



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I825155 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：108129977

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/66 (2006.01)****C08G73/04 (2006.01)**

(30)優先權：2018/08/23 日本

2018-156154

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：矢島麻里 YAJIMA, MARI (JP)；畑中辰也 HATANAKA, TATSUYA (JP)；境田康志 SAKAIDA, YASUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 105814717A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物、能量儲存裝置電極用複合集電體、能量儲存裝置電極，及能量儲存裝置

(57)摘要

本發明提供能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其包含陽離子性聚合物，且不包含導電性碳材料。



I825155

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物、能量儲存裝置電極用複合集電體、能量儲存裝置電極，及能量儲存裝置

### 【中文】

本發明提供能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其包含陽離子性聚合物，且不包含導電性碳材料。

【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】

能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物、能量儲存裝置電極用複合集電體、能量儲存裝置電極，及能量儲存裝置

### 【技術領域】

【0001】本發明有關能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物、能量儲存裝置電極用複合集電體、能量儲存裝置電極、及能量儲存裝置。

### 【先前技術】

【0002】近年，隨著鋰離子二次電池或電性雙層電容器為代表之作為能量儲存裝置之用途擴大，而要求內部電阻之低電阻化。作為對應此要求的其中一個方法，提案有於電極合材層與集電體之間配置包含導電性碳材料之底塗層，降低該等之接觸界面的電阻(例如，參照專利文獻1、2)。但，底塗層之每單位面積之重量(單位面積重量)較大時，電池會變重，且有大型化的問題。

【0003】又，對於底塗層，亦期待提高電極合材層與集電體之密著性，抑制界面剝離引起的劣化。因為導電性碳材料為固體(粉末)與集電體及電極層之相互作用較弱，故為使底塗層與集電體及電極層強力密著，必須要有導電性碳材料以外之密著力較高之成分。但，因如果導電性碳

材料以外之成分變多則絕緣性成分增加，故使底塗層之導電性降低，損及電池之低電阻化之效果。又，包含形成該等底塗層時所用之導電性碳材料之分散液之保存安定性不一定良好，且保存中的導電性碳材料屢次有引起凝集等問題，且，有因分散處理本身花費成本故使製造費提高之問題。

【0004】另一方面，陽離子性聚合物，藉由與陰離子性聚合物較強的靜電相互作用而顯示較高接著力。雖然陽離子性聚合物作為奈米碳管之分散劑使用之例已報導於專利文獻3，但依然留有源自前述導電性碳材料之課題，且，二丙烯基胺系陽離子性聚合物必須與陰離子性界面活性劑與非離子性界面活性劑併用。因此，希望包含陽離子性聚合物，且不產生源自導電性碳材料之前述問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2010-170965號公報

[專利文獻2]國際公開第2014/042080號

[專利文獻3]日本專利第5403738號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】本發明係鑒於前述事情而完成者，其目的係提供可實現於能量儲存裝置電極中與電極活性物質層或集

電體之較高密著性，用以形成不包含導電性碳材料之薄膜的組成物、具備包含由該組成物獲得之薄膜的底塗層之複合集電體、具備該複合集電體之能量儲存裝置電極、及具備該電極之能量儲存裝置。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明人等，為達成前述目的而重複積極檢討之結果，發現藉由使用包含陽離子性之聚合物，且不包含導電性碳材料之薄膜形成用組成物，可解決前述課題方法，因而完成本發明。

【0008】亦即，本發明提供下記能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物、能量儲存裝置電極用複合集電體、能量儲存裝置電極、及能量儲存裝置。

1. 一種能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其包含陽離子性聚合物，且不包含導電性碳材料。

2. 如 1 之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其係形成介隔於能量儲存裝置電極之集電體與電極活性物質層之間的薄膜用者。

3. 如 1 或 2 之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其中前述陽離子性聚合物包含選自使用二氰基二醯胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二仲乙基三胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二氰基二醯胺及二仲乙基三胺作為單體而成之陽離子性聚合物、以及使用仲乙基亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物中之至少 1 種。

4. 如 1 至 3 中任一項之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其中前述陽離子性聚合物包含使用仲乙基亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物。

5. 如 1 至 4 中任一項之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其中進而包含交聯劑。

6. 一種底塗層，其包含自如 1 至 5 中任一項之薄膜形成用組成物而得之薄膜。

7. 一種能量儲存裝置電極用複合集電體，其具備集電體及形成於該集電體之至少一側之面之如 6 之底塗層。

8. 如 7 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中集電體之每一面之底塗層的單位面積重量為  $1,000\text{mg/m}^2$  以下。

9. 如 7 或 8 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中前述集電體係銅箔或鋁箔。

10. 如 9 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中前述集電體係銅箔。

11. 一種能量儲存裝置用電極，其具備如 7 至 10 中任一項之能量儲存裝置電極用複合集電體與形成於其底塗層上之電極活性物質層。

12. 如 11 之能量儲存裝置用電極，其係負極。

13. 一種能量儲存裝置，其具備如 11 或 12 之能量儲存裝置用電極。

[發明效果]

【0009】本發明之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組

成物，因不包含導電性碳材料故保存安定性優異。藉由使用本發明之組成物，可獲得集電體與電極活性物質層之密著力優異之能量儲存裝置用電極。本發明之能量儲存裝置用電極，可抑制界面剝離引起之電池劣化。

## 【實施方式】

### [薄膜形成用組成物]

【0010】本發明之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物係包含陽離子性聚合物，且不包含導電性碳材料者。又，導電性碳材料係碳黑、科琴黑、乙炔黑、碳晶鬚、奈米碳管(CNT)、碳纖維、天然石墨、人造石墨等各種自身具有導電性之材料。

【0011】作為前述陽離子性聚合物，可由習知之陽離子性聚合物適宜選擇使用，但較好為不具有陰離子性官能基者。且，本發明中「不具有陰離子性官能基」意指於分子內不具有陰離子性官能基，亦即無法取得雙性離子構造，且包含陽離子性聚合物具有之陽離子與抗衡陰離子之鹽(例如胺之鹽酸鹽)之樣態。

【0012】作為前述陽離子性聚合物，基於集電體與電極活性物質層之密著性更優異之觀點，尤其較好包含選自使用以二氰基二醯胺作為單體而合成之陽離子性聚合物、使用二仲乙基三胺作為單體而合成之陽離子性聚合物、使用二氰基二醯胺及二仲乙基三胺作為單體而合成之陽離子性聚合物、及使用仲乙基亞胺作為單體而合成之陽離子性

聚合物中之 1 種或 2 種以上。尤其更好包含選自使用二氰基二醯胺及二伸乙基三胺作為單體而合成之陽離子性聚合物、及使用伸乙基亞胺作為單體而合成之陽離子性聚合物之 1 種或 2 種以上，再更好包含選自使用二氰基二胺醯-二伸乙基三胺縮合物及伸乙基亞胺作為單體而合成之陽離子性聚合物的聚伸乙基亞胺脂 1 種或 2 種以上，又再更好使用伸乙基亞胺作為單體而合成之陽離子性聚合物的聚伸乙基亞胺。且，前述各陽離子性聚合物亦可為使用前述各單體成分以外之單體成分的共聚物。

【0013】該等陽離子性聚合物可使用習知方法合成而得者，也可使用市售品。此類市售品，列舉 SENKA(股)製的 UNISENCE 系列、日本觸媒(股)製的 EPOMIN(聚伸乙基亞胺)SP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-020、P-1000、POLYMENT(胺基乙基化丙烯酸聚合物)NK-100PM、NM-200PM、NK-350、NK-380 等。作為 UNISENCE 系列，可較好地使用 UNISENCE KHP10P(二氰基二醯胺-二伸乙基三胺縮合物鹽酸鹽)。

【0014】前述陽離子性聚合物之平均分子量，雖無特別限定，較佳為數平均分子量( $M_n$ )為 300~1,000,000，更佳為 50,000~300,000。且，本發明之  $M_n$  係使用包含 0.5mol/L 乙酸及 0.5mol/L 硝酸鉀之水溶液作為溶劑之凝膠滲透層析儀測得之聚苯乙烯換算值。

【0015】前述陽離子性聚合物之含量，基於塗佈性之觀點，本發明之薄膜形成用組成物中，較佳為 1~50 質量

%，更佳為 1～10 質量 %。

【0016】作為溶劑，若為可溶解前述陽離子性聚合物者則無特別限定，列舉例如水；四氫呋喃(THF)、二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)等醚類；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等鹵化烴類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等醯胺類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、第三-丁醇等醇類；n-庚烷、n-己烷、環己烷等脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴類；乙二醇單乙醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇甲醚等二醇醚類；乙二醇、丙二醇等二醇類等有機溶劑。該等溶劑可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。尤其，基於於電池用途使用之溶劑之觀點，較佳包含水或 NMP。又基於得到成本下降之觀點，較好包含水。

【0017】該等溶劑，基於提高塗佈性、降低成本之目的，可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。使用水與醇類之混合溶劑時，其混合比例雖無特別限定，較佳以質量比計，為水：醇類=1:1～10:1 左右。

【0018】又，前述薄膜形成用組成物，基於膜強度提升之觀點，亦可按照需求包含其他聚合物。前述其他聚合物，較佳為不具有陰離子性官能基者。作為前述其他聚合物，列舉聚偏氟化乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(P(TFE-HFP))、偏氟化乙烯-六氟丙

烯共聚物(P(VDF-HFP))、偏氟化乙烯-氯化三氟化乙烯共聚物(P(VDF-CTFE))等氟系樹脂；聚乙烯吡咯烷酮、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、EEA(乙烯-丙烯酸乙酯共聚物)等聚烯烴系樹脂；聚苯乙烯(PS)、高衝擊聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(MS)、苯乙烯-丁二烯橡膠等聚苯乙烯系樹脂；聚碳酸酯樹脂；氯乙烯樹脂；聚醯胺樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等(甲基)丙烯酸樹脂；聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚乳酸(PLA)、聚-3-羥基丁酸、聚己內酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸乙二酯/己二酸乙二酯等之聚酯樹脂；聚苯醚樹脂；改質聚苯醚樹脂；聚縮醛樹脂；聚砜樹脂；聚苯硫醚樹脂；聚乙烯醇樹脂；聚乙醇酸；改質澱粉；乙酸纖維素、羧甲基纖維素(CMC)、三乙酸纖維素；幾丁質、殼聚糖；木質素等熱塑性樹脂，或聚苯胺及其半氧化體的鹼式聚苯胺(emeraldine base)；聚噻吩；聚吡咯；聚伸苯基伸乙烯；聚伸苯；聚伸乙炔等之導電性高分子，進而舉例為環氧樹脂；胺基甲酸酯丙烯酸酯；酚樹脂；三聚氰胺樹脂；尿素樹脂；醇酸樹脂等之熱硬化性樹脂與光硬化性樹脂等。前述薄膜形成用組成物中，因為作為溶劑較好使用水，故作為其他聚合物較好為水溶性者，例如，水溶性纖維素醚、聚乙烯醇、聚乙二醇

等為佳。

【0019】其他聚合物，亦可作為市售品取得，此類市售品舉例為例如 METOLOSE(註冊商標)SH系列(羥丙基甲基纖維素，信越化學工業(股)製)、METOLOSE SE系列(羥乙基甲基纖維素，信越化學工業(股)製)、JC-25(完全皂化型聚乙稀醇，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD製)、JM-17(中間皂化型聚乙稀醇，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD製)、JP-03(部分皂化型聚乙稀醇，JAPAN VAM & POVAL CO., LTD製)等。

【0020】其他聚合物之含量，雖無特別限定，但較佳為於組成物中成為0～50質量%左右，更佳為0～30質量%左右。

【0021】前述薄膜形成用組成物亦可含有交聯劑。前述交聯劑較佳為不含有陰離子性官能基者，較好可溶解於所使用之溶劑。

【0022】前述交聯劑舉例為例如可與胺基反應之酮類、鹵烷類、丙烯醯基類，環氧化合物、氰胺類、尿素類、酸、酸酐、醯基鹵化物類、具有硫代異氰酸酯基、異氰酸酯基、醛基、碳二醯亞胺基等之官能基之化合物，或具有相同交聯性官能基彼此反應之羥基(脫水縮合)、巰基(二硫醚鍵)、酯基(克勞森縮合)、矽烷醇基(脫水縮合)、乙烯基、丙烯酸基等之化合物等。作為前述交聯劑之具體例，舉例為於酸觸媒存在下發揮交聯反應性之多官能丙烯酸酯、四烷氧基矽烷、具有封端異氰酸酯基之單體或聚合

物、具有碳二醯亞胺基之單體或聚合物等。

【0023】此類交聯劑亦可作為市售品取得。市售品舉例為例如多官能丙烯酸酯為A-9300(環氧化異氰尿酸三丙烯酸酯，新中村化學工業(股)製)、A-GLY-9E(乙氧基化甘油三丙烯酸酯 (E0 9mol)，新中村化學工業(股)製)、A-TMMT(季戊四醇四丙烯酸酯，新中村化學工業(股)製)等。四烷氧基矽烷舉例為四甲氧基矽烷(東京化成工業(股)製)、四乙氧基矽烷(東橫化學(股)製)等。具有封端異氰酸酯基之聚合物舉例為ERASTRON(註冊商標)系列E-37、H-3、H-38、BAP、NEW BAP-15、C-52、F-29、W-11P、MF-9、MF-25K(第一工業製藥(股)製)等。具有碳二醯亞胺基之聚合物舉例為CARBODILITE(註冊商標)系列SV-02、V-02-L2、V-02、V-04、E-01、E-02、E-03A、E-04(日清紡化學(股)製)、STABAXOL(註冊商標) I (Rhein Chemie公司製)、Stabilizer 7000(RASCHIG GmbH製)等。

【0024】前述交聯劑之含量，雖因使用之溶劑、使用之基材、所要求之黏度、所要求之膜形狀等而變動，但對於前述陽離子性聚合物，較佳為0.001~80質量%，更佳為0.01~50質量%，最佳為0.05~40質量%。

【0025】前述薄膜形成用組成物之調製法，無特別限定，但例如可將陽離子性聚合物及溶劑，及根據需要之其他聚合物或交聯劑以任意順序混合而調製。

【0026】本發明之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物係用以形成用於能量儲存裝置電極之薄膜。前述薄膜

尤其可較好地使用作為介隔於集電體與電極活性物質層之間之底塗層中所含之薄膜。

**【0027】**

**[底塗層]**

前述底塗層可僅包含由本發明之組成物所得之薄膜，亦可包含前述薄膜以外之薄膜。作為前述薄膜以外之薄膜，列舉於日本專利第 5773097 號公報中記載之導電性黏結層。

**【0028】** 集電體之每一面之底塗層之單位面積重量，只要滿足前述膜厚則無特別限定，但較佳為  $1,000\text{mg}/\text{m}^2$  以下，更佳為  $500\text{mg}/\text{m}^2$  以下，又更佳為  $300\text{mg}/\text{m}^2$  以下。另一方面，為了担保底塗層之功能且再現性良好地獲得優異特性之電池，集電體之每一面之底塗層之單位面積重量較佳為  $1\text{mg}/\text{m}^2$  以上，更佳為  $5\text{mg}/\text{m}^2$  以上，又更佳為  $10\text{mg}/\text{m}^2$  以上，再更佳為  $15\text{mg}/\text{m}^2$  以上。且，前述底塗層之厚度，只要滿足前述單位面積重量則無特別限制，但通常為  $1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$  左右。

**【0029】** 於本發明之底塗層之單位面積重量係相對於底塗層面積 ( $\text{m}^2$ ) 之底塗層質量 ( $\text{mg}$ ) 之比例，底塗層形成為圖型狀之情況，該面積為僅底塗層之面積，不包含露出於形成為圖型狀之底塗層間之集電體面積。

**【0030】** 底塗層之質量例如可自底塗層箔切出適當大小之試驗片，測定其質量為  $W^0$ ，接著，從底塗層箔剝離底塗層，測定底塗層剝離後之質量  $W^1$ ，從其差 ( $W^0 - W^1$ ) 算

出，或預先測定集電體之質量  $W^2$ ，之後，測定形成底塗層後之底塗層箔之質量  $W^3$ ，從其差  $(W^3 - W^2)$  算出。

【0031】作為剝離底塗層之方法，舉例例如溶解底塗層，或將底塗層浸漬於膨潤之溶劑中，利用布等抹去底塗層等方法。

【0032】單位面積重量可藉習知方法調整。例如，藉由塗佈形成底塗層之情況，可藉由改變用以形成底塗層之塗佈液之固形分濃度、塗佈次數、塗佈機之塗佈液投入口之間隙等進行調整。此處，所謂固形分係指前述塗佈液之成分之中溶劑以外之成分。欲增多單位面積重量之情況，可提高固形分濃度、增加塗佈次數、或增大間隙。欲減少單位面積重量之情況，可降低固形分濃度、減少塗佈次數、或縮小間隙。

### 【0033】

#### [複合集電體]

藉由於集電體至少一側之面形成前述底塗層，獲得複合集電體。

【0034】前述集電體可使用過去用於能量儲存裝置用電極之集電體者。例如，可使用銅、鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、金、銀及該等之合金，或碳材料、金屬氧化物、導電性高分子等，但應用超音波熔接等熔接製作電極構造體之情況，較佳使用包含銅、鋁、鈦、不鏽鋼或該等合金而成之金屬箔。尤其，後述之本發明之能量儲存裝置用電極作為鋰離子二次電池之負極使用之情況較好使用銅，作為正

極使用之情況較好使用鋁。集電體之厚度雖無特別限定，但於本發明較佳為  $1 \sim 100\mu\text{m}$ 。

【0035】前述底塗層僅由前述薄膜所成之情況，作為薄膜之形成方法，舉例為例如於集電體上塗佈前述薄膜形成用組成物，並使其自然乾燥或加熱乾燥之方法。作為前述塗佈方法，舉例為例如旋塗法、浸塗法、淋塗法、噴墨法、澆注法、噴塗法、棒塗法、凹版塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗佈法、柔版印刷法、轉印印刷法、刷毛塗抹、刮刀塗佈法、空氣刀塗佈法等。其中，基於作業效率等觀點，較好為噴墨法、澆注法、浸塗法、棒塗法、刮刀塗佈法、輥塗佈法、凹版塗佈法、柔版印刷法、噴塗法。前述底塗層具有含有前述薄膜的複數薄膜之情況，例如可重複依形成之薄膜之順序於集電體上塗佈薄膜形成用組成物並乾燥之步驟。

【0036】加熱乾燥時之溫度亦為任意，但較佳為  $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$  左右，更佳為  $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$  左右。

### 【0037】

[能量儲存裝置電極]

本發明之能量儲存裝置用電極係具備前述複合集電體與於該底塗層上形成之電極活性物質層者。

### 【0038】

[電極活性物質層]

前述電極活性物質層可將包含活性物質、黏著聚合物及依需要之溶劑之電極漿料，塗佈於底塗層上，並自然或

加熱乾燥而形成。

【0039】作為前述活性物質，可使用過去用於能量儲存裝置用電極之各種活性物質。例如，鋰二次電池及鋰離子二次電池之情況，可使用可吸附、脫離鋰離子之硫族化合物或含有鋰離子之硫族化合物、多價陰離子系化合物、硫單體及其化合物等作為正極活性物質。

【0040】作為此類可能吸附脫離鋰離子之硫族化合物，列舉例如  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_6$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$  等。

【0041】含有鋰離子之硫族化合物，舉例為例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$  (但，M 為從 Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb 及 Zn 中選擇之至少 1 種以上之金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ) 等。

【0042】作為多價陰離子系化合物，舉例為例如磷酸鋰鐵 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 等。作為硫化合物，舉例為例如  $\text{Li}_2\text{S}$ 、紅胺酸 (Rubeanic acid) 等。

【0043】另一方面，作為構成前述負極之負極活性物質，可使用從鹼金屬、鹼金屬合金、可吸收、放出鋰離子之週期表 4~15 族之元素中選擇之至少 1 種之單體、氧化物、硫化物、氮化物或能可逆地吸收、放出鋰離子之碳材料。

【0044】作為鹼金屬，舉例為 Li、Na、K 等，作為鹼金屬合金，舉例為例如 Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na-Hg、

Na-Zn 等。

【0045】作為從吸收放出鋰離子之週期表 4~15 族之元素選擇之至少 1 種元素之單體，舉例為例如矽或錫、鋁、鋅、砷等。

【0046】作為同樣之氧化物，舉例為例如矽氧化錫 ( $\text{SnSiO}_3$ )、氧化鉍鋰 ( $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ )、氧化鋅鋰 ( $\text{Li}_2\text{ZnO}_2$ )、氧化鈦鋰 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、氧化鈦等。

【0047】作為同樣之硫化物，舉例為硫化鐵鋰 ( $\text{Li}_x\text{FeS}_2 (0 \leq x \leq 3)$ )、硫化銅鋰 ( $\text{Li}_x\text{CuS} (0 \leq x \leq 3)$ ) 等。

【0048】作為同樣之氮化物，舉例為含有鋰之過渡金屬氮化物，具體舉例為  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N} (\text{M}=\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}，0 \leq x \leq 3，0 \leq y \leq 0.5)$ 、鋰鐵氮化物 ( $\text{Li}_3\text{FeN}_4$ ) 等。

【0049】作為能可逆吸收放出鋰離子之碳材料，舉例為天然石墨、人造石墨、碳黑、焦碳、玻璃狀碳、碳纖維、奈米碳管或該等之燒結體等。

【0050】又，電雙層電容器之情況，可使用碳質材料作為活性物質。作為此碳質材料，舉例為活性碳等，舉例為例如將酚樹脂碳化後，經活化處理所得之活性碳。

【0051】黏著聚合物可從習知材料適宜選擇使用，舉例為例如 PVDF、PTFE、P(TFE-HFP)、P(VDF-HFP)、P(VDF-CTFE) 等之具有氟原子之聚合物，聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡膠、CMC、聚丙烯酸 (PAA)、PAA 之有機鹽及金屬鹽、聚醯胺酸等之具有陰離

子性官能基之聚合物，聚苯胺等之導電性高分子等。在此之中，具有氟原子之聚合物或具有陰離子性官能基之聚合物，由於與集電體及電極活性物質層之密著力優異，故較佳。

【0052】且，黏著聚合物之含量，相對於活性物質 100 質量份，較好為 0.1～20 質量份，特佳為 1～10 質量份。

【0053】作為溶劑舉例為於前述薄膜形成用組成物中例示之溶劑，只要從該等中根據黏合劑種類適宜選擇即可，但於 PVDF 等之非水溶性之黏合劑之情況則較佳為 NMP，為 PAA 等之水溶性之黏合劑之情況則較佳為水。

【0054】且，前述電極漿料亦可含有導電材。作為導電材舉例為例如碳黑、CNT、科琴黑、乙炔黑、碳鬚晶、碳纖維、天然石墨、人造石墨、氧化鈦、氧化鈮、鋁、鎳等。

【0055】電極漿料之塗佈方法，舉例與前述薄膜形成用組成物同樣之方法。又，加熱乾燥時之溫度亦為任意，但較佳為 50～400℃ 左右，更佳為 80～150℃ 左右。

【0056】電極活性物質層之形成部位，根據所用之裝置之電池形態等適當設定即可，可於底塗層之表面全部亦可為其一部分，但於層合電池等使用之目的，作為於藉由超音波熔接等熔接接合金屬片與電極後之電極構造體使用之情況，為了保留熔接部較好於底塗層表面之一部分塗佈電極漿料形成電極活性物質層。尤其，於層合電池用途

中，較好於保留底塗層之周緣之其以外之部分塗佈電極漿料形成電極活性物質層。

【0057】前述電極活性物質層之厚度，若考慮電池之容量與電阻之平衡，較佳為  $10 \sim 500\mu\text{m}$ 、更佳為  $10 \sim 300\mu\text{m}$ ，又更佳為  $20 \sim 100\mu\text{m}$ 。

【0058】前述電極活性物質層較佳包含具有陰離子性官能基之化合物。此情況下，例如黏合聚合物可為具有陰離子性官能基之物質，導電材料亦可為具有陰離子性官能基之物質。作為具有陰離子性官能基之黏合聚合物係如前述。作為具有陰離子性官能基之導電材料，舉例為於包含氧之環境下合成而於表面保持較多酸性官能基者、藉由化學酸化處理或熱酸化處理等而於表面導入酸性官能基者、陰離子性界面活性劑、與陰離子性分散劑複合化獲得者等。

【0059】電極亦可根據需要而壓製。壓製法可使用一般採用之方法，但尤其較佳為模具壓製法或輥壓製法。又，壓製壓力，雖無特別限定，但較佳為  $0.1\text{kN/cm}$  以上，更佳為  $0.2\text{kN/cm}$  以上。壓製壓力之上限，較佳為  $5\text{kN/cm}$  左右，更佳為  $3\text{kN/cm}$  左右。

【0060】本發明之能量儲存裝置電極可使用作為能量儲存裝置之正極亦可作為負極，但較好作為負極。

【0061】

[能量儲存裝置]

本發明之能量儲存裝置係具備前述能量儲存裝置用電

極者，更具體而言，係具備至少一對正負極、介於各極間之隔離片、電解質而構成，正負極之至少一者由前述能量儲存裝置用電極構成。

【0062】作為本發明之能量儲存裝置，舉例為例如鋰離子二次電池、混合電容、鋰二次電池、鎳氫電池、鉛蓄電池等各種能量儲存裝置。

【0063】能量儲存裝置因特徵係使用前述能量儲存裝置用電極作為電極，故其他的裝置構成構件的隔離片、電解質等，可從習知材料中適宜選擇使用。

【0064】作為隔離片舉例為例如纖維素系隔離片、聚烯烴系隔離片等。作為電解質，液體、固體皆可，且水系、非水系任一者皆可，但本發明之能量儲存裝置用電極，應用於使用非水系電解質之裝置之情況可發揮實用上充分之性能。

【0065】作為非水系電解質，舉例為將電解質鹽溶解於非水系有機溶劑而成之非水系電解液。作為電解質鹽，舉例為四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、過氯酸鋰、三氟甲烷磺酸鋰等鋰鹽；六氟磷酸四甲基銨、六氟磷酸四乙基銨、六氟磷酸四丙基銨、六氟磷酸甲基三乙銨、四氟硼酸四乙基銨、過氯酸四乙基銨等之 4 級銨鹽；雙(三氟甲烷磺醯基)醯胺鋰、雙(氟磺醯基)醯胺鋰等之醯胺鋰等。

【0066】作為非水系有機溶劑，舉例為碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯等之碳酸仲烷酯；碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二乙酯等之碳酸二烷酯；乙腈等腈

類、二甲基甲醯胺等醯胺類等。

【0067】能量儲存裝置之形態無特別限定，可採用圓筒型、扁平捲繞方型、積層方型、硬幣型、扁平捲繞層合型、積層層合型等之過去已知之各種形態的電池。

【0068】應用於硬幣型之情況，只要將前述之本發明能量儲存裝置用電極沖打成特定圓盤狀即可。例如，鋰離子二次電池可藉由於硬幣電池之墊圈與墊片熔接後之舌片，設置沖打成特定形狀之本發明之電極，於其上，重疊含浸有電解液之同形狀隔離片，接著由上方，以電極活性物質層朝下與對極重疊，蓋上外殼與墊片後，利用硬幣電池鉚接機密封而製作。

【0069】應用於積層層合型之情況，只要使用於底塗層表面之一部分或全面形成有電極活性物質層之電極中之形成有底塗層且未形成電極活性物質層之部分(熔接部)與金屬舌片(metal tab)熔接所得之電極構造體即可。此情況，構成電極構造體之電極可為1片亦可為複數片，但一般正負極皆使用複數片。較佳用以形成正極之複數片電極與用以形成負極之複數片電極逐片交互重疊，此時，前述之隔離片較好介於正極與負極之間。

【0070】金屬舌片可於複數片電極之最外側電極之熔接部熔接，亦可於複數片電極中任意鄰接之2片電極之熔接部間夾入金屬舌片並熔接。金屬舌片之材質，若為使用於一般的能量儲存裝置者，則無特別限定，舉例為例如鎳、鋁、鈦、銅等金屬；不鏽鋼、鎳合金、鋁合金、鈦合

金、銅合金等之合金等。該等中，若考慮熔接效率，較佳為包含從鋁、銅及鎳中選擇之至少 1 種金屬之構成者。金屬舌片之形狀，較佳為箔狀，其厚度較好為 0.05 ~ 1mm 左右。

【0071】熔接方法可使用用於金屬彼此熔接用之習知方法，作為其具體例舉例為 TIG 熔接、點熔接、雷射熔接、超音波熔接等，但較佳為用超音波熔接接合電極與金屬舌片。

【0072】作為超音波熔接之方法，舉例為例如將複數片電極配置於鐵砧與角砧間，於熔接部配置金屬舌片並施加超音波一次熔接之方法，或先熔接電極彼此，之後熔接金屬舌片之方法等。

【0073】於本發明，任一方法均不僅可使金屬舌片與電極於前述熔接部熔接，亦可使複數片電極彼此相互經超音波熔接。熔接時的壓力、頻率、輸出，處理時間等，無特別之限定，只要考慮使用之材料與底塗層之單位面積重量等適宜設定即可。

【0074】將如以上製作之電極構造體收納於層合袋中，注入前述電解液後，藉由熱密封獲得層合電池

#### [實施例]

【0075】以下，列舉實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明不限定於下述實施例。且，使用之裝置如下。

- ・ 探針型超音波照射裝置：Hielscher Ultrasonics公司製，UIP1000

- ・ 線棒塗佈器：SMT(股)製，PM-9050MC

- ・ 輥壓製裝置：TAKUMI技研有限公司，SA-602

- ・ 充放電測定裝置：東洋SYSTEM(股)製，TOSCAT-3100

- ・ 黏著・皮膜剝離解析裝置：協和界面科學(股)製，VERSATILE PEEL ANALYZER VPA-3

- ・ 黏度計：東機產業(股)製，TV-22型黏度計 角錐板型

#### 【0076】

[1]薄膜形成用組成物之調製

[實施例 1]

將陽離子性聚合物的 EPOMIN P-1000(日本觸媒(股)製，固形分濃度：29.8質量%，單體組成：伸乙基亞胺) 6.71g與純水33.29g混合，調製均勻溶液的薄膜形成用組成物 A。

#### 【0077】

[比較例 1-1]

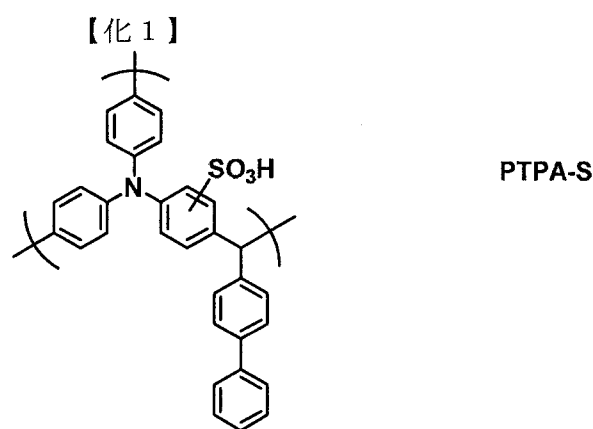
將陽離子性聚合物的 EPOMIN P-1000(日本觸媒(股)製，固形分濃度：29.8質量%，聚伸乙基亞胺)4.19g與純水44.56g混合，進而於其中混合導電性碳材料的CNT(戶田工業(股)製，TC-2010)1.25g。對於獲得之混合物，使用探針型超音波照射裝置，以500W實施10分鐘超音波處理，

調製均勻之 CNT 分散液的薄膜形成用組成物 B。

【0078】

[比較例 1-2]

遵循國際公開第 2014/042080 號之合成例 2 之方法合成之以下述式表示之 PTPA-S 0.5g 與 ARON10H(東亞合成(股)製，固形分濃度：25.3 質量%，聚丙烯酸)3.95g 與水及異丙醇(IPA)之混合溶劑(水：IPA=1：5.5(質量比))95.10g 混合，進而於其中混合導電性碳材料的 CNT(Nanocyl S.A. 公司製，NC-7000)0.5g。對於獲得之混合物，使用探針型超音波照射裝置，以 500W 實施 10 分鐘超音波處理，調製均勻之 CNT 分散液的薄膜形成用組成物 C。



【0079】

[2]複合集電體之製造

[實施例 2]

將薄膜形成用組成物 A 於集電體的銅箔(厚度 15 $\mu$ m)上利用線棒塗佈機(OSP-2，濕膜厚 2 $\mu$ m)均一展開後，於 110 $^{\circ}$ C 乾燥 20 分鐘形成由單一膜所成之底塗層，製作複合集電

體 A。單位面積重量測定結果為  $108\text{mg}/\text{m}^2$ 。

**【 0080】**

[比較例 2-1]

除了以薄膜形成用組成物 B 替代薄膜形成用組成物 A 以外，利用與實施例 2 同樣之方法製作複合集電體 B。單位面積重量測定結果為  $103\text{mg}/\text{m}^2$ 。

**【 0081】**

[比較例 2-2]

除了使用薄膜形成用組成物 C 替代薄膜形成用組成物 A，及使用線棒塗佈機 (OSP-13，濕膜厚  $13\mu\text{m}$ ) 以外，利用與實施例 2 同樣之方法，製作複合集電體 C。單位面積重量測定結果為  $140\text{mg}/\text{m}^2$ 。

**【 0082】**

[3]電極之製造及密著力之評價

[實施例 3]

將作為活性物質之人造石墨 (MAG)、作為黏合劑之苯乙烯丁二烯乳膠 (SBR) 及羧甲基纖維素 (CMC) 以及水進行混合處理，製作電極漿料 (人造石墨 : SBR : CMC = 97 : 1.5 : 1.5 (質量比))。獲得之電極漿料於複合集電體 A 上展開成電極單位面積重量  $10\text{mg}/\text{cm}^2$  後予以乾燥，於底塗層上形成活性物質層，接著以輥壓製機以  $0.4\text{kN}/\text{cm}$  之壓製壓力壓著，製作電極 A。

**【 0083】**

[比較例 3-1]

除了使用複合集電體 B 替代複合集電體 A 以外，利用與實施例 3 同樣之方法，製作電極 B。

【 0084 】

[比較例 3-2]

除了使用複合集電體 C 替代複合集電體 A 以外，利用與實施例 3 同樣方法，製作電極 C。

【 0085 】

[比較例 3-3]

除了以無垢之銅箔替代複合集電體 A 以外，利用與實施例 3 同樣之方法，製作電極 D。

【 0086 】 將電極 A ~ D 切成 25mm 寬，於電極活性物質層塗佈面貼上 20mm 寬之雙面膠帶後固定於玻璃基板上。將其固定於黏著・皮膜剝離解析裝置，以剝離角度 90°且剝離速度 100mm/min 進行剝離試驗，測定密著力。結果示於表 1。

【 0087 】

【表 1】

|         | 電極 | 聚合物             | 導電性碳材料  | 壓製前密著力<br>(N/cm) | 壓製後密著力<br>(N/cm) |
|---------|----|-----------------|---------|------------------|------------------|
| 實施例 3   | A  | EPOMIN P-1000   | -       | 0.191            | 0.238            |
| 比較例 3-1 | B  | EPOMIN P-1000   | TC-2010 | 0.121            | 0.187            |
| 比較例 3-2 | C  | PTPA-S/ARON 10H | NC-7000 | 0.059            | 0.081            |
| 比較例 3-3 | D  | -               | -       | 0.082            | 0.125            |

【 0088 】

[4]試驗用二次電池之製造及循環特性評價  
[實施例 4、比較例 4-1 ~ 4-3]

從電極 A～D，沖打出各直徑 10mm 之圓盤狀電極共 4 片，於 120℃ 真空乾燥 15 小時，移至充滿氬氣之手套箱中。於 2032 型之硬幣電池(寶泉(股)製)之熔接有墊圈與隔離片之舌片上，設置重疊 6 片之沖打成直徑 14mm 之鋰箔(本莊化學(股)製，厚度 0.17mm)者，於其上，重疊 1 片經浸泡電解液(KISHIDA 化學(股)製，碳酸仲乙酯：碳酸二甲酯=3：7(體積比)，含有電解質的六氟磷酸鋰 1mol/L，20 體積 % 之添加劑的碳酸仲氟乙酯)24 小時以上之沖打成直徑 16mm 之隔離片(CELGARD(股)製，CELGARD#2400)。進而於其上，將塗佈有活性物質之面朝下重疊電極。滴下 1 滴電解液後，蓋上外殼與墊片，並以硬幣電池鉚接機密封。其後靜置 24 小時，製作 4 個試驗用之二次電池。

【0089】評價所製作之試驗用二次電池之循環特性。以評價底塗層對電池之影響為目的，使用充放電測定裝置，以表 2 所示之條件進行充放電試驗。結果示於表 3。

【0090】

| 【表 2】 |                   |                   |
|-------|-------------------|-------------------|
| 階段    | 1                 | 2                 |
|       | 老化                | 循環特性評價            |
| 充電條件  | 0.5C 定電流<br>定電壓充電 | 0.5C 定電流<br>定電壓充電 |
| 放電條件  | 0.5C 定電流放電        | 0.5C 定電流放電        |
| 循環數   | 5                 | 50                |

【0091】・截止電壓：2.00V-0.01V  
・試驗電池數：4 個

・溫度：室溫

【 0092 】

【表 3】

|         | 電極 | 聚合物             | 導電性碳材料  | 容量維持率(%)<br>0.5C, 50循環 |
|---------|----|-----------------|---------|------------------------|
| 實施例4    | A  | EPOMIN P-1000   | —       | 61                     |
| 比較例 4-1 | B  | EPOMIN P-1000   | TC-2010 | 60                     |
| 比較例 4-2 | C  | PTPA-S/ARON 10H | NC-7000 | 61                     |
| 比較例 4-3 | D  | —               | —       | 51                     |

【 0093 】

[5]薄膜形成用組成物之調製

[實施例 5]

將陽離子性聚合物的EPOMIN P-1000(日本觸媒(股)製，固形分濃度：29.8質量%，單體組成：伸乙基亞胺)0.57g及純水2.80g混合，進而於其中添加CARBODILITE SV-02(日清紡化學(股)製，固形分濃度：40.0質量%)0.83g及純水5.81g混合後之溶液，調製均勻溶液的薄膜形成用組成物D。

【 0094 】

[6]複合集電體之製造

[實施例 6]

除了使用薄膜形成用組成物D替代薄膜形成用組成物A以外，利用與實施例2同樣之方法製作複合集電體D。單位面積重量測定結果為95mg/m<sup>2</sup>。

【 0095 】

[7]電極之製造及密著力之評價

**[實施例 7-1]**

將作為活性物質之氧化矽(SiO)與石墨、作為黏合劑之LiOH水溶液中和20%之PAA0.8Li0.2、作為導電助劑之乙炔碳(AB)以及水混合處理後，製作成電極漿料(SiO：石墨：PAA0.8Li0.2：AB=24.8：57.8：12.5：5(質量比))。將獲得之電極漿料於複合集電體A上展開成電極單位面積重量4mg/cm<sup>2</sup>後，於80℃乾燥30分鐘，於120℃乾燥30分鐘，於底塗層上形成活性物質層，進而以輥壓製機以0.2kN/cm之壓製壓力壓著而製作電極E。

**【0096】****[實施例 7-2]**

除了使用複合集電體D替代複合集電體A以外，利用與實施例7-1同樣之方法製作電極F。

**【0097】****[比較例 5-1]**

除了使用複合集電體B替代複合集電體A以外，利用與實施例7-1同樣之方法製作電極G。

**【0098】****[比較例 5-2]**

除了使用複合集電體C替代複合集電體A以外，利用與實施例7-1同樣之方法製作電極H。

**【0099】****[比較例 5-3]**

除了使用無垢之銅箔替代複合集電體A以外，利用與

實施例 7-1 同樣之方法製作電極 I。

【 0100 】 將電極 E ~ I 切成 25mm 寬，於電極活性物質層塗佈面貼上 20mm 寬之雙面膠帶而固定於玻璃基板上。將其固定於黏著・皮膜剝離解析裝置後以剝離角度 90°且剝離速度 100mm/min 進行剝離試驗，測定密著力。結果示於表 4。

【 0101 】

【表 4】

|         | 電極 | 聚合物                                 | 導電性<br>碳材料 | 壓製前密着力<br>(N/cm) | 壓製後密着力<br>(N/cm) |
|---------|----|-------------------------------------|------------|------------------|------------------|
| 實施例 7-1 | E  | EPOMIN P-1000                       | —          | 0.584            | 0.647            |
| 實施例 7-2 | F  | EPOMIN P-1000/<br>CARBODILITE SV-02 | —          | 0.476            | 0.552            |
| 比較例 5-1 | G  | EPOMIN P-1000                       | TC 2010    | 0.436            | 0.562            |
| 比較例 5-2 | H  | PTPA-S/ARON 10H                     | NC 7000    | 0.342            | 0.440            |
| 比較例 5-3 | I  | —                                   | —          | 0.220            | 0.311            |

【 0102 】

[8]試驗用二次電池之製造及循環特性評價  
[實施例 8-1 ~ 8-2、比較例 6-1 ~ 6-3]

從電極 E ~ I 沖打出各直徑 10mm 之圓盤狀電極共 4 片，於 120℃ 真空乾燥 15 小時。於 2032 型之硬幣電池(寶泉(股)製)之熔接有墊圈與隔離片之舌片上，設置 1 片沖打成直徑 14mm 之鋰箔(本莊化學(股)製，厚度 0.17mm)，於其上，重疊 1 片沖打成直徑 16mm 之玻璃纖維濾紙(GE Healthcare Japan(股)製，GF/F 90mm)。滴下 300μL 之電解液(KISHIDA 化學(股)製，碳酸仲乙酯：碳酸二甲酯=1：3(體積比)，含有電解質的六氟磷酸鋰 1mol/L，2 體積 % 之添加劑的碳酸

伸乙 烯 酯)，進 而 自 其 上，以 塗 佈 活 性 物 質 之 面 朝 下 重 疊 電 極。蓋 上 熔 接 有 墊 片 與 間 隔 片 之 外 殼，以 硬 幣 電 池 鉚 接 機 密 封。其 後 靜 置 15 小 時，製 作 4 個 試 驗 用 之 二 次 電 池。

【0103】評 價 所 製 作 之 試 驗 用 二 次 電 池 之 循 環 特 性。以 評 價 底 塗 層 對 電 池 之 影 響 為 目 的，使 用 充 放 電 測 定 裝 置，以 表 5 所 示 之 條 件 進 行 充 放 電 試 驗。結 果 示 於 表 6。

【0104】

| 【表 5】 |                    |                   |                 |
|-------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 階段    | 1                  | 2                 | 3               |
|       | 老化                 |                   | 循環特性評價          |
| 充電條件  | 0.05C 定電流<br>定電壓充電 | 0.1C 定電流<br>定電壓充電 | 1C 定電流<br>定電壓充電 |
| 放電條件  | 0.1C 定電流放電         | 0.1C 定電流放電        | 1C 定電流放電        |
| 循環數   | 1                  | 4                 | 30              |

【0105】・截止電壓：1.50V～0.005V

- ・試驗電池數：4個
- ・溫度：室溫

【0106】

|         | 電極 | 聚合物                                 | 導電性<br>碳材料 | 容量維持率(%)<br>1C、30循環 |
|---------|----|-------------------------------------|------------|---------------------|
| 實施例 8-1 | E  | EPOMIN P-1000                       | -          | 59                  |
| 實施例 8-2 | F  | EPOMIN P-1000/<br>CARBODILITE SV-02 | -          | 58                  |
| 比較例 6-1 | G  | EPOMIN P-1000                       | TC 2010    | 60                  |
| 比較例 6-2 | H  | PTPA-S/ARON 10H                     | NC 7000    | 53                  |
| 比較例 6-3 | I  | —                                   | -          | 52                  |

【0107】

[9]薄膜形成用組成物之保存安定性之評價及塗佈性之評價  
[實施例 9-1～9-2、比較例 7]

針對使用剛調製後之薄膜形成用組成物 A、B 及 D 分別製作複合集電體之情況，及使用調製後於室溫、大氣環境下靜置 7 日後之薄膜形成用組成物 A、B 及 D 分別製作複合集電體之情況，以目視評價塗佈性。評價為，○：可均勻塗佈，×：因見到一部分凝聚物而不可塗佈。結果示於表 7。

又，對於薄膜形成用組成物 A、B 及 D 之剛製作後，及於室溫、大氣環境下靜置 7 天後，使用黏度計於室溫測定黏度。結果示於表 7。

【 0108 】

【表 7】

|         | 聚合物                                 | 導電性<br>碳材料 | 塗佈面外觀 |     | 黏度 (mPa·s) |       |
|---------|-------------------------------------|------------|-------|-----|------------|-------|
|         |                                     |            | 0 日   | 7 日 | 0 日        | 7 日   |
| 實施例 9-1 | EPOMIN P-1000                       | -          | ○     | ○   | 6.70       | 6.66  |
| 實施例 9-2 | EPOMIN P-1000/<br>CARBODILITE SV-02 | -          | ○     | ○   | 2.56       | 2.54  |
| 比較例 7   | EPOMIN P-1000                       | TC-2010    | ○     | ×   | 3.40       | 10.14 |

【 0109 】根據以上結果，可知本發明之薄膜形成用組成物，因為不含有導電性碳材料而不會引起導電性碳材料之凝聚等所致之不均一化，且組成物本身安定。進而，可知由該組成物所得之本發明之底塗層，與活性物質之密著性較高，儘管未加入導電性碳材料，循環特性亦與含有導電性碳材料之底塗層為相同程度。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其包含陽離子性聚合物及交聯劑，且不包含導電性碳材料，其中該交聯劑為不含有陰離子性官能基者。

【請求項 2】如請求項 1 之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其係形成介隔於能量儲存裝置電極之集電體與電極活性物質層之間的薄膜用者。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其中前述陽離子性聚合物包含選自使用二氰基二醯胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二仲乙基三胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二氰基二醯胺及二仲乙基三胺作為單體而成之陽離子性聚合物、以及使用仲乙基亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物中之至少 1 種。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之能量儲存裝置電極用薄膜形成用組成物，其中前述陽離子性聚合物包含使用仲乙基亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物。

【請求項 5】一種底塗層，其包含自如請求項 1 至 4 中任一項之薄膜形成用組成物而得之薄膜。

【請求項 6】一種能量儲存裝置電極用複合集電體，其具備集電體及形成於該集電體之至少一側之面之如請求項 5 之底塗層。

【請求項 7】如請求項 6 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中集電體之每一面之底塗層的單位面積重量為

1mg/m<sup>2</sup>以上且 1,000mg/m<sup>2</sup>以下。

【請求項 8】如請求項 6 或 7 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中前述集電體係銅箔或鋁箔。

【請求項 9】如請求項 8 之能量儲存裝置電極用複合集電體，其中前述集電體係銅箔。

【請求項 10】一種能量儲存裝置用電極，其具備如請求項 6 至 9 中任一項之能量儲存裝置電極用複合集電體與形成於其底塗層上之電極活性物質層。

【請求項 11】如請求項 10 之能量儲存裝置用電極，其係負極。

【請求項 12】一種能量儲存裝置，其具備如請求項 10 或 11 之能量儲存裝置用電極。