellotape (註冊商標)」，Nichiban (股) 製造)。

與鋁板之角度維持在 90°，將此該膠往上方以 50mm/分鐘之速度上拉，測定 6 次以剝離角度 90°剝離時之剝離強度 (mN/2cm)，其平均值作為電極活性物質層之剝離強度 (mN/2cm)。又「mN/2cm」係表示每 2cm 寬之剝離強度的單位。

此剝離強度之值愈大，則評價為集電體與電極活性物質層之密著強度愈高，電極活性物質層愈不易自集電體上剝離。

<聚合物 (A1) 之合成>

合成例 1

將具備電磁式攪拌機之內容積約 6L 之高壓鍋之內部經氮氣充分置換後，在上述高壓鍋內加入經脫氧的純水 2.5L 及作為乳化劑之全氟癸酸銨 25g，邊以 350 rpm 攪拌邊升溫至 60℃。接著，在上述高壓鍋內供給偏氟化乙烯 (VDF) 氣體使高壓鍋之內壓達到 20kg/cm²G 為止。以氮氣

作為載體氣體使用，將含有作為聚合起始劑之二異丙基過氧二碳酸酯 20% 之氟碳 113 溶液 25g 壓入，開始聚合。聚合中，逐次將 VDF 氣體供給上述高壓鍋內，內壓維持 $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 。另外，聚合之進行同時由於聚合速度變慢，故聚合反應開始經過 3 小時後，以氮氣作為載體氣體使用，將與聚合開始前壓入者同量（25g）之聚合起始溶液。然後，聚合反應再繼續反應 3 小時得到反應液。所得之反應液進行冷卻同時停止攪拌，釋出未反應單體，終止反應。

如上述，得到含有氟原子之聚合物（PVdF）40% 的乳膠。

<鋰離子二次電池之製造及評價（1）、本發明之電極用黏結劑組成物使用於鋰離子二次電池之正極的例子>

實施例 P-1

[電極用黏結劑組成物之調製]

將作為水性介質之水 150 份、上述合成例 1 製造含有 PVdF 之乳膠以固體成分換算 20 份添加於容量 7 升之可分離燒瓶中，然後以氮氣充分置換可分離燒瓶內部。

此外，於另外的容器中加入水 60 份、作為乳化劑之醚硫酸酯型乳化劑（商品名「ADEKA REASOAP SR1025」，（股）ADEKA 製）2 份（換算固體成分）、及作為單體之丙烯腈（AN）20 份、甲基丙烯酸甲酯（MMA）20 份、2-丙烯酸乙基己酯（2EHA）10 份、丙烯酸丁酯（BA

）25 份及丙烯酸（AA）5 份，經充分攪拌調製含有上述單體之混合物的單體乳化液。

然後，使前述可分離燒瓶之內部開始升溫，在可分離燒瓶內部溫度到達 50℃之時點，添加作為聚合起始劑之過硫酸銨 0.5 份及亞硫酸鈉 0.1 份。在可分離燒瓶內部溫度到達 60℃之時點，開始添加上述調製的單體乳化液，可分離燒瓶內部溫度維持在 60℃的狀態，以 2 小時徐徐添加單體乳化液。然後，此溫度再維持 2 小時，進行聚合反應，調製電極用黏結劑組成物。此時之聚合轉化率為 90%。

所得之電極用黏結劑組成物中之聚合物的流體力學直徑為 345nm，氟原子之含有比例為 11.2%。

[鋰離子二次電池之製造]

（1）鋰離子二次電池用正極之製造

首先，於雙軸型班伯里混練機（商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」，PRIMIX（股）製）中投入作為增黏劑之DAICEL 化學（股）製之「CMC2200」1 份（換算固體成分）、作為正極活性物質之磷酸鐵鋰 100 份（換算固體成分）、作為導電劑之乙炔黑 5 份（換算固體成分）及水 25 份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時。隨後，添加上述調製之電極用黏結劑組成物 2 份（換算固體成分），再攪拌 1 小時得到糊料。於所得之糊料中追加水 10 份後，使用攪拌脫泡機（商品名「AWATORY 練太郎」，THINKY（股）製），以 200rpm 攪拌 2 分鐘，接著以 1,800rpm 攪拌 5

分鐘，再於真空下以 1,800rpm 攪拌 1.5 分鐘，依序攪拌、混合調製正極用漿料。

接著，於由厚度 $30\mu\text{m}$ 之鋁箔所構成之集電體表面上，使乾燥後之塗膜膜厚成為 $90\mu\text{m}$ 之方式，以刮板塗佈法均勻塗佈上述調製之正極用漿料，以 120°C 乾燥 20 分鐘，得到塗膜。隨後，使膜之密度成為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式，使用輥壓製機施予壓製加工，形成電極活性物質層作成層合體。藉由對此層合體進行沖孔加工，製造直徑 15.95mm 之圓盤狀之鋰離子二次電池用正極。

所得各鋰離子二次電池用正極中之密著性如下述第 1 表所示。

(2) 鋰離子二次電池用負極之製造

首先，於雙軸型班伯里混練機（PRIMIX（股）製、商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」）中投入聚偏氟化乙烯（PVDF、（股）kureha 製、商品名「KF polymer」）4 份（換算固體成分）、作為負極活性物質之石墨 100 份（換算固體成分）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）80 份，以 60rpm 攪拌 1 小時。然後，再投入 NMP 20 份後，使用攪拌脫泡機（THINKY 製、商品名「AWATORY 練太郎」），以 200rpm 攪拌 2 分鐘，接著以 1,800rpm 攪拌 5 分鐘，再於減壓件下以 1,800rpm 攪拌、混合 1.5 分鐘，調製負極用漿料。

接著，於由厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔所構成之集電體表面上

，使乾燥後之塗膜膜厚成為 $100\mu\text{m}$ 之方式，以刮板塗佈法均勻塗佈上述調製之負極用漿料，以 120°C 乾燥 20 分鐘，得到塗膜。然後，使膜之密度成為 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式，使用輥壓製機施予壓製加工，形成層合體。藉由對此層合體進行沖孔加工，製造直徑為 16.16mm 之圓盤狀之鋰離子二次電池用負極。

（3）鋰離子二次電池之製造

於手套箱內，將上述製造之鋰離子二次電池用負極載置於二極式硬幣電池（商品名「HS 平板電池（flat cell）」，寶泉（股）製）上。接著於此負極上載置由直徑 18mm 之圓盤狀之聚丙烯製多孔膜所構成之隔離材（商品名「CELGARD #2400」，CELGARD（股）製），避免空氣進入的狀態再注入電解液。接著，於此隔離材上載置上述調製之鋰離子二次電池用正極後，以螺絲鎖上前述 2 極式硬幣電池之外殼並密封，製造鋰離子二次電池。

此處使用之電解液係將 LiPF_6 （六氟化磷酸鋰）以濃度 $1\text{mol}/\text{L}$ 之濃度溶解於碳酸乙烯酯/碳酸乙基甲酯 = 1/1（質量比）之溶劑中的溶液。

重複以上操作，製造 3 個鋰離子二次電池。此等中之各 1 個供容量維持率之評價、高溫放置後之極板剝離之評價及高溫放置後之自行放電率之評價。

評價結果如下述第 1 表所示。

[鋰離子二次電池之評價]

(1) 容量維持率之評價

對於上述製造之鋰離子二次電池中之 1 個，以定電流（1.0C）・定電壓（4.2V）方式進行充電後，以定電流（1.0C）方式進行放電，當作 1 循環，重複 200 次（200 循環）之充放電。於茲，將第 1 循環（第 1 次）時之放電容量（ C_{1cycle} ）與第 200 循環（第 200 次）時之放電容量（ $C_{200cycle}$ ）之測定值代入下述數式（1）中，計算得到經過 200 循環後之容量維持率（%），此值作為容量維持率。

$$\text{經過200循環後之容量維持率(\%)} = \{(C_{200cycle}) \div (C_{1cycle})\} \times 100 \quad (1)$$

測定條件中，「1.0C」係指具有一定電容量之電池進行定電流放電後，1 小時內放電結束之電流值。「0.2C」係指以 5 小時放電結束之電流值。

(2) 高溫放置後之極板剝離之評價

首先，對於上述製造之鋰離子二次電池中之 1 個，於常溫（25℃）下以定電流（0.2C）・定電壓（4.2V）方式充電後，以定電流（0.2C）方式放電。然後，常溫（25℃）下，以定電流（0.2C）・定電壓（4.2V）方式充電。將第 2 次充電後的電池，以 85℃放置 3 日後，溫度回復至常溫（25℃），以定電流（0.2C）方式放電。

然後，將電池解體，以目視觀察極板之剝離之有無。評價基準係未確認電極活性物質層由集電體上剝離時，評

價為「A」，確認電極活性物質層由集電體上剝離時，評價為「B」。

(3) 高溫放置後之自行放電率之評價

首先，對於上述製造之鋰離子二次電池中之 1 個，於常溫（25℃）以定電流（0.2C）・定電壓（4.2V）方式充電後，測定以定電流（0.2C）方式放電時之放電電容 C_{before} 。然後，在常溫（25℃）以定電流（0.2C）・定電壓（4.2V）方式充電。將第 2 次充電後的電池，以 85℃放置 3 日後，溫度回復至常溫（25℃），測定以定電流（0.2C）方式放電後之放電容量 C_{after} 。將此等測定值代入下述數式（2）所得之值，作為高溫放置後之自行放電率。此值越小時，可評價為高溫之自行放電越被抑制。

$$\text{高溫放置後之自行放電率 (\%)} = \{[(C_{\text{before}}) - (C_{\text{after}})] \div (C_{\text{before}})\} \times 100 \quad (2)$$

實施例 P-2~P-4 及 P-6~P-8 及比較例 p-1 及 p-2

上述實施例 P-1 中，將聚合物（A1）及各單體之使用比例分別設定為如下述第 1 表所示外，與實施例 P-1 同樣操作，調製電極用黏結劑組成物，使用此電極用黏結劑組成物製造鋰離子二次電池，並進行評價。

評價結果如第 1 表所示。

實施例 P-5

[電極用黏結劑組成物之調製]

將水 150 份及十二烷基苯磺酸鈉 0.2 份投入於容量 7 升之可分離燒瓶中，可分離燒瓶內部以氮氣充分置換。

此外，於另外的容器中添加水 60 份、作為乳化劑之醚硫酸酯型乳化劑（商品名「ADEKA REASOAP SR1025」，（股）ADEKA 製）換算固體成分為 0.8 份及第 1 表所示之調配的單體，並經充分攪拌，調製含有單體混合物之單體乳化液。

然後，使前述可分離燒瓶之內部開始升溫，在可分離燒瓶內部溫度到達 60℃之時點，添加作為聚合起始劑之過硫酸銨 0.5 份。在可分離燒瓶內部溫度到達 70℃之時點，開始添加上述調製的單體乳化液，可分離燒瓶內部溫度維持在 70℃的狀態，以 3 小時徐徐添加單體乳化液。然後，使可分離燒瓶之內部溫度上升至 85℃，在此溫度維持 3 小時進行聚合反應。3 小時後，將可分離燒瓶冷卻並停止反應後，添加氨水，將 pH 調整成 7.6，調製電極用黏結劑組成物。

所得之電極用黏結劑組成物中之聚合物的流體力學直徑為 127nm。

[鋰離子二次電池之製造及評價]

除了使用上述調製之電極用黏結劑組成物外，與上述實施例 P-1 同樣製造鋰離子二次電池進行評價。

評價結果如第 1 表所示。

比較例 p-3 及 p-4

上述實施例 P-5 中，除了將各單體之使用比例分別如下述第 1 表所示外，與實施例 P-5 同樣操作，調製電極用黏結劑組成物，使用此電極用黏結劑組成物製造鋰離子二次電池，進行評價。

評價結果如第 1 表所示。

實施例 P-9

[電極用黏結劑組成物之調製]

將作為水性介質之水 150 份、上述合成例 1 製造含有 PVdF 之乳膠以固體成分換算 20 份添加於容量 7 升之可分離燒瓶中，然後以氮氣充分置換可分離燒瓶內部。

此外，於另外的容器中加入水 60 份、作為乳化劑之醚硫酸酯型乳化劑（商品名「ADEKA REASOAP SR1025」，（股）ADEKA 製）2 份（換算固體成分）、及作為單體之丙烯腈（AN）20 份、甲基丙烯酸甲酯（MMA）20 份、2-丙烯酸乙基己酯（2EHA）10 份、丙烯酸丁酯（BA）25 份及丙烯酸（AA）5 份，經充分攪拌調製含有上述單體之混合物的單體乳化液。

然後，使前述可分離燒瓶之內部開始升溫，在可分離燒瓶內部溫度到達 50℃之時點，添加作為聚合起始劑之過硫酸銨 0.5 份及亞硫酸鈉 0.1 份。在可分離燒瓶內部溫度

到達 60℃ 之時點，開始添加上述調製的單體乳化液，可分離燒瓶內部溫度維持在 60℃ 的狀態，以 2 小時徐徐添加單體乳化液。然後，此溫度再維持 2 小時，進行聚合反應，調製電極用黏結劑組成物。此時之聚合轉化率為 90%。

接著，使上述可分離燒瓶內部之溫度上升至 80℃ 後，在此追加過硫酸鉀 0.2 份，繼續攪拌 2 小時。然後，將反應液冷卻，停止反應後，添加氫氧化鈉水溶液，pH 調整為 7.5，得到電極用黏結劑組成物。

[鋰離子二次電池之製造及評價]

除了使用上述調製之電極用黏結劑組成物外，與上述實施例 P-1 同樣製造鋰離子二次電池，進行評價。

評價結果如第 1 表所示。

第1表. 鋰離子二次電池之製造及評價(1)、本發明之電極用黏結劑組成物使用於正極之例子

		實 施 例								
		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7		
聚 合 物	聚合物(A1)	PVdF	20	20	20	5	0	20	35	
	單	(a1)	0	0	0	0	10	0	0	
		(a2)	MAN	0	0	0	0	0	20	0
			AN	20	10	40	40	30	0	10
	(a3)	MMA	20	25	10	15	20	20	20	
		2EHA	10	10	10	10	10	10	10	
		BA	25	30	15	25	25	25	20	
		(a4)	AA	5	5	5	5	5	5	5
	(a5)	ST	0	0	0	0	0	0	0	
	流體力學直徑 (nm)		345	353	342	440	127	350	260	
	氟原子之含有比例 (質量%)		11.2	11.5	11.3	2.7	2.3	11.3	19.5	
	HOMO值(eV)		-10.911	-10.876	-11.026	-10.866	-10.943	-11.029	-11.108	
	LUMO值(eV)		0.571	0.608	0.643	0.560	0.138	0.557	0.656	
	LUMO-HOMO (能隙、eV)		11.481	11.485	11.669	11.426	11.081	11.586	11.764	
評 價 結 果	密著性(mM/2cm)		520	530	440	460	510	480	480	
	容量維持率(經過200循環後、%)		92	93	90	86	85	90	92	
	高溫放置後之極板剝離(85℃、3日)		A	A	A	A	A	A	A	
	高溫放置後之自行放電率(%、85℃、3日)		20	22	15	18	20	18	20	

第1表(續). 鋰離子二次電池之製造及評價(1)、本發明之電極用黏結劑組成物使用於正極之例子

		實 施 例		比 較 例			
		P-8	P-9	p-1	p-2	p-3	p-4
聚 合 物 (A)	聚合物(A1)	PVdF	20	20	70	0	0
	(a1)	5FPA	0	0	0	0	17
	(a2)	MAN	0	0	0	0	0
		AN	10	20	10	15	0
	(a3)	MMA	15	20	15	15	0
		2EHA	5	10	5	30	0
		BA	15	25	35	5	23
	(a4)	AA	5	5	5	5	5
	(a5)	ST	0	0	5	0	55
	流體力學直徑(nm)	175	345	343	165	120	150
評 價 結 果	氟原子之含有比例(質量%)	27.5	11.2	11.3	41.1	0	5.8
	HOMO值(eV)	-11.149	-10.911	-9.215	-11.177	-10.767	-10.009
	LUMO值(eV)	0.617	0.571	0.332	0.626	0.626	0.183
	LUMO-HOMO(能隙、eV)	11.766	11.481	9.547	11.803	11.393	10.192
	密著性(mM/2cm)	430	550	500	250	600	240
	容量維持率(經過200循環後、%)	85	80	65	70	75	80
評 價 結 果	高溫放置後之極板剝離(85°C、3日)	A	A	A	B	A	A
	高溫放置後之自行放電率(%、85°C、3日)	25	30	60	45	80	3

第 1 表之單體欄中之簡稱係分別為以下意義。

5FPA：2,2,3,3,3-五氟丙基丙烯酸酯

MAN：甲基丙烯腈

AN：丙烯腈

MMA：甲基丙烯酸甲酯

2EHA：丙烯酸 2-乙基己酯

BA：丙烯酸丁酯

AA：丙烯酸

ST：苯乙烯

<鋰離子二次電池之製造及評價（2）、本發明之電極用黏結劑組成物使用於鋰離子二次電池之負極的例子>

實施例 N-1 及比較例 n-1

[電極用黏結劑組成物之調製]

在上述實施例 P-1 之「電極用黏結劑組成物之調製」中，將聚合物（A1）及各單體之使用比例分別如下述第 2 表所示外，與實施例 P-1 同樣操作調製電極用黏結劑組成物。

[鋰離子二次電池之製造及評價]

（1）鋰離子二次電池用負極之製造

首先，於雙軸型班伯里混練機（商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」，PRIMIX（股）製）中投入作為增黏劑（商

品名「CMC2200」、DAICEL 化學工業（股）製 1 份（換算固體成分）、作為負極活性物質之石墨 100 份（換算固體成分）及水 68 份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時。隨後，添加上述實施例及比較例調製之各電極用黏結劑組成物 1 份（換算固體成分），再攪拌 1 小時得到糊料。於所得之糊料中追加水 34 份後，使用攪拌脫泡機（商品名「AWATORY 練太郎」，THINKY（股）製），以 200rpm 攪拌 2 分鐘，接著以 1,800rpm 攪拌 5 分鐘，再於減壓下以 1,800rpm 攪拌、混合 1.5 分鐘，調製負極用漿料。

接著，於由厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔所構成之集電體表面上，使乾燥後之塗膜膜厚成為 $100\mu\text{m}$ 之方式，以刮板塗佈法均勻塗佈上述調製之負極用漿料，以 120°C 乾燥 20 分鐘，得到塗膜。然後，使膜之密度成為 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 之方式，使用輥壓製機施予壓製加工，形成電極活性物質層，形成層合體。藉由對此層合體進行沖孔加工，製造直徑為 16.16mm 之圓盤狀之鋰離子二次電池用負極。

所得之各鋰離子二次電池用負極之密著性如下述第 2 表所示。

（2）鋰離子二次電池用正極之製造

首先，於雙軸型班伯里混練機（PRIMIX（股）製、商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」）中投入聚偏氟化乙烯（（股）kureha 製、商品名「KF polymer」）4 份（換算固體成分）、作為正極活性物質之磷酸鐵鋰 100 份（換算固

體成分)、作為導電劑之乙炔黑 5 份(換算固體成分)及 N-甲基吡咯烷酮(NMP) 25 份,以 60rpm 攪拌 1 小時。然後,再投入 NMP 10 份後,使用攪拌脫泡機(THINKY 製、商品名「AWATORY 練太郎」),以 200rpm 攪拌 2 分鐘,接著以 1,800rpm 攪拌 5 分鐘,再於減壓件下以 1,800rpm 攪拌、混合 1.5 分鐘,調製正極用漿料。

接著,於由厚度 30 μm 之鋁箔所構成之集電體表面上,使乾燥後之塗膜膜厚成為 90 μm 之方式,以刮板塗佈法均勻塗佈上述調製之正極用漿料,以 120 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥 20 分鐘,得到塗膜。然後,使膜之密度成為 3.8 g/cm^3 之方式,使用輥壓製機施予壓製加工,形成電極活性物質層形成層合體。藉由對此層合體進行沖孔加工,製造直徑 15.95mm 之圓盤狀之鋰離子二次電池用正極。

(3) 鋰離子二次電池之製造及評價

除使用上述製造之負極及正極外,與上述實施例 P-1 同樣製造鋰離子二次電池,進行評價。

評價結果如第 2 表所示。

第2表. 鋰離子二次電池之製造及評價(2)
本發明之電極用黏結劑組成物使用於之例子

				實施例	比較例
				N-1	n-1
聚 合 物 (A)	聚合物 (A1)		PVdF	20	20
	單 體	(a1)	5FPA	0	0
		(a2)	MAN	0	0
			AN	20	5
		(a3)	MMA	20	15
			2EHA	10	15
			BA	25	35
		(a4)	AA	5	5
		(a5)	ST	0	5
	流體力學直徑(nm)			345	343
	氟原子之含有比例(質量%)			11.2	11.4
	HOMO值(eV)			-10.911	-9.215
	LUMO值(eV)			0.571	0.332
	LUMO-HOMO(能隙、eV)			11.481	9.547
評 價 結 果	密著性(mM／2cm)			520	510
	容量維持率(經過200循環後、%)			88	60
	高溫放置後之極板剝離(85℃、3日)			A	A
	高溫放置後之自行放電率(%、85℃、3日)			25	55

第 2 表之單體欄中之簡稱係分別為與第 1 表中者相同意義。

<電雙層電容器之製造及評價、本發明之電極用黏結劑組成物使用於電雙層用電容器之電極的例子>

實施例 C-1

[電極用黏結劑組成物之調製]

上述實施例 P-1 之「電極用黏結劑組成物之調製」中，使聚合物（A1）及各單體之使用比例分別為如下述第 3 表所示外，與實施例 P-1 同樣操作，調製電極用黏結劑組成物。

[電雙層電容器之製造]

（1）電雙層電容器用電極之製造

於雙軸型班伯里混練機（商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」，PRIMIX（股）製造）中投入活性碳（商品名「KURARAY COAL YP」，KURARAY CHEMICAL（股）製）100 份、導電性碳（商品名「DENKA BLACK」，DENKA 電化學工業（股）製）6 份、增黏劑（商品名「CMC2200」，DAICEL 化學工業（股）製）2 份及水 278 份，以 60rpm 攪拌 1 小時。然後，添加上述製造之電極用黏結劑組成物 4 份（換算固體成分），再攪拌 1 小時獲得糊料。於所得糊料中追加水，將固體成分濃度調整為 25 質量%後，使用攪拌脫泡機（商品名「AWATORY 練太郎」，THINKY（股）製），以 200rpm 攪拌 2 分鐘，接著以 1,800rpm 攪拌 5 分鐘，再於減壓下以 1,800 rpm 攪拌混合 1.5 分鐘，調製電極用漿料。

於由厚度 30 μ m 之鋁箔所構成之集電體表面上，使乾燥後之塗膜之膜厚成為 150 μ m 之方式，以刮板塗佈法均勻塗佈上述調製之正極用漿料，以 120℃乾燥 20 分鐘，獲得塗膜。然後，使膜之密度成為 1.5 g/cm³ 之方式，使用

輥壓製機施予壓製加工，形成電極活性物質層形成層合體。藉由對此層合體進行沖孔加工，製造直徑 15.95mm 及 16.16mm 之 2 種圓盤狀之電雙層電容器用電極。

所得之電雙層電容器用電極之密著性如下述第 3 表所示。

(2) 電雙層電容器之製造

在手套箱中，於二極式硬幣電池（商品名「HS 平板電池（flat cell）」，寶泉（股）製）上載置直徑 16.16mm 之電雙層電容器用電極。接著，此電極上載置直徑 18mm 之圓盤狀之纖維素系隔離材（商品名「TF4535」，NIPPON 高度紙（股）製），再避免空氣進入的狀態注入電解液。接著，此隔離材上載置直徑 15.95mm 之圓盤狀之電雙層電容器用電極後，以螺絲鎖上前述 2 極式硬幣電池之外殼並密封，製作電雙層電容器。

在此使用之電解液係含有 1mol/L 濃度之三乙基甲基銨四氟硼酸鹽之碳酸丙烯酯溶液。

重複以上操作，製造 3 個電雙層電容器。此等中之各 1 個，供電容器循環特性之評價、高溫放置後之極板剝離之評價及高溫放置後之自行放電率之評價。

評價結果如下述第 3 表所示。

[電雙層電容器之評價]

(1) 電容器循環特性之評價

對於上述製造之電雙層電容器中之 1 個，以定電流（ 10mA/F ）・定電壓（ 2.5V ）方式充電後，以定電流（ 10mA/F ）・定電壓（ 0.5V ）方式進行放電，當作 1 循環，重複進行 200 次（200 循環）之充放電。其中，將第 3 循環（第 3 次）時之放電容量（ $C_{3\text{cycle}}$ ）與第 200 循環（第 200 次）時之放電容量（ $C_{200\text{cycle}}$ ）之測定值代入下述數式（3）所得之值，作為電容器循環特性（%）來評價。

$$\text{電容器循環特性 (\%)} = \{(C_{200\text{cycle}}) \div (C_{3\text{cycle}})\} \times 100 \quad (3)$$

（2）高溫放置後之極板剝離之評價

與上述實施例 P-1 中之「（2）高溫放置後之極板剝離之評價」同樣進行。

（3）高溫放置後之自行放電率

首先，對於上述製造之電雙層電容器中之 1 個，於常溫（ 25°C ）以定電流（ 10mA/F ）・定電壓（ 2.5V ）方式充電 1 小時。測定此時之電壓 V_{before} 。接著充電後的電容器，以 85°C 放置 3 日後，溫度回復至常溫（ 25°C ），測定在常溫（ 25°C ）下以定電流（ 10mA/F ）・定電壓（ 2.5V ）方式 1 小時放電時之電壓 V_{after} 。將此等測定值代入下述數式（4）所得之值作為高溫放置後之自行放電率。

$$\text{高溫放置後之自行放電率 (\%)} = \{[(V_{\text{before}}) - (V_{\text{after}})] \div (V_{\text{before}})\} \times 100 \quad (2)$$

比較例 c-1

上述實施例 P-1 之「電極用黏結劑組成物之調製」中，除了將聚合物 (A1) 及各單體之使用比例分別為如下述第 3 表所示外，與實施例 P-1 同樣操作，調製電極用黏結劑組成物。

除使用此電極用黏結劑組成物外，與上述實施例 C-1 同樣製造電雙層電容器並進行評價。

評價結果如第 3 表所示。

比較例 c-2

上述實施例 P-5 之「電極用黏結劑組成物之調製」中，除了將各單體之使用比例分別為如下述第 3 表所示外，與實施例 P-5 同樣操作，調製電極用黏結劑組成物。

除使用此電極用黏結劑組成物外，與上述實施例 C-1 同樣製造電雙層電容器並進行評價。

評價結果如第 3 表所示。

第3表. 電雙層電容量之製造及評價
 本發明之電極用黏結劑組成物使用於電容器用電極之例子

				實施例	比 較 例	
				C-1	c-1	c-2
聚 合 物 <						

第 3 表之單體欄中之簡稱係分別與第 1 表中者相同意義。

由以上實施例可知，本發明之電極用黏結劑組成物相較於以往技術之黏結劑材料，在高溫環境之耐久性更優異，密著性更佳，可提供一種可高度抑制自行放電的電極。

此外，本發明之電極用黏結劑組成物係因分散媒為水性介質，因此不會對環境有不良影響，對操作作業之安全性也較高。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133955

※申請日：100 年 09 月 21 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文／英文)

電極用黏結劑組成物

H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 4/13 (2010.01)
 H01M 10/0525 (2010.01)
 H01G 9/058 (2006.01)
 H01G 9/155 (2006.01)
 C09J 201/24 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係有關一種電極用黏結劑組成物，其係含有聚合物及水性介質的電極用黏結劑組成物，其特徵係前述聚合物係藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO 值為 -10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物 (A) 所構成者。

由上述本發明之電極用黏結劑組成物所得之電化學裝置，即使在高溫環境下也可維持密著性，可高度抑制在高溫環境下之自行放電。

201225401

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種電極用黏結劑組成物，其係含有聚合物及水性介質的電極用黏結劑組成物，其特徵係前述聚合物係藉由半經驗分子軌道法所計算的 HOMO 值為 -10eV 以下，藉由半經驗分子軌道法所計算之 LUMO 值與 HOMO 值之差為 10.5eV 以上，藉由燃燒離子層析法所測定之氟原子之含有比例為 2~30 質量%之聚合物 (A) 所構成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極用黏結劑組成物，其中前述聚合物 (A) 係含有來自具有氰基之單體 (a2) 的重複單位 3~50 質量%及來自 (甲基) 丙烯酸烷酯單體 (a3) 之重複單位 20~75 質量%者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電極用黏結劑組成物，其中前述聚合物 (A) 為在具有氟原子之聚合物 (A1) 之存在下，藉由使含有具有氰基之單體 (a2) 及 (甲基) 丙烯酸烷酯單體 (a3) 的單體混合物進行聚合而製造者。

4. 如申請專利範圍第 2 項之電極用黏結劑組成物，其中前述聚合物 (A) 為藉由使含有具有氟原子之單體 (a1)、具有氰基之單體 (a2) 及 (甲基) 丙烯酸烷酯單體 (a3) 的單體混合物進行聚合而製造者。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之電極用黏結劑組成物，其中前述聚合物 (A) 藉由動態光散射法所測定之流體力學直徑 R_h 為 $70\sim 500\text{nm}$ 。

6. 一種電極用漿料，其特徵係含有電極活性物質及如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之電極用黏結劑組成物

。

7. 一種電極，其特徵係具備：集電體及電極活性物質層，該電極活性物質層係經過於前述集電體之表面上塗佈如申請專利範圍第 6 項之電極用漿料，經過乾燥的步驟所形成。

8. 一種電化學裝置，其特徵係具備如申請專利範圍第 7 項之電極。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無