



(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 201230478 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100141663

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)* *H01M4/02 (2006.01)*
H01M4/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/17 日本 2010-256879
2011/05/13 日本 2011-107734

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

(72)發明人：山內恭子 YAMAUCHI, KYOUKO (JP)；森田弘一 MORITA, KOUICHI (JP)；茂木
武志 MOGI, TAKESHI (JP)；本多達朗 HONDA, TATSUAKI (JP)；高橋慎治
TAKAHASHI, SHINJI (JP)；梶原一郎 KAJIWARA, ICHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 50 頁

(54)名稱

電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、及電化學裝置電極用黏合劑之保存方法

(57)摘要

本發明提供一種可使用作為用以形成如隔離材破損之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置的電極之材料之電化學裝置電極用黏合劑。該電化學裝置電極用黏合劑係使聚合性單體聚合而獲得者，其以測粒儀測定時之每 1mL 中之粒徑 20μm 以上之粒子數為 0 個。



(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 201230478 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100141663

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 15 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/02 (2006.01)

H01M4/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/17 日本

2010-256879

2011/05/13 日本

2011-107734

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

日本

(72)發明人：山內恭子 YAMAUCHI, KYOUKO (JP)；森田弘一 MORITA, KOUICHI (JP)；茂木武志 MOGI, TAKESHI (JP)；本多達朗 HONDA, TATSUAKI (JP)；高橋慎治 TAKAHASHI, SHINJI (JP)；梶原一郎 KAJIWARA, ICHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 50 頁

(54)名稱

電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、及電化學裝置電極用黏合劑之保存方法

(57)摘要

本發明提供一種可使用作為用以形成如隔離材破損之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置的電極之材料之電化學裝置電極用黏合劑。該電化學裝置電極用黏合劑係使聚合性單體聚合而獲得者，其以測粒儀測定時之每 1mL 中之粒徑 20μm 以上之粒子數為 0 個。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、電化學裝置電極用黏合劑之保存方法、電化學裝置電極用漿料、及電化學裝置電極。更詳言之，係關於用以獲得如使正極與負極分開之隔離材破損之不良發生率極小之安全性高之電化學裝置電極用的材料之電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、電化學裝置電極用黏合劑之保存方法、電化學裝置電極用漿料、及電化學裝置電極。

【先前技術】

近年來，電子設備之小型化・輕量化之進步有驚人進展。伴隨於此，於作為該電子設備之驅動用電源使用之蓄電池等電化學裝置，亦要求進一步提高小型化・高能量密度化。因此，為滿足該種要求，作為電化學裝置，已使用鎳氫蓄電池、鋰離子蓄電池等代替鎳鎘蓄電池。

至於製造構成該等電化學裝置之電極之方法，已知有將由吸收氫之合金或石墨等電極活性物質（以下有時簡稱為「活性物質」）、羧基甲基纖維素等增黏劑、含有聚合物粒子之乳膠所成之黏合劑分散於水中而成之糊料或漿料塗佈於集電體表面並經乾燥，藉由壓製加工所得塗膜，形成電極層之方法等。

此處，黏合劑為具有黏合活性物質之功能以外，亦具有提高包含活性物質之電極層與集電體之密著性之功能者

。至於該種黏合劑已知為由使包含共軛二烯、芳香族乙烯化合物、(甲基)丙烯酸酯及乙烯性不飽和羧酸之單體乳化聚合獲得之乳膠所成者(參照專利文獻1及專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]特開平10-241692號公報

[專利文獻2]特開平11-25989號公報

【發明內容】

因此，黏合劑要求難以使含有之聚合物粒子於電解液中膨潤、與活性物質混合時之分散性或保存安定性良好、形成之電極層與集電體之密著性高等性能。尤其，對於使用於油電混合汽車、電動汽車之汽車驅動源使用之蓄電池中之黏合劑，要求有更高之生產性、安全性等。

然而，專利文獻1、2中記載之組成物(黏合劑)由於為使有機粒子分散於分散介質中之狀態，故容易因製造後之處理或保存環境之改變而出現凝聚體(異物)。如此產生之凝聚體成為使電極短路之原因。具體而言，使用產生凝聚體之組成物(黏合劑)製作之電化學裝置會有極易發生於電極上產生缺陷而引起起火等問題之虞。為此，殷切地期望開發出可製造前述缺陷之發生極少之電極，且異物減少之新穎黏合劑。再者，要求開發出不易產生異物之保

存方法。

本發明係為解決如上述之過去技術之課題而完成者，其目的係提供一種安全性高之電化學裝置，具體而言係提供一種可使用作為形成如隔板破損之不良產生率極小，極不易產生起火等問題之電化學裝置之電極的材料之電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、電化學裝置電極用漿料及電化學裝置電極。另外，提供保存電化學裝置電極用黏合劑而不產生異物之保存方法，可實現所製作之電極良率之提升。

本發明人等為達成上述課題而積極檢討之結果，發現若使用去除具有比隔板厚度大之粒徑的粒子之黏合劑，著眼於使因前述粒子造成之隔板破損之不良發生率變得極小，且藉由去除具有比隔板厚度大之粒徑的粒子之黏合劑，可達成前述課題，因而完成本發明。

依據本發明，係提供以下之電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、電化學裝置電極用黏合劑之保存方法、電化學裝置電極用漿料、及電化學裝置電極。

[1] 一種電化學裝置電極用黏合劑，其係使聚合性單體聚合而得者，且以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個。

[2] 如前述[1]所記載之電化學裝置電極用黏合劑，其以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑 $15\mu\text{m}$ 以上且未達 $20\mu\text{m}$ 之粒子數為0~35000個。

[3] 如前述[1]或[2]所記載之電化學裝置電極用黏合

劑，其以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑超過 $10\mu\text{m}$ 且未達 $15\mu\text{m}$ 之粒子數為0~500000個。

[4] 一種電化學裝置電極用漿料，其係含有如前述[1]~[3]中任一項所記載之電化學裝置電極用黏合劑（以下有時簡稱為「電極用黏合劑」）及電極活性物質。

[5] 一種電化學裝置電極，其具備平板狀集電體，及配置於前述集電體之一面上且於前述集電體之前述一面上塗佈如前述[4]所記載之電化學裝置電極用漿料而獲得之電極層。

[6] 一種電化學裝置電極用黏合劑之製造方法，其係具有使聚合性單體聚合獲得含有聚合物之反應液後，將所得到的前述反應液以深度型（depth type）過濾器或打摺型（pleats type）過濾器過濾之過濾步驟。

[7] 如前述[6]所記載之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法，其中藉由前述過濾步驟，獲得以測粒儀測定時每1mL中之粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個之濾液。

[8] 一種電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其係以 2°C 以上 30°C 以下之溫度保存含有聚合物粒子及水之電化學裝置電極用黏合劑，且由填充並保存有前述電化學裝置電極用黏合劑之容器之內容積，扣除前述電化學裝置電極用黏合劑所佔之體積之後之空隙部體積，佔前述容器內容積之比率（%）為1~20%。

[9] 如前述[8]所記載之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其中前述空隙部氛圍之氧濃度為1%以下。

[10] 如前述[8]或[9]所記載之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其中前述電化學裝置電極用黏合劑為如前述[1]~[3]中任一項所記載之電化學裝置電極用黏合劑。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個，故為可發揮使用作為用以形成因黏合劑中所含粒子造成隔板破損（亦即，由粒子貫穿隔板）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之電極之材料之效果。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法由於具有使聚合性單體聚合獲得含有聚合物之反應液後，將所得到的前述反應液以深度型或打摺型過濾器過濾之過濾步驟，故可發揮用以製造形成因黏合劑中所含粒子造成隔板破損（亦即，由粒子貫穿隔板）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之電極的電化學裝置電極用黏合劑之效果。

依據本發明之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，電化學裝置電極用黏合劑之保存中，難以產生凝聚物等之異物，可提高製作之電極之良率。

本發明之電化學裝置電極用漿料由於為含有本發明之電化學裝置電極用黏合劑，故可發揮使用作為用以形成因黏合劑中所含粒子造成隔板破損（亦即，由粒子貫穿隔板）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之電極的材料之效果。

本發明之電化學裝置電極由於為具備將本發明之電化

學裝置電極用漿料塗佈於集電體之一面上獲得之電極層，故可發揮使用作為形成因黏合劑中所含粒子造成隔板破損（亦即，由粒子貫穿隔板）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之效果。

【實施方式】

以下針對用以實施本發明之形態加以說明，但本發明並不限於以下之實施形態。亦即，在不脫離本發明意旨之範圍內，熟悉本技藝者可基於一般知識對以下之實施之形態加以適當變更、改良等，但應了解該等均屬於本發明之範圍。

[1] 電化學裝置之電極用黏合劑：

本發明之電化學裝置電極用黏合劑為使聚合性單體聚合獲得者，且為以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑在 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個者。該電化學裝置電極用黏合劑由於為以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑在 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個者，故可使用作為形成因黏合劑中所含粒子造成隔板破損（亦即，粒子貫穿隔板）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之電極之材料。

過去之黏合劑由於並未進行去除比特定粒徑大之粒子之操作，故被認為含有比特定粒徑大之粒子。因此，電流流過時若前述較大粒子帶電，則前述較大粒子跨及隔板而被拉向電極側，並貫穿隔板，而產生貫穿隔板之龜裂之可

能性。該種過去之隔板有發生隔板破損之不良（具體而言，前述較大粒子貫穿隔板，而產生貫穿隔板之龜裂之不良）之可能性。而且，隔板破損時，會有因通電而引起電化學裝置剛硬短路（hard short）之可能性，引起剛硬短路時，極可能有例如電化學裝置起火之問題。另一方面，依據本發明之電化學裝置電極用黏合劑，由於不含有會貫穿隔板而產生貫穿隔板之龜裂般之粒子（比特定粒徑大之粒子），故可製作無前述問題之安全性高之電化學裝置之電極。此處，比特定粒徑大之粒子具體而言為具有與使正極與負極分開之隔板厚度相同程度大小之粒徑之粒子。又，隔板之厚度通常為 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。隔板之厚度比 $10\mu\text{m}$ 薄之過薄時，容易破損而有成為電化學裝置不良原因之虞。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑只要滿足前述條件即無特別限制，除前述條件以外，以測粒儀測定時之每 1mL 中之粒徑 $15\mu\text{m}$ 以上未達 $20\mu\text{m}$ 之粒子數較好為 $0\sim 35000$ 個，更好為 $0\sim 4000$ 個。另外，以測粒儀測定時之每 1mL 中之粒徑超過 $10\mu\text{m}$ 未達 $15\mu\text{m}$ 之粒子數較好為 $0\sim 500000$ 個，更好為 $0\sim 200000$ 個。如此若特定粒徑之粒子在前述範圍內，可進一步降低因該等粒子造成之隔板破損之可能性。另外，黏合劑容易成為電阻成分，該黏合劑局部化時，會有電阻容易增大之缺陷。然而，藉由使特定粒徑之粒子成為前述範圍內，黏合劑難以局部化。據此，有難以增大前述電阻之優點。

本發明係以測粒儀測定每 1mL 中之粒子數，且規定區

分每特定粒徑之粒子之數量。亦即，本發明之電化學裝置電極用黏合劑成為每1mL中完全不含粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑係如上述，為使聚合性單體聚合而獲得者。換言之，為含有具有源自前述聚合性單體之構造單位之聚合物，藉由該聚合物而展現作為黏合劑之功能。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑中，前述聚合物之固體成分濃度較好為20~56質量%，更好為23~55質量%，最好為25~54質量%。前述固體成分濃度為前述範圍內時，聚合物之粒子在黏合劑中被安定化（以良好分散狀態存在），故有獲得長期安定性優異之黏合劑之優點。前述固體成分濃度未達20質量%時，會有生產性變低之缺點。亦即，直接使用由聚合獲得之反應液作為黏合劑時，有必要降低由聚合所得之聚合物之濃度。為此，使生產性變低。另一方面，超過56質量%時，黏合劑之黏度過度增加，會有無法充分獲得長期安定性之虞。又，固體成分濃度隨著係負極用或正極用而不同，例如為負極用黏合劑之SBR（苯乙烯-丁二烯共聚物）之固體成分濃度為40~55質量%，為正極黏合劑之氟丙烯酸乳液之固體成分濃度為20~50質量%，較好為27~33質量%。

本發明之電化學裝置電極用黏合劑只要係使聚合性單體聚合而得者即無特別限制，為可作為正極用或負極用之黏合劑使用者。

正極用黏合劑可例示為例如日本專利第3999927號公報等所記載之黏合劑。具體而言，可列舉為包含使由偏氟化乙烯、可與偏氟化乙烯共聚合之含氟單體、乙烯、丙烯等烴單體等所成之聚合性單體聚合獲得之聚合物者。

可與偏氟化乙烯共聚合之含氟單體可列舉為例如氟化乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、氟烷基乙烯基醚等。

而且，前述單體以外之單體可列舉為例如不飽和二元酸之單酯、碳酸伸乙烯酯等。不飽和二元酸之單酯具體而言可列舉為馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯等。

負極用黏合劑可例示為例如特開2010-129186號公報等所記載之黏合劑。具體而言可列舉為包含使由共軛二烯、芳香族乙烯基化合物、（甲基）丙烯酸酯化合物、乙烯性不飽和羧酸等所成之聚合性單體聚合而得之聚合物者。

至於共軛二烯可列舉為例如1,3-丁二烯、異戊間二烯、2-氯-1,3-丁二烯、氯丁二烯等。該等中，較好為1,3-丁二烯。聚合性單體之總量中之共軛二烯之使用比例較好為33~48.5質量%，更好為35~45質量%。前述使用比例未達33質量%時，所得聚合物之玻璃轉移溫度高，會有所得電極層之柔軟性或對集電體之密著性降低之傾向。另一方面，超過48.5質量%時，會有所得電極層之表面具有黏著性之傾向，故有成為壓製加工時電極層貼附於輥上等加工性者差之虞。

芳香族乙烯基化合物可列舉爲例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、二乙烯基苯等。該等中，以苯乙烯較佳。聚合性單體之總量中之芳香族乙烯基化合物之使用比例較好爲40~50質量%，更好爲43~48質量%。前述使用比例未達40質量%時，使對於作爲活性物質使用之石墨之相互作用降低，其結果，會有使所得電極層成爲活性物質容易脫落者之傾向。另一方面，超過50質量%時，所得聚合物變硬亦成爲脆化性質，會有所得電極層之柔軟性或對集電體之密著性降低之傾向。

(甲基)丙烯酸酯化合物可列舉爲例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(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)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸羥基甲酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯等。該等中較好爲(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯，最好爲(甲基)丙烯酸甲酯。

聚合性單體總量中之(甲基)丙烯酸酯化合物之使用比例較好爲8~12.5質量%，更好爲9~12質量%。前述使用比例未達8質量%時，所得聚合物與電解液之親和性低，電化學裝置中之黏合劑容易成爲電阻成分。爲此，有使裝置內部電阻上升之傾向。另一方面，爲12.5質量%時，所

得聚合物成爲對電解液之吸收過大者，於電化學裝置中容易喪失黏著性。因此，高溫保存時容易造成電池劣化。

至於乙烯性不飽和羧酸可列舉爲（甲基）丙烯酸、衣康酸等。聚合性單體總量中之乙烯性不飽和羧酸之使用比例較好爲0.1~20質量%，更好爲0.2~15質量%。前述使用比例未達0.1質量%時，在調製電化學裝置電極用漿料時，聚合物粒子之分散安定性不足，容易產生凝聚物。爲此，結果，有容易產生所得電極層對集電體之密著性降低等問題之傾向。另一方面，超過20質量%時，在電化學裝置電極用漿料調製後之保存過程中，有產生經時之漿料黏度上升，容易成爲塗佈性差之漿料之傾向。

作爲聚合性單體，除前述單體以外，列舉爲例如（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等乙烯性不飽和羧酸之烷基醯胺；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等羧酸乙烯酯；乙烯性不飽和二羧酸之酸酐、單烷酯、單醯胺類；胺基乙基丙烯醯胺、二甲胺基甲基甲基丙烯醯胺、甲胺基丙基甲基丙烯醯胺等乙烯性不飽和羧酸之胺基烷基醯胺；（甲基）丙烯腈、 α -氯丙烯腈等氰化乙烯系化合物等。

又，本發明之電化學裝置電極用黏合劑，除前述聚合物以外，亦可含有後述之聚合步驟中使用之乳化劑、聚合起始劑、分子量調節劑等。

[2] 電化學裝置電極用黏合劑之製造方法：

本發明之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法爲製造

上述之本發明電化學裝置電極用黏合劑之方法，將所得到的反應液為具有使聚合性單體聚合獲得含有聚合物之反應液後，以深度型或打摺型過濾器過濾之過濾步驟者。由於具有該步驟，故可製造用以形成因黏合劑中所含粒子造成之隔板破損（亦即，隔板因粒子而貫穿）之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置之電極之電化學裝置電極用黏合劑。又，電極用黏合劑通常不需在無塵室等配備之環境下製造。

[2-1] 聚合步驟：

本發明之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法中，使聚合性單體聚合獲得含有聚合物之反應液（聚合步驟）之方法可採用過去習知之方法。可列舉為例如特開2010-129186號公報、日本專利第3999927號公報等所記載之方法。

具體而言，製作正極用黏合劑時，可列舉為藉由以懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等方法使偏氟化乙烯等聚合性單體聚合而獲得含聚合物之反應液之方法。該等中，就後處理容易等方面而言，較好為水性懸浮聚合、乳化聚合，最好為水性懸浮聚合。

懸浮聚合中，懸浮劑可使用例如甲基纖維素、甲氧基化甲基纖維素、丙氧基化甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、聚乙烯醇、聚環氧乙烷、明膠等。因此，懸浮劑較好以對於分散介質（例如水）為0.005~1.0質

量 % 之範圍添加，更好以 0.01~0.4 質量 % 之範圍添加。

聚合起始劑可使用例如過氧基二碳酸二異丙酯、過氧基二碳酸二正丙酯、過氧基二碳酸二正五氟丙酯、異丁基過氧化物、二（氯氟醯基）過氧化物、二（全氟醯基）過氧化物等。前述聚合起始劑之使用量相對於聚合性單體之總量 100 質量份，較好為 0.1~5 質量份，更好為 0.3~3 質量份。

另外，懸浮聚合中亦可添加鏈轉移劑。鏈轉移劑可列舉為例如乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮、乙醇、正丙醇、乙醛、丙醛、丙酸乙酯、四氯化碳等。鏈轉移劑之使用量通常相對於聚合性單體之總量 100 質量份，較好為 0.05~10 質量份，更好為 0.1~5 質量份。

聚合性單體之合計饋入量以聚合性單體之總量：分散介質之質量比計，較好為 1：1~1：10，更好為 1：2~1：5。而且，聚合條件在 10~50℃ 可為 10~100 小時。

又，製作負極用黏合劑時，可列舉使聚合性單體在水性介質中，於乳化劑、聚合起始劑及分子量調節劑之存在下，經乳化聚合獲得含有聚合物之反應液之方法。

至於乳化劑可單獨或組合兩種以上之陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、兩性界面活性劑等。陰離子性界面活性劑，可使用高級醇之硫酸酯、烷基苯磺酸鹽、脂肪族磺酸鹽、聚乙二醇烷基醚之硫酸酯等。非離子性界面活性劑可使用聚乙二醇之烷酯型者、烷基醚型者、烷基苯基醚型者等。兩性界面活性劑之具體例可使用陰離子部

分爲羧酸鹽、硫酸酯鹽、磺酸鹽、磷酸酯鹽，陽離子部分爲胺鹽、四級銨鹽者。更具體而言，可例示爲月桂基甜菜鹼、硬脂基甜菜鹼等甜菜鹼類，月桂基- β -苯胺、月桂基二（胺基乙基）甘胺酸、辛基二（胺基乙基）甘胺酸等胺基酸類型者。乳化劑之使用量相對於所用聚合性單體之總量100質量份，較好爲0.5~5質量份。

作爲聚合起始劑，可單獨或組合使用兩種以上之過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸銨等之水溶性聚合起始劑，過氧化苯甲醯、月桂積過氧化物、2,2'-偶氮雙異丁腈等之油溶性聚合起始劑、與亞硫酸氫鈉等之還原劑組合之氧化還原系聚合起始劑等。聚合起始劑之使用量，相對於聚合性單體之總量100質量份，較好爲0.3~3質量份。

作爲分子量調節劑，可使用氯仿、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、第三-十二烷基硫醇、硫乙醇酸等之硫醇類、二硫化二甲基黃原酸酯、二硫化二異丙基黃原酸酯等之黃原酸酯類、松油醇、 α -甲基苯乙烯二聚物等之通常乳化聚合中使用者。分子量調節劑之使用量，相對於聚合性單體之總量100質量份，通常爲5質量份以下。

乳化聚合可以一階段乳化聚合但較好爲兩階段乳化聚合。兩階段乳化聚合時，第一階段之乳化聚合，較好係聚合溫度爲例如40~80℃，聚合時間爲例如2~4小時之條件，聚合轉化率較好爲50%以上，更好爲60%以上。而且，第二階段之乳化聚合，較好係聚合溫度爲例如40~80℃，聚

合時間為例如2~6小時之條件。

又，所得反應液中之聚合物，只要可使本發明之電化學裝置電極用黏合劑發揮作為黏合劑之功能，則無特別限制，但較好數平均粒徑為50~400nm，更好為100~300nm。此處，本說明書中之「數平均粒徑」為利用濃厚系粒徑分析儀「FPAR-1000」（商品名）（大塚電子公司製）測定之值。

又，前述聚合物較好玻璃轉移溫度為-50~+25℃，更好為-30~+5℃。此處，本說明書中之「玻璃轉移溫度」為將黏合劑塗佈於玻璃板上，在120℃乾燥1小時，藉此形成聚合物膜，針對所得聚合物膜，使用示差掃描熱量計（例如精工塾子工業公司製之「示差掃描熱量計」）測定之玻璃轉移溫度（ T_g ）。

[2-2]過濾步驟：

本發明之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法中，將如上述獲得反應液，以深度型過濾器或打摺型過濾器過濾，獲得以測粒儀測定時之每1mL中粒徑20 μ m以上之粒子數為0個之濾液。

此處，本說明書中之所謂深度型過濾器，為亦稱為深層過濾或體積過濾型之過濾器之高精度過濾之過濾器。此種深度型過濾器有將形成有多數孔之過濾膜層合成為層合構造者、或將纖維束捲高者等。至於深度型之過濾器，具體舉例有PROFILE II、NEXIS NXA、NEXIS NXT、

POLYFINE XLD、ULTIPLEAT PROFILE等（均為日本PLOE公司製造）、深度匣式過濾器、單匣式過濾器等（均為ADVENTEC公司製）、CP過濾器、BM過濾器等（均為CHISSO公司製）、SLOPE PURE、DAI、MICRO CILIA（均為ROKI TECHNO公司製）等。

至於深度型之過濾器，較好使用額定過濾精度為 $1.0\sim 20\mu\text{m}$ 者，更好使用 $5.0\sim 10\mu\text{m}$ 者。藉由使用額定過濾精度在前述範圍者，可效率良好地獲得以測粒儀測定時之每1mL中粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個之濾液。又，由於捕捉於過濾器之粗大粒子數成為最小限度，故可延長過濾器之可使用期間。

又，所謂深度型過濾器為將由不織布、濾紙、金屬網等所成之精密過濾膜片打摺加工後，成形為筒狀同時液密地密封前述膜片之打摺接縫，且液密地密封筒的兩端所得之筒狀高精度過濾之過濾器。

所謂打摺型之過濾器較好使用額定過濾精度為 $1.0\sim 20\mu\text{m}$ 者，更好使用 $5.0\sim 10\mu\text{m}$ 者。藉由使用額定過濾精度在前述範圍者，可效率良好地獲得以測粒儀測定時之每1mL中粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個之濾液。又，由於捕捉於過濾器之粗大粒子數成為最小限度，故可延長過濾器之可使用期間。

作為打摺型過濾器，具體可舉例為HDC II、POLYFINE II等（均為日本POLE公司製）、PP打摺匣式過濾器（ADVENTEC公司製）、POROUSFINE（為CHISSO公

司製)、CERTAIN PORE、MICRO PURE(均為ROKI TECHNO公司製)等。

過濾時之條件(過濾器前後之壓力差(壓差)、液溫等)只要可獲得以測粒儀測定時之每1mL中粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個之濾液則無特別限制。例如,壓差只要不超過所用過濾器之最大耐壓差之範圍適宜設定即可,但具體而言,較好為 $0.2\sim 0.4\text{MPaG}$ 。且液溫較好為 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

過濾步驟中,可使用例如圖1所示之過濾裝置100。過濾裝置100具備有儲存及供給異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑之供給槽1、用以使異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑以一定流量流動之定量泵2、具有匣式過濾器(未圖示)及收納(安裝)該匣式過濾器之外殼之過濾器4、位於定量泵2與過濾器4之中途之脈動防止器3、配置於脈動防止器3與過濾器4之間之第一壓力計7a、及配置於過濾器4下游之第二壓力計7b。而且,過濾裝置100具備有使黏合劑自過濾器4回到供給槽1之反迴導管6及將利用過濾器4過濾之電化學裝置電極用黏合劑排出之排出導管5。

於過濾裝置100中,將前述聚合步驟所得之反應液,自供給槽1以定量泵2升壓並供給至脈動防止器3。有因定量泵2引起之脈動時,利用脈動防止器3減低脈動。自脈動防止器3排出之反應液,供給至過濾器4,去除異物後,通過排出導管5予以回收。回收之回收液即為電化學裝置電極用黏合劑。此處,本說明書中之所謂「異物」為粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子。又,前述粒子只要粒徑為 $20\mu\text{m}$ 以上,

則其材質並未特別限制，可為金屬、樹脂、該等之混合物等。

通過排出導管5予以回收之液體之異物未充分去除時，亦可不將回收液作為電化學裝置電極用黏合劑而返回，通過返回導管6回到供給槽1，在以過濾器4過濾。且，於未以定量泵2產生脈動時，亦可不配置脈動防止器3。再者，於反應液黏度較高時，藉由對供給槽、導管或該等兩者加溫，可使之成為反應液黏度。亦即，亦可進而具備使供給槽、導管或該等兩者加溫之加溫手段。如此，於反應液黏度較高時可提高生產性。

又，過濾裝置100雖具備第一壓力計7a及第二壓力計7b，但亦可使用不具備壓力計之過濾裝置。但，藉由具備第一壓力計7a及第二壓力計7b，可管理過濾器產生之壓差而使過濾器發揮正常功能。且，替代供給槽1，亦可自搬運用容器直接供給異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑。因此，過濾裝置100雖為使用1個過濾器4之例，但亦可使用複數個過濾器。使用複數個過濾器時，複數個過濾器可串聯連接，亦可並聯連接。

[3]電化學裝置電極用黏合劑之保存方法：

本發明之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，係可良好地（亦即以不發生異物之狀態）長時間保存含有聚合物粒子及水之電化學裝置電極用黏合劑。因此，本發明之保存方法可較好地採用作為以上述方法所製作之每1mL中

粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為 0 個之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法。尤其，於電化學裝置電極用黏合劑中含有之聚合物含有易凝聚之聚合物（例如氟系聚合物）時，可更良好地發揮本發明之保存效果。

本發明之保存方法，必須以 $2\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之溫度保存前述電化學裝置電極用黏合劑，較好為 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。超過前述範圍之上限值時，在長時間保存期間，於空隙部與電化學裝置電即用黏合劑之介面中與容器之壁面接觸之部分聚合物粒子會凝聚而發生異物。因此，無法長時間安定地保存。未達前述範圍下限值時，於前述電化學裝置電極用黏合劑中聚合物粒子會凝聚，發生凝膠狀物或異物。因此，無法長時間安定地保存。

本發明之保存方法，由填充並保存有前述電化學裝置電極用黏合劑之容器之內容積，扣除前述電化學裝置電極用黏合劑所佔之體積之後之空隙部體積，佔前述容器內容積之比率（%）（以下，亦稱為「空隙率」）必須為 $1\sim 20\%$ ，較好為 $3\sim 15\%$ ，更好為 $5\sim 10\%$ 。空隙率若超過前述範圍之上限值，則於保存溫度產生變化時，水份揮發量變多，其結果，於氣液介面（空隙部與電化學裝置電極用黏合劑之介面）會發生聚合物粒子凝聚，而發生異物。因此，無法安定地保存。若空隙率未達前述範圍之下限值，則隨著保存溫度之變化引起電化學裝置電極用黏合劑之體積變化時，會發生容器變形或容器破裂。因此，無法安定地保存。

本發明之保存方法中，空隙部氛圍之氧濃度較好為1%以下。空隙部氛圍之氧濃度若在前述範圍內，在長時間保存期間之黏合劑成分（電化學裝置電極用黏合劑中所含成分）不會氧化、變質，可抑制聚合物粒子之凝聚。因此，可有效地抑制異物產生。氧濃度係使用氧濃度計（JIKCO公司製，型號「OXY-1S」），測定剛使容器密閉前之空隙部濃度之值。

本發明之保存方法自保存電化學裝置電極用黏合劑之容器之金屬離子溶出率較好為50ppm以下。若金屬離子溶出於電化學裝置電極用黏合劑中，則電化學裝置電極用黏合劑中有助於聚合物粒子分散之粒子表面之 ζ 電位平衡會崩解。因此，容易發生凝聚。因含有如此凝聚之聚合物粒子，無法形成平滑之活性物質層，於製作蓄電裝置時，凝聚之聚合物粒子會穿破隔板，而發生使正極與負極間短路等之致命缺陷之可能性高，故而不佳。

又，作為使該種金屬離子之溶出較少之容器，較好為以玻璃製、樹脂製之材質所構成。例如可較好地使用由特開昭59-035043號公報所製造之乾淨容器。

依據本發明之保存方法，即使保存期間於6個月、12個月、18個月依次延長保存中，電化學裝置電極用黏合劑之品質亦幾乎無變化。又，亦不會生成凝膠狀物。因此，以與使用剛製造後之電化學裝置電極用黏合劑形成活性物質層之相同條件，可形成同樣之活性物質層。又，可提高電化學裝置電極用黏合劑之生產性的效果，於保存期間長

如 6 個月、12 個月、18 個月其效果亦大。

[4]電化學裝置電極用漿料：

本發明之電化學裝置電極用漿料為含有上述之本發明電化學裝置電極用黏合劑及電極活性物質者。該種電化學裝置電極用漿料由於係含有本發明之電化學裝置電極用黏合劑者，故可使用作為用以形成因前述黏合劑中所含粒子而使隔板破損（亦即隔板被粒子所貫通）不良之發生率極少且安全性高之構成電化學裝置之電極之材料。本發明之電化學裝置電極用漿料可藉由使本發明之電化學裝置電極用黏合劑與電極活性物質混合而調製。

[4-1]電極活性物質：

電極活性物質並未特別限定。於使用於鋰離子蓄電池電極時，作為負極用，可使用碳、藉由使例如酚樹脂、聚丙烯腈、纖維素等之有機高分子化合物燒成而得之碳材料、藉由使焦炭或瀝青燒成而得之碳材料、人造石墨、天然石墨等。又，使用於電雙層電容器電極時，可使用活性碳、活性碳纖維、二氧化矽、氧化鋁等。又，使用於鋰離子電容器電極時，可使用石墨、難石墨化之碳、硬碳、焦炭等之碳材料或聚并苯系有機半導體（PAS）等。

本發明之電化學裝置電極用漿料中，亦可含有增黏劑、六偏磷酸鈉、三聚磷酸鈉、聚丙烯酸鈉等分散劑、作為乳膠之安定劑之非離子性或陰離子性界面活性劑、消泡劑

等添加劑。

本發明之電化學裝置電極用漿料中，相對於電極活性物質100質量份，較好以電極用黏合劑之固體成分為0.1~10質量份之比例含有，更好為0.3~4質量份。電極用黏合劑之固體成分之比例過小時，有無法獲得良好密著性之傾向。另一方面，電極用黏合劑之固體成分比例過大時，有使過電壓上升而對電池特性帶來影響之傾向。

本發明之電化學裝置電極用漿料之調製中，作為使電化學裝置電極用黏合劑、電極活性物質、依需要使用之添加劑混合之手段，可舉例有攪拌機、脫泡機、珠粒研磨機、高壓均質機等。又，電極用漿料之調製可在減壓下進行。藉由在減壓下進行，可防止所得電極層內產生氣泡。

本發明之電化學裝置電極用漿料中之電化學裝置電極用黏合劑之固體成分換算之含有比例，相對於電極活性物質100質量份，較好為0.1~3質量份，更好為0.5~2質量份。前述含有比例未達0.1質量份時，有無法獲得電極層與集電體之良好密著性之虞。另一方面，若超過3質量份，則有難以充分提高電池特性之虞。

[5]電化學裝置電極：

本發明之電化學裝置電極為具備平板狀集電體，及配置於該集電體之一面側上藉由於集電體一面上塗佈上述之本發明之電化學裝置電極用漿料而得之電極層者。此種電化學裝置電極，由於具備於集電體一面上塗佈本發明之電

化學裝置電極用漿料而得之電極層，故可構成因前述黏合劑中所含粒子而使隔板破損（亦即隔板被粒子所貫通）不良之發生率極少且安全性高之電化學裝置。本發明之電化學裝置電極之製造方法，係首先將本發明之電化學裝置電極用黏合劑塗佈於平板狀之集電體表面上並經乾燥處理，而於集電體上形成塗膜獲得層合體。隨後，將所得層合體於厚度方向壓製加工。如此可製作本發明之電化學裝置電極。且，於自保存後之電化學裝置電極用黏合劑形成活性物質層，只要是例如於與通常同樣地保存後之電化學裝置電極用黏合劑中添加活性物質獲得組成物後，將該組成物塗佈於集電體上即可。

[5-1]集電體：

作為集電體，可使用由金屬箔、蝕刻金屬箔、壓延金屬等所成者。作為構成集電體之材料，可對應於成為目的之電化學裝置之種類，自鋁、銅、鎳、鉭、不銹鋼、鈦等金屬材料適當選擇使用。且，集電體之厚度，於例如構成鋰離子蓄電池用之電極時，為 $5\sim 30\mu\text{m}$ ，較好為 $8\sim 25\mu\text{m}$ 。而且，例如構成電雙層電容器用之電極時，為 $5\sim 100\mu\text{m}$ ，較好為 $10\sim 70\mu\text{m}$ ，更好為 $15\sim 30\mu\text{m}$ 。

[5-2]電極層：

如上述，電極層係配置於集電體之一面（例如表面），於將本發明之電化學裝置電極用漿料塗佈於集電體一面

上所得者。至於塗佈電化學裝置電極用漿料之方法，可適當採用以往公知之方法。例如可舉例有旋轉塗佈法（spincoat）、澆鑄塗佈法、輥塗佈法、狹縫及旋轉塗佈法、刮刀塗佈法、逆輥塗佈法、柯馬棒（comma bar）塗佈法、凹版塗佈法、氣刀塗佈法等。

又，作為由電化學裝置電極用漿料所成之塗膜之乾燥處理條件，處理溫度較好為例如 $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。且，處理時間為例如 $1\sim 120$ 分鐘，更好為 $5\sim 60$ 分鐘。

又，作為壓製加工手段，可利用高壓超壓製機、軟軋光機、1噸壓製機等。作為壓製加工條件，係對應於所用加工機適宜設定。如此形成之電極層，例如厚度為 $40\sim 100\mu\text{m}$ ，密度為 $1.3\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^2$ 。

[6]電化學裝置：

如上述所得之電化學裝置電極可較好地使用作為例如鋰離子蓄電池、電雙層電容器、鋰離子電容器等之電化學裝置之電極。又，電化學裝置一般具備有集電體及形成於該集電體表面之由包含正極用黏合劑之電極層所成之正極、集電體及形成於該集電體表面之由包含負極用黏合劑之電極層所成之負極、配置於前述正極及上述負極之間之隔板，該隔板厚度，如上述，通常為 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。隔板厚度小於 $10\mu\text{m}$ 而過薄時，有因振動等容易破損而成為電化學裝置不良原因之虞。隔板可由多孔膜所成者，其材質可舉例

有例如聚丙烯、聚乙烯等。

於使用所得之電化學裝置電極構成鋰離子蓄電池時，作為電解液，係使用將由鋰化合物所成之電解質溶解於溶劑中者。

作為電解質，舉例有例如 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 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}[(\text{CO}_2)_2]_2\text{B}$ 等。

作為溶劑，舉例有例如碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯等之碳酸酯類； γ -丁內酯等之內酯類；三甲氧基矽烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚類；二甲基亞碲等亞碲類；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類；乙腈、硝基甲烷等之含氮化合物；甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、磷酸三乙酯等酯類；二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等甘醇二甲醚類；丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；環丁碲等碲類；2-甲基-2-噁唑烷酮等之噁唑烷酮類；1,3-丙烷磺內酯、4-丁烷磺內酯、萘磺內酯等磺內酯類等。

又，使用本發明之電化學裝置電極構成電雙層電容器時，係使用於前述溶劑中，溶解四氟硼酸四乙基銨、四氟硼酸三乙基甲基銨、六氟磷酸四乙基銨等之電解質所成之電解液。

又，使用本發明之電化學裝置電極構成鋰離子電容器時，可使用構成前述鋰離子蓄電池時相同之電解液。

[實施例]

以下基於實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例及比較例者。又，實施例中所記載之「份」及「%」若無特別記載則為質量基準。又，各種物性值之測定方法以及諸特性之評價方法如下所示。

[數平均粒徑]：

針對黏合劑，使用附有自動取樣儀之濃厚系粒徑分析儀「FPAR1000」（大塚電子公司製）予以測定。又，於異物去除（過濾步驟）前後之粒子中若數平均粒徑並無變化，則異物去除後之電化學裝置電極用黏合劑可評價為作為黏合劑之諸特性無變化（亦即作為電化學裝置電極用黏合劑維持與以往黏合劑相同功能）。

[每1mL中之粒子數]：

使用Particle Sizing Systems製之個數記數式粒度分佈測定器「Accusizer 780APS」作為粒子計數計予以測定。具體而言，以超純水重複空白測定直至所測定之粗大粒子之數成為「4000個/毫升（ $0.56\mu\text{m}$ ）」（亦即，「粒徑大於 $0.56\mu\text{m}$ 之粒子在1ml中為4000個以下」）為止。隨後，準備以超純水稀釋100倍之黏合劑（樣品）100ml，將該樣

品設定於前述粒度分佈測定器中。設定後，利用前述粒度分佈測定器，以成爲最佳濃度之方式自動進行樣品之稀釋。隨後，利用前述粒度分佈測定器測定兩次前述樣品中每1mL中粒子數，算出平均值。將該平均值乘以100倍，作爲黏合劑每1mL中粒子數。

[剛硬短路之有無]：

首先，製作正極及負極。以下具體加以說明。

(負極之製作)

於雙軸型行星式混合機(PRIMIX公司製之「TK HIBISMIX 2P-03」)中投入以固體成分換算爲1份之作爲增黏劑之DAICEL化學公司製之「CMC2200」、以固體成分換算爲100份之作爲負極活性物質之石墨、以及水68份，於60 rpm進行攪拌1小時。隨後，添加以所含之聚合物固體成分換算爲1份之異物去除前或異物去除後之電化學裝置電極用黏合劑，再進行攪拌1小時，獲得糊膏。於所得糊膏中投入34份水後，使用攪拌脫泡機(THINKY公司之製品名「脫泡練太郎」)，進行於200rpm攪拌2分鐘，於1800rpm攪拌5分鐘，在真空下於1800rpm攪拌1.5分鐘之依序攪拌混合，調製電化學裝置用漿料。

接著，於自銅箔所成之集電體(平板狀集電體)表面上，利用刮刀塗佈法以成爲乾燥後膜厚成爲100 μ m之方式，均一塗佈所調製之電化學裝置用漿料，在120℃進行20

分鐘乾燥處理，在集電體表面上形成乾燥漿料層。隨後，以使所得電極層密度成為 1.5 g/cm^3 之方式，以輥壓製機對表面上形成乾燥漿料層之集電體進行壓製加工。如此，調製由前述集電體及在該集電體表面（一面）上形成之電極層所成之負極。

（正極之製作）

首先，於雙軸型行星式混合機（TK HIBISMIX 2P-03：PRIMIX公司製）中投入4份（以固體成分換算）之PCdF（聚偏氟化乙烯）、100份（以固體成分換算）之作為正極活性物質之磷酸鐵鋰、5份（以固體成分換算）之作為導電劑之乙炔黑、25份之N-甲基吡咯烷酮（NMP），於60rpm進行攪拌1小時。隨後，再添加10份之NMP後，使用攪拌脫泡機（脫泡練太郎：THINKY公司製），進行於200rpm攪拌2分鐘，於1800rpm攪拌5分鐘，在真空下於1800rpm攪拌1.5分鐘之依序攪拌混合，調製正極用漿料。

接著，於自鋁箔所成之集電體（平板狀集電體）表面上，利用刮刀塗佈法以成為乾燥後膜厚成為 $90\mu\text{m}$ 之方式，均一塗佈所調製之正極用漿料，在 120°C 進行20分鐘乾燥處理，在集電體表面上形成乾燥漿料層。隨後，以使所得電極層密度成為 3.8 g/cm^3 之方式，以輥壓製機對表面上形成乾燥漿料層之集電體進行壓製加工。如此，調製由前述集電體及在該集電體表面（一面）上形成之電極層所成之正極。

(蓄電池之製作)

接著，將由長方形狀之鋁箔膜所成之外包裝鋁密封片兩片予以層合，在該等外包裝鋁密封片之4個外周邊中之3邊相互接合留下1邊未接合而成之外包裝體內，載置切成 $50\text{mm}\times 25\text{mm}$ 之前述負極。接著，於該負極上，載置切成 $54\text{mm}\times 27\text{mm}$ 之聚乙烯製多孔膜所成之隔離材（商品名「CELGUARD#2400」）（CELGUARD公司製，厚度 $25\mu\text{m}$ ），同時以不使空氣進入之方式於該外包裝體內注入電解液。隨後，於前述隔離材上（與負極為相反側之位置）載置切成 $48\text{mm}\times 23\text{mm}$ 之前述正極。隨後，以加溫密封裝置，將前述外包裝體之未接合之1邊以熱壓著予以接合封裝，藉此製作由兩極式單層層合胞（cell）所成之蓄電池（電化學裝置）。又，使用之電解液為於碳酸伸乙酯/碳酸甲酯乙酯=1/1之溶劑中，以1莫耳/升之濃度溶解 LiPF_6 之溶液。該等操作係在手套箱中進行。

接著，依據前述製作方法製作100個蓄電池，對於所製作之蓄電池進行 60°C 保存試驗。具體而言，將以定電流（ 0.2C ）-定電壓（ 4.2V ）方式，進行充電2.5小時，以定電流（ 0.2C ）方式放電，再度以定電流（ 0.2C ）-定電壓（ 4.2V ）方式進行充電2.5小時之100個蓄電池，在設定於 60°C 之恆溫槽中放置30天。接著，測定30天放置後之各蓄電池之開電路電壓（OCV）進行評價。關於評價，以OCV降低傾向作為剛硬短路發生之指標。具體而言，若發生顯

著之電壓下降（若可確認到OCV降低），則判斷為於剛硬短路，於發生急遽電壓下降（瞬間電壓下降時）之情況，則判斷有剛硬短路。

[良品率（%）]：

由前述「剛硬短路之有無」之評價算出蓄電池之良品率（%）。具體而言，由式：蓄電池之良品率（%）=[{（實施剛硬短路之有無試驗之蓄電池個數）-（發生剛硬短路之蓄電池個數）}/（實施剛硬短路之有無試驗之蓄電池個數）]×100算出。良品率（%）若為98%以上則判斷為「良好」，若為99%以上，則由於生產性極為提高而可判斷為「更良好」。

（實施例1）

於配備攪拌機之可調節溫度之反應器中，一次饋入水200份、十二烷基苯磺酸鈉0.1份、過硫酸鉀1.0份、亞硫酸氫鈉0.5份、 α -甲基苯乙烯二聚物0.2份、十二烷基硫醇0.1份、由作為共軛二烯之丁二烯6.0份、作為芳香族乙烯基化合物之苯乙烯12.5份、作為（甲基）丙烯酸酯化合物之甲基丙烯酸甲酯3.5份、作為乙烯性不飽和羧酸之丙烯酸0.5份以及衣康酸2.5份所成之聚合性單體（單體組成物（a））25份，使前述反應器內升溫至70℃，進行2小時聚合反應（第一階段）。

接著，確認聚合轉化率為80%以上後，將反應器內溫

度維持在 70℃，以 6 小時之時間於前述容器內添加由作為共軛二烯之丁二烯 31.5 份、作為芳香族乙烯基化合物之苯乙烯 34.5 份、作為（甲基）丙烯酸酯化合物之甲基丙烯酸甲酯 8.0 份、作為乙烯性不飽和羧酸之丙烯酸 0.5 份及衣康酸 0.5 份所成之聚合性單體（單體組成物（b））75 份並進行聚合。此時，自單體組成物（b）添加開始後經過 3 小時之時點，於前述容器中添加 α -甲基苯乙烯二聚物 0.5 份及十二烷基硫醇 0.1 份。單體組成物（b）之添加結束後，將前述容器內之溫度升溫至 80℃，再反應 2 小時（第二階段）。

接著，於聚合反應結束後，將所得乳膠之 pH 調整至 7.5，利用水蒸氣蒸餾去除殘留單體，利用減壓處理予以濃縮。隨後，供給至安裝有 250 網目之過濾器的佐藤式振動過篩機「1200D-1S 特殊型」（晃榮產業公司製），獲得異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑。所得之異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑之固體濃度為 48.5 質量%，pH 7.8，黏度為 119 mPa·s。

接著，對於所得之異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑以圖 1 所示之過濾裝置 100 進行過濾（過濾步驟）。圖 1 所示之過濾裝置 100 具備有儲存並供給異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑之供給槽 1、用以使異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑以一定流量流動之定量泵 2、具有匣式過濾器（未圖示）及收納（安裝）該匣式過濾器之外殼之過濾器 4、位於定量泵 2 與過濾器 4 中途之脈動防止器 3

、配置於脈動防止器3與過濾器4之間之第一壓力計7a、及配置於過濾器4下游之第二壓力計7b。而且，過濾裝置100具備自過濾器4將黏合劑返回至供給槽1之返回導管6及將利用過濾器4過濾之電化學裝置電極用黏合劑排出之排出導管5。

於本實施例中，過濾器4係於外殼內安裝有1根深度型之匣式過濾器「PROFILE II」（日本POLE公司製，額定過濾精度 $10\mu\text{m}$ ，長度1吋）者。定量泵2使用空氣驅動式雙隔膜式泵，使過濾器前後壓差成為 0.34MPaG 。又，由圖1所示之過濾裝置100過濾後之電化學裝置電極用黏合劑中數平均粒徑為 177nm 。

又，於實施例1~5及比較例1~3中，數平均粒徑為以附有自動取樣儀之濃厚系粒徑分析儀「FPAR1000」（大塚電子公司製）所測定之值。

針對由圖1所示之過濾裝置100過濾後之電化學裝置電極用黏合劑進行前述各種評價。評價結果示於表1。如表1所示，本實施例中，由過濾裝置100過濾後之電化學裝置電極用黏合劑以測粒儀測定時之每 1mL 中粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數、粒徑 $15\mu\text{m}$ 以上未達 $20\mu\text{m}$ 之粒子數、以及粒徑超過 $10\mu\text{m}$ 未達 $15\mu\text{m}$ 之粒子數均為0個。

[表 1]

		實施例1	比較例1
每1mL之粒子數 (個/mL)	粒徑20 μ m以上	0	4000
	粒徑15 μ m以上未達20 μ m	0	32000
	粒徑超過10 μ m未達15 μ m	0	120000
數平均粒徑 (nm)		177	177
剛硬短路之有無		無	有
良品率 (%)		99	95

(比較例1)

針對以圖1所示之過濾裝置100進行過濾前之「異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑」，以與實施例1同樣進行前述各種評價。評價結果示於表1。

(實施例2)

以與實施例1同樣獲得異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑。針對所得異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑，使用過濾裝置進行過濾。於本實施例使用之過濾裝置，係使用安裝有1根深度型之匣式過濾器「PROFILE II」（日本POLE公司製，額定過濾精度20 μ m，長度1吋）者，代替圖1所示之過濾裝置100之深度型之匣式過濾器「PROFILE II」（日本POLE公司製，額定過濾精度10 μ m，長度1吋）。尚，使過濾器前後差壓成為0.25MPaG。又，過濾後之電化學裝置電極用黏合劑中之數平均粒徑為177nm。針對以過濾裝置過濾後之電化學裝置電極用黏合劑進行前述各種評價。評價結果示於表2。

(比較例 2)

針對以實施例 2 所用之過濾裝置進行過濾前之「異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑」，以與實施例 2 同樣進行前述各種評價。評價結果示於表 2。

[表 2]

		實施例2	比較例2
每1mL之粒子數 (個/mL)	粒徑20 μ m以上	0	18000
	粒徑15 μ m以上未達20 μ m	32000	37000
	粒徑超過10 μ m未達15 μ m	484000	142000
數平均粒徑 (nm)		177	177
剛硬短路之有無		無	有
良品率 (%)		99	95

(實施例 3)

以與實施例 1 同樣獲得異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑。針對所得異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑，使用與實施例 1 同樣之圖 1 所示之過濾裝置 100 進行過濾。又，本實施例中，過濾前後之壓差為 0.38 MPaG，對以過濾裝置 100 開始過濾後 5 分鐘之濾液進行取樣，進行前述各種評價。評價結果示於表 3。又，過濾後之電化學裝置電極用黏合劑之數平均粒徑為 177 nm。

[表 3]

		實施例3	實施例4	實施例5	比較例3
每1mL之 粒子數 (個/mL)	粒徑20 μ m以上	0	0	0	11000
	粒徑15 μ m以上未達20 μ m	0	0	0	34000
	粒徑超過10 μ m未達15 μ m	10000	24000	47000	131000
數平均粒徑 (nm)		177	177	177	177
剛硬短路之有無		無	無	無	有
良品率 (%)		99	99	99	95

(實施例 4)

除對自開始過濾 10 分鐘後之濾液取樣以外，與實施例 3 同樣地對濾液（以過濾裝置過濾後之電化學裝置電極用黏合劑）取樣。針對所得濾液進行前述各種評價。評價結果示於表 3。又，過濾後之電化學裝置電極用黏合劑之數平均粒徑為 177 nm。

(實施例 5)

除對自開始過濾 15 分鐘後之濾液取樣以外，與實施例 3 同樣地對濾液（以過濾裝置過濾後之電化學裝置電極用黏合劑）取樣。針對所得濾液進行前述各種評價。評價結果示於表 3。又，過濾後之電化學裝置電極用黏合劑之數平均粒徑為 177 nm。

(比較例 3)

針對以實施例 3 所用之過濾裝置進行過濾前之「異物去除前之電化學裝置電極用黏合劑」，以與實施例 3 同樣

進行前述各種評價。評價結果示於表3。又，過濾後之電化學裝置電極用黏合劑之數平均粒徑為177nm。

由表1~表3可了解，實施例1~5之電化學裝置電極用黏合劑，相較於比較例1~3之電化學裝置電極用黏合劑，可確認可使用作為如隔離材破損之不良發生率極小且安全性高之用以構成電化學裝置之電極之材料。

（實施例6~10、比較例4~10）

於實施例6、7、比較例4~7中，作為電化學裝置電極用黏合劑，係使用JSR TRD2001（JSR公司製），於實施例8~10、比較例8~10中，分別使用表5所示之於實施例1~3製作之各電化學裝置電極用黏合劑（過濾後之電化學裝置電極用黏合劑），以前述方法評價剛硬短路之有無及良品率。又，進行以下所示之「6個月保存性」評價。

[6個月保存性]：

將電化學裝置電極用黏合劑裝入保存容器中，保存溫度（℃）、空隙部體積相對於容器內容積之比率（空隙率（%））、空隙部中殘留之氣體中氧濃度成為表4、5所記載之條件。隨後，靜置保存6個月。6個月保存後，以目視觀察電化學裝置電極用黏合劑中異物發生之有無以及容器樣態並評價。評價結果示於表4、5中。又，氧濃度係在將電化學裝置電極用黏合劑裝入保存容器後，於容器內吹入高純度氮進行氮置換而進行調整。

異物發生之有無評價，於以目視確認到凝聚物（異物）時表示為不良（表4、5中表示為「N」），未確認到凝聚物時表示為良好（表4、5中表示為「G」）。容器樣態之評價，於以目視未確認到容器外觀變化時表示為良好（表4、5中表示為「G」），於以目視確認到容器外觀變化時表示為不良（表4、5中表示為「N」）。又，針對比較例5、6、8、9，「N（漏液、變形）」表示確認到容器外觀變形，使黏合劑漏出。

表4、5中，「乾淨容器」表示由AICELLO公司銷售之20升方罐型之乾淨容器。「乾淨POLY容器」表示市售之20升方罐型聚丙烯容器之內部在無塵室中，使用純水洗淨容器內部者。「金屬罐」表示市售之金屬製1斗罐。

[表 4]

		實施例6	實施例7	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
電化學裝置電極用黏合劑		JSR TRD2001	JSR TRD2001	JSR TRD2001	JSR TRD2001	JSR TRD2001	JSR TRD2001
保存容器		乾淨容器	乾淨POLY容器	乾淨容器	金屬罐	乾淨POLY容器	金屬罐
保存溫度 (°C)		20	5	40	60	-20	35
空隙率 (%)		5	10	25	0.5	0.5	10.0
氧濃度		50ppm	500ppm	18%	50ppm	50ppm	18%
6個月保存性	異物發生有無	G	G	N	N	N	N
	容器樣態	G	G	G	N(漏液、變形)	N(漏液、變形)	G
	剛硬短路之有無	無	無	有	有	有	有
良品率 (%)		98	98	80	90	94	89

[表 5]

電化學裝置電極用黏合劑	實施例8		實施例9		實施例10		比較例8		比較例9		比較例10	
	實施例1製作之黏合劑		實施例2製作之黏合劑		實施例3製作之黏合劑		實施例1製作之黏合劑		實施例2製作之黏合劑		實施例3製作之黏合劑	
保存容器	乾淨容器		乾淨POLY容器		乾淨容器		金屬罐		乾淨POLY容器		金屬罐	
保存溫度 (°C)	20		5		20		60		-20		0	
空隙率 (%)	5		10		5		0.5		0.5		10.0	
氧濃度	50ppm		500ppm		500ppm		50ppm		50ppm		18%	
6個月保存性	異物發生有無		G		G		N		N		N	
	容器樣態		G		G		N (漏液、變形)		N (漏液、變形))		G	
剛硬短路之有無	無		無		無		有		有		有	
	良品率 (%)		99		99		95		91		93	

由以上結果可確認本發明之保存方法為有效作為可防止凝聚物等之異物發生之保存方法。亦即，可確認依據本發明之保存方法，於電化學裝置電極及用黏合劑之保存中，難以發生凝聚物等之異物，可提高所製作之電極良率。

〔產業上之可能利用性〕

本發明之電化學裝置電極用黏合劑可較好地使用作為構成例如作為電子機器之驅動用電源用之電化學裝置之電極之材料。本發明之電化學裝置電極用漿料可較好地使用作為構成例如作為電子機器之驅動用電源用之電化學裝置之電極之材料。本發明之電化學裝置電極可較好地使用作為構成例如作為電子機器之驅動用電源用之電化學裝置之電極。電化學裝置電極用黏合劑之製造方法，為製造作為構成例如作為電子機器之驅動用電源用之電化學裝置之電極之材料的電化學裝置電極用黏合劑之方法。電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，為較好地使用作為構成例如作為電子機器之驅動用電源用之電化學裝置之電極之材料的電化學裝置電極用黏合劑之保存方法。

【圖式簡單說明】

圖1為模式性說明本發明之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法之一實施形態中使用之過濾裝置之說明圖。

【主要元件符號說明】

1：供給槽

2：定量泵

3：脈動防止器

4：過濾器

5：排出導管

6：返回導管

7a：第一壓力計

7b：第二壓力計

100：過濾裝置

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：100141663

H01M 4/62 (2006.01)

※申請日：100 年 11 月 15 日

※IPC 分類：H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電化學裝置電極用黏合劑、其製造方法、及電化學裝置電極用黏合劑之保存方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可用作為用以形成如隔離材破損之不良發生率極小且安全性高之構成電化學裝置的電極之材料之電化學裝置電極用黏合劑。該電化學裝置電極用黏合劑係使聚合性單體聚合而獲得者，其以測粒儀測定時之每 1 mL 中之粒徑 20 μm 以上之粒子數為 0 個。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種電化學裝置電極用黏合劑，其係使聚合性單體聚合而得者，且以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為0個。

2.如申請專利範圍第1項之電化學裝置電極用黏合劑，其以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑 $15\mu\text{m}$ 以上且未達 $20\mu\text{m}$ 之粒子數為0~35000個。

3.如申請專利範圍第1或2項之電化學裝置電極用黏合劑，其以測粒儀測定時之每1mL中之粒徑超過 $10\mu\text{m}$ 且未達 $15\mu\text{m}$ 之粒子數為0~500000個。

4.一種電化學裝置電極用漿料，其係含有如申請專利範圍第1~3項中任一項之電化學裝置電極用黏合劑及電極活性物質。

5.一種電化學裝置電極，其具備：
平板狀集電體以及
配置於前述集電體之一面上，且於前述集電體之前述一面上塗佈如申請專利範圍第4項之電化學裝置電極用漿料而獲得之電極層。

6.一種電化學裝置電極用黏合劑之製造方法，其係具有使聚合性單體聚合獲得含有聚合物之反應液後，將所得到的前述反應液以深度型（depth type）過濾器或打摺型（pleats type）過濾器過濾之過濾步驟。

7.如申請專利範圍第6項之電化學裝置電極用黏合劑之製造方法，其中藉由前述過濾步驟，獲得以測粒儀測定

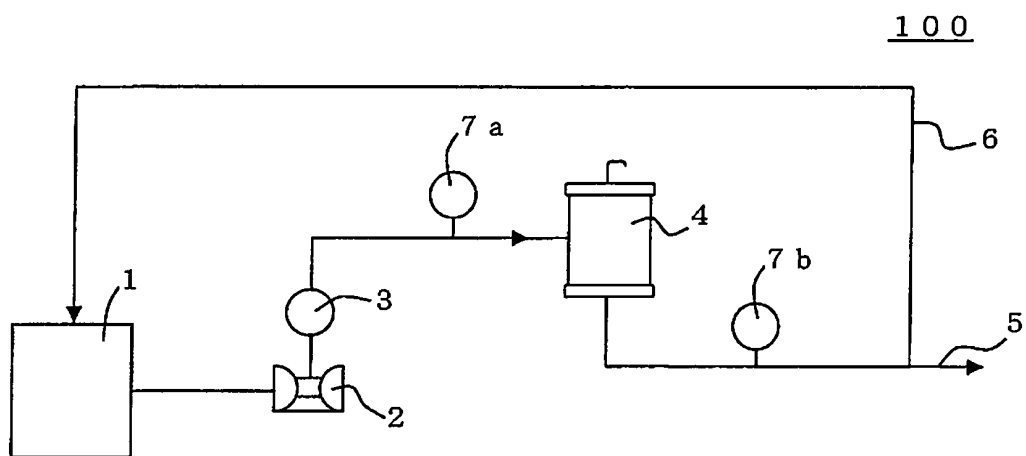
時每 1mL 中之粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上之粒子數為 0 個之濾液。

8. 一種電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其係以 2°C 以上 30°C 以下之溫度保存含有聚合物粒子及水之電化學裝置電極用黏合劑，且由填充並保存有前述電化學裝置電極用黏合劑之容器之內容積，扣除前述電化學裝置電極用黏合劑所佔之體積之後之空隙部體積，佔前述容器內容積之比率（%）為 1~20%。

9. 如申請專利範圍第 8 項之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其中前述空隙部氛圍之氧濃度為 1% 以下。

10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之電化學裝置電極用黏合劑之保存方法，其中前述電化學裝置電極用黏合劑為如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之電化學裝置電極用黏合劑。

圖 1



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