



(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 201224085 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100131210

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09D5/24 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01G9/058 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193498

(71)申請人：大日精化工業股份有限公司 (日本) DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. (JP)

日本

協立化學產業股份有限公司 (日本) KYORITSU CHEMICAL & CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：上村太一 UEMURA, TAICHI (JP)；小林誠幸 KOBAYASHI, NOBUYUKI (JP)；山南隆德 SANNAN, TAKANORI (JP)；土田真也 TSUCHIDA, SHINYA (JP)；土居誠司 DOI, SEIJI (JP)；一宮洋介 ICHINOMIYA, YOSUKE (JP)；飯島義彥 IJIMA, YOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

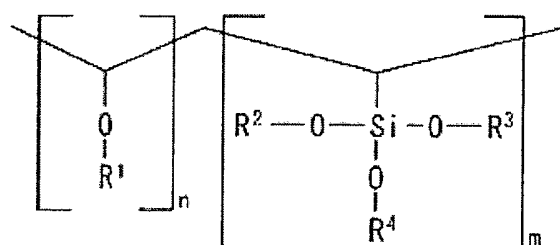
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

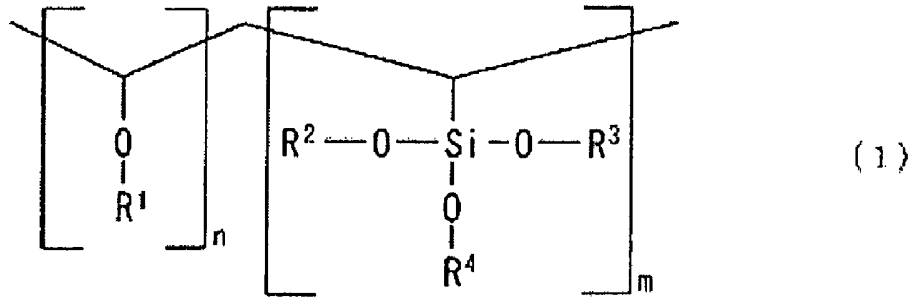
塗佈液，導電性塗佈膜，蓄電裝置用電極板及蓄電裝置

(57)摘要

本發明係一種用以構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜之塗佈液。該塗佈液含有(A)聚合物酸、(B)下述通式(1)(R^1 係自H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $R^2 \sim R^4$ 係獨立地自H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇，m與n之比率(m/n)為0.0001～1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、(C)導電性材料及(D)極性溶劑。



(1)





(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 201224085 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100131210

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09D5/24 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01G9/058 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193498

(71)申請人：大日精化工業股份有限公司 (日本) DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD. (JP)

日本

協立化學產業股份有限公司 (日本) KYORITSU CHEMICAL & CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：上村太一 UEMURA, TAICHI (JP)；小林誠幸 KOBAYASHI, NOBUYUKI (JP)；山南隆德 SANNAN, TAKANORI (JP)；土田真也 TSUCHIDA, SHINYA (JP)；土居誠司 DOI, SEIJI (JP)；一宮洋介 ICHINOMIYA, YOSUKE (JP)；飯島義彥 IJIMA, YOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

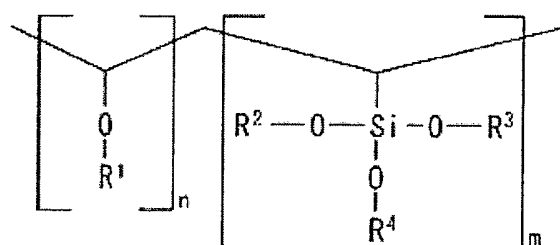
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

塗佈液，導電性塗佈膜，蓄電裝置用電極板及蓄電裝置

(57)摘要

本發明係一種用以構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜之塗佈液。該塗佈液含有(A)聚合物酸、(B)下述通式(1)(R^1 係自H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $R^2 \sim R^4$ 係獨立地自H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇，m與n之比率(m/n)為0.0001～1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、(C)導電性材料及(D)極性溶劑。



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以形成配置於集電體與電極活性物質層(以下亦記作「電極層」)之間的導電性塗佈膜之塗佈液，以及使用其而獲得之導電性塗佈膜、電極板用構件、蓄電裝置用電極板及蓄電裝置。更詳細而言，係關於一種耐電解液性及耐氧化性優異並且可於集電體與電極層之間形成可提高集電體與電極層之密接性之導電性塗佈膜的塗佈液，以及使用其而獲得之導電性塗佈膜、電極板用構件、蓄電裝置用電極板及蓄電裝置。

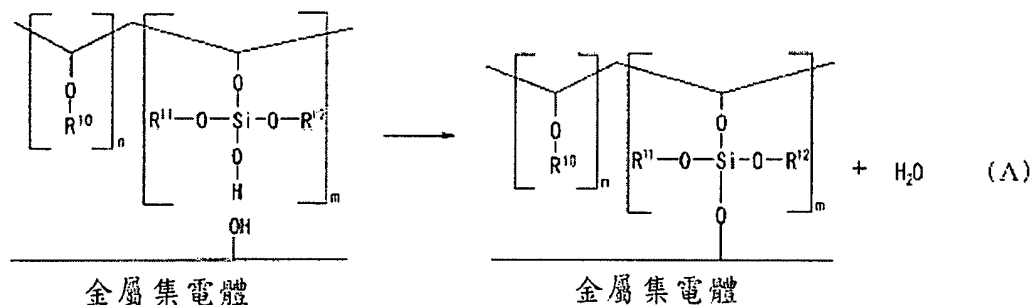
【先前技術】

可充放電之各種電池(蓄電裝置)作為行動電話或筆記型電腦等移動式機器之電源而實用化。其中，常常使用輕量、電壓較高且容量亦較大之鋰離子二次電池，或充放電速率特性較佳之雙電層電容器等。然而，於針對車輛用電源等用途之電池中，由於在發車及停車時必須於短時間內輸入及輸出大電流，故而習知之電池因內部電阻較高而於高速率下之充放電循環特性在實用上不充分。又，習知之電池就續航距離之觀點而言充放電容量亦不充分，進而就安全性之觀點而言，電極活性物質層與金屬集電體間之密接性亦不充分。

如上所述，作為無法發揮電池之充分之特性的一個理由，可列舉：金屬集電體與活性物質層間之電阻值較高，且金屬

集電體與活性物質層間之密接力不充分。作為該問題之改善對策，考慮有如下方法：於金屬集電體上設置導電性塗層(塗佈層)並於該塗佈膜之表面形成活性物質層，藉此降低金屬集電體與活性物質層間之界面之電阻並提高密接力(專利文獻 1 及 2)。

尤其是考慮有如下方法：使用如下述式(A)所示般與金屬集電體表面之羥基化學鍵結之經矽烷醇基改質之聚乙二醇作為結著劑(專利文獻 3 及 4)。然而，該方法對於針對車輛用電源等用途之電池，在實用上無法達成充分之高速率下之充放電循環特性，尤其是對於防止進行長時間充放電循環試驗或高溫放置試驗時之電池特性的劣化之方面不充分。



(式(A)中， R^{10} 表示 H 或 $-\text{COCH}_3$ ， R^{11} 及 R^{12} 表示 H 或乙基)。

進而，亦考慮有如下方法：預先使用矽烷偶合劑等處理集電體表面，其後塗佈導電性組成物(專利文獻 5)。然而，若使用該方法，則存在如下問題：由於雖然較薄但亦經由絕緣層而形成有活性物質層，故而電池之內部電阻值提高，充放電速度變慢。

對於該等問題，提出有如下方法：使用調配有聚乙烯醇、矽烷偶合劑、與集電體金屬表面及聚乙烯醇之羥基或矽烷偶合劑之矽烷醇基形成酯鍵之聚羧酸、以及導電助劑的導電性組成物(專利文獻 6)。使用該聚羧酸之方法與習知之僅使用聚乙烯醇之方法或使用矽烷醇基改質聚乙烯醇之方法相比，可進一步提昇集電體與活性物質層的密接力，且可進一步提昇高速率下之充放電特性。然而，於長時間多循環充放電後、或於在充電之狀態下高溫放置時，於防止電池特性之劣化之方面不充分。

又，鋰離子二次電池之正極板係置於極強之氧化條件下。另一方面，負極板係置於極強之還原條件下。因此，即便是形成於集電體表面之塗佈膜，由該等過度苛刻之條件引起之劣化或破壞亦成為問題，期待開發具備較高之耐氧化性的塗佈膜。

進而，於習知之電池或電容器中，如上所述存在電極層與集電體(基板)之密接性不良、電極層與基板之界面之高電阻的問題。並且，提出有各種塗佈液，雖然存在藉由利用該等塗佈液所形成之導電性塗佈膜而改善了密接性不良之情況，但耐電解液性或耐氧化性不充分。因此，實際情況為，電極層與集電體之間的電阻進一步提高，問題仍未解決。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開昭 63-121265 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 7-201362 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3789427 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2009/147989 號

[專利文獻 5]日本專利特開 2008-153053 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2010-146726 號公報

[專利文獻 7]日本專利特公平 1-17485 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係鑒於上述習知技術所具有之問題而完成者，其課題在於提供可形成耐電解液性及耐氧化性優異且與鋁箔或銅箔等集電體之密接性較高並且表面電阻率較低之導電性電極膜的塗佈液。

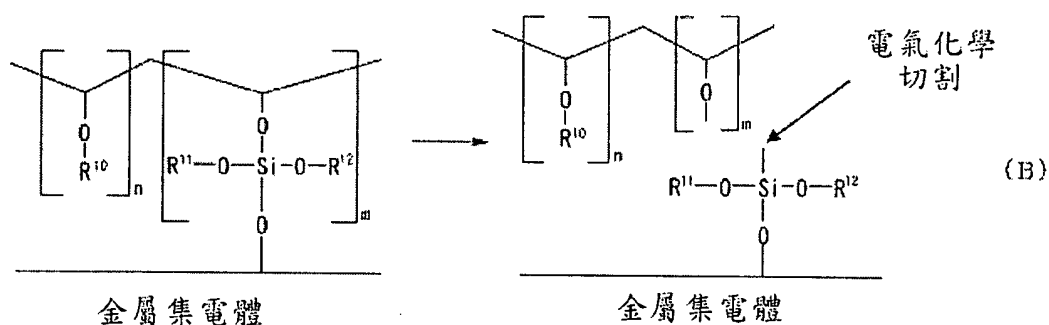
又，本發明之課題在於提供：耐電解液性及耐氧化性優異且與鋁箔或銅箔等集電體之密接性較高並且表面電阻率較低之導電性塗佈膜，及具備該導電性塗佈膜之電極板用構件、蓄電裝置用電極板，以及該蓄電裝置用電極板之製造方法。

進而，本發明之課題在於提供具有充放電效率(循環特性)優異、放電容量較大或內部電阻較低等特性之蓄電裝置。

(解決問題之手段)

已知，引起電池特性之劣化之原因在於：習知之結著劑具

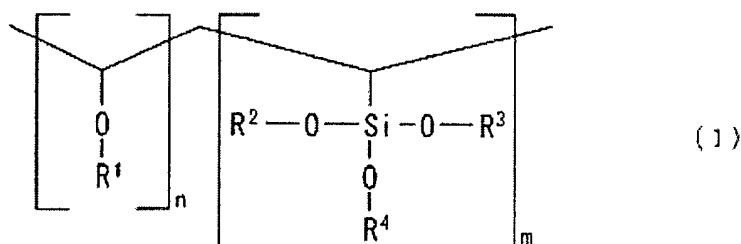
有以 Si 取代聚乙烯醇之羥基之氫的構造。即，發現如下情況成為電池特性之劣化之原因：如下述式(B)所示以 Si 取代聚乙烯醇之羥基之氫的構造(矽氧鍵)容易以電氣化學方式切割，因此塗層於充放電時容易剝離。



本發明者等人發現，藉由使用調配有於羧酸乙烯酯共聚合體之骨架碳上直接鍵結 Si 而成之羧酸乙烯酯共聚合體、聚合物酸、導電性材料及極性溶劑的塗佈液，可達成上述課題，從而達成本發明。

即，根據本發明而提供以下所示之塗佈液。

[1]一種塗佈液，其係用以於構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜者，且含有：(A)聚合物酸、(B)下述通式(1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、(C)導電性材料及(D)極性溶劑，



(上述通式(1)中， R^1 係自 H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $R^2 \sim R^4$ 係獨立地自 H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， m 與 n 之比率(m/n)為 0.0001 $\sim$ 1)。

[2]如上述[1]之塗佈液，其中上述陽離子為鋰或四烷基銨。

[3]如上述[1]或[2]之塗佈液，其進而含有鈦系偶合劑及/或矽烷偶合劑。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之塗佈液，其中上述聚合物酸為自聚丙烯酸、聚衣康酸及聚順丁烯二酸所組成之群組中選擇之至少一種。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之塗佈液，其中上述導電性材料為自乙炔黑、科琴黑(Ketjen Black)、石墨、爐黑、單層或多層碳奈米纖維、及單層或多層碳奈米管所組成之群組中選擇之至少一種。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之塗佈液，其中上述聚合物酸相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1 $\sim$ 3 質量份，上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1 $\sim$ 3 質量份，固形份濃度為 0.02 $\sim$ 40 質量%。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之塗佈液，其中上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述聚合物酸 1 質量份之含量為 0.1 $\sim$ 1 質量份。

[8]如上述[1]至[7]中任一項之塗佈液，其進而含有交聯劑。

又，根據本發明而提供以下所示之導電性塗佈膜。

[9]一種導電性塗佈膜，其係藉由如上述[1]至[8]中任一項之塗佈液而形成。

[10]如上述[9]之導電性塗佈膜，其係於 80~250℃ 下對包含上述塗佈液之膜進行熱處理而形成，且其乾燥膜厚為 0.1 ~ 10 μm 。

[11]如上述[9]或[10]之導電性塗佈膜，其中於以 4 μm 之乾燥膜厚在玻璃板上形成該導電性塗佈膜之情形時，依據 JIS K 7194 而測定之表面電阻率為 3,000 $\Omega/\square$ 以下。

進而，根據本發明而提供以下所示之電極板用構件。

[12]一種電極板用構件，其具備集電體、及配設於上述集電體之表面上之上述[9]至[11]中任一項之導電性塗佈膜。

又，根據本發明，提供以下所示之蓄電裝置用電極板及其製造方法。

[13]一種蓄電裝置用電極板，其具備上述[12]之電極板用構件、及配設於上述導電性塗佈膜之表面上之電極活性物質層。

[14]如上述[13]之蓄電裝置用電極板，其中上述集電體為鋁箔，且於上述電極活性物質層中含有正極活性物質。

[15]如上述[13]之蓄電裝置用電極板，其中上述集電體為

銅箔，且於上述電極活性物質層中含有負極活性物質。

[16]如上述[13]之蓄電裝置用電極板，其中上述集電體為鋁箔，且該蓄電裝置用電極板為可極化電極板。

[17]一種蓄電裝置用電極板之製造方法，其包括：將如上述[1]至[8]中任一項之塗佈液塗佈於集電體之表面上而形成導電性塗佈膜的步驟；及於上述導電性塗佈膜之表面上形成電極活性物質層的步驟。

[18]如上述[17]之蓄電裝置用電極板之製造方法，其中將上述塗佈液塗佈於上述集電體之表面上後，加熱去除上述塗佈液中所含之上述極性溶劑，或一面去除上述極性溶劑一面於 80~250℃ 下進行 1 秒~60 分鐘之熱處理。

進而，根據本發明，提供以下所示之蓄電裝置。

[19]一種蓄電裝置，其具備上述[13]至[16]中任一項之蓄電裝置用電極板。

[20]如上述[19]之蓄電裝置，其為二次電池或電容器。

(發明效果)

本發明之塗佈液由於將存在於集電體表面之活性氫與羧酸乙烯酯共聚合體之矽元素取代並使其形成化學鍵結，故而對集電體之密接力較高。又，由於對於主鏈不形成易以電氣化學方式分解之「-C-O-Si-」鍵構造，故而可以電氣化學方式形成穩定之導電性塗佈膜。因此，若使用本發明之塗佈液，則可於構成蓄電裝置用電極板之集電體與電極層之間形

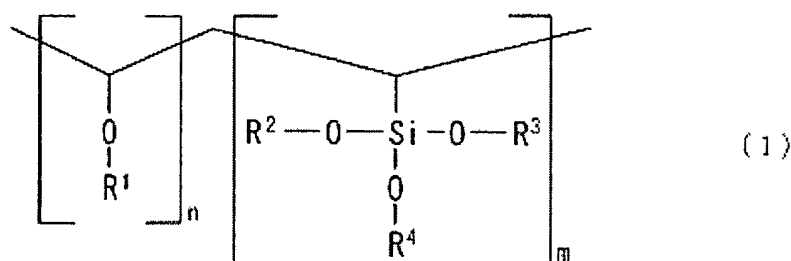
成耐電解液性及耐氧化性優異且與鋁箔或銅箔等集電體之密接性較高並且表面電阻率較低的成為底塗層之導電性電極膜。其結果可提供，於鋁箔或銅箔等之集電體之表面上設置有密接性、耐氧化性及耐電解液性等優異之電極層的電極板用構件。進而，由於亦可改善集電體與電極層之接觸電阻，故而可提供特性優異之電池用電極板或電容器用可極化電極板等蓄電裝置用電極板、及具備該等之蓄電裝置。

又，若使用本發明之塗佈液，則可形成與習知之導電性塗層相比密接力較強之導電性塗佈膜，因此於切割電極時難以產生導電性碎屑，可防止由使用時之短路導致的故障。

【實施方式】

(1) 塗佈液

本發明之塗佈液係用以於構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜者。並且，於本發明之塗佈液中含有(A)聚合物酸、(B)下述通式(1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、(C)導電性材料及(D)極性溶劑。以下，對其詳細情況進行說明。



(上述通式(1)中， R^1 係自 H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $R^2 \sim R^4$ 係獨立地自 H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇，m 與 n 之比率(m/n)為 0.0001~1)。

(聚合物酸)

於本發明之塗佈液中含有聚合物酸。所謂本說明書中之「聚合物酸」，係指具有複數個羧基或磷酸基等酸性基之聚合物，或複數個羧酸化合物或磷酸化合物聚合而成之聚合物。再者，酸性基可為游離之酸，亦可形成鹽。又，聚合物酸可為均聚合體，亦可為共聚合體。本發明之塗佈液所含之聚合物酸係具有使下述羧酸乙烯酯共聚合體交聯並硬化之交聯劑之功能的成分。

作為聚合物酸，較佳為含有羧基之乙烯單體之均聚合體、及含有羧基之乙烯單體與不含羧基之乙烯單體之共聚合體。作為更佳之聚合物酸，可列舉：酞菁聚羧酸、植酸、六偏磷酸、聚磷酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、順丁烯二酸等之均聚合體及該等之共聚合體；苯乙烯·順丁烯二酸共聚合體、異丁烯·順丁烯二酸共聚合體、乙烯醚·順丁烯二酸共聚合體、果膠酸、聚麩胺酸、聚蘋果酸、聚天冬醯胺酸、丙烯酸·順丁烯二酸·乙醇共聚合體等。其中，尤佳為聚丙烯酸、聚衣康酸、及聚順丁烯二酸。再者，作為聚丙烯酸之

市售品，除了商品名「JURYMER 水溶液 AC-10S」(重量平均分子量(Mw)=5000)以外，可列舉商品名「JURYMER 水溶液 AC-10L」、商品名「JURYMER 水溶液 10H」、及商品名「JURYMER 水溶液 10SH」(重量平均分子量(Mw)=2 萬～100 萬)(均為東亞合成公司製造)等。該等聚丙烯酸可單獨地使用一種，亦可考慮例如黏度等而將兩種以上組合使用。(羧酸乙烯酯共聚合體)

本發明之塗佈液中含有上述通式(1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體。再者，上述通式(1)中之 R^1 係自 H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇。

來自羧酸乙烯酯單體之有機基係作為羧酸乙烯酯共聚合體之原料者，其為自羧酸乙烯酯單體之羧酸部分除去羧基之有機基。作為羧酸乙烯酯單體，可列舉：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯(vinyl caprylate)、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、環己烷羧酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯(vinyl octoate)、單氯乙酸乙烯酯、己二酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、丁烯酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯。因此，來自羧酸乙烯酯單體之有機基可為可由鹵素取代之 $C_1 \sim C_{17}$ 直鏈或支鏈之烷基(例如甲基、乙基、丙基、戊基、庚基、壬基、十一烷基、

十三烷基、十五烷基、十七烷基、單氯甲基、1-乙基-戊基)、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基(例如環己基、環戊基)、芳香族基(例如苯基)。

可構成蓄電裝置之電解質之陽離子係如下所述，例如鋰、四乙基銨或三乙基甲基銨等四烷基銨等。

作為 R^1 ，較佳為 H、Na、或可構成蓄電裝置之電解質之陽離子，更佳為可構成蓄電裝置之電解質之陽離子(尤其是鋰)。作為 R^1 ，來自羧酸乙烯酯單體之有機基的比率較佳為 30%以下(即皂化度為 70%以上)，進而較佳為 20%以下(即皂化度為 80%以上)，尤佳為 10%以下(即皂化度為 90%以上)。

上述通式(1)中之 $R^2 \sim R^4$ 係獨立地且自 H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇。

作為 $R^2 \sim R^4$ 中之 $C_1 \sim C_6$ 烷基，為 $C_1 \sim C_6$ 之直鏈或支鏈之烷基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、正丁基，較佳為乙基。

於上述通式(1)中之 $R^2 \sim R^4$ 及上述之 R^1 中，可構成蓄電裝置之電解質之陽離子只要為可用作二次電池或電容器等蓄電裝置之電解質者即可。其中，尤佳為使用本發明之塗佈液製造之蓄電裝置之電解質陽離子。例如於鋰離子二次電池之情形時為鋰。又，於雙電層電容器之情形時為四烷基銨。再者，於使用四氟硼酸四乙基銨之雙電層電容器之情形時為四乙基銨，於使用三乙基甲基銨雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺之

雙電層電容器之情形時為三乙基甲基銨。

作為上述通式(1)中之 $R^2 \sim R^4$ ，較佳為 Na 或可構成蓄電裝置之電解質之陽離子，更佳為可構成蓄電裝置之電解質之陽離子(尤其是鋰)。

較佳為，上述通式(1)中之 $R^1 \sim R^4$ 之至少一者為可構成蓄電裝置之電解質之陽離子。於將所有上述通式(1)中之 $R^1 \sim R^4$ 被上述陽離子所取代之情形作為取代率 100% 之情形時，就電池容量或壽命之觀點而言，上述陽離子之取代率較佳為 5% 以上，進而較佳為 20% 以上。作為鋰以外之陽離子，可例示 Na 及 K 等鹼金屬或 Be、Mg、Ca 及 Sr 等鹼土類金屬等。

上述通式(1)中之 m 與 n 之比率(m/n)為 0.0001~1，進而較佳為 0.005~0.5，尤佳為 0.01~0.1。

上述通式(1)中之 m 較佳為 1~10000，進而較佳為 5~1000，尤佳為 10~500。

上述通式(1)中之 n 較佳為 20~100000，進而較佳為 200~20000，尤佳為 300~1000。

作為羧酸乙烯酯共聚合體，可例示藉由使乙酸乙烯酯與乙烯基三乙氧基矽烷發生反應獲得之共聚合體(R^1 為甲基， $R^2 \sim R^4$ 為乙基)。可使該共聚合體之乙酸乙烯酯部皂化形成羥基(R^1 及 $R^2 \sim R^4$ 為 H)。關於皂化度，就耐電解液性之觀點而言較佳為 50% 以上，進而較佳為 80% 以上，尤佳為 90%

以上。較佳為，於水解之羧酸乙烯酯共聚合體之 R^1 及 $R^2 \sim R^4$ 中，導入 Na 或可構成蓄電裝置之電解質之陽離子。

於上述反應中，作為乙酸乙烯酯以外所使用之羧酸乙烯酯化合物，可例示：丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕櫚酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、環己烷羧酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、單氯乙酸乙烯酯、己二酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、丁烯酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等。就價格或獲得之容易度之觀點而言較佳為乙酸乙烯酯。又，作為乙烯基三乙氧基矽烷以外所使用之矽烷化合物，可例示乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷等。就價格或獲得之容易度之觀點而言較佳為乙烯基三乙氧基矽烷。

本發明之塗佈液係將具有與存在於金屬表面之羥基化學鍵結之矽烷醇基之羧酸乙烯酯共聚合體作為結著劑而含有者。因此，可形成對於金屬製造之集電體之密接力較高的導電性塗佈膜。又，矽原子直接鍵結於羧酸乙烯酯共聚合體之主鏈碳。因此，可形成不易電氣化學分解之導電性塗佈膜。

進而，於本發明之塗佈液中，若將矽烷醇基之氫以 Na 或使用之可構成蓄電裝置之電解質之陽離子進行取代，則不存在於保存中矽烷醇彼此縮合增黏，或導電性塗佈膜之密接力下降之狀況。由於使乙酸乙烯酯部皂化時使用氫氧化鈉，故

而上述通式(1)中之 $R^1 \sim R^4$ 被 Na 所取代(專利文獻 7)，但存在 Na 離子妨礙電池於充放電時之離子傳導，或與電池特性之劣化有關之情形。因此，上述通式(1)中之 $R^1 \sim R^4$ 更佳為以電解質之陽離子取代者。

於上述通式(1)中之 $R^1 \sim R^4$ 為鋰(Li)之情形時，本發明之塗佈液較佳為作為鋰離子二次電池之集電體中所使用者。該種塗佈液係以鋰取代矽烷醇基之氫及羥基之至少一部分者。因此，可形成對於由矽烷醇彼此縮合導致之劣化、或由組入鋰離子二次電池中進行充放電時之寄生電容導致之鋰離子枯竭的離子源，因此可有助於提昇充放電容量。

(導電性材料)

本發明之塗佈液中含有導電性材料。藉由使用導電性材料，所形成之導電性塗佈膜之電氣接觸進一步提昇。因此，可製造內部電阻較低、容量密度較高之蓄電裝置。導電性材料可為導電性粒子或填料、或具有離子性之液體。

作為導電性粒子或填料，可列舉：Ag、Cu、Au、Al、Mg、Rh、W、Mo、Co、Ni、Pt、Pd、Cr、Ta、Pb、V、Zr、Ti、In、Fe、Zn 等金屬粉末或薄片或膠體；Sn-Pb 系、Sn-In 系、Sn-Bi 系、Sn-Ag 系、Sn-Zn 系合金粉末或薄片；乙炔黑、科琴黑、石墨、爐黑、單層或多層碳奈米纖維、單層或多層碳奈米管等導電性碳系材料；氧化鋅、氧化錫、氧化銦、氧化鈦(二氧化鈦、一氧化鈦等)等中，由於存在晶格缺陷生成

剩餘電子而顯示導電性的金屬氧化物系導電性填料等。該等導電性粒子或填料可單獨地使用一種或將兩種以上組合而使用。進而亦較佳為利用以偶合劑等對該等導電性粒子或填料之表面進行處理者。關於粒子之大小，就導電性或酸鹼性之觀點而言，較佳為 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 之範圍，進而較佳為 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 之範圍。

具有離子性之液體可為溶解有離子之液體或離子性液體。作為溶解有離子之液體的離子，於溶劑為水之情形時，可例示氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰等。於溶劑為碳酸二甲酯等有機物之情形時，可例示六氟磷酸鋰等。作為離子性液體之具體例子，可列舉 1,3-二甲基咪唑鎧硫酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎧雙(五氟乙基磺醯基)醯亞胺鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎧溴化物等咪唑鎧鹽衍生物；3-甲基-1-丙基吡啶鎧雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鹽、1-丁基-3-甲基吡啶鎧雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鹽等吡啶鎧鹽衍生物；四丁基銨十七氟基辛烷磺酸鹽、四苯基銨甲烷磺酸鹽等烷基銨衍生物；四丁基鎂甲烷磺酸鹽等鎂鹽衍生物等。該等具有離子性之液體可與導電性粒子或填料組合而使用。

(極性溶劑)

本發明之塗佈液中含有極性溶劑。作為極性溶劑，可使用習知公知者。作為極性溶劑之具體例子，可列舉：水；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類；碳酸乙二酯、碳酸甲乙酯、碳酸

二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯等碳酸酯類；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙烯甲醯胺、乙烯乙醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮、哌啶酮、N-甲基哌啶酮、N-乙基哌啶酮、六甲基磷酸三胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲基嘧啶酮、乙基嘧啶酮等胺類；二甲亞碲等亞碲類；四亞甲基碲等碲類等。

該等中，較佳為水、甲醇、乙醇、異丙醇、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮及二甲亞碲。該等極性溶劑可單獨地使用一種或將兩種以上組合而使用。該等極性溶劑可直接使用市售品，亦可根據需要精製後使用。

(組成)

關於本發明之塗佈液中所含之羧酸乙烯酯共聚合體之量，於將導電性材料設為1質量份之情形時，較佳為0.1~3質量份，進而較佳為0.3~2質量份。又，關於本發明之塗佈液中所含之聚合物酸之量，於將導電性材料設為1質量份之情形時，較佳為0.1~3質量份，進而較佳為0.3~2質量份。又，關於塗佈液之固形份濃度，於將塗佈液整體設為100質量%之情形時，較佳為0.02~40質量%，進而較佳為

0.02~35 質量%，尤佳為 0.1~35 質量%。

關於將塗佈液整體設為 100 質量份情形時之羧酸乙烯酯共聚合體的含量，較佳為 1~40 質量份，進而較佳為 1~20 質量份，尤佳為 1~10 質量份。又，關於將塗佈液整體設為 100 質量份之情形時之聚合物酸的含量，較佳為 1~40 質量份，進而較佳為 1~20 質量份。又，關於將塗佈液整體設為 100 質量份之情形時之導電性材料的含量，較佳為 0.1~30 質量份，進而較佳為 0.1~20 質量份，尤佳為 2~15 質量份。

若羧酸乙烯酯共聚合體及聚合物酸之含量過少，則存在所形成之導電性塗佈膜的強度、對於集電體之密接性、及耐電解液性不足之情形。另一方面，若羧酸乙烯酯共聚合體及聚合物酸之含量過多，則存在不易獲得均勻之塗佈液之情形。又，若導電性材料之含量過少，則存在所形成之導電性塗佈膜之導電性不足之情形。另一方面，若導電性材料之含量過多，則存在由於相對而言其他成分之含量不足，故而所形成之導電性塗佈膜之性能下降的情形。

較佳為，羧酸乙烯酯共聚合體係相對於聚合物酸 1 質量份之含量為 0.1~1 質量份。若羧酸乙烯酯共聚合體相對於聚合物酸 1 質量份之含量未達 0.1 質量份，則存在所形成之導電性塗佈膜之耐電解液性下降之情形。另一方面，若羧酸乙烯酯共聚合體相對於聚合物酸 1 質量份之含有比率超過 1 質量份，則存在所形成之導電性塗佈膜之耐氧化性下降之情

形。

(偶合劑)

本發明之塗佈液中可進而含有偶合劑。作為偶合劑較佳為矽烷偶合劑或鈦系偶合劑。作為矽烷偶合劑之具體例子，可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -巯基丙基三甲氧基矽烷等。再者，作為氟系之矽烷偶合劑之例子，可列舉(十三氟基-1,1,2,2-四氫辛基)三乙氧基矽烷。又，作為環氧改質矽烷偶合劑之例子，可列舉信越化學公司製造之偶合劑(商品名：KBM-403)。進而，作為氧雜環丁烷改質矽烷偶合劑之例子，可列舉東亞合成公司製造之偶合劑(商品名：TESOX)。

作為鈦系偶合劑之具體例子，可列舉：三乙醇胺鈦酸酯、乙醯基丙酮酸鈦、乙基乙醯乙酸鈦、乳酸鈦、乳酸鈦銨鹽、四硬脂基鈦酸酯、異丙基三異丙苯基苯基鈦酸酯、異丙基三(N-胺基乙基-胺基乙基)鈦酸酯、二異丙苯基苯基羥乙酸酯鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯醯基異硬脂醯基鈦酸酯、乳酸乙酯鈦、辛二醇鈦酸酯、異丙基三異

硬脂醯基鈦酸酯、三異硬脂基異丙基鈦酸酯、異丙基三(十二烷基苯磺醯基)鈦酸酯、四(2-乙基己基)鈦酸酯、丁基鈦酸酯二聚物、異丙基異硬脂醯基二丙烯醯基鈦酸酯、異丙基三(二辛基亞磷醯氧基)鈦酸酯、異丙基三(二辛基焦磷醯氧基)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷醯氧基)鈦酸酯、四辛基雙(二-十三烷基亞磷醯氧基)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷醯氧基鈦酸酯、雙(二辛基焦磷醯氧基)羥乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷醯氧基)伸乙基鈦酸酯、四-異丙基鈦酸酯、四-正丁基鈦酸酯、二異硬脂醯基伸乙基鈦酸酯等。

該等偶合劑可單獨地使用一種或將兩種以上組合而使用。藉由將偶合劑調配於塗佈液中，可使其與塗佈液中所含之成分之氫鍵性官能基發生反應進而提昇交聯密度。藉此，可進而抑制構成活性物質之元素與構成集電體之元素之相互取代反應。尤其是，藉由發生由鈦系偶合劑或矽烷偶合劑引起之交聯反應，可提昇交聯速度，或提昇密接力、強度、及電氣化學耐性。又，藉由調配入塗佈液中而使用，可防止於界面形成過度之絕緣性改質層，同時可抑制界面電阻之增大。

關於塗佈液中所含之偶合劑的量，相對於羧酸乙烯酯共聚合體 100 質量份較佳為 0.01~20 質量份，進而較佳為 0.1~10 質量份，尤佳為 0.3~3 質量份。

(交聯劑)

本發明之塗佈液中亦可含有上述聚合物酸以外之交聯劑。藉由含有交聯劑，可補強所形成之導電性塗佈膜。作為交聯劑之具體例子，可列舉：琥珀酸、檸檬酸等天然存在之有機酸；丁烷四羧酸、膦酸基丁烷三羧酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸等多元酸；乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、甘油聚縮水甘油醚等環氧化合物；甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、苯基二異氰酸酯等異氰酸酯化合物；將該等異氰酸酯化合物以苯酚類、醇類、活性亞甲基類、硫醇類、酸鹽胺類、鹽亞胺類、胺類、咪唑類、脲類、胺甲酸類、亞胺類、肟類、亞硫酸類等阻斷劑封閉之封閉異氰酸酯化合物，乙二醛、戊二醛、二醛基澱粉等醛化合物。

又，作為交聯劑之更為具體之例子，可列舉聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯化合物；羥甲基三聚氰胺、二羥甲基脲等羥甲基化合物；乙酸氧鋁、碳酸氧鋁、乳酸鈦等有機酸金屬鹽；三甲氧基鋁、三丁氧基鋁、四乙氧基鈦、四丁氧基鈦、四丁氧基鋁、二丙氧基乙醯丙酮鋁、二甲氧基雙(乙醯丙酮)鈦、二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯基)鈦等金屬烷氧化物化合物。

又，作為交聯劑之進而具體之例子，可列舉甲基三甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷等矽烷化合物；碳

二醯亞胺化合物等。於含有該等交聯劑之情形時，交聯劑之含量較佳為設為用作樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體的0.01~200 質量%。

(穩定劑)

本發明之塗佈液中可根據需要進而含有穩定劑。作為穩定劑之具體例子，可列舉：2,6-二第三丁基苯酚、2,4-二第三丁基苯酚、2,6-二第三丁基-4-乙基苯酚、2,4-雙(正辛基硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶等苯酚系抗氧化劑；烷基二苯基胺、N,N'-二苯基對苯二胺、6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉、N-苯基-N'-異丙基對苯二胺等芳香族胺系抗氧化劑；二月桂基-3,3'-硫代二丙酸酯、二-十三烷基-3,3'-硫代二丙酸酯、雙[2-甲基-4-{3-正烷基硫基丙醯氧基}-5-第三丁基苯基]硫化物、2-巰基-5-甲基苯并咪唑等硫化物系氫過氧化物分解劑；三(異癸基)亞磷酸酯、苯基二異辛基亞磷酸酯、二苯基異辛基亞磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、3,5-二第三丁基-4-羥基-苄基磷酸酯二乙基醚、雙(4-第三丁基苯基)磷酸鈉等磷系氫過氧化物分解劑；苯基水楊酸酯、4-第三辛基苯基水楊酸酯等水楊酸酯系光穩定劑；2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸等二苯甲酮系光穩定劑；2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2N-苯并三唑-2-基)苯酚]等苯并三唑系光穩定劑；苯基-4-哌啶基碳

酸酯、癸二酸雙-[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]等受阻胺系光穩定劑；[2,2'-硫基-雙(4-第三辛基酚基)]-2-乙基己基胺-鎳-(II)等 Ni 系光穩定劑；氰基丙烯酸酯系光穩定劑；草酸苯胺系光穩定劑等。該等穩定劑可單獨地使用一種或將兩種以上組合使用。

於含有該等穩定劑之情形時，關於穩定劑之含量，係相對於羧酸乙烯酯共聚合體 100 質量份較佳為設為 0.01~10 質量份，進而較佳為設為 0.05~5 質量份，尤佳為設為 0.1~1 質量份。

(其他樹脂成分)

於本發明之塗佈液中，可添加：以乙烯吡咯烷酮為構成單體之均聚合體(聚乙烯吡咯烷酮)、以乙烯吡咯烷酮為必須構成單體之共聚合體、殼聚糖、或該等之衍生物等樹脂成分。該等樹脂成分可單獨地使用一種或將兩種以上組合使用。藉由使塗佈液中含有該等樹脂成分，可提昇塗佈液中之導電性材料之分散性。進而，由於該等樹脂成分亦作為皮膜形成成分而發揮功能，故而可形成具有更為良好之特性之導電性塗佈膜。

(界面活性劑)

本發明之塗佈液中，為了調整濕潤性，可含有各種界面活性劑。作為界面活性劑，可使用陰離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、非離子(nonion)型界面活性劑。

作為陰離子性界面活性劑之具體例子，可列舉：肥皂、月桂基硫酸鹽、聚氧乙烯烷基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯、N-鹽基胺基酸鹽、 α -烯烴磺酸鹽、烷基硫酸酯鹽、烷基苯基醚硫酸酯鹽、甲基牛磺酸鹽等。作為兩性界面活性劑之具體例子，可列舉：鹽酸烷基二胺基乙基甘胺酸、2-烷基-N-羧甲基-N-羥基乙基咪唑甜菜鹼、月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、椰油脂肪酸鹽胺基丙基甜菜鹼、脂肪酸烷基甜菜鹼、磺基甜菜鹼、胺氧化物等。又，作為非離子(nonion)型界面活性劑之具體例子，可列舉：聚乙二醇之烷基酯型化合物、三乙二醇單丁基醚等烷基醚型化合物、聚氧基山梨糖醇酐酯等酯型化合物、烷基苯酚型化合物、氟型化合物、聚矽氧型化合物等。該等界面活性劑可單獨地使用一種或將兩種以上組合使用。

於含有該等界面活性劑之情形時，關於界面活性劑之含量，係相對於羧酸乙烯酯共聚合體 100 質量份較佳為設為 0.01~50 質量份，進而較佳為 0.1~20 質量份，尤佳為設為 1~10 質量份。

(絕緣性填料)

本發明之塗佈液中，為了提昇所形成之導電性塗佈膜之機械強度或熱特性，可於不損害導電性之範圍內根據需要含有各種絕緣性填料。作為絕緣性填料之具體例子，可列舉：氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、二氧化鈦等金屬氧化物之粉末；

膠體二氧化矽、二氧化鈦溶膠、氧化鋁溶膠等溶膠；滑石、高嶺石、膨潤石等黏土礦物；碳化矽、碳化鈦等碳化物；氮化矽、氮化鋁、氮化鈦等氮化物；氮化硼、硼化鈦、氧化硼等硼化物；莫來石等複合氧化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂等氫氧化物等；可提高介電常數之鈦酸鋇等。

於含有該等絕緣性填料之情形時，關於絕緣性填料之含量，係相對於羧酸乙烯酯共聚合體 100 質量份較佳為設為 0.001~10 質量份，進而較佳為設為 0.01~5 質量份，尤佳為設為 0.1~2 質量份。

(製備方法等)

製備本發明之塗佈液時，首先，將作為樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體、導電性材料、聚合物酸、及根據需要使用之其他成分等以成為規定比率之方式添加於極性溶劑中。然後，若使該等成分混合分散，則可製備本發明之塗佈液。於使各成分混合分散時，可根據需要，使用習知公知之均化器、珠磨機、球磨機、砂磨機、輥磨機等分散機，或行星式混合機等混練機。

再者，各成分可直接使用市售品，亦可根據需要使用精製者。又，將羧酸乙烯酯共聚合體及聚合物酸添加於極性溶劑中之順序並無特別限定，可首先添加羧酸乙烯酯共聚合體與聚合物酸之任一者，亦可同時添加兩者。於使羧酸乙烯酯共聚合體及聚合物酸溶解於極性溶劑中時，可於室溫條件下攪

拌，亦可根據需要於加熱條件下攪拌。再者，較佳為加熱至 80°C 以上使其溶解。

本發明之塗佈液較佳為使用習知公知之物理加工方法，於塗佈前實施物理加工處理。作為物理加工方法，例如可列舉使用珠磨機、球磨機、砂磨機、顏料分散機、擂潰機、超音波分散機、均化器、行星式混合機、霍巴特混合機等之加工方法。

例如，於使用珠磨機之加工方法之情形時，將氧化鋅製珠粒(直徑 0.03~3 mm)以填充率成為 50~95%之方式填充於陶瓷製容器中，並以轉子周速 5~20 m/s、利用分批式或連續循環式進行分散處理即可。

進而較佳為，以所形成之導電性塗佈膜之表面電阻率成為 3,000 $\Omega/\square$ 以下之方式製備塗佈液。將導電性塗佈膜之表面電阻率設為上述數值範圍，例如只要適宜調整導電性材料之含有比率即可。再者，關於導電性塗佈膜之表面電阻率可於玻璃板上形成乾燥膜厚 4 μm 之導電性塗佈膜，並依據 JIS K 7194 而測定。

(2)導電性塗佈膜、電極板用構件、及蓄電裝置用電極板

若使用上述塗佈液，則可形成作為二次電池或電容器等蓄電裝置用電極板之構成材料較為有用之本發明的導電性塗佈膜。導電性塗佈膜例如可藉由於構成蓄電裝置之電極板之集電體等之表面，以乾燥膜厚較佳為 0.1~10 μm 、進而較

佳為 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、尤佳為 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之方式進行塗佈後，進行熱處理而形成。再者，熱處理之條件較佳為設為 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、1 秒 $\sim$ 60 分鐘。藉由以該種條件進行熱處理，可使作為樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體充分地交聯，而形成對於集電體等之密接性及耐電解液性進一步提昇之導電性塗佈膜。

於本發明之導電性塗佈膜在玻璃板上以乾燥膜厚 $4 \mu\text{m}$ 而形成之情形時，依據 JIS K 7194 所測定之表面電阻率較佳為 $3,000 \Omega/\square$ 以下，更佳為 $2,000 \Omega/\square$ 以下。若將表面電阻率超過 $3,000 \Omega/\square$ 之導電性塗佈膜應用於電極板中，則內部電阻升高，因此獲得高效率且長壽命之電池或電容器較為困難。

導電性塗佈膜之表面電阻率可依據以下所示之方法而測定。首先，於玻璃板上塗佈塗佈液後，於 200°C 下加熱處理 1 分鐘形成乾燥膜厚 $4 \mu\text{m}$ 之導電性塗佈膜。依據 JIS K 7194，利用四探針法測定形成之導電性塗佈膜之表面電阻率。再者，測定時可使用商品名「Loresta GP」及「MCP-T610」(Mitsubishi Chemical Analytech 製造)。又，測定條件設為 25°C 、相對濕度 60% 即可。

於集電體之表面上形成有導電性塗佈膜之情形時，藉由於該導電性塗佈膜之表面上形成電池用正極層、電池用負極層或電容器用之可極化電極層，可獲得電極層-集電體間之電

阻較小、環境負荷較少之蓄電裝置用電極板。

本發明之電極用構件係具備集電體、與配設於該集電體之表面上之上述導電性塗佈膜者。又，本發明之蓄電裝置用電極板係具備上述電極板用構件、與配設於導電性塗佈膜之表面上之電極活性物質層者。即，本發明之蓄電裝置用電極板係於集電體與電極活性物質層(電極層)之間，將使用本發明之塗佈液所形成之導電性塗佈膜作為底塗層而配置者。因此，於構成蓄電裝置用電極板之導電性塗佈膜中作為必須成分而含有作為樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體、聚合物酸及導電性材料。

(3)蓄電裝置用電極板之製造方法

本發明之蓄電裝置用電極板之製造方法具有如下步驟：將上述塗佈液塗佈於集電體之表面上形成導電性塗佈膜之步驟(第一步驟)，及於所形成之導電性塗佈膜之表面上形成電極活性物質層之步驟(第二步驟)。作為集電體，可列舉：包含鋁、鋁、鋁、鈦、鉛、鋅、鋅、鎢、鈹、銻等金屬箔之正極集電體；包含銅等金屬箔之負極集電體。作為正極集電體，較佳為具有對於電解液之耐蝕性、輕量且機械加工較為容易之鋁箔。金屬箔(集電體)之厚度較佳為 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $8\sim 25\ \mu\text{m}$ 。較佳為，集電體之表面以矽烷系、鈦酸酯系、鋁系等偶合劑進行預先處理。

第一步驟中，藉由各種塗佈方法將塗佈液塗佈於集電體之

表面上。塗佈液較佳為以乾燥厚度計成為 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之方式進行塗佈，進而較佳為以成為 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 之方式進行塗佈，尤佳為以成為 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 之方式進行塗佈。未達 $0.1 \mu\text{m}$ 時存在均勻地塗佈較為困難之情形。另一方面，若超過 $10 \mu\text{m}$ ，則存在所形成之導電性塗佈膜之可撓性下降之情形。作為各種塗佈方法之具體例子，可列舉：凹版印刷塗佈、凹版印刷反向塗佈、輥塗、邁耶棒式塗佈、刮塗、刀塗、氣刀塗佈、刮刀式塗佈、槽模塗佈、滑動塗佈、浸漬塗佈等。

塗佈塗佈液後，例如若加熱去除塗佈液中所含之極性溶劑，或一面去除極性溶劑一面進行熱處理，則可形成作為底塗層而發揮功能之導電性塗佈膜。熱處理之條件較佳為設為 $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、1 秒 $\sim$ 60 分鐘。藉由以該種條件進行熱處理，可使作為樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體充分地交聯，並進一步提昇所形成之導電性塗佈膜對於集電體之密接性及耐電解液性。再者，若熱處理之條件未達 80°C 或未達 1 秒，則存在所形成之導電性塗佈膜對於集電體之密接性及耐電解液性不充分之情形。

第二步驟中，於所形成之導電性塗佈膜之表面上形成電極活性物質層(電極層)。藉此，可獲得蓄電裝置用電極板。為了更為提昇電極層之均質性，較佳為使用金屬輥、加熱輥、壓片機等對電極層進行按壓處理。較佳為，按壓處理之條件設為 $500 \sim 7,500 \text{ kgf/cm}^2$ 。若未達 500 kgf/cm^2 ，則存在電極

層之均質性不易提昇之情形。另一方面，若超過 7,500 kgf/cm²，則包含集電體之蓄電裝置用電極板本身存在容易破損之傾向。

以上述方式獲得之本發明之蓄電裝置用電極板係於集電體與電極層之間，形成、配置有包括適度分散之導電性材料及作為以聚合物酸交聯之樹脂黏合劑之羧酸乙烯酯共聚合體之密接性、耐氧化還原性、耐溶劑性優異且具有可撓性的底塗層者。該底塗層具有如上所述之特性。

(4)蓄電裝置

若使用本發明之蓄電裝置用電極板(正極板、負極板、及可極化電極板)，則可製造非水電解液二次電池等二次電池或雙電層電容器及鋰離子電容器等電容器。即，本發明之蓄電裝置係具備上述蓄電裝置用電極板者。構成本發明之蓄電裝置之蓄電裝置用電極板提昇集電體與電極層間之密接力，因此防止由使用時之剝離導致之電池特性之劣化。又，由於降低集電體與電極層之間之電阻，故而可高速率地充放電。再者，於集電體表面與導電性塗佈膜之間，形成電氣化學穩定之界面鍵結狀態。因此，可防止伴隨長期多循環重複充放電或於充電之狀態下高溫放置之情形時之電氣分解的電池特性之劣化。

本發明之蓄電裝置內部電阻較低，又，不易發生集電體與電極層間之剝離。因此，可流通大電流，且可急速充放電。

又，由於導電性塗佈膜化學性牢固地鍵結於集電體表面，故而可抑制伴隨界面之劣化之電阻值之增大。進而，充放電試驗或保存試驗等長期可靠性試驗後之電池特性之降低較小。尤其是，用以形成導電性塗佈膜之塗佈液中所含之羧酸乙烯酯共聚合體的主鏈碳原子上直接鍵結有矽。因此，羧酸乙烯酯共聚合體與存在於集電體表面之極性取代基(例如羥基等)形成共價鍵。因此，所形成之導電性塗佈膜對於集電體表面之密接性優異，同時電氣化學耐久性亦優異。又，由於塗佈液中所含之聚合物酸與羧酸乙烯酯共聚合體中之羥基彼此或集電體表面之羥基之間交聯，故而具有使所形成之導電性塗佈膜不易電氣化學分解之效果。

(二次電池)

例如，於製造鋰系非水鋰離子電池之情形時，使用使作為溶質之鋰鹽溶解於有機溶劑或離子液體中之非水電解液。作為鋰鹽之具體例子，可列舉： LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等無機鋰鹽； $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等有機鋰鹽等。

作為有機溶劑，可列舉：環狀酯類、鏈狀酯類、環狀醚類、鏈狀醚類等。作為環狀酯類，例如可列舉：碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、 γ -丁內酯、碳酸伸乙烯酯、2-甲

基- γ -丁內酯、乙醯基- γ -丁內酯、 γ -戊內酯等。

作為鏈狀酯類，例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸甲基丁基酯、碳酸甲基丙基酯、碳酸乙基丁基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸丁基丙基酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯、乙酸烷基酯等。

作為環狀醚類，例如可列舉：四氫呋喃、烷基四氫呋喃、二烷基烷基四氫呋喃、烷氧基四氫呋喃、二烷氧基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、烷基-1,3-二氧戊環、1,4-二氧戊環等。作為鏈狀醚類，可列舉：1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二乙基醚、乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚、四乙二醇二烷基醚等。

離子液體係僅包含有機陽離子及陰離子之組合之離子而成的液體。作為有機陽離子，例如可列舉：1-乙基-3-甲基咪唑鎓離子等二烷基咪唑鎓陽離子；1,2-二甲基-3-丙基咪唑鎓離子等三烷基咪唑鎓陽離子；二甲基乙基甲氧基銨離子等四烷基銨離子；1-丁基吡啶鎓離子等烷基吡啶鎓離子；甲基丙基吡咯烷鎓離子等二烷基吡咯烷鎓離子；甲基丙基哌啶鎓離子等二烷基哌啶鎓離子等。該等有機陽離子可單獨地使用一種或將兩種以上組合而使用。

作為與該等有機陽離子成對之陰離子，可列舉： AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ 、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ 、 BF_4^- 、 $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、

CF_3SO_3^- (TfO: 三氟甲基磺酸根陰離子)、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI: 雙(三氟甲烷磺醯)亞胺陰離子)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI: 雙(氟磺醯)亞胺陰離子)、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (TFSM)等。再者，二次電池之其他構成係與習知公知之二次電池相同。

(電容器)

構成電容器用之可極化電極板之導電性塗佈膜中，含有羧酸乙烯酯共聚合體、聚合物酸、及導電性材料。製造可極化電極板時所使用之塗佈液中，羧酸乙烯酯共聚合體之含量以每 100 質量份塗佈液之固形份量計較佳為 1~40 質量份，進而較佳為 1~20 質量份，尤佳為 1~10 質量份。若羧酸乙烯酯共聚合體之含量過少，則存在塗佈膜成分容易自所形成之導電性塗佈膜脫落之情形。另一方面，若羧酸乙烯酯共聚合體之含量過多，則存在導電性材料被羧酸乙烯酯共聚合體覆蓋而隱藏而獲得之可極化電極板之內部電阻增大之情形。

作為聚合物酸，就對於羧酸乙烯酯共聚合體之交聯性方面而言，較佳為羧基或磷酸基等酸性基之含量較多者。關於塗佈液中所含之聚合物酸之量，相對於每 100 質量份羧酸乙烯酯共聚合體較佳為 100~1000 質量份，進而較佳為 100~500 質量份。若聚合物酸之含量未達 100 質量份，則存在所形成之導電性塗佈膜對於集電體之密接性及耐電解液性變得不充分之情形。另一方面，若聚合物酸之含量超過 1000 質量份，則存在所形成之羧酸乙烯酯共聚合體之交聯物(交聯聚

合物)對於電解液之不溶解性及非膨潤性降低之傾向，同時經濟上亦存在不利之傾向。

作為製造電容器用之可極化電極板時使用之塗佈液中所含的導電性材料，較佳為乙炔黑、科琴黑、碳黑、碳奈米纖維、碳奈米管等導電性碳。藉由使用該種導電性材料，可使所形成之導電性塗佈膜之電氣接觸進一步提昇，同時降低電容器之內部電阻，且提高容量密度。關於塗佈液中所含之導電性材料之量，相對於塗佈液 100 質量份較佳為 0.1~30 質量份，進而較佳為 2~15 質量份。

較佳為，根據需要將製造電容器用之電極板時所使用之塗佈液於塗佈前藉由物理加工方法進行加工處理。作為物理加工方法，例如可列舉使用珠磨機、球磨機、砂磨機、顏料分散機、擂潰機、超音波分散機、均化器、行星式混合機、霍巴特混合機等之加工方法。又，亦較佳為如下方法：於將各成分混合時，首先使用擂潰機、行星式混合機、亨舍爾混合機、混合均質儀等混合機對導電性材料進行處理，繼而添加羧酸乙烯酯共聚合體或聚合物酸之溶液並均勻地混合。藉由採用該方法，可容易地獲得均勻之塗佈液。又，藉由使用均勻之塗佈液，可獲得具有更為良好之特性之電容器用之可極化電極板。

作為構成集電體之材料，較佳為具有導電性之同時具有電氣化學耐久性者。尤其是，就耐熱性之觀點而言，較佳為包

含鋁、鈦、鉭、不鏽鋼、金、鉑等金屬材料之集電體，進而較佳為包含鋁或鉑之集電體。集電體之形狀並無特別限制，但通常使用厚度 0.001~0.5 mm 左右之片狀者。

若將塗佈液塗佈於集電體之表面上並進行乾燥，則可形成導電性塗佈膜。作為塗佈液之塗佈方法，可列舉：刮刀成形法、浸漬法、逆輥塗佈法、直接輥式塗佈法、凹版法、擠出塗佈法、刷塗法、噴塗法等。

塗佈液之黏度因塗佈機之種類或塗佈線之形狀而不同，但通常為 10~100,000 mPa·s，較佳為 50~50,000 mPa·s，進而較佳為 100~20,000 mPa·s。塗佈之塗佈液之量並無特別限制，為乾燥並去除極性溶劑後所形成之導電性塗佈膜之厚度通常成為 0.05~100 μm 、較佳成為 0.1~10 μm 的量。再者，乾燥方法及條件等與製造電池用之電極板之情形相同。

可使用上述可極化電極板、電解液及分隔件等零件，依據常法製造雙電層電容器或鋰離子電容器。具體而言，將經由分隔件積層可極化電極板而獲得之積層體根據電容器形狀而進行卷、折等再裝入容器。繼而，於容器中注入電解液後封口即可製造電容器。

作為電解液，較佳為使電解質溶解於有機溶劑中而獲得之非水電解液。作為雙電層電容器用電解質，可使用習知公知之任一者。作為該種電解質之具體例子，可列舉：四乙基銨

四氟硼酸酯、三乙基單甲基銨四氟硼酸酯、四乙基銨六氟磷酸酯等。又，作為鋰離子電容器用之電解質之具體例子，可列舉： LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等鋰鹽。

溶解該等電解質之有機溶劑(電解液溶劑)亦只要為用作通常之電解液溶劑者則並無特別限定。作為電解液溶劑之具體例子，可列舉：碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等內酯類；環丁砜類；乙醯腈等腈類等。該等電解液溶劑可單獨地使用一種或將兩種以上組合使用。該等之中碳酸酯類由於耐電壓較高故而較佳。電解液之濃度通常為 0.5 mol/L 以上，較佳為 0.8 mol/L 以上。

作為分隔件，可使用如下等公知者：聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴製造之微孔膜或不織布，以通常稱為電解電容器紙之紙漿為主原料之多孔膜。又，亦可將使無機陶瓷粉末及樹脂黏合劑分散於溶劑中者於電極層上進行塗佈及乾燥而形成分隔件。進而，亦可使用固體電解質或凝膠電解質代替分隔件。再者，關於容器等其他材料，可使用通常用於電容器中之任一者。

[實施例]

繼而，列舉實施例對本發明進而具體地進行說明，但本發明並不受該等實施例限定。再者，文中之「份」或「%」只要無特別聲明則為質量基準。

(1)羧酸乙烯酯共聚合體 A~E 之合成

(羧酸乙烯酯共聚合體 A)

於帶有冷卻機之 10 L 三口燒瓶中，添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、及乙烯基三乙氧基矽烷 50 份，一面攪拌一面進行乾燥氫氣置換，並將溫度升高直至 60°C。此後，滴加 3.5% 之 2,2'-偶氮二異丁腈之甲醇溶液 1200 份。一面經過 5 小時滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 100 份一面進行聚合。藉由導入甲醇蒸汽而去除未反應之乙酸乙烯酯。此時將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 100 份於 40°C 下一面攪拌一面滴加。粉碎獲得之白色凝膠並以甲醇洗淨去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，繼而使其乾燥，藉此獲得羧酸乙烯酯共聚合體 A。獲得之羧酸乙烯酯共聚合體 A 之 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy，電感耦合電漿原子發射光譜法)之元素分析之結果得知：含有 1 mol% 乙烯矽烷單位，羧酸乙烯酯部之 99% 經皂化。分子量係以 GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)測定， $m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

(羧酸乙烯酯共聚合體 B)

於帶有冷卻機之 10 L 三口燒瓶中，添加甲醇 1200 份、乙酸乙烯酯 1400 份、及乙烯基三乙氧基矽烷 200 份，一面攪拌一面進行乾燥氫氣置換，並將溫度升高直至 60°C。此後，滴加 3.7% 之 2,2'-偶氮二異丁腈之甲醇溶液 1300 份。一面經過 5 小時滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 200 份一

面進行聚合。藉由導入甲醇蒸汽去除未反應之乙酸乙烯酯。此時將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 150 份於 40°C 下一面攪拌一面滴加。粉碎獲得之白色凝膠並以甲醇洗淨去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，繼而使其乾燥，藉此獲得羧酸乙烯酯共聚合體 B。獲得之羧酸乙烯酯共聚合體 B 之 ICP-AES 之元素分析之結果得知：含有 2.5 mol% 乙烯矽烷單位，羧酸乙烯酯部之 99% 經皂化。分子量係以 GPC 測定， $m/n = 0.026$ ， $m = 25$ ， $n = 975$ 。

(羧酸乙烯酯共聚合體 C)

於帶有冷卻機之 10 L 三口燒瓶中，添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、及乙烯基三乙氧基矽烷 50 份，一面攪拌一面進行乾燥氫氣置換，並將溫度升高直至 60°C。此後，滴加 3.5% 之 2,2'-偶氮二異丁腈之甲醇溶液 1200 份。一面經過 5 小時滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 100 份一面進行聚合。藉由導入甲醇蒸汽去除未反應之乙酸乙烯酯。此時將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 60 份於 40°C 下一面攪拌一面滴加。粉碎獲得之白色凝膠並以甲醇洗淨去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，繼而使其乾燥，藉此獲得羧酸乙烯酯共聚合體 C。獲得之羧酸乙烯酯共聚合體 C 之 ICP-AES 之元素分析之結果得知：含有 1 mol% 乙烯矽烷單位，羧酸乙烯酯部之 75% 經皂化。分子量係以 GPC 測定， $m/n = 0.01$ ， $m = 10$ ， $n = 990$ 。

(羧酸乙烯酯共聚合體 D)

於帶有冷卻機之 10 L 三口燒瓶中，添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、及乙烯基三乙氧基矽烷 50 份，一面攪拌一面進行乾燥氫氣置換，並將溫度升高直至 60°C。此後，滴加 3.5% 之 2,2'-偶氮二異丁腈之甲醇溶液 1200 份。一面經過 5 小時滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 100 份一面進行聚合。藉由導入甲醇蒸汽去除未反應之乙酸乙烯酯。此時將氫氧化鋰之 5% 甲醇溶液 250 份於 40°C 下一面攪拌一面滴加，滴加結束後，於 60°C 下攪拌 5 小時。粉碎獲得之白色凝膠並以甲醇洗淨去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，繼而使其乾燥，藉此獲得 Li 型之羧酸乙烯酯共聚合體 D。獲得之羧酸乙烯酯共聚合體 D 之 ICP-AES 之元素分析之結果得知：含有 5% 鋰，含有 1 mol% 乙烯矽烷單位，羧酸乙烯酯部之 98% 經皂化。分子量係以 GPC 測定， $m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

(羧酸乙烯酯共聚合體 E)

將 100 份羧酸乙烯酯共聚合體 A 於離子交換水 9900 份中於 80°C 下加熱溶解 12 小時，並冷卻直至室溫。此後，添加四乙基銨氯化物 5 份，攪拌 30 分鐘。此後，添加離子交換性樹脂(商品名：AMP01，三菱化學公司製造)500 份，進而攪拌 12 小時。除去離子交換性樹脂後，以減壓蒸餾除去水分，藉此獲得四乙基銨型之羧酸乙烯酯共聚合體 E。所獲得

之羧酸乙烯酯共聚合體 E，係使原料中使用之羧酸乙烯酯共聚合體 A 中之鈉之 70% 被四乙基銨取代。

(2) 塗佈液之製備

(實施例 1)

於 12.5% 聚丙烯酸水溶液 40 份中添加乙炔黑 5 份，以分散攪拌機攪拌混合後，利用珠磨機(直徑 0.8 mm 之氧化鋁珠粒，填充率 70%)進行 1 小時分散處理獲得分散液。於獲得之分散液中添加 5 份羧酸乙烯酯共聚合體 A 及 50 份離子交換水，攪拌混合 30 分鐘製備塗佈液。再者，作為聚丙烯酸水溶液，使用商品名「JURYMER 水溶液 AC-10S」(東亞合成公司製造， $M_w = 5000$)。

(實施例 2~12、比較例 1 及 2)

除了如表 1 所示般進行各成分之調配以外，以與上述之實施例 1 相同之方式製備塗佈液。再者，表 1 中之省略語之意思如下所示。

- AB：乙炔黑
- KB：科琴黑
- FB：爐黑
- CNT：碳奈米管
- PMA：均苯四甲酸
- TMA：偏苯三甲酸
- MeOH：甲醇

·IPA：異丙醇

·NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

表 1：塗佈液之製備

	聚合物酸		樹脂黏合劑		導電性材料		交聯劑		溶劑	
	種類	份	種類	份	種類	份	種類	份	種類	份
實施例 1	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 A	5	AB	5			水	85
實施例 2	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 B	5	AB	5			水	85
實施例 3	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 C	5	AB	5			水	85
實施例 4	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 D	5	AB	5			水	85
實施例 5	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 E	5	AB	5			水	85
實施例 6	聚衣康酸	3	羧酸乙烯酯 共聚合體 A	7	KB	4			水/IPA=9/1	86
實施例 7	聚順丁烯二酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 A	4	FB	7			水/MeOH =8/2	84
實施例 8	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 B	5	CNT	3			水/NMP =5/5	87
實施例 9	聚丙烯酸	7	羧酸乙烯酯 共聚合體 C	5	AB	10	TMA	1	水	77
實施例 10	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 D	5	AB	8	PMA	1	水	81
實施例 11	聚丙烯酸	10	羧酸乙烯酯 共聚合體 A	5	AB	10			水	75
實施例 12	聚丙烯酸	5	羧酸乙烯酯 共聚合體 A	10	AB	10			水	75
比較例 1	聚丙烯酸	5			AB	5			水	90
比較例 2			羧酸乙烯酯 共聚合體 A	5	AB	5			水	90

(3)導電性塗佈膜之製作

(實施例 13)

於厚度 20 μm 之鋁箔(集電體)之單面上，使用刮刀式輥塗機塗佈實施例 1 之塗佈液。使用烘箱於 110°C 下加熱處理 2 分鐘後，進而於 180°C 下加熱處理 2 分鐘。藉此，去除溶劑之同時使聚合物成分交聯，於集電體上形成乾燥膜厚 1

μm 之導電性塗佈膜。

(實施例 14~24、比較例 3~5)

除了使用如表 2 所示之塗佈液以外，以與上述實施例 13 相同之方式於集電體上形成導電性塗佈膜。再者，比較例 5 中，使用於聚偏二氟乙烯之 NMP 溶液 5 份中使乙炔黑 5 份分散而獲得之塗佈液(方便起見，表 2 中記作「PVDF 溶液」)。(密接性之評價)

使用切割機，於製作之導電性塗佈膜上間隔 1 mm 劃正交之橫豎各 11 條平行線，於 1cm^2 之範圍內形成 100 個網眼。於網眼上貼附隱形膠帶後剝離，計算不貼付於隱形膠帶而未剝離之網眼之個數，算出 10 次之平均值。將結果示於表 2 中。再者，將未剝離之網眼之個數作為導電性塗佈膜對於集電體之密接性之指標。

(耐電解液性之評價)

於碳酸乙二酯：碳酸丙二酯：二甲氧基乙烷=1：1：2(體積比)之混合溶劑 1 L 中使 1 mol 之 LiPF_6 作為支援電解質而溶解所獲得的 LiPF_6 溶液(電解液)中，將以與上述相同之順序形成有網眼之導電性塗佈膜於 70°C 下浸漬 72 小時。目視觀察浸漬後之導電性塗佈膜之狀態，並依據以下所示之基準對導電性塗佈膜之耐電解液性(溶解·膨潤性)進行評價。將結果示於表 2 中。

◎：均無發現溶解、膨潤、及剝離。

○：少許膨潤，但未見剝離。

×：溶解或膨潤之同時可見剝離。

(耐氧化性之評價)

於 6%過氧化氫水溶液中浸漬導電性塗佈膜，並於 80℃ 下加熱處理 3 小時後，進行水洗及風乾。將導電性塗佈膜(乾燥塗膜)之表面以食指之指腹摩擦並依據以下所示之基準對導電性塗佈膜之耐氧化性進行評價。將結果示於表 2 中。

◎：加熱處理後不剝離，且即使將乾燥塗膜之表面以食指之指腹大力摩擦亦不剝離，且表面之碳亦不脫落。

○：加熱處理後不剝離，且即使將乾燥塗膜之表面以食指之指腹大力摩擦亦不剝離。然而，表面之碳少許脫落。

×：加熱處理後剝離，或加熱處理後不剝離但若將乾燥塗膜之表面以食指之指腹大力摩擦則剝離。

(表面電阻率之測定)

於玻璃板上使用刮刀式輥塗機將表 2 中所示之塗佈液分別塗佈後，於 200℃ 下加熱處理 1 分鐘，於玻璃板上形成乾燥膜厚 4 μm 之導電性塗佈膜。依據 JIS K 7194，藉由四探針法測定形成之導電性塗佈膜之表面電阻率。再者，測定時使用商品名「Loresta GP」及「MCP-T610」(Mitsubishi Chemical Analytech 製造)。又，於 25℃、相對濕度 60%之條件下進行測定。

表 2：導電性塗佈膜之製作及評價

	塗佈液	未剝離之網眼之 個數(平均值)	耐電解 液性	耐氧 化性	表面電阻率 ($\times 10^3 \Omega/\square$)
實施例 13	實施例 1	99	◎	◎	1.7
實施例 14	實施例 2	100	◎	◎	1.5
實施例 15	實施例 3	100	◎	◎	1.6
實施例 16	實施例 4	100	◎	◎	1.6
實施例 17	實施例 5	100	◎	◎	1.7
實施例 18	實施例 6	100	○	○	1.8
實施例 19	實施例 7	98	◎	◎	1.3
實施例 20	實施例 8	100	◎	◎	1.2
實施例 21	實施例 9	99	◎	◎	0.8
實施例 22	實施例 10	100	◎	◎	0.9
實施例 23	實施例 11	99	◎	◎	1.1
實施例 24	實施例 12	100	◎	◎	1.0
比較例 3	比較例 1	95	×	◎	0.8
比較例 4	比較例 2	93	×	○	0.7
比較例 5	PVDF 溶液	64	○	×	1.9

(4)電池之製作

(實施例 25～29、比較例 6)

實施例 25～29 及比較例 6 中，使用含有羧酸乙烯酯共聚合體、聚羧酸、及導電性材料之塗佈液製造鋰離子二次電池，並進行評價，對評價方法進行說明。

[試驗例 1]

針對下述實施例及比較例中製造之鋰離子二次電池測定下述特性。

(初始容量)

為了體現初始容量，以 0.01 mA 之定電流充電直至電壓成為 4.3 V，繼而以 4.3 V 之定電壓充電 2 小時。此後，以 0.01 mA 之定電流放電直至電壓成為 3 V。將此重複 3 次，並以

第 3 次之放電容量作為初始容量。

(初始內部電阻)

作為初始內部電阻，使測定初始容量後之電池成為 4.3 V 之電位，並於以該電位為中心 ± 10 mV 之電壓變化下測定 1 kHz 之阻抗。

(速率特性)

根據初始容量求放電速率，並測定放電速率以外之放電容量。充電係每次經過 10 小時以定電流使電壓上升直至 4.3 V 後，以 4.3 V 定電壓充電 2 小時。此後，經過 10 小時以定電流放電直至成為 3 V，並將此時之放電容量作為 0.1C 之放電容量。繼而相同地充電後根據 0.1C 時求得之放電容量以 1 小時放電結束之電流值進行放電，並求此時之放電容量作為 1C 時之放電容量。同樣地，求 3C、10C、30C 時之放電容量，並算出以 0.1C 時之放電容量為 100%時之容量維持率。

(循環壽命)

實施以 1C 充電直至 4.3 V，再於 4.3 V 之定電壓下充電 2 小時後以 1C 放電之充放電試驗。此時，計算放電容量相對於最初之第 1 次放電百分比，並以容量達到 80%時之充放電次數作為壽命。

(漂錫試驗)

於 60°C 下以 0.1C 充電直至 4.3 V，並大約每隔 1 日測定

於 4.3 V 之定電壓下之阻抗變化。以電阻值變成 2 倍之時間作為壽命。

(耐久試驗後之電極之剝離試驗)

於上述循環壽命條件下對電池進行 1000 循環耐久充放電試驗，分解電池並確認耐久試驗後活性物質層是否自正極及負極脫附。評價基準如下。

○：完全未見脫附。

△：持續脫附，集電體之一部分呈剝離露出。

×：活性物質層完全脫附。

<形成有導電性塗佈膜之集電體之製造>

以與實施例 13~17 及比較例 5 相同之步驟，正極用使用鋁箔，負極用使用銅箔，並於各自之表面上形成導電性塗佈膜。

<正極之製造>

於帶有冷卻套之 10 L 行星式混合機中，添加 PVDF 之 15%NMP 溶液(商品名「Kureha KF Polymer #1120」，Kureha 公司製造)600 份、鈷酸鋰(商品名「C-5H」，日本化學工業公司製造)900 份、乙炔黑(商品名「Denka Black HS-100」，電氣化學工業公司製造)100 份、及 NMP 5000 份，一面進行冷卻以使液溫不超過 30°C 一面攪拌直至均勻。將其於形成有導電性塗佈膜之集電體以寬 180 mm、厚 200 μ m 進行塗佈，以 160°C 熱風爐使其乾燥 20 秒。將其以線壓 400 kgf/cm

進行輥壓。按壓後之正極活性物質層之厚度為 $21\ \mu\text{m}$ 。

<負極之製造>

於帶有冷卻套之 10 L 行星式混合機中，添加 PVDF 之 15%NMP 溶液(商品名「Kureha KF Polymer #9130，Kureha 公司製造)600 份、石墨(商品名「CGB-200」，日本石墨公司製造)1200 份、及 NMP 4000 份，一面進行冷卻以使液溫不超過 30°C 一面攪拌直至均勻。將其於形成有導電性塗佈膜之集電體以寬 180 mm、厚 $200\ \mu\text{m}$ 進行塗佈，並以 120°C 熱風爐使其乾燥 2 分鐘。將其以線壓 400 kgf/cm 進行輥壓。按壓後之負極活性物質層之厚度為 $26\ \mu\text{m}$ 。

<鋰離子二次電池之製造>

將正極及負極以短邊包括 10 mm 無活性物質層之區域之方式按 40 mm×50 mm 進行切割，於露出金屬之部分，將正極之鋁引板、負極之鎳引板以電阻焊接而接合。將分隔件(商品名「#2400」，Celgard 公司製造)切割成寬 45 mm、長 120 mm，翻折 3 次並於其間將正極及負極以對向之方式夾入。將其以將寬 50 mm、長 100 mm 之鋁箔積層膜電池翻折兩次者夾持，於引板所在之部分夾入密封劑，並且對密封劑部分及直行至其之邊進行熱積層而製成袋狀。將其裝入 100°C 之真空烘箱 12 小時使其真空乾燥，繼而於乾手套箱中注入六氟磷酸鋰/EC(Ethylene Carbonate，碳酸乙烯酯)：DEC(Diethyl Carbonate，碳酸二乙酯)=1:1 之 1 M 電解液(商

品名「LBG-96533」，Kishida 化學公司製造)，真空含浸。此後，清除多餘之電解液，並以真空封口機進行接合密封，從而製造鋰離子電池。

表 3-1：電池之製作及評價

	正極板	負極板	
	導電性塗佈膜	塗佈液	集電體
實施例 25	實施例 13	實施例 1	銅箔
實施例 26	實施例 14	實施例 2	銅箔
實施例 27	實施例 15	實施例 3	銅箔
實施例 28	實施例 16	實施例 4	銅箔
實施例 29	實施例 17	實施例 5	銅箔
比較例 6	比較例 5	PVDF 溶液	銅箔

表 3-2：電池之製作及評價

	初始容量 (mAh)	初始內部 電阻 (Ω)	容量維持率(%)				循環壽命 (循環)	漂錫壽命 (時間)	剝離性
			1C	3C	10C	30C			
實施例 25	10	3	99	91	62	32	530	800	○
實施例 26	10	3	99	92	63	34	720	1300	○
實施例 27	10	3	99	90	59	30	490	710	△
實施例 28	12	3	99	93	65	37	540	850	○
實施例 29	10	3	99	90	59	30	490	710	○
比較例 6	7	4.5	95	74	45	0	81	45	×

(5)電容器之製作

(實施例 30～34、比較例 7)

實施例 30～34 及比較例 7 中，使用含有羧酸乙烯酯共聚合體、聚羧酸及導電性材料之塗佈液製造雙電層電容器，並進行評價，對評價方法進行說明。

[試驗例 2]

針對下述實施例及比較例中製造之雙電層型電容器測定下述特性。

(初始容量)

為了體現初始容量，以 0.01 mA 之定電流充電直至電壓成為 2 V。此後，以 0.01 mA 之定電流放電直至電壓成為 0 V。將其重複 3 次，並以第 3 次之放電容量為初始容量。

(初始內部電阻)

作為初始內部電阻，使測定初始容量後之電池成為 2 V 之電位，並於以此電位為中心 ± 10 mV 之電壓變化下測定 1 kHz 之阻抗。

(速率特性)

根據初始容量求放電速率，並測定放電速率以外之放電容量。充電係每次經過 1 小時以定電流將電壓提高直至 2 V 而充電。此後，經過 1 小時以定電流放電直至成為 0 V，並以此時之放電容量作為 1C 之放電容量。繼而相同地充電後根據 1C 時求得之放電容量以 0.1 小時放電結束之電流值進行放電並求此時之放電容量作為 10C 時之放電容量。同樣地，求 30C、100C、300C 時之放電容量，並算出以 1C 時之放電容量為 100%時之容量維持率。

(循環壽命)

實施以 1C 充電直至 2 V 後以 1C 放電直至 0 V 之充放電試驗。此時，計算放電容量相對於最初之第 1 次之放電之百分比，並以容量達到 80%時之充放電次數作為壽命。

(漂錫試驗)

於 60°C 下以 1C 充電直至 2.8 V，並大約每隔 1 日測定於 2.8 V 之定電壓下之阻抗變化。將電阻值變成 2 倍之時間作為壽命。

(耐久試驗後之電極之剝離試驗)

於上述漂錫壽命條件下對電池進行 3000 小時耐久漂錫試驗，並分解雙電層型電容器確認耐久試驗後活性物質層是否自電極集電體脫附。評價基準如下。

○：完全未見脫附。

△：持續脫附，集電體之一部分呈剝離露出。

×：活性物質層完全脫附。

<形成有導電性塗佈膜之集電體之製造>

以與實施例 13~17 及比較例 5 相同之步驟於鋁箔之表面形成導電性塗佈膜。

<電極之製造>

於帶有冷卻套之 10 L 行星式混合機中，添加 PVDF 之 15%NMP 溶液(商品名「Kureha KF Polymer #1120」，Kureha 公司製造)3000 份、活性炭(商品名「Kuraraycoal RP-20」，Kuraray Chemical 公司製造)1600 份、及 NMP 2500 份，一面進行冷卻以使液溫不超過 30°C 一面攪拌直至均勻。將其於形成有導電性塗佈膜之集電體以寬 180 mm、厚 200 μ m 進行塗佈，並以 160°C 熱風爐使其乾燥 20 秒。將其以線壓 400 kgf/cm 進行輥壓。按壓後之電極活性物質層之厚度為

21 μm 。

<雙電層型電容器之製造>

將電極以短邊包括 10 mm 無活性物質層之區域之方式按 40 mm×50 mm 進行切割，於露出金屬之部分將鋁引板以電阻焊接而接合。將分隔件(商品名「#2400」，Celgard 公司製造)切割成寬 45 mm、長 120 mm，翻折 3 次並於其間將 2 片電極以對向之方式夾入。將其以將寬 50 mm、長 100 mm 之鋁箔積層膜電池翻折 2 次者夾持，於引板所在之部分夾入密封劑，並且對密封劑部分及直行至其之邊進行熱積層而製成袋狀。將其裝入 100℃ 之真空烘箱 12 小時使其真空乾燥，繼而於乾手套箱中注入四氟硼酸四乙基銨/PC 之 1 M 電解液(商品名「CPG-00005」，Kishida 化學公司製造)，真空含浸。此後，清除多餘之電解液，並以真空封口機進行接合密封，從而製造雙電層型電容器。

表 4：電容器之製作及評價

	塗佈液	初始容量 (mAh)	初始內部電阻 (Ω)	容量維持率(%)				循環壽命 (循環)	漂錫壽命 (時間)	剝離性
				10C	30C	100C	300C			
實施例 30	實施例 1	1.5	1.8	99	97	92	89	3800	1100	○
實施例 31	實施例 2	1.5	1.8	99	98	93	91	5162	1800	○
實施例 32	實施例 3	1.5	1.8	99	96	88	83	3500	950	△
實施例 33	實施例 4	1.5	1.8	99	96	88	83	3500	950	○
實施例 34	實施例 5	1.7	1.6	99	98	95	91	4500	1200	○
比較例 7	PVDF 溶液	1.2	4.8	98	96	90	86	1910	49	×

(產業上之可利用性)

若使用本發明之塗佈液，則可於鋁材料等金屬材料表面形

成密接性、耐溶劑性及耐氧化性優異之導電性塗佈膜。又，所形成之導電性塗佈膜對於包含鋁箔或銅箔等之集電體密接性優異，且耐電解液性亦優異，並且與集電體之接觸電阻亦改善。因此，若使用本發明之塗佈液，則可製造具有優異之特性之導電性塗佈膜、電極用構件、蓄電裝置用電極板、及蓄電裝置。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100131210

C09D 5/24 (2006.01)

※申請日：100/08/31

※IPC 分類：

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

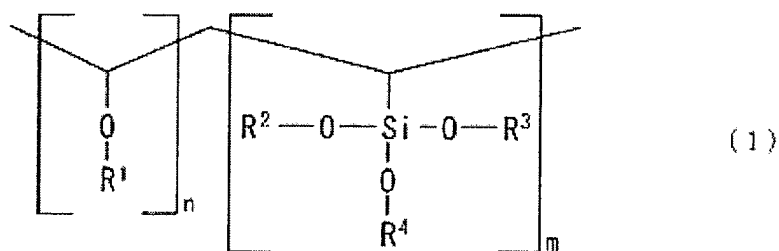
H01G 9/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

塗佈液，導電性塗佈膜，蓄電裝置用電極板及蓄電裝置

二、中文發明摘要：

本發明係一種用以於構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜之塗佈液。該塗佈液含有(A)聚合物酸、(B)下述通式(1)(R^1 係自H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $R^2 \sim R^4$ 係獨立地自H、Na、 $C_1 \sim C_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇，m與n之比率(m/n)為0.0001~1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、(C)導電性材料及(D)極性溶劑。



三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

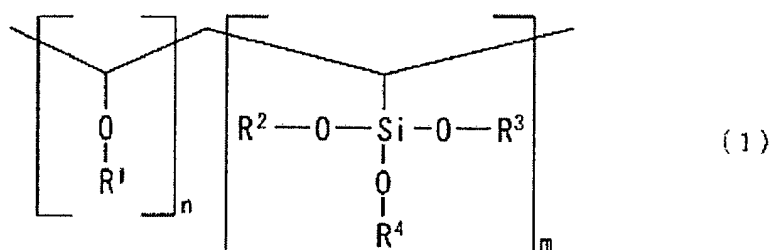
1.一種塗佈液，其係用以於構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜者，含有：

(A)聚合物酸、

(B)下述通式(1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、

(C)導電性材料、及

(D)極性溶劑；



(上述通式(1)中， R^1 係自 H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 係獨立地自 H、Na、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， m 與 n 之比率(m/n)為 0.0001~1)。

2.如申請專利範圍第 1 項之塗佈液，其中，上述陽離子為鋰或四烷基銨。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中進而含有鈦系偶合劑及/或矽烷偶合劑。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之塗佈液，其中，上述聚合物酸為自聚丙烯酸、聚衣康酸、及聚順丁烯二酸所

組成之群組中選擇之至少一種。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之塗佈液，其中，上述導電性材料為自乙炔黑、科琴黑(Ketjen Black)、石墨、爐黑、單層或多層碳奈米纖維、及單層或多層碳奈米管所組成之群組中選擇之至少一種。

6.如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之塗佈液，其中，上述聚合物酸相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1～3 質量份，

上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1～3 質量份，

固形份濃度為 0.02～40 質量%。

7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之塗佈液，其中，上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述聚合物酸 1 質量份之含量為 0.1～1 質量份。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之塗佈液，其中進而含有交聯劑。

9.一種導電性塗佈膜，其係藉由申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之塗佈液而形成。

10.如申請專利範圍第 9 項之導電性塗佈膜，其係於 80～250℃ 下對包含上述塗佈液之膜進行熱處理而形成，且其乾燥膜厚為 0.1～10 μm 。

11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之導電性塗佈膜，其中，

於以 4 μm 之乾燥膜厚在玻璃板上形成時，

依據 JIS K 7194 而測定之表面電阻率為 3,000 $\Omega/\square$ 以下。

12.一種電極板用構件，其具備集電體、及配設於上述集電體之表面上之申請專利範圍第 9 至 11 項中任一項之導電性塗佈膜。

13.一種蓄電裝置用電極板，其具備申請專利範圍第 12 項之電極板用構件、及

配設於上述導電性塗佈膜之表面上之電極活性物質層。

14.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為鋁箔，且

於上述電極活性物質層中含有正極活性物質。

15.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為銅箔，且

於上述電極活性物質層中含有負極活性物質。

16.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為鋁箔，且

其為可極化電極板。

17.一種蓄電裝置用電極板之製造方法，其包括：將申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之塗佈液塗佈於集電體之表面而形成導電性塗佈膜的步驟、及

於上述導電性塗佈膜之表面上形成電極活性物質層的步驟。

18.如申請專利範圍第 17 項之蓄電裝置用電極板之製造方法，其中，將上述塗佈液塗佈於上述集電體之表面後，加熱去除上述塗佈液中所含之上述極性溶劑，或一面去除上述極性溶劑一面於 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下進行 1 秒 $\sim$ 60 分鐘之熱處理。

19.一種蓄電裝置，其具備申請專利範圍第 13 至 16 項中任一項之蓄電裝置用電極板。

20.如申請專利範圍第 19 項之蓄電裝置，其為二次電池或電容器。

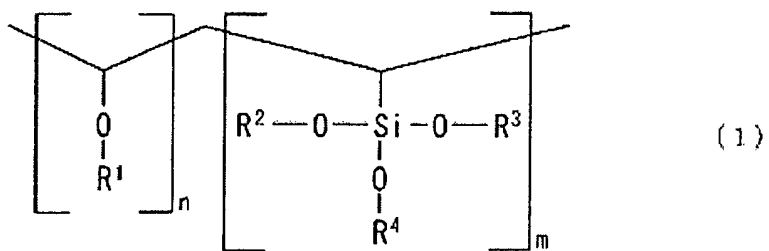
四、指定代表圖：

(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：



七、申請專利範圍：

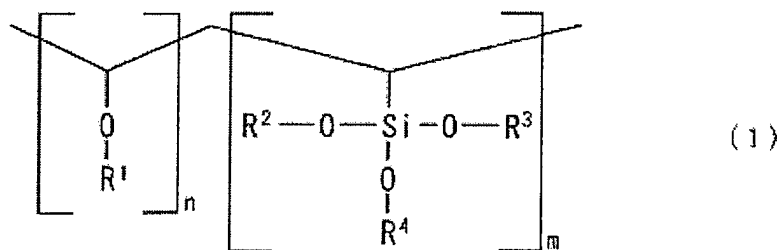
1.一種塗佈液，其係用以於構成蓄電裝置用電極板之集電體之表面上形成導電性塗佈膜者，含有：

(A)聚合物酸、

(B)下述通式(1)所示之羧酸乙烯酯共聚合體、

(C)導電性材料、及

(D)極性溶劑；



(上述通式(1)中， R^1 係自 H、Na、來自羧酸乙烯酯單體之有機基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 係獨立地自 H、Na、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 之烷基、及可構成蓄電裝置之電解質之陽離子所組成之群組中選擇， m 與 n 之比率(m/n)為 0.0001~1)。

2.如申請專利範圍第 1 項之塗佈液，其中，上述陽離子為鋰或四烷基銨。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中進而含有鈦系偶合劑及/或矽烷偶合劑。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中，上述聚合物酸為自聚丙烯酸、聚衣康酸、及聚順丁烯二酸所組成之群

組中選擇之至少一種。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中，上述導電性材料為自乙炔黑、科琴黑(Ketjen Black)、石墨、爐黑、單層或多層碳奈米纖維、及單層或多層碳奈米管所組成之群組中選擇之至少一種。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中，上述聚合物酸相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1~3 質量份，

上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述導電性材料 1 質量份之含量為 0.1~3 質量份，

固形份濃度為 0.02~40 質量%。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中，上述羧酸乙烯酯共聚合體相對於上述聚合物酸 1 質量份之含量為 0.1~1 質量份。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液，其中進而含有交聯劑。

9.一種導電性塗佈膜，其係藉由申請專利範圍第 1 項之塗佈液而形成。

10.如申請專利範圍第 9 項之導電性塗佈膜，其係於 80~250°C 下對包含上述塗佈液之膜進行熱處理而形成，且其乾燥膜厚為 0.1~10 μm 。

11.如申請專利範圍第 9 項之導電性塗佈膜，其中，於以 4

μm 之乾燥膜厚在玻璃板上形成時，

依據 JIS K 7194 而測定之表面電阻率為 $3,000\ \Omega/\square$ 以下。

12.一種電極板用構件，其具備集電體、及配設於上述集電體之表面上之申請專利範圍第 9 項之導電性塗佈膜。

13.一種蓄電裝置用電極板，其具備申請專利範圍第 12 項之電極板用構件、及

配設於上述導電性塗佈膜之表面上之電極活性物質層。

14.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為鋁箔，且

於上述電極活性物質層中含有正極活性物質。

15.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為銅箔，且

於上述電極活性物質層中含有負極活性物質。

16.如申請專利範圍第 13 項之蓄電裝置用電極板，其中，上述集電體為鋁箔，且

其為可極化電極板。

17.一種蓄電裝置用電極板之製造方法，其包括：將申請專利範圍第 1 或 2 項之塗佈液塗佈於集電體之表面而形成導電性塗佈膜的步驟、及

於上述導電性塗佈膜之表面上形成電極活性物質層的步驟。

18.如申請專利範圍第 17 項之蓄電裝置用電極板之製造方

法，其中，將上述塗佈液塗佈於上述集電體之表面後，加熱去除上述塗佈液中所含之上述極性溶劑，或一面去除上述極性溶劑一面於 80～250℃ 下進行 1 秒～60 分鐘之熱處理。

19.一種蓄電裝置，其具備申請專利範圍第 13 至 16 項中任一項之蓄電裝置用電極板。

20.如申請專利範圍第 19 項之蓄電裝置，其為二次電池或電容器。