



(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 202137614 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：110106808

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 25 日

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

(30)優先權：2020/02/26 日本 2020-030541

(71)申請人：日商住友精化股份有限公司 (日本) SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：河野佑軌 KONO, YUKI (JP)；乾萌繪 INUI, MOE (JP)；橋本瞬 HASHIMOTO, SHUN (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

二次電池用接著劑

(57)摘要

本發明提供接著力佳之二次電池用接著劑。

本發明之二次電池用接著劑，係包含高分子化合物者；

前述高分子化合物包含丙烯酸系重複單元；且

前述高分子化合物之 3 質量%水溶液的黑曾色數為 10 以上且 400 以下。



202137614

【發明摘要】

【中文發明名稱】

二次電池用接著劑

【中文】

本發明提供接著力佳之二次電池用接著劑。

本發明之二次電池用接著劑，係包含高分子化合物者；

前述高分子化合物包含丙烯酸系重複單元；且

前述高分子化合物之 3 質量%水溶液的黑曾色數為 10 以上且 400 以下。

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

二次電池用接著劑

【技術領域】

【0001】 本發明涉及二次電池用接著劑、二次電池電極用合劑、二次電池用電極及二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著對於解決環境問題及實現可持續之循環型社會的關注持續升高，盛行以鋰離子二次電池為代表之非水電解液二次電池之研究。由於鋰離子二次電池具有高使用電壓與能量密度，故被使用作為筆記型電腦、行動電話、電動汽車等之電源。在該等用途中，必須將鋰離子二次電池反覆充放電來將其再次利用，因此要求電池之高壽命化。

【0003】 鋰離子二次電池之電極通常係使電池電極用接著劑溶解於溶劑中或使其分散於分散介質中，且在所得之溶液或漿料中混合活性物質(電極活性物質)、導電助劑等，將所得之電池電極用合劑漿料(以下有時僅稱為漿料)塗佈於集電體後，藉由乾燥等之方法去除溶劑或分散介質，使活性物質集電體之間及活性物質彼此之間接著來製造。

【0004】 舉例而言，正極可藉由將正極合劑的漿料塗敷於鋁箔集電體上並使其乾燥而獲得，該正極合劑的漿料係使活性物質(鈷酸鋰(LiCoO_2)等)、接著劑(聚二氟亞乙烯(PVDF)等)及導電助劑(碳黑等)等分散於分散介質而成者。

【0005】 又，負極可藉由將負極合劑漿料塗敷於銅箔集電體上並使其乾燥而獲得，該負極合劑漿料係使活性物質(黑鉛(石墨)等)、接著劑(羧甲基纖維素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、PVDF、聚醯亞胺等)及導電助劑(碳黑)等分散於水或有機溶劑中而成者。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利特開平7-240201號公報

專利文獻2：日本專利特開平10-294112號公報

專利文獻3：國際公開第2004/049475號

專利文獻4：日本專利特開平10-302799號公報

非專利文獻

【0007】 非專利文獻1：鋰二次電池，p.132(Ohmsha, Ltd.，平成20年(西元2008年)3月20日發行)

【發明內容】

【0008】 發明欲解決之課題

伴隨著鋰離子二次電池之利用擴大，主要以電池之大容量化為目的，作為直接有助於電極反應之負極活性物質，已研討了利用各種碳材料(例如黑鉛)。

【0009】 又，以鋰離子二次電池之進一步大容量化為目的時，作為直接有助於電極反應之電極活性物質已提出各種化合物，且作為負極活性物質已研討了與鋰進行合金化之矽(Si)、錫(Sn)、鍺(Ge)或該等之氧化物及合金等。該等負極活性物質材料的理論容量密度較碳材料更大。尤其，矽粒子及氧化矽粒子等之含矽粒子因價格低廉，而被廣泛研討(參照專利文獻1、2及非專利文獻1)。

【0010】 然而，已知將矽粒子或氧化矽粒子等之含矽粒子作為負極活性物質使用時，因充放電時鋰離子之吸留及釋出反應所致之負極活性物質的體積變化明顯很大，因此負極合劑會從負極集電體剝離，負極活性物質容易脫離。

【0011】 以往，作為接著劑使用之聚二氟亞乙烯(PVDF)因接著力與柔軟性低而必須大量使用，並且其僅會溶解於有機溶劑，因而持續追求一種可減低環境負荷的接著劑(參照專利文獻3及4)。

【0012】又，作為可期待在不使接著力降低之下減少環境負荷之效果的水系接著劑，已研討了使用橡膠質聚合物之苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)。然而，其課題在於在如使用了含矽粒子之負極這般使用膨脹收縮較大的活性物質時之接著力。

【0013】在所述狀況下，本發明主要目的在於提供一種接著力佳之二次電池用接著劑。另外，本發明之目的亦在於提供利用該二次電池用接著劑之二次電池電極用合劑、二次電池用電極及二次電池。

【0014】用以解決課題之手段

為了解決前述課題，本案發明人等潛心加以研討。結果發現一種包含高分子化合物之二次電池用接著劑，前述高分子化合物包含丙烯酸系重複單元，且前述高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數在預定範圍內，藉此可發揮優異接著力。本發明係根據所述知識見解進一步反覆潛心研討而完成的發明。

【0015】亦即，本發明提供具備下述構成之發明。

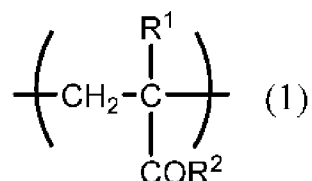
項1.一種二次電池用接著劑，係包含高分子化合物者；

前述高分子化合物包含丙烯酸系重複單元；且

前述高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數為10以上且400以下。

項2.如項1之二次電池用接著劑，其中前述高分子化合物包含下述式(1)所示重複單元；

[化學式1]



[式(1)中，R¹分別獨立為氫原子或甲基，R²分別獨立為NH₂基、OH基、ONa基或OLi基]。

項3.如項1或2之二次電池用接著劑，其中前述高分子化合物具有交聯結構。

項4.一種二次電池電極用合劑，包含如項1至3中任一項之二次電池用接著劑與活性物質。

項5.如項4之二次電池電極用合劑，其中前述活性物質包含碳材料。

項6.如項4或5之二次電池電極用合劑，其中前述活性物質包含矽及矽氧化物中之至少一者。

項7.一種二次電池用電極，包含如項4至6中任一項之二次電池電極用合劑。

項8.一種二次電池，包含如項7之二次電池用電極。

項9.一種鋰離子二次電池，包含如項7之二次電池用電極。

【0016】發明效果

根據本發明，可提供接著力佳之二次電池用接著劑。另外，根據本發明，目的亦在於提供利用該二次電池用接著劑之二次電池電極用合劑、二次電池用電極及二次電池(鋰離子二次電池等)。

【實施方式】

【0017】本發明之二次電池用接著劑係包含高分子化合物者，該二次電池用接著劑之特徵在於：高分子化合物包含丙烯酸系重複單元，且高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數為10以上且400以下。本發明之二次電池用接著劑(以下有時標記為「接著劑」)藉由具備所述特徵，可發揮優異接著性。以下，詳細說明本發明之二次電池用接著劑及利用其之二次電池電極用合劑、二次電池用電極及二次電池(鋰離子二次電池等)。

【0018】另，本說明書中所謂的「包含」亦包括「本質上由...構成」及「由...構成」(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of.")。又，本說明書中所謂「(甲基)丙烯酸」係指「丙烯酸或甲基丙烯酸」，而「(甲基)丙烯酸酯」係指「丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯」。

【0019】 又，在本說明書中，以「~」連結之數值係指包含以「~」前後之數值作為下限值及上限值的數值範圍。當個別記載複數個下限值與複數個上限值時，可選擇任意的下限值與上限值且以「~」連結。

【0020】 1.二次電池用接著劑

本發明之二次電池用接著劑係包含高分子化合物之二次電池用接著劑。高分子化合物包含丙烯酸系重複單元。並且，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數在10~400的範圍內。本發明之二次電池用接著劑藉由高分子化合物滿足所述構成，可發揮優異接著性。黑曾色數與接著力之關係可認為如下。亦即，包含丙烯酸系重複單元之高分子化合物在將形成該等重複單元之各單體共聚時，易產生由未反應之單體所致之著色，著色若變大，黑曾色數亦會變大。又，經交聯之高分子化合物之溶解至水的溶解性降低，包含高分子化合物之水溶液會產生混濁，該黑曾色數變大。在本發明中，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數設定在10~400之特定範圍內，而適度產生由剩餘單體所致之著色及由交聯所致之溶解至水的溶解性降低，可認為該情況會與接著力之提升相關。譬如，抑制形成高分子化合物之交聯結構，使其共聚成直鏈狀時，黑曾色數低於10而呈無色透明。相較於本發明之包含高分子化合物之接著劑，使用所述高分子化合物之接著劑的接著力較差。

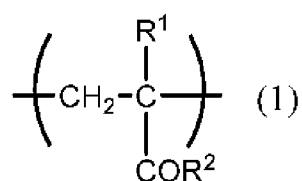
【0021】 因此，在本發明之二次電池用接著劑中，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數可藉由高分子化合物之剩餘單體的比率及交聯結構等來調整。在後述之高分子化合物之製造方法中，例如藉由使用月桂基過氧化物、苯甲醯基過氧化物等有機過氧化物作為聚合觸媒，可易形成高分子化合物之交聯結構，而可增大黑曾色數。又，剩餘單體盡可能越少越好，然其難以完全去除而會影響黑曾色數的大小。因此，可藉由在製造步驟中添加會與剩餘單體反應之肼等，來調整由剩餘單體所致之黑曾色數的大小。

【0022】 黑曾色數(APHA)已知為試驗在常溫下呈液體之化學製品或經加熱而呈熔融狀態之化學製品的顏色的方法，可根據日本工業規格JIS K0071-1或國際規格ISO/DIS6271所記載之方法來測定。測定原理係將液體之化學製品的顏色與標準比色液(鉑-鈷標準比色液)相比較，將其結果作為黑曾單位色數來標記。關於黑曾色數之測定，在日本工業規格中係以肉眼比較標準液與試樣來判定，在本發明中可使用測定裝置來判定。在黑曾標準色與試樣之比較中，光吸收曲線或折射率不同，在以光電光度計或分光光度計進行黑曾色數之測定時，為了不產生與目視判定不同結果，可使用基於光電比色計之原理可獲得等同於肉眼判定之測定值的黑曾色數測定機。黑曾色數測定機例如可使用股份公司X電子設計之商品名HM-IV。

【0023】 在本發明之二次電池用接著劑中，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數在10~400之範圍內即可，然從更提高接著力之觀點來看，宜在20~300之範圍內，在30~200之範圍內較佳，在40~100之範圍內更佳。

【0024】 丙烯酸系重複單元例如為式(1)所示重複單元。

【0025】 [化學式2]



【0026】 式(1)中， R^1 分別獨立為氫原子或甲基， R^2 分別獨立為 NH_2 基、OH基、ONa基或OLi基。

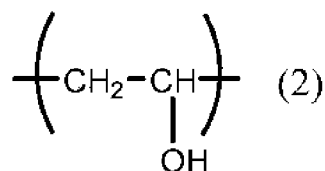
【0027】 在前述式(1)中， R^1 為氫原子或甲基，在分子化合物中只要包含 R^1 為氫原子之重複單元及 R^1 為甲基之重複單元中之至少一者即可。亦即，分子化合物所含之前述式(1)之重複單元可僅為在前述式(1)中 R^1 為氫原子之重複單元，亦可僅為在前述式(1)中 R^1 為甲基之重複單元，又亦可包含該等兩者。

【0028】 式(1)中， R^1 分別獨立為氫原子或甲基， R^2 分別獨立為 NH_2 基、OH基、ONa基或OLi基。在分子化合物中，只要包含 R^2 為 NH_2 基之重複單元、 R^2 為OH基之重複單元、 R^2 為ONa基之重複單元及 R^2 為OLi基之重複單元中之至少一者即可。亦即，分子化合物所含之前述式(1)之重複單元可僅為 R^2 為 NH_2 基之重複單元，亦可僅為 R^2 為OH基之重複單元，又亦可僅為 R^2 為ONa基之重複單元，又亦可僅為 R^2 為OLi基之重複單元。又，可包含在前述式(1)中 R^2 為ONa基之重複單元與OH基之重複單元，亦可包含在前述式(1)中 R^2 為OLi基之重複單元與OH基之重複單元，亦可包含在前述式(1)中 R^2 為 NH_2 基之重複單元與OH基之重複單元，亦可包含在前述式(1)中 R^2 為 NH_2 基之重複單元、OH基之重複單元及ONa基之重複單元，亦可包含在前述式(1)中 R^2 為 NH_2 基之重複單元、OH基之重複單元、ONa基之重複單元及OLi基之重複單元，又亦可包含在前述式(1)中 R^2 為OH基之重複單元、OLi基之重複單元及 NH_2 基之重複單元。

【0029】 在分子化合物中，前述式(1)所示重複單元之合計比率無特別限制。從更提升本發明二次電池用接著劑之接著力的觀點來看，在令構成分子化合物之重複單元之合計比率為100mol%時，前述式(1)所示重複單元之合計比率宜為5~95mol%，5~80mol%較佳，5~50mol%更佳。

【0030】 包含本發明之丙烯酸系重複單元的高分子化合物，宜包含下述式(2)所示重複單元。下述式(2)所示重複單元為乙烯醇系重複單元。

【0031】 [化學式3]



【0032】 在分子化合物中包含前述式(2)所示重複單元時，其合計比率無特別限制。從更提升本發明二次電池用接著劑之接著力的觀點來看，令構成高分

子化合物之重複單元之合計比率為100mol%時，前述式(2)所示重複單元之合計比率宜為5~95mol%，20~90mol%較佳，50~90mol%更佳。

【0033】 在分子化合物中包含丙烯酸系重複單元(譬如前述式(1)所示重複單元)及乙醇系重複單元(譬如前述式(2)所示重複單元)時，其排列可為無規，亦可為嵌段，從更提高接著力的觀點來看，以無規為佳。

【0034】 在分子化合物中包含丙烯酸系重複單元(譬如前述式(1)所示重複單元)及乙醇系重複單元(譬如前述式(2)所示重複單元)時，形成前述式(1)所示重複單元之單體與形成前述式(2)所示重複單元之單體的莫耳比宜為5/95~95/5，且10/90~70/30較佳，15/85~65/35更佳。形成前述式(1)所示重複單元之單體含量的莫耳比若少於5/95，作為接著劑使用時之接著力不夠充分，若大於95/5的莫耳比，作為接著劑使用時有時會變脆弱而不佳。

【0035】 令構成分子化合物之重複單元之合計比率為100mol%時，在分子化合物中將前述丙烯酸系重複單元之合計比率與乙醇系重複單元之合計比率合計後之比率，從適宜提高接著力之觀點來看，宜為80mol%以上，且以90mol%以上較佳，95mol%以上更佳，95mol%以上尤佳，亦可為100mol%(亦即，構成分子化合物之重複單元僅為前述丙烯酸系重複單元及乙醇系重複單元)。

【0036】 作為構成分子化合物之重複單元，亦可包含其他重複單元，該其他重複單元不同於前述式(1)及(2)所示重複單元。所述其他重複單元只要為藉由單體形成之重複單元即可，該單體為可與形成前述式(1)及(2)所示重複單元之單體共聚者。所述可共聚之單體可舉具有乙烯性不飽和鍵之單體。前述具有乙烯性不飽和鍵之單體具體上可列舉苯乙烯、氯乙烯、乙烯、丁二烯、丙烯醯胺、烯磺酸、馬來酸等。

【0037】 分子化合物宜具有交聯結構。亦即，分子化合物宜為丙烯酸

系重複單元聚合而成之聚合物的交聯物。藉由於高分子化合物形成交聯結構，使黑曾色數在10~400之範圍，便會成為接著力高之高分子化合物。

【0038】如前所述，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數可藉由高分子化合物之交聯結構來適宜調整，且高分子化合物宜具有交聯結構。在包含丙烯酸系重複單元之高分子化合物中，亦可含有用以形成交聯結構之交聯劑。只要為可對接著力與黑曾色數造成影響(亦即，藉由形成交聯結構，使高分子化合物之溶解至水中的溶解性降低來產生混濁)者，即無特別限制。較佳之交聯劑的具體例可舉二乙烯系交聯劑、環氧系交聯劑及金屬系交聯劑等。交聯劑可在高分子化合物之製造步驟中添加，且亦可添加製造後之聚合物。並且，交聯劑可為1種亦可為2種以上。

【0039】高分子化合物之數量平均分子量無特別限制，例如為10,000~8,000,000左右，且宜為30,000~1,000,000左右。高分子化合物之數量平均分子量為藉由GPC(凝膠滲透層析法)，以標準聚乙二醇/聚氧化乙烯為基準算出之值。

【0040】前述包含丙烯酸系重複單元之高分子化合物之製造方法並無特別限制，可利用公知之共聚物製造方法來製造。作為公知之共聚物製造方法，例如可舉WO2017/168947中記載之乙烯醇與乙烯性不飽和羧酸鹼金屬中和物之共聚物的製造方法，且在該共聚物之製造中，可利用交聯劑將高分子化合物交聯，將高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數調整至10~400之範圍。如前所述，在本發明之二次電池用接著劑中，高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數可藉由高分子化合物之剩餘單體的比率及交聯結構等來調整。在高分子化合物之製造方法中，例如藉由使用月桂基過氧化物、苯甲醯基過氧化物等有機過氧化物作為聚合觸媒，可易形成高分子化合物之交聯結構，而可增大黑曾色數。又，剩餘單體盡可能越少越好，然其難以完全去除，尤其在包含乙烯醇系重複單元時，更

會產生由未反應之單體所致之著色，而影響黑曾色數之大小。因此，可藉由在製造步驟中添加會與剩餘單體反應之胂等，來調整由剩餘單體所致之黑曾色數的大小。

【0041】 在本發明之接著劑中，以發揮優異的接著力為限，前述高分子化合物之比率宜為80質量%以上，90質量%以上較佳，95質量%以上更佳，且亦可為100質量%(亦即，本發明之接著劑僅由前述高分子化合物構成)。

【0042】 本發明之接著劑中亦可包含不同於前述高分子化合物之其他接著劑材料。其他接著劑材料可舉可溶於水或可於水中分散之水系接著劑。其他接著劑材料之具體例可舉例如羧甲基纖維素(CMC)、丙烯酸樹脂、聚丙烯酸鈉、褐藻酸鈉、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚丙烯酸、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等。本發明之接著劑所含之其他接著劑材料可為1種，亦可為2種以上。本發明之接著劑包含其他接著劑材料時，其含量可在相對於前述高分子化合物100質量份為0~100質量份之範圍內適當調整。

【0043】 本發明之接著劑可適合作為二次電池之接著劑使用，尤其適合作為二次電池電極用合劑所含之接著劑使用。又，關於二次電池電極，於正極及負極皆可應用。

【0044】 2.二次電池電極用合劑

本發明之二次電池電極用合劑(以下有時標記為「電極用合劑」)之特徵在於包含前述本發明之二次電池用接著劑與活性物質。如前所述，本發明之接著劑因接著力佳，因此可適合與活性物質一同作為二次電池電極用合劑來使用。

【0045】 本發明之電極用合劑中，本發明之接著劑含有率宜為0.5~40質量%，1~25質量%較佳，1.5~10質量%更佳。藉由本發明之接著劑含有率在0.5質量%以上，可抑制因接著力不足所致之循環壽命特性惡化、及因漿料的黏性不足所

致之凝集等。另一方面，藉由將該含有率設為40質量%以下，會有在電池充放電時獲得高容量的傾向。

【0046】 本發明之電極用合劑可使用本發明之接著劑，利用公知方法來製造。例如可藉由混合活性物質、本發明之接著劑、水及視需求之導電助劑、分散助劑等製成糊狀漿料來製造。加入水之時間點無特別限定，可預先使本發明之接著劑溶解於水後混合活性物質等來做成漿料，亦可將活性物質、本發明之接著劑以及視需求之導電助劑、分散助劑等以固體狀態混合後，加入水做成糊狀漿料。

【0047】 在本發明之電極用合劑中，水的比率可舉相對於電極用合劑之固體成分100質量份，宜為40~2000質量份，較佳為50~1000質量份。藉由將水的比率設為上述範圍，會有更提升本發明之電極用合劑(漿料)之處理性的傾向。

【0048】 [活性物質]

活性物質為電極活性物質，可舉負極活性物質或正極活性物質。活性物質例如為負極活性物質時，可包含譬如碳材料等，且譬如可包含矽及矽氧化物中之至少一者。於以下例示負極活性物質及正極活性物質之具體材料。

【0049】 (負極活性物質)

負極活性物質無特別限制，可使用會在本技術領域中使用之負極活性物質，例如可使用結晶質碳或非晶質碳等碳材料。結晶質碳之例可舉如無固定形狀、板狀、鱗片狀(flake)、球狀或纖維狀之天然黑鉛或人造黑鉛之類的黑鉛。非晶質碳之例可舉軟碳(易黑鉛化性碳)或硬碳(難黑鉛化性碳)、介相瀝青(mesophase pitch)碳化物、經燒成之焦碳等。又，負極活性物質可使用可如矽(Si)、錫(Sn)及Ti(鈦)等這般大量吸留及釋出鋰離子之材料。只要為所述材料，則為包含單體、合金、化合物、固溶體及含矽材料、含錫材料、含鈦材料之複合活性物質之任一者皆可發揮本發明效果。含矽材料可使用Si、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)或在該等之任一者中以選自於由B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、

Zn、C、N及Sn所構成群組中之至少1種以上元素取代一部分Si之合金、化合物或固溶體等。其等可稱為矽或矽氧化物。含錫材料可應用 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 $\text{SnO}_x(0 < x < 2)$ 、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 LiSnO 等。含鈦材料可應用 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等鈦酸鋰、鈦鋯複合化合物等。該等材料可單獨使用一種，亦可組合二種以上來使用。該等中又以Si單體或氧化矽等之矽或矽氧化物為佳。

【0050】 作為負極活性物質，較佳係以矽或矽氧化物作為第1負極活性物質，以碳材料作為第2負極活性物質，且將第1及第2負極活性物質混合而得之複合物作為負極活性物質使用。此時，第1及第2負極活性物質之混合比率以質量比計，宜為5/95~95/5。碳材料只要為一般會在非水電解質二次電池中使用之碳材料，則不論為何者皆可使用，作為其代表例，可使用結晶質、非晶質碳或一同使用該等。結晶質碳之例可舉前述之物。

【0051】 關於負極活性物質之製造方法並無特別限制。在製造混合有第1負極活性物質與第2負極活性物質之活性物質複合物時，只要為可使兩者均勻分散之方法即無特別限定。負極活性物質之製造方法可舉例如以球磨機將第1負極活性物質與第2負極活性物質混合之方法。其他，可舉例如於第1負極活性物質之粒子表面載持第2負極活性物質前驅物，藉由加熱處理法將其碳化的方法。第2負極活性物質前驅物只要為可藉由加熱處理成為碳材料之碳前驅物即可，可舉例如以下諸等：葡萄糖、檸檬酸、瀝青、焦油(tar)、接著劑材料(例如聚二氟亞乙烯、羧甲基纖維素、丙烯酸樹脂、聚丙烯酸鈉、褐藻酸鈉、聚醯亞胺、聚四氟乙烯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚丙烯酸、苯乙烯丁二烯橡膠、聚乙烯醇、乙烯乙酸乙酯共聚物等)。

【0052】 加熱處理法為在非氧化性氣體環境(還原氣體環境、非活性氣體環境、減壓氣體環境等不易氧化的氣體環境)下，在600~4000℃下施行加熱處理使碳前驅物碳化來獲得導電性的方法。

【0053】(正極活性物質)

正極活性物質無特別限制，可使用在本技術領域中會使用之正極活性物質，正極活性物質亦可為含鋰之複合氧化物。含鋰之複合氧化物可舉例如： LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (惟， $0.01 < x < 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ， $x+y+z=1$ ，且M為選自於由Mn、V、Mg、Mo、Nb、Fe、Cu及Al所構成群組中之至少1種元素)、 LiFePO_4 等。

【0054】[導電助劑]

導電助劑無特別限制，可使用會在本技術領域中使用之導電助劑。導電助劑只要為具有導電性者即無特別限定，以碳粉為佳。碳粉可舉通常使用之物，例如乙炔黑(AB)、科琴碳黑(KB)、黑鉛、碳纖維、碳管、石墨烯、非晶質碳、硬碳、軟碳、玻璃石墨(glassy carbon)、奈米碳纖維、奈米碳管等碳材料。該等可單獨使用一種，或者可併用二種以上。

【0055】導電助劑之比率例如在活性物質、接著劑及導電助劑之合計質量100質量%中，宜為0.1~30質量%，且0.5~10質量%較佳，2~5質量%更佳。導電助劑之比率若小於0.1質量%，恐無法充分提升電極之導電性。導電助劑之比率若大於30質量%，由於活性物質之比率相對減少，因此難以在電池充放電時獲得高容量，且因碳會撥水而難以均勻分散，故會招致活性物質凝集，並且，由於其較活性物質更小，故表面積變大而造成使用之接著劑的量增加，以所述諸點而言較不佳。

【0056】[分散助劑]

本發明之電極用合劑可更包含分散助劑。分散助劑無特別限制，宜為包含選自於由羥基、胺基及亞胺基所構成群組中之至少一種取代基與羧基之有機酸或腐植酸。具有羥基與羧基之有機酸可舉例如乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、乙

醇酸、丙醇二酸、葡萄糖醛酸、腐植酸等。具有胺基與羧基之有機酸可舉例如甘胺酸、丙胺酸、苯丙胺酸、4-胺丁酸、白胺酸、異白胺酸、離胺酸、麩胺酸、天門冬胺酸、麩醯胺、天門冬醯胺、組胺酸、色胺酸、半胱胺酸及該等之聚合物等。具有亞胺基與羧基之有機酸可舉例如脯胺酸、3-羥基脯胺酸、4-羥基脯胺酸、2-哌啶甲酸(pipecolic acid)等。該等之中，從容易取得性的觀點來看，又以葡萄糖醛酸、腐植酸、甘胺酸、聚甘胺酸、天門冬胺酸及麩胺酸為佳。

【0057】 令活性物質、接著劑及導電助劑之合計質量為100質量份，分散助劑之比率只要為0.01質量份以上，便可高效率且有效地將調製活性物質分散液時的活性物質等微分散。又，為了維持微分散性及分散穩定性，其添加量為5.0質量份以下即已足夠。

【0058】 本發明之電極用合劑亦可包含其他慣用之添加劑等。

【0059】 在本發明之電極用合劑中，本發明之接著劑係為了活性物質彼此、活性物質與導電助劑、及該等與集電體之接著而使用。亦即，係為了在兩極之集電體上塗佈漿料並使其乾燥時形成良好的活性物質層而使用。

【0060】 3.二次電池用電極

本發明之二次電池用電極(以下有時標記為「電極」)包含前述之本發明二次電池電極用合劑。本發明之電極係利用本發明之二次電池電極用合劑(亦即，利用本發明之接著劑)，藉由本技術領域中使用之手法來製作。亦即，本發明之電極例如可藉由將本發明之電極用合劑塗佈於集電體並使其乾燥來製作。

【0061】 本發明之電極為負極時，構成集電體的素材譬如可使用C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au及Al等導電性物質、含有二種以上該等導電性物質之合金(例如不鏽鋼)。又，集電體亦可為在Fe鍍覆Cu後之物。在導電性高且在電解液中之穩定性與抗氧化性佳之觀點上，負極之集電體的素材宜為Cu、Ni及不鏽鋼等，進一步從材料成本之觀點來看則

以Cu、Ni為佳。

【0062】 本發明之電極為正極時，構成集電體的素材譬如可使用C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au及Al等導電性物質、含有二種以上該等導電性物質之合金(例如不鏽鋼)。在導電性高且在電解液中之穩定性與抗氧化性佳之觀點上，正極之集電體的素材宜為C、Al及不鏽鋼等，進一步從材料成本之觀點來看則以Al為佳。

【0063】 集電體之形狀無特別限制，例如可使用箔狀基材、三維基材等。惟，若使用三維基材(發泡金屬(foamed metal)、網狀物(mesh)、織布、不織布、拉製金屬網(expand metal)等)，則即便為與集電體之密著性不足的接著劑，仍可獲得高容量密度之電極。除此之外，高率充放電特性亦良好。

【0064】 4.二次電池

本發明之二次電池包含前述本發明二次電池用電極。本發明之二次電池只要具備本發明之二次電池用電極作為正極及負極之任一者或兩者即可。本發明二次電池之製造方法係利用本發明之二次電池用電極(亦即利用本發明之接著劑)，藉由在本技術領域中使用之手法來製作。

【0065】 本發明之二次電池宜為非水電解質二次電池，尤其宜為鋰離子二次電池。鋰離子二次電池必須含有鋰離子，因此電解質宜為鋰鹽。該鋰鹽可舉例如六氟磷酸鋰、過氯酸鋰、四氟硼酸鋰、三氟甲磺酸鋰、三氟甲磺酸鹽亞胺鋰等。電解質可單獨使用一種，亦可組合二種以上來使用。

【0066】 電解液可使用例如碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯等。電解液可單獨使用一種，亦可組合二種以上來使用。尤其宜為碳酸仲丙酯單體、碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合物或 γ -丁內酯單體。另外，上述碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合物的混合比，可在其中一成分達10~90體積%之範圍內任意調整。

【0067】關於其他之二次電池的構成，亦可採用公知之二次電池的構成。

實施例

【0068】以下顯示實施例及比較例來詳細說明本發明。惟，本發明不受實施例限定。

【0069】[合成二次電池用接著劑]

(製造例1)

於具備攪拌機、溫度計、N₂氣體導入管、回流冷卻機及滴下漏斗之反應槽中饋入水768質量份及無水硫酸鈉12質量份，吹入N₂氣體將系統內脫氧。接著，饋入部分皂化聚乙烯醇(皂化度88%)1質量份及月桂基過氧化物1質量份，且分割添加丙烯酸甲酯51.8質量份及乙酸乙烯酯208質量份，使內部溫度階段性地升溫至60℃。之後，將內部溫度在65℃維持2小時。然後過濾出固體成分。於上述同樣的反應槽中饋入上述固體成分、甲醇450質量份、水420質量份、氫氧化鈉132質量份及胍0.52質量份，在30℃下攪拌3小時。攪拌結束後，過濾出固體，然後以甲醇洗淨並在70℃下乾燥8小時，而取得乙烯醇/丙烯酸酯共聚物(二次電池用接著劑)。針對所得之共聚物，按以下條件進行了¹H-NMR(BRUKER)測定，結果確認包含有源自前述式(1)及(2)所示之各重複單元的結構。

【0070】(¹H-NMR測定)

量取2g所得之共聚物，添加重水33g並在90℃下加熱溶解3小時。以下述條件將所得之重水溶液實施NMR測定。

裝置：Bruker公司製之AVANCE IIIHD400 (AVANCE III400)

測定法：¹H-NMR

測定核頻率：bf1(400.1300000)

光譜寬度：Sw(20.5524)

觀測點：td(65536)

數據點：Si(65536)

測定溫度：27°C

【0071】 (測定黑曾色數)

量取所得之共聚物0.6g，且添加水19.4g，在80°C下加熱溶解3小時而獲得各共聚物之3質量%水溶液。以所得之3質量%水溶液作為測定試樣，在27°C之環境下使用黑曾儀(Hazen meter) Type：HM-IV(股份公司X電子設計)，實施測定試樣之黑曾色數測定。於表1列示結果。

【0072】 (製造例2)

除了將製造例1中丙烯酸甲酯設為104質量份，乙酸乙酯設為156質量份以外，以與製造例1同樣方式實施，取得乙烯醇/丙烯酸酯共聚物(二次電池用接著劑)。針對所得之共聚物，以與前述同樣方式進行了¹H-NMR(BRUKER)測定，結果確認包含有前述式(1)及(2)所示之各重複單元結構。另外，以與製造例1同樣方式進行所得共聚物之3質量%水溶液之黑曾色數的測定。於表1列示結果。

【0073】 (製造例3)

除了作為製造例1中之聚合觸媒，使用偶氮系聚合觸媒(V-65：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))取代月桂基過氧化物1質量份外，以與製造例1同樣方式進行而取得乙烯醇/乙烯性不飽和羧酸酯共聚物(二次電池用接著劑)。針對所得之共聚物，以與前述同樣方式進行了¹H-NMR(BRUKER)測定，結果確認包含有源自前述式(1)及(2)所示之各重複單元的結構。另外，以與製造例1同樣方式進行所得共聚物之3質量%水溶液之黑曾色數的測定。於表1列示結果。

【0074】 (製造例4)

以與製造例1同樣方式取得乙烯醇/丙烯酸酯共聚物(二次電池用接著劑)。量取所得之共聚物0.6g，且添加水19.4g，在80°C下加熱溶解3小時而獲得共聚物之3質量%水溶液。於該溶液中加入1質量%之金屬系交聯劑(TC-400，Matsumoto

Fine Chemical Co., Ltd.製)，使共聚物交聯，且進行黑曾色數之測定。於表1列示結果。

【0075】（製造例5）

以與製造例1同樣方式取得乙烯醇/丙烯酸酯共聚物(二次電池用接著劑)。針對所得之共聚物，以與前述同樣方式進行了¹H-NMR(BRUKER)測定，結果確認包含有源自前述式(1)及(2)所示之各重複單元的結構。另外，以與製造例1同樣方式進行所得共聚物之3質量%水溶液之黑曾色數的測定。於表1列示結果。另，製造例1與製造例5係以同樣方式製造出共聚物，但所得共聚物之3質量%水溶液的黑曾色數為79與16。可推測其係因在共聚物之製造過程中之操作而產生者。

【0076】 [製作二次電池電極用合劑及電極]

(實施例1)

使在製造例1獲得之共聚物4質量份溶解於水96質量份，獲得接著劑(接著劑組成物)之水溶液。接著，作為電極活性物質，加入人造黑鉛(日立化成股份公司製，MAG-D) 90.2質量份、一氧化矽(OSAKA Titanium Technologies Co.,Ltd.) 6.8質量份及接著劑水溶液75質量份，加以捏合。並且，添加黏度調製用之水96質量份加以捏合，而調製出漿料狀的負極合劑。將所得負極合劑塗佈於厚度18μm之軋延銅箔上並使其乾燥後，利用輥壓機(oono-roll Corporation製)使軋延銅箔與塗膜密著接合，然後進行加熱處理(減壓、120℃、12小時以上)而製作出負極。所得負極之活性物質層的厚度為42μm，該負極之容量密度為3.24mAh/cm²。

【0077】（實施例2）

除了使用在製造例2獲得之共聚物作為接著劑以外，以與實施例1同樣方式進行而製作出負極。

【0078】（實施例3）

除了使用在製造例4獲得之共聚物作為接著劑以外，以與實施例1同樣方式

進行而製作出負極。

【0079】 (實施例4)

除了使用在製造例5獲得之共聚物作為接著劑以外，以與實施例1同樣方式進行而製作出負極。

【0080】 (比較例1)

除了使用在製造例3獲得之共聚物作為接著劑以外，以與實施例1同樣方式進行而製作出負極。

【0081】 (比較例2)

除了作為現有之二次電池用接著劑，使用苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)/羧甲基纖維素(CMC)=50/50(質量比)以外，以與實施例1同樣方式進行而製作出負極。

【0082】 [接著力]

針對在實施例1-4及比較例1-2獲得之負極，分別測定從集電極之銅箔剝離活性物質層時的剝離強度(N/15mm)，以其作為接著力。具體方法係將負極裁切成寬80mm×15mm並將黏著膠帶貼附於表面(負極活性物質層側)後，以雙面膠帶貼附於不鏽鋼製之板材來固定負極(集電體側)，以其作為評估用試樣。使用該評估用試樣，以拉伸試驗機(股份公司島津製作所製之小型桌上試驗機EZ-SX)實施對於不鏽鋼製之板材的負極之90度剝離試驗(針對固定於不鏽鋼製之板材之負極的黏著膠帶之90度剝離試驗)，測定負極之活性物質層與集電體間之剝離強度。於表1列示剝離試驗(剝離強度)之評估結果。

【0083】 [表1]

	高分子 化合物	黑曾色數	接著力
			N/15 mm
實施例1	製造例1	79	0.27
實施例2	製造例2	53	0.28
實施例3	製造例4	312	0.24
實施例4	製造例5	16	0.23
比較例1	製造例3	6	0.05
比較例2	SBR/CMC	688	0.20

【0084】 實施例1-4之電極(負極)係利用電極用合劑之二次電池用電極，該電極用合劑包含在製造例1、2、4及5製出之接著劑(包含含丙烯酸系重複單元且共聚物之3質量%水溶液的黑曾色數在10~400之範圍內的共聚物(高分子化合物)之二次電池用接著劑)與活性物質。關於實施例1-4之電極，可知接著劑之接著力很高。

【發明申請專利範圍】

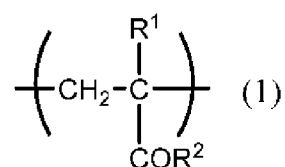
【請求項1】 一種二次電池用接著劑，係包含高分子化合物者；

前述高分子化合物包含丙烯酸系重複單元；且

前述高分子化合物之3質量%水溶液的黑曾色數為10以上且400以下。

【請求項2】 如請求項1之二次電池用接著劑，其中前述高分子化合物包含下述式(1)所示重複單元；

[化學式1]



；

[式(1)中，R¹分別獨立為氫原子或甲基，R²分別獨立為NH₂基、OH基、ONa基或OLi基]。

【請求項3】 如請求項1或2之二次電池用接著劑，其中前述高分子化合物具有交聯結構。

【請求項4】 一種二次電池電極用合劑，包含如請求項1至3中任一項之二次電池用接著劑與活性物質。

【請求項5】 如請求項4之二次電池電極用合劑，其中前述活性物質包含碳材料。

【請求項6】 如請求項4或5之二次電池電極用合劑，其中前述活性物質包含矽及矽氧化物中之至少一者。

【請求項7】 一種二次電池用電極，包含如請求項4至6中任一項之二次電池電極用合劑。

【請求項8】 一種二次電池，包含如請求項7之二次電池用電極。

【請求項9】 一種鋰離子二次電池，包含如請求項7之二次電池用電極。