

公告本

申請日期	89.6.21
案號	89112189
類別	HOIM 4/02, 4/62

A4
C4

459414

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於鋰離子二次電池電極之膠合劑組成物及其利用
	英 文	BINDER COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTODES AND USE THEREOF
二、發明人 創作	姓 名	1. 前田耕一郎 2. 山川雅裕 3. 中村勝也 4. 高野文雄
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 神奈川県川崎市川崎區夜光1-2-1 2. 同上 3. 同上 4. 同上
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本傑恩股份有限公司 (日本ゼオン株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内二丁目6番1號
	代 表 人 姓 名	中野克彦

裝

訂

線

450414

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
日本

1999年7月15日特願平11-202296

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係有關一種鋰離子二次電池電極所使用的膠合劑組成物、其漿料、由該漿料所製造的電極、以及使用該電極所製造的鋰離子二次電池。

近年來，筆記型電腦、攜帶型電話、PDA等之攜帶型終端機顯著普及化。此等攜帶型終端機之電源所使用的二次電池大多使用鋰離子二次電池(以下簡稱為「電池」)。攜帶型終端機由於要求較為方便攜帶，遂急速進行小型化、薄型化、輕量化、高性能化。結果可使攜帶型終端機利用於各種場所。伴隨攜帶型終端機之利用範圍增大，對於電池亦要求與攜帶型終端機相同地小型化、薄型化、輕量化、高性能化。

為對應於上述之要求，故進行檢討改良電極、電解液、其他電池零件。換言之，除檢討有關電池之活性物質或集電體外，並進行檢討有關使活性物質保持於集電體之膠合劑。通常，係使該組成物與活性物質及視其所需之導電性材料混合成漿料，將其塗覆於集電體上且予以乾燥、製造電極。該膠合劑組成物之膠合劑成分提案含有各種聚合物者。

例如於日本特開平8-287915號公報中記載，藉由使用做為膠合劑成分之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯腈及由具有酸成分之乙烯單體所成的共聚物以作成正極及/或負極，可製得容量高、充放電循環特性經改良的鋰離子二次電池。

而且，本發明人等進行檢討時，發現使用上述公報記

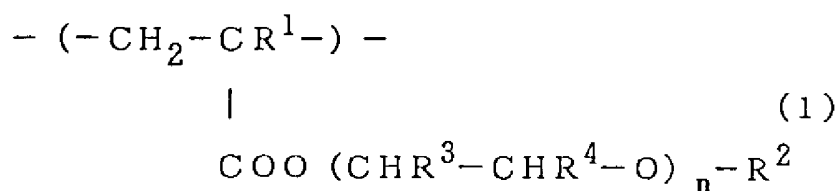
五、發明說明(2)

載的共聚物膠合劑所製造的鋰離子二次電池，其充放電循環特性無法令人滿足，換言之其初期容量雖佳，惟因反覆充放電後使容量大為降低。

有鑑於上述習知技術之問題，本發明之目的係提供一種適於製造容量高、充放電循環特性更為改良的鋰離子二次電池之膠合劑組成物。

本發明人等經再三深入研究檢討有關使用各種聚合物膠合劑製造電極、膠合劑對鋰離子二次電池特性的影響，結果發現使用丙烯酸或甲基丙烯酸之(聚)乙二醇酯的聚合物做為膠合劑製造電極時，可得容量高、高速率充放電循環、包含低溫放電循環等之充放電循環特性更為改善的鋰離子二次電池，遂而完成本發明。

本發明係提供一種鋰離子二次電池電極用膠合劑組成物，其特徵為在液狀介質中分散有具下述一般式(1)所示構造單元之聚合物，



(R^1 係表示氫、碳數為1~4直鏈或支鏈之烷基或鹵素， R^2 係表示碳數為1~20之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數6~30之芳基，及 R^3 及 R^4 係表示氫或甲基〔 R^3 與 R^4 不可同時為甲基〕， n 係表示1~50之整數)；

第二發明係提供一種鋰離子二次電池電極用漿料，其特徵為含有如第一發明之膠合劑組成物與活性物質；

五、發明說明(3)

第三發明係提供一種鋰離子二次電池用電極，其特徵為使用如第二發明之漿料予以製造；以及

第四發明係提供一種鋰離子二次電池，其特徵為正極及負極中至少一方由第三發明之上述電極所成。

[實施發明之形態]

於下述中順序說明本發明之膠合劑組成物、其漿料、由該漿料所製造的電極、及使用該電極所製造的鋰離子二次電池。

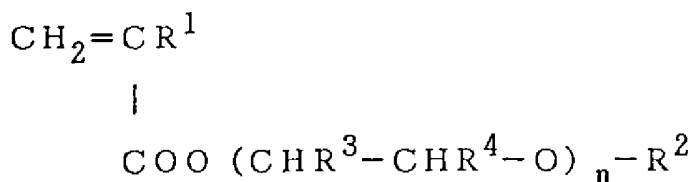
1. 膠合劑組成物

本發明之膠合劑組成物，係為在液狀介質中分散上述一般式(1)所示構造單元之聚合物所成的液狀分散物。

於一般式(1)中， R^1 係表示氫、碳數為1~4直鏈或支鏈之烷基或鹵素。烷基之具體例如乙基、丙基、異丙基、正丁基及異丁基等，鹵素之具體例如氟、溴等。 R^1 以氫或甲基較佳。 R^2 係表示碳數為1~20(較佳者為1~15)之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數為6~30(較佳者為6~20)之芳基。 R^2 具體例如甲基、乙基、丁基、苯基及壬基苯基等，其中以甲基較佳。 R^3 及 R^4 係表示氫或甲基，惟 R^3 與 R^4 不可同時為甲基。 n 係表示1~50、較佳者2~30、更佳者為5~25之整數。

具有以上述一般式(1)所示構造單元之聚合物係藉由使下述一般式所示之乙烯系不飽和單羧酸酯單體聚合所得。

五、發明說明(4)



(其中， R^1 、 R 、 R^3 與 R^4 係如上述)

該乙烯系不飽和羧酸酯單體之具體例如甲氧基聚乙二醇
 甲基丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基
 聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基
 二乙二醇甲基丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯
 、甲氧基二丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇丙
 酸酯、甲氧基乙基甲基丙烯酸酯、甲氧基乙基丙
 酸酯、2-乙氧基乙基甲基丙烯酸酯、2-乙氧基乙基丙
 酸酯、丁氧基乙基甲基丙烯酸酯、丁氧基乙基丙
 酸酯、丁氧基乙基甲基丙烯酸酯及丁氧基乙基等。

具有上述一般式(1)所示構造單元之聚合物，可以為
 僅由該構造單元所成的單體，惟以除一般式(1)所示構
 造單元外之具有除一般式(1)所示構造單元外之非極性
 (甲基)丙烯酸單元、及極性單體(以下簡稱為「極性單
 體」)單元之共聚物較佳。

藉由導入除一般式(1)所示構造單元外具有除一般式
 (1)所示構造單元外之非極性(甲基)丙烯酸構造單元，
 可提高與聚合物之集電體之密接性與柔軟性。共聚合所
 使用的該(甲基)丙烯酸酯單體例如有具碳數1~20(較佳
 者為1~12)之烷基的丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯。其
 具體例如甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、異丙

五、發明說明(5)

基丙烯酸、正丁基丙烯酸、異丁基丙烯酸、正戊基丙烯酸、異戊基丙烯酸、正己基丙烯酸、2-乙基己基丙烯酸及月桂基丙烯酸等之丙烯酸烷酯；以及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、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、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯及甲基丙烯酸月桂酯等之甲基丙烯酸烷酯。

藉由導入極性單體構造單元，可提高對聚合物之液狀分散物、尤其是有機分散劑之分散性。極性單體之具體例如丙烯腈及甲基丙烯腈等含氰基之乙烯性不飽和單體；2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、2-羥基丙基丙烯酸酯、二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯、及二乙基胺基乙基甲基丙烯酸酯等具有以羥基、胺基或烷基胺基等取代的碳數1~20之烷基的丙烯酸烷酯及甲基丙烯酸烷酯；以及丙烯酸、甲基丙烯酸及檸檬酸等乙烯性不飽和單羧酸單體等。

通常，上述之聚合物係由0.1~90重量%(較佳者為0.5~60重量%、更佳者為0.5~50重量%)上述一般式(1)所示之構造單元、0~99.9重量%(較佳者為10~95重量%、更佳者為30~90重量%)(甲基)丙烯酸酯單元、以及0~50重量%(較佳者為0.1~30重量%、更佳者為0.5~20重量%)極性單體單元所成。

本發明之膠合劑組成物中上述聚合物之含量，通常以

五、發明說明(6)

組成物重量為基準時為0.2~80重量%、較佳者為0.5~70重量%、更佳者為0.5~60重量%。

為使聚合物具有交聯構造時，可除上述構造單元外導入多官能性乙烯性不飽和單體之構成單元。具該構造單元之單體例如有二乙烯苯等之二乙烯化合物、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯等之二甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等之三甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等之二丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等之三丙烯酸酯。具有交聯構造之單體單元量對構成聚合物之全部構造單元而言為0.1~20重量%、較佳者為0.5~15重量%、更佳者為1~10重量%。而且，亦可以於製造聚合物後予以交聯。聚合物中有交聯構造單元存在時，可使充放電循環特性、尤其是高溫下之充放電循環特性更為安定、且使耐電解液性增大，故為企求。

本發明中調製上述聚合物之液狀分散物時所使用的液狀分散液只要是可使聚合物分散者即可，沒有特別限制，通常選自在常壓下沸點為80~350℃、較佳者為100~300℃之分散液。較佳的分散液係如下述所例示者(分散液名後之()內的數字為在常壓下之沸點，係小數點以下四捨五入之值)。例如有水(100)、正十二烷(216)、十氫化萘(189~191)、及四氫化萘(207)等之烴類；2-乙基-1-己醇(184)及1-壬醇(214)等之醇類；佛爾酮(197)、乙烯苯酮(202)及異佛爾酮(215)等之酮類；醋酸苯甲

五、發明說明(7)

酯(213)、丁酸異戊酯(184)、 γ -丁內酯(204)、乳酸甲酯(143)、乳酸乙酯(154)、乳酸丁酯(185)等之酯類；鄰-甲苯胺(200)、間-甲苯胺(204)及對-甲苯胺(201)等之胺類；N-甲基-2-吡咯烷酮(202)、N,N-二甲基乙烯醯胺(194)及二甲基甲醯胺(153)等之醯胺類；以及甲基亞碼(189)及環亞碼(287)等之亞碼等有機分散液。

本發明之膠合劑組成物中之聚合物，通常以粒子形狀分散於液狀分散液中。聚合物粒子之存在係可藉由透過型電子顯微鏡法或光學顯微鏡法等予以確認。聚合物粒子之體積平均粒徑為 $0.001\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、較佳者為 $0.01\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 。體積平均粒徑可使用庫爾特計數器或微軌跡予以測定。

製得本發明之膠合劑組成物的方法沒有特別限制，就製造效率佳等而言以在水中分散聚合物所成的乳膠、即使乳膠之水以上述之有機分散液取代者較佳。分散液之取代方法係採用於乳膠中加入有機分散液後，使分散液中之水份藉由蒸餾法、分別過濾法、分散液相轉換法等予以除去的方法等。

乳膠之製法沒有特別的限制，可藉由乳化聚合法、懸浮聚合法等予以製造。例如「實驗化學講座」第28卷、(發行商：丸善(股)、日本化學會編)所記載的方法、即在附有攪拌機及加熱裝置之密閉容器內加入所定組成之水、分散劑或乳化劑、交聯劑等之添加劑、啓始劑及單體並予以攪拌，開始聚合的方法等，製得在水中分散有

五、發明說明(8)

聚合物之乳膠。此外，可藉由分散聚合法直接製造本發明之膠合劑組成物。乳化劑或分散劑、聚合起始劑等係為一般此等之聚合法中所使用者，其使用量亦為一般所使用的量。而且，於聚合時亦可採用晶種粒子(晶種聚合)。

聚合溫度及聚合時間可藉由聚合法或所使用的聚合起始劑之種類等任意選擇，通常聚合溫度為30℃以上，聚合時間為0.5~30小時。亦可使用胺類等之添加劑做為聚合助劑。

另外，藉由在此等方法所得的乳膠中加入溶解有鹼金屬(Li、Na、K、Rb、Cs)氫氧化物、銨、無機胺化合物(NH₄、Cl等)、有機胺化合物(乙醇胺、二乙胺等)等之鹼性水溶液，以調整pH值為5~10、較佳者pH值為5~9。其中，藉由鹼金屬氫氧化物調整pH值，由於可提高與集電體與活性物質之黏接性(剝離強度)故較佳。

上述之聚合物可以由二種以上之聚合物所成的複合聚合物粒子。複合聚合物粒子可藉由常法使至少一種單體成分聚合，且再添加至少一種其他的單體、並藉由常法予以聚合的方法(二段聚合法)等予以製得。使用藉由該二段聚合法所得的聚合物時，尤其可得優異的電池特性。

複合聚合物粒子，通常為異形構造，惟該異形構造在乳膠之範圍內通常係指芯殼構造、複合構造、局部構造、大肚型構造、墨魚狀構造等之構造(參考「黏接」34卷1號第13~23頁記載、尤其是第17頁之第6圖)。

五、發明說明(9)

由於本發明膠合劑組成物中之聚合物具有做為膠合劑之功能，故使該聚合物為很難溶解於電解液者係極為重要。因此，膠合劑組成物中之聚合物對電解液凝膠合率（於下述中簡稱為凝膠合率），為50~100%、較佳者為60~100%、更佳者為70~100%。此處，凝膠合率係以在碳酸乙烯酯／碳酸二乙烯酯=50/50（20℃之體積比）之組成的混合溶劑中對由LiPF₆以1莫耳/公升之比例溶解所成的電解液而言聚合物之不溶份百分率予以算出之值（測定法如下所述）。

另外，本發明之膠合劑組成物係使聚合物分散於液狀分散液中（較佳者係以粒子形狀分散），為製得良好電極係極為重要之點。就該點而言，對調製膠合劑組成物所使用的液狀分散液而言聚合物之凝膠合率為50~100%、較佳者為60~100%、更佳者為70~100%，就充放電循環特性、初期放電容量及保持特性而言係為企求。該凝膠合率係為對分散液之膠合率，係表示對形成膠合劑組成物之分散液而言聚合物粒子之不溶份百分率。

而且，本發明之膠合劑組成物於使含該組成物之漿料塗覆於集電體時，為提高漿料之塗覆性，可含有黏度調整劑或流動化劑等之添加劑。此等之添加劑例如有羧基甲基纖維素、甲基纖維素、羥基丙基纖維素等之纖維素類、及此等之銨鹽及鹼金屬鹽、聚（甲基）丙烯酸鈉等之聚丙烯酸鹽、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚乙基吡咯烷酮、（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸鹽予以二醇之共聚物

五、發明說明 (10)

、馬來酸酐或馬來酸或富馬酸與乙二醇之共聚物、改性聚乙二醇、改性聚(甲基)丙烯酸、聚乙二醇、聚羧酸經羧基乙烯-乙二醇共聚物及醋酸乙烯酯聚合物等。

此外，本發明之膠合劑組成物亦可含有除上述聚合物外之聚合物。此等之聚合物可以為做為一般電池電極用膠合劑之習知聚合物，其使用量對1重量份聚合物而言以5重量份以下較佳。

2. 電池電極用漿料

本發明之鋰離子二次電池電極用漿料，其特徵為以含有上述之膠合劑組成物與活性物質，係在上述本發明之膠合劑組成物中混合活性物質及視其所需之各種添加劑所得者。

(活性物質)

活性物質可以為一般製造鋰離子二次電池用電極所使用者，任合一種皆可使用。負極活性物質例如有無定形碳、硬性碳、石墨、天然黑鉛、MCMB、瀝青系碳纖維等之炭質材料，聚乙炔等之導電性高分子，複合金屬氧化物或其他的金屬氧化物等。

正極活性物質例如有 $\text{Cu}_2\text{V}_3\text{O}_9$ 、非品質 V_2O_5 - P_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等之過渡金屬氧化物或 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等之含鋰之複合金屬氧化物等。此外，亦可使用聚乙炔、聚-對-亞苯等導電性高分子等之有機系化合物。

本發明電池電極用漿料中活性物質之量沒有特別限制

五、發明說明 (11)

，通常對聚合物(膠合劑組成物之固成分)而言配合重量基準為1~1,000倍、較佳者為2~500倍、更佳者為3~500倍、最佳者為5~300倍。若活性物質過少時，集電體中所形成的活性物質層中不活性部分過多，不具充分的作為電極之功能。而且，若活性物質過多時，活性物質無法充分地固定於集電體中、容易脫落。而且，在電極用漿料中追加分散液之水或有機分散液以調整塗覆於集電體之濃度。

(添加劑)

視其所需，在本發明之漿料中可添加與添加於膠合劑組成物中所添加者相同的黏度調整劑或流動化劑，亦可另添加石墨、活性碳等之碳或金屬粉之導電材料等。

3. 鋰離子二次電池電極

本發明之鋰離子二次電池用電極，其特徵為使用上述之漿料予以製造。換言之，將上述之漿料塗覆於金屬箔等之集電體上，予以乾燥且使活性物質固定於集電體表面而製得。本發明之鋰離子二次電池用電極可以為正極或負極。

集電體只要是由導電性材料所成者即可，沒有特別的限制，為一般為鐵、銅、鋁、鎳、不銹鋼等之金屬製品。形狀亦沒有特別的限制，通常為厚度0.001~0.5mm之片板狀者。

塗覆於漿料之集電體的塗覆方法沒有特別的限制。例如可藉由刮刀法、浸漬法、可逆輥法、直接輥法、照相

五、發明說明(12)

凹板法、擠壓法等予以塗覆。塗覆量沒有特別的制限，一般為藉由使水或有機分散液乾燥等方法除去後所形成的活性物質層之厚度為 $0.005 \sim 5 \text{ mm}$ 、較佳者為 $0.01 \sim 2 \text{ mm}$ 。乾燥方法亦沒有特別的制限，例如有藉由溫風、熱風、低濕風予以乾燥、真空乾燥、(遠)紅外線或電子線等照射而乾燥。乾燥條件通常係藉由應力集中使活性物質層龜裂、在不會使活性物質層自集電體剝離的程度之速度範圍中儘快地除去水或有機分散液予以調整。

此外，使乾燥後之集電體藉由壓製來提高電極之活性物質之密度。壓製方法例如有模具壓製或棍壓製的方法。

4. 鋰離子二次電池

本發明之鋰離子二次電池係為含有電極液與本發明之鋰離子二次電池用電極，視其所需使用分離器等之零件，藉由常法予以製造者。具體而言例如使正極與負極經由分離器予以重疊，視電池形狀而定予以捲曲或彎曲等，置於電池容器內且注入電解液、封口。電池之形狀可以為錢幣型、鈕扣型、片板型、圓筒型、角型、扁平型等。

電解液為一般使用於鋰離子二次電池者，可以為液狀、凝膠狀等，視負極活性物質、正極活性物質之種類而定選擇可發揮做為電池之功能者。

電解質例如可使用習知之鋰鹽，具體而言例如 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 等。亦可使用聚合物電解質。

五、發明說明(13)

溶解該電解質之溶劑(電解液溶劑)沒有特別的限制。具體例如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯及碳酸二乙酯等之碳酸酯類； γ -丁內酯等之內酯類；三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃等之醚類；二甲基亞碲等之亞碲類；1,3-二氧雜戊環及4-甲基-1,3-二氧雜戊環等之氧雜戊環類；乙烯腈及硝基甲烷等之含氮類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等之有機酸酯類；磷酸三酯、或碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸二丙酯之碳酸二酯等之無機酸酯類；二甘醇二甲醚類；三甘醇二甲醚類；環丁碲類；3-甲基-噁唑烷等之噁唑烷類；以及1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁基磺內酯及苯基磺內酯等磺內酯類等。此等可單獨使用或二種以上混合使用。

[發明之效果]

使用本發明之膠合劑組成物來製造鋰離子二次電池用電極時，可得容量大、具低溫充放電循環特性、高速率充放電特性、充放電循環可更為改良的鋰離子二次電池。

[實施例]

於下述中以實施例更具體地說明本發明，但本發明不受此等所限制。而且，實施例中之份及%，僅限以重量為基準。

實施例及比較例中之聚合物的凝膠合率及電池性能之評估條件係如下所述。

五、發明說明(14)

(聚合物之凝膠合率)

以電解液中不溶解的聚合物比例做為凝膠合率。

使乳膠或聚合物粒子分散液以約1mm厚之聚合物膜塗覆於玻璃板上，於120℃下風乾24小時，且在120℃下真空乾燥2小時後2(以所得聚合物膜之重量為D1)，使所得的膜以200目SUS金網製成籠子，在碳酸乙烯酯/碳酸二乙烯酯=50/50(20℃下之體積比)混合液中LiPF₆以1莫耳/公升之濃度溶解的溶液中浸漬，並於60℃下加熱處理48小時，以200目金網過濾，測定使殘留於金網之不溶份在120℃下真空乾燥2小時者之重量(D2)。凝膠合率係以下式算出。

$$\text{凝膠合率}(\%) = (D2/D1) \times 100$$

電池性能(充放電循環特性)

(1)常溫充放電循環特性

使用以下述方法所製造的錢幣型電池，以金屬鋰做為對極、在25℃下充放電率為0.1C、且在充電至4.2V、放電至3V之定電流條件下測定5次循環終了時與10次循環終了時及50次循環終了時之放電容量(相當於正極活性物質之容量)。

(2)高速率充放電循環特性

除使充放電率為1C外，其餘與上述(1)相同地測定5次循環終了時與10次循環終了時之放電容量。

(3)低溫充放電循環特性

除使氣氛溫度為-10℃，其餘與上述(1)相同地測定

五、發明說明 (15)

5 次循環終了時與 10 次循環終了時之放電容量。

錢幣型電池之製造

各藉由刮刀法使正極漿料均勻塗覆於鋁箔 (厚度 $20\mu\text{m}$) 上、使負極漿料均勻塗覆於銅箔 (厚度 $18\mu\text{m}$) 上，在 120°C 下以乾燥機乾燥 15 分鐘後，另在真空乾燥機中以 5mmHg 、 120°C 減壓乾燥 2 小時。然後，使經塗覆的金屬箔恢復至室溫，藉由二軸輥壓製，使活性物質密度壓縮成正極為 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、負極為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。使該電極切成直徑 15mm 之圓形。在外裝容器底面熔接正極之鋁箔、且順序積層由直徑 18mm 、厚度 $25\mu\text{m}$ 之圓形聚丙烯製多孔膜所成的分離器、負極之銅箔及擴大金屬，在設置有聚丙烯製襯墊之不銹鋼製錢幣型外裝容器 (直徑 20mm 、高度 1.8mm 、不銹鋼厚度 0.25mm) 中互相對向收納活性物質。在該容器中注入電解液且使其不殘留空氣，在外裝容器上用厚度 0.2mm 之不銹鋼蓋子蓋住，使其經由上述之聚丙烯製襯墊固定，密封電池罐，製造直徑 20mm 、厚度約 2mm 之錢幣型電池。電解液係使用在碳酸乙烯酯 / 碳酸二乙烯酯 = 50/50 (20°C 之體積比) 混合液中 LiPF_6 以 1 莫耳 / 公升之濃度溶解的溶液。

實施例 1

(聚合物粒子之製造)

在附有攪拌機之反應容器中加入 300 份 2-乙基己基丙烯酸酯、200 份甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、15 份做為交聯劑之三乙二醇二甲基丙烯酸酯、5 份做為分散劑

五、發明說明(16)

之十二苯磺酸鈉、1000份離子交換水及5份做為聚合起始劑之過硫酸鉀並充分攪拌後，加溫至80℃予以聚合。聚合物消失量為99.9%時予以冷卻以停止反應、製得聚合物粒子a之乳膠。

(膠合劑組成物之製造)

在聚合物粒子a之乳膠中添加對聚合物粒子a之固成分而言1:1(重量比)羧基甲基纖維素之Na鹽，製得膠合劑組成物A。

(正極之製造)

在90份鈷酸鋰中加入5份乙醃清漆、5份(固成分)膠合劑組成物A，充分混合後製得正極用漿料。將該漿料塗覆於鋁箔上且予以乾燥，使所得薄膜棍壓製以製得厚為125 μ m之正極A。

(電池性能之評估)

於測定常溫充放電循環特性時，5次循環終了為125mAh/g、10次循環終了為121mAh/g、50次循環終了為118mAh/g時，電容量降低情形極小、常溫充放電循環特性優異。

評估高速充放電循環特性時，放電容量為5次循環終了時為105mAh/g、10次循環終了時為95mAh/g時，電容量降低情形極小。

評估-10℃下之低溫充放電循環特性時，放電容量為5次循環終了時為105mAh/g、10次循環終了時為97mAh/g時，電容量降低情形極小。

五、發明說明(17)

實施例 2

(聚合物粒子之製造)

在附有攪拌機之反應容器中加入 270 份 2-乙基己基丙烯酸酯、200 份甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、6 份丙烯腈、6 份做為交聯劑之三乙二醇二甲基丙烯酸酯、15 份做為分散劑之十二苯磺酸鈉、700 份離子交換水及 15 份做為聚合起始劑之過硫酸鉀並充分攪拌後，加溫至 80℃ 予以聚合。聚合物消失量為 99.8% 時予以冷卻以停止反應、製得聚合物粒子 b 之乳膠。

聚合物之凝膠合率為 91%。

(膠合劑組成物之製造、負極之製造、電池性能之評估)

在聚合物粒子 b 之乳膠中添加對聚合物粒子 b 之固成分而言 1:1 (重量比) 羧基甲基纖維素之 Na 鹽，製得膠合劑組成物 B。

- 在 96 份天然黑鉛中加入 4 份膠合劑組成物 B、製得負極用漿料。將該漿料塗覆於鋁箔上且予以乾燥，並予以輥壓製、製得厚為 80 μ m 之負極 B。
- 製作由負極 B 及與實施例 1 相同的正極 A 所成的電池。評估充放電循環特性時，可得下述之結果。
- 常溫充放電循環特性：5 次循環終了為 128mAh/g、10 次循環終了為 126mAh/g、50 次循環終了為 118mAh/g 時，電容量降低情形極小。
- 高速充放電循環特性：放電容量為 5 次循環終了時為 110mAh/g、10 次循環終了時為 102mAh/g。

五、發明說明 (18)

- 低溫充放電循環特性：放電容量為 5 次循環終了時為 101mAh/g、10 次循環終了時為 96mAh/g。

實施例 3

(膠合劑組成物之製造)

對 100 份實施例 2 所得的聚合物粒子 b 之乳膠而言加入 300 份 N-甲基-2-吡咯烷酮。使該混合溶液攪拌且以真空幫浦減壓後，加熱至 80℃、除去水分、製得固成分濃度為 8% 之聚合物粒子 b 的 N-甲基-2-吡咯烷酮分散物。

在該分散物中添加乙烯乙烯醇共聚合物 (乙烯含量為 40%) 聚合物粒子而製成膠合劑 C，其中相對之固成分的重量比之比率為 1:1。

(電池性能之評估)

- 除使用膠合劑組成物 C 來取代膠合劑組成物 A 外，與實施例 1 相同地製作電池。評估充放電循環特性時，可得下述之結果。
- 常溫充放電循環特性：5 次循環終了為 132mAh/g、10 次循環終了為 130mAh/g、50 次循環終了為 128mAh/g 時，電容量降低情形極小。
- 高速充放電循環特性：放電容量為 5 次循環終了時為 111mAh/g、10 次循環終了時為 102mAh/g。
- 低溫充放電循環特性：放電容量為 5 次循環終了時為 120mAh/g、10 次循環終了時為 116mAh/g。

比較例 1

(聚合物粒子之製造)

五、發明說明(19)

在附有攪拌機之反應容器中加入160份丙烯腈、70份2-乙基己基丙烯酸酯、700份苯乙烯、0.5份做為交聯劑之二乙烯苯、6份做為分散劑之十二苯磺酸鈉、700份離子交換水及6份做為聚合起始劑之過硫酸鉀並充分攪拌後，加溫至80℃予以聚合。聚合物消失量為99.1%時予以冷卻以停止反應、製得聚合物粒子d之乳膠。

(膠合劑組成物之製造、電池性能之評估)

在聚合物粒子d之乳膠中添加對聚合物粒子d之固成分而言1:1(重量比)羧基甲基纖維素之Na鹽，製得膠合劑組成物D。

- 除使用膠合劑組成物D來取代膠合劑組成物A外，與實施例1相同地製作電池。評估充放電循環特性時，可得下述之結果。
- 常溫充放電循環特性：5次循環終了為118mAh/g、10次循環終了為66mAh/g、50次循環終了為12mAh/g時，電容量降低情形極大。

比較例2

(聚合物粒子之製造)

在附有攪拌機之反應容器中加入300份丙烯腈、250份2-乙基己基丙烯酸酯、50份苯乙烯、6份做為分散劑之十二苯磺酸鈉、700份離子交換水及6份做為聚合起始劑之過硫酸鉀並充分攪拌後，加溫至80℃予以聚合。

聚合物消失量為98.8%時予以冷卻以停止反應、製得聚合物粒子e之乳膠。聚合物之凝膠合率為13%。

五、發明說明(20)

(膠合劑組成物之製造、電池性能之評估)

在聚合物粒子 e 之乳膠中添加對聚合物粒子 e 之固成分而言 1:1(重量比)羧基甲基纖維素之 Na 鹽，製得膠合劑組成物 E。

- 除使用膠合劑組成物 E 來取代膠合劑組成物 A 外，與實施例 1 相同地製作電池。評估充放電循環特性時，可得下述之結果。
- 常溫充放電循環特性：5 次循環終了為 38mAh/g、10 次循環終了為 16mAh/g。

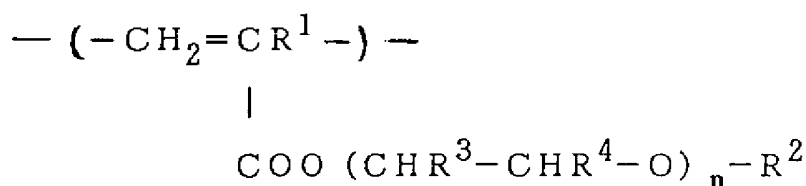
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於鋰離子二次電池電極之膠合劑組成物及其利用)

本發明係提供一種用於製造使鋰離子二次電池電極具優異充放電循環特性之膠合劑。

本發明之解決方法，係使用在液狀介質中分散有具下式所示構造單元之聚合物的膠合劑組成物，以製造鋰離子二次電池之電極。

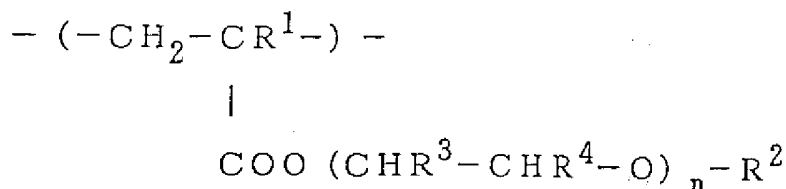


(R^1 係表示氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基或鹵素， R^2 係表示氫、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳基，及 R^3 及 R^4 係表示氫或甲基 [R^3 與 R^4 不可同時為甲基]， n 係表示 $1 \sim 50$ 之整數)

英文發明摘要 (發明之名稱：BINDER COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTRODES AND USE THEREOF)

The invention provides a binder using for the preparation of electrodes of lithium secondary battery with excellent recharge-discharge cycle.

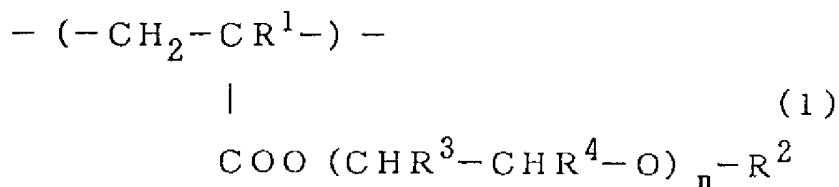
According to the invention, the solving method is to disperse a binder composition of polymers consisting of structure units shown as following formula in aqueous medium so as to prepare a secondary battery.



(Wherein R^1 is hydrogen, $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ alkyl or halogen; R^2 is hydrogen, $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ alkyl or $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ aryl, R^3 and R^4 are hydrogen or methyl [R^3 and R^4 may not be methyl at a time]; and n is an integer among $1 \sim 5$.)

六、申請專利範圍

1. 一種鋰離子二次電池電極用之膠合劑組成物，其特徵為：在液狀介質中分散有具下列一般式(1)所示製造單元之聚合物，



(R^1 係表示氫、碳數為 1~4 直鏈或支鏈之烷基或鹵素， R^2 係表示碳數為 1~20 之直鏈、支鏈或環狀烷基或碳數為 6~30 之芳基，及 R^3 及 R^4 係表示氫或甲基〔 R^3 與 R^4 不可同時為甲基〕， n 係表示 1~50 之整數)。

2. 一種鋰離子二次電池電極用之漿料，其特徵為：含有如申請專利範圍第 1 項之膠合劑組成物與活性物質。
3. 一種鋰離子二次電池用之電極，其特徵為：使用如申請專利範圍第 2 項之漿料所製成。
4. 一種鋰離子二次電池，其特徵為：正極及負極中至少一方係由如申請專利範圍第 3 項之電極所成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線