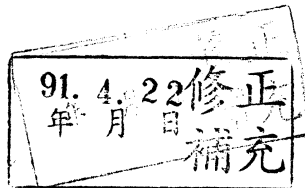


公告本

申請日期	2000. 8. 31
案號	89117793
類別	H01M 4/62

(以上各欄由本局填註)



510064

TP14165

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	含有具有 1,3-丁二烯由來之構造單位之聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑組成物及其利用 (91 年 4 月 22 日修正)
	英文	BINDER COMPOSITION FOR THE ELECTRODES OF LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISED A POLYMER HAVING A STRUCTURAL UNIT COME FROM 1,3-BUTYLENE AND THE USE THEREOF
二、發明人	姓名	1. 神崎敦浩 2. 前田耕一郎 3. 山本陽久
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
三、申請人	住、居所	1. 神奈川縣川崎市川崎區夜光 1-2-1 2. 神奈川縣川崎市川崎區夜光 1-2-1 3. 東京都千代田區丸の内 2-6-1
	姓名 (名稱)	日本傑恩股份有限公司 (日本ゼオン株式會社)
三、申請人	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 古河綜合ビル
三、申請人	代表姓名	中野克彥

(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9月3日特願平11-250694

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明之技術領域]

本發明係有關一種鋰離子二次電池電極所使用的黏合劑及其利用。

[習知技術]

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地方。伴隨利用範圍增大，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。

為提高該電池之性能，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黏合劑所成的聚合物。通常，係使由任何聚合物所成的黏合劑與水或有機液體混合而成黏合劑組成物，且使該組成物與活性物質及視其所需添加的導電性礦等之添加劑混合成漿料，將其塗覆於集電體上且予以乾燥、製造電極。該黏合劑用聚合物係提案有具有丁二烯由來之構造單位的聚合物。例如於日本特開平4-255670號公報、特開平7-335221號公報中揭示、特開平9-320604號公報提案藉由使用苯乙烯丁二烯乳膠。另外，亦有併用氟系聚合物與具丁二烯由來之構造單位之聚合物的提案(特開平6-215761號公報、特開平9-213337號公報等)。

五、發明說明()²

[發明之解決課題]

以往試行以該具有丁二烯由來之構造單位的聚合物作為黏合劑，惟可知無法得到近年來所急速要求提高水準之電池特性，尤其是在50°C以上之高溫條件或0°C以下之低溫條件下之充放電循環特性、及重複進行高溫保持與低溫保持之溫度變化(熱變化試驗)的保存特性(以下簡稱為保存特性)之優異電池。

因此，本發明人等進行研究製得高溫及低溫下充放電循環特性優異的鋰離子二次電池時，結果發現使作為電極用黏合劑之黏合劑中聚合物之1,3-丁二烯由來之構造單位的1,2-乙烯鍵含量控制在特定的範圍內時，不僅可得在高溫及低溫下之充放電循環特性優異的電池，且其保存特性亦佳，遂而完成本發明。

[發明之解決手段]

因此，本發明之第一發明係提供一種鋰離子二次電池電極用黏合劑，其係在含有具1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑中，其特徵為在黏合劑中聚合物之1,2-乙烯構造含量為2莫耳%~25莫耳%；第二發明係提供一種鋰離子二次電池電極用黏合劑組成物，該黏合劑為分散於在常壓下之沸點為80°C~350°C之分散液的分散物；第三發明係提供一種含有乾黏合劑組成物與活性物質之鋰離子二次電池電極用漿料；第四發明係提供一種含有該黏合劑之電極；第五發明係提供一種使用該電極所製造的鋰離子二次電池。

[實施發明之形態]

五、發明說明()³

1. 黏合劑

本發明之黏合劑，係在含有具1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑中，其特徵為在黏合劑中聚合物之1,2-乙烯構造含量為2莫耳%~25莫耳，較佳者為3莫耳%~22莫耳%，更佳者為5莫耳%~20莫耳%。

若黏合劑之1,2-乙烯構造含量在上述範圍內時，即使在高溫或低溫下充放電特性安定，且電池之保存特性亦優異。若1,2-乙烯構造含量過多時，黏合劑之柔軟性低，於製造電極時活性物質容易自集電體剝離。反之，若1,2-乙烯構造含量過少時，由於聚合物與活性物質之親和性提高，聚合物披覆於活性物質表面，降低電池容量。

而且，於本發明中黏合劑之1,2-乙烯構造含量係為自¹³C-NMR光譜所測定之值。

由黏合劑所成的聚合物僅限於含有1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物，可為1種或2種以上組合使用。其次，形成黏合劑之聚合物為複數時，黏合劑之1,2-乙烯構造以聚合物之混合物全體之乙烯構造為對象。

於下述中，詳述由本發明之黏合劑所成的聚合物。

構成二烯系聚合物由來之構造單位除1,3-丁二烯由來之構造單位外，例如有芳香族乙烯由來之構造單位、乙烯性不飽和羧酸酯由來之構造單位、乙烯性不飽和羧酸由來之構造單位、乙烯性不飽和腈由來之構造單位等。此外，另具有交聯性聚合物由來之構造單位的聚合物，具有優異的耐電解液性等傾向，係為企求。

五、發明說明()⁴

芳香族乙烯由來之構造單位係藉由芳香族乙烯單聚物提供，其具體例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲苯基苯乙烯、氯化苯乙烯等，其中以苯乙烯、 α -甲基苯乙烯較佳。

乙烯性不飽和羧酸酯由來之構造單位係藉由乙烯性不飽和羧酸酯單聚物提供。乙烯性不飽和羧酸酯單聚物例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸正醯酯、丙烯酸異醯酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸經基丙酯、丙烯酸月桂酯等之丙烯酸酯；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、甲基丙烯酸正醯酯、甲基丙烯酸異醯酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸經基丙酯、甲基丙烯酸月桂酯等之甲基丙烯酸酯；巴豆酸甲酯、巴豆酸乙酯、巴豆酸丙酯、巴豆酸丁酯、巴豆酸異丁酯、巴豆酸正醯酯、巴豆酸異醯酯、巴豆酸正己酯、巴豆酸2-乙基己酯、巴豆酸經基丙酯等之巴豆酸酯；甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯等之含胺基之甲基丙烯酸酯；甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯等之含烷氧基脂甲基丙烯酸酯；等。於此等之中，(甲基)丙烯酸酯之烷基部分的碳數以1~12較佳、更佳者為2~8。而且，亦可例如於此等烷基中具有磷酸殘基、磺酸殘基、硼酸殘基等之(甲基)丙烯酸酯等。

乙烯性不飽和羧酸由來之構造單位係藉由乙烯性不飽

五、發明說明 (5)

和羧酸聚合物提供。乙烯性不飽和羧酸單聚物例如有丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等乙烯性不飽和羧酸單聚物；馬來酸、富馬酸、寧康酸、中康酸、戊烯二酸、衣康酸等不飽和二羧酸單聚物或此等之酸酐；等。

乙烯性不飽和腈由來之構造單位係為丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯性不飽和腈單聚物由來。

交聯性單聚物由來之構造單位係藉由具多官能乙烯性不飽和鍵之單聚物提供。該單聚物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二甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯；聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等二丙烯酸酯；等。該交聯性單聚物由來之構造單位，對構成聚合物全由來之構造單位而言為0.1~20重量%、較佳者為0.5~15重量%、更佳者為1~10重量%之比例存在於聚合物中。若交聯性單聚物由來之構造單位以該比例存在時，可得安定的在高溫下充放電循環特性，故為所企求。

此等以外之由來的構造單位係除乙烯等之乙烯性脂肪族烴基由來的構造單位或丙烯醯胺等乙烯性不飽和醯胺由來之構造單位等上述以外的由來構造單位，對構成聚合物之全構成單位而言為15重量%以下、較佳者為10重量%以下、更佳者為5重量%以下之比例存在。

二烯系聚合物可採用適當組合上述由來之構造單位的共聚物(以下稱為聚合物A)。

聚合物A之較佳例如有具有1,3-丁二烯由來之構造單

五、發明說明(⁶)

位、芳香族乙烯由來之構造單位及乙烯性不飽和羧酸酯由來的構造單位之聚合物，具有1,3-丁二烯由來之構造單位與芳香族乙烯由來的構造單位之聚合物，具有1,3-丁二烯由來之構造單位與丙烯腈由來之構造單位的聚合物等，尤其是以具有1,3-丁二烯由來之構造單位與甲基丙酸甲酯由來之構造單位之聚合物等較佳。此等可作為無規聚合物使用。

尤其是以至少具有1,3-丁二烯由來之構造單位、芳香族乙烯由來之構造單位及乙烯性不飽和羧酸酯由來之構造單位者較佳，此等3個由來之構造單位的合計係為構成聚合物A之由來的構造單位之70~100重量%、較佳者為80~100重量%、更佳者為90~100重量%。另外，聚合物A中含有上述範圍之交聯性單聚物由來之構造單位為所企求。

於本發明中二烯系聚合物亦可使用聚1,3-丁二烯(以下稱為聚合物B)，尤其是併用聚合物A時可提高電池特性。為得該效果時，聚合物A與聚合物B之重量比係聚合物A:聚合物B為50:50~99:1、較佳者為60:40~98:2、更佳者為70:30~98:2。

於本發明中另可併用不含1,3-丁二烯由來之構造單位之任一非水溶性聚合物(以下稱為聚合物C)。

聚合物C例如不含1,3-丁二烯由來之構造單位的氟系聚合物、聚烯烴系聚合物、苯乙烯系聚合物、丙烯酸酯系聚合物、醯胺系聚合物、醯亞胺系聚合物、腈系聚合物、酯系聚合物等。

五、發明說明(7)

併用聚合物 C 時，對上述二烯系聚合物（即聚合物 A 及聚合物 B）之總使用量而言，聚合物 C 之使用比例通常為 50 重量 % 以下、較佳者為 30 重量 % 以下、更佳者為 20 重量 % 以下。

除上述聚合物以外，可添加羧基甲基纖維素、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、改性聚（甲基）丙烯酸等之聚羧酸類，及此等之鹼金屬鹽；聚乙二醇、改性聚乙二醇、聚乙二醇、乙烯基-乙二醇共聚物等含多量羥基的聚合物；與（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸鹽之乙二醇的共聚物，馬來酸酐或馬來酸或富馬酸與乙二醇之共聚物等酸與醇的共聚物；等具羥基之聚合物（以下稱為聚合物 D）。

聚合物 D 之更佳例，如羧基甲基纖維素之鹼金屬鹽、乙烯-乙二醇共聚物或此等之衍生物。

藉由併用該聚合物 D，由於可適度地下述電極用漿料之黏度或流動性，且由於該漿料對集電體之塗覆性佳，故容易製造電極。

黏合劑組成物之分散液為水時，以羧基甲基纖維素之鹼金屬鹽、聚（甲基）丙烯酸及此等之鹼金屬鹽較佳。

黏合劑組成物之分散液為有機分散液時，以乙烯-乙二醇共聚物及其衍生物等較佳。

併用該聚合物 D 時，上述二烯系聚合物（即聚合物 A 及 B）及聚合物 C 之合計量，與聚合物 D 之使用量之比（重

五、發明說明(⁸)

量比)為 95:5~5:95%、較佳者為 80:20~20:80、更佳者為 75:25~25:75。

2. 黏合劑組成物

本發明之黏合劑組成物係為至少使上述二烯系聚合物(聚合物 A 及聚合物 B)分散於分散液者。當然,如上所述該組成物中亦可存在有聚合物 C 及聚合物 D。聚合物 C 及聚合物 D 在組成物中以各分散的狀態、吸附或內包於其他聚合物粒子中的狀態、溶解的狀態等任何狀態存在。

組成物中之二烯系聚合物(聚合物 A 及聚合物 B)之合計量通常為 0.2~80 重量%、0.5~70 重量%、0.5~60 重量%。

本發明中構成分散物之分散液係為在常壓下沸點為 80~350°C 以下之分散液、較佳者為在常壓下沸點為 100~300°C 之分散液。

分散液之具體例如水(100)、正十二烷(216)、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(204)、N,N-二甲基乙烯醯胺(194)及二甲基醯胺(153)等之醯胺類; 以及甲基亞碲(189)及環亞碲(287)等之亞碲等有機分散液。而且,化合物名後所記

五、發明說明()⁹

載的()內的數字為在常壓下之沸點(單位 $^{\circ}\text{C}$)、小數點以下四捨五入或無捨去之值。此外，有關沸點為具寬度之化合物，可確認下限為 80°C 以上、上限為所記載。

本發明之黏合劑組成物中通常至少有二烯系聚合物以粒子形狀分散於液狀分散液中。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。粒子之體積平均粒徑為 $0.001\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、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法予以測定。

製得本發明之黏合劑組成物的方法沒有特別限制，就製造使二烯系聚合物分散於水中之乳膠、且使該乳膠直接作為黏合劑組成物使用，並使所得的乳膠之水以上述有機分散液取代以製得聚合物之有機分散物，以此作為黏合劑組成物使用。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。聚合物C及聚合物D可藉由任意的的方法製造，且適當地添加於二烯系聚合物之分散物中。

併用聚合物A與聚合物B作為二烯系聚合物時，通常個別製造聚合物A與聚合物B之乳膠。然後，於調製水性分散物之黏合劑組成物時，使聚合物A與聚合物B之混合以水性分散物的狀態進行，視其所需亦可混合其他的成分。調製作為有機分散物之黏合劑組成物時，各使水性分散物取代有機分散液後，予以混合且視其所需亦可混合其他成分，使聚合物A之水性分散物與聚合物B之

五、發明說明 (¹⁰)

水性分散物混合後，取代有機分散液，且視其所需亦可混合其他成分。

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、分散液或乳化劑、交聯劑等之添加劑、啓始劑及原料之單聚物等並予以攪拌，使單聚物等懸浮於或乳化於水中，予以攪拌且使溫度上升，製得在水中分散有二烯系聚合物之乳膠。乳化劑或聚合啓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，於聚合時亦可採用片板粒子(片板聚合)。

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5~13、較佳者pH值為6~12。其中，藉由銨及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。

由於本發明之黏合劑做為電池電極用黏合劑之功能，故使該聚合物不易溶解於電解液者係極其重要。就該觀點而言，黏合劑對電解液凝膠含率(於下述中稱為凝膠含率G1)，為50~100重量%、較佳者為60~100重量%、更佳者為70~100重量%。此處，G1係以在碳酸丙烯酯/碳酸二乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯/碳酸甲基乙酯=20/20/20/20/20(20°C之體積比)之組成的混合溶劑中

五、發明說明 (11)

對由 LiPF_6 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成分。

凝膠含量 G1 係為測定使約 0.1mm 厚度之黏合劑膜於 120°C 下風乾 24 小時，再於 120°C 下真空乾燥 24 小時後之重量 (D1)，與使該膜於其 100 重量倍量之電解液中、70°C 下浸漬 74 小時後，以 200 篩目之篩網過濾，使篩網上所殘留的不溶成分於 120°C 下真空乾燥 24 小時之重量 (D2)，且以下式所算出之值。

$$\text{凝膠含量 } G1(\%) = (D2 / D1) \times 100$$

另外，本發明之黏合劑組成物為於分散液中至少分散有二烯系聚合物 (即聚合物 A 與聚合物 B) 者。由於使二烯系聚合物分散可得良好的電極係極為重要。就該觀點而言，對構成黏合劑組成物之分散液而言黏合劑之凝膠含量為 50 重量% ~ 100 重量%、較佳者為 60 重量% ~ 100 重量%、更佳者為 70 重量% ~ 100 重量%，就在高溫及低溫下之充放電循環特性而言與在高溫及低溫下之初期放電容量而言皆為企求。

該凝膠含量係為對分散液凝膠含量 (以下稱為凝膠含量 G2)，對形成黏合劑組成物之分散液而言聚合物粒子之不溶成分。

凝膠含量 G2 係以上述凝膠含量 G1 算出時相同的方法所制成的黏合劑膜之重量 (D1)，與使該膜於其 100 重量倍量之分散液 (使用與調製黏合劑組成物時所使用的分散液相同的分散液) 中、於 30°C 下浸漬 24 小時後，以 200 篩目之篩網過濾，使篩網上所殘留的不溶成分於 120°C 下

五、發明說明 (¹²)

真空乾燥 24 小時之重量 (D3)，且以下式所算出之值。

$$\text{凝膠含量 } G2(\%) = (D3/D1) \times 100$$

此外，本發明之黏合劑組成物中亦可使除上述各種成分外之添加劑、例如界面活性劑等分散或溶解。

3. 電池電極用漿料

本發明之漿料係為在上述本發明之黏合劑組成物中混合活性物質或添加劑所得者。

(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，任何一種皆可使用。

負極活性物質例如有無定形碳、硬性碳、石墨、天然黑鉛、MCMB、瀝青系碳纖維等之碳質材料，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。本發明之黏合劑尤其是對碳質材料而言有顯著的效果。

正極活性物質例如有 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 CuV_2O_3 、非晶質 $V_2O-P_2O_5$ 、 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有機系化合物。本發明之黏合劑尤其是對 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等含鋰之複合金屬氧化物而言有顯著效果。

本發明電池電極用漿料中活性物質之量沒有特別限制，通常對黏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 5~500 倍、最佳者為 10~300 倍。若活性物質過少時，集電體中所形

五、發明說明 (¹³)

成的活性物質層中不活性部分過多，不具有充分的作為電極之功能。而若活性物質過多時，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，在本發明漿料中可添加上述聚合物 C 或聚合物 D 等。另外，亦可另添加石墨、活性碳等之碳或金屬粉之導電材料等。

4. 鋰離子二次電池電極

本發明之電極係為含有本發明黏合劑者，較佳者為使上述本發明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。通常集電體為鐵、銅、鋁、鎳、不銹鋼等之金屬製品，尤其是使用鋁製造正極、使用銅製造負極時，本發明之黏合劑的效果最為顯著。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、照相凹板法、擠壓法等予以塗覆。塗覆量沒有特別的限制，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 0.005~5mm、較佳者為 0.01~2mm。乾燥方法亦沒有特別的限制，例如有藉由溫風、熱

五、發明說明 (¹⁴)

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的密度。壓製方法例如有模具壓製或棍壓製的方法。

5. 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零件，藉由常法予以製造者。例如有下述之方法。換言之，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、與以密封。電池形狀可以為硬幣型、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 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_2 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸羧酸鋰等。

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

五、發明說明 (¹⁵)

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-1,3-二氧雜戊環等氧雜戊環類；乙烯腈及硝基甲烷等含氮類；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-噁唑烷等噁唑烷類；以及1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁基磺內酯及萘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。使用凝膠狀電解液時，可加入腈系聚合物、丙烯酸系聚合物、氟系聚合物、氧化亞烷基系聚合物等凝膠化劑。

[發明之效果]

使用本發明之黏合劑組成物來製造鋰離子二次電池用電極時，由於可製得電池之高溫及低溫下充放電循環特性與保存特性優異、且與集電體之黏結性優異的電池，故可製造充放電特性優異的鋰離子二次電池。而且，本技術在製造非水電解液電容器之電極為有效。

[實施例]

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

實施例及比較例中之評估條件係如下所述。

(1) 彎曲

五、發明說明 (¹⁶)

將電極切成寬 3cm×長 9cm、長度方向之中央 (4.5cm 之地方) 以直徑 1mm 不銹鋼棒支撐，評估彎曲時彎曲部分之塗膜狀態，以 10 張電極片作為試驗用，10 張中皆完全沒有割傷或剝離時為 ○，1 張以上有 1 處受到割傷或剝離時為 ×。

(2) 剝離強度

使電極與 (1) 相同地切割，於其上貼附膠帶 (賽露玢管：日本製、JIS Z1522 所規定) 以使電極固定，各測定 10 次使膠帶一次剝離時之強度 (g/cm)，求取其平均值。

(3) 高溫及低溫初期放電容量

於下述之高溫及低溫充放電循環特性測定時，各測定第 5 次循環放電容量。

(4) 高溫及低溫充放電循環特性

使用以下述方法製造的硬幣型電池，在 65℃ 氣氛中與 -10℃ 氣氛中負極試驗 (實施例 1~3、比較例 1) 係以金屬鋰作為正極時為 0V~1.2V，正極試驗 (實施例 4~6、比較例 2) 係以金屬鋰作為負極時為 3V~4.2V，藉由 0.2C 之定電流法測定第 5 次放電容量 (單位 = mAh/g：活性物質 (以下有關電容量皆相同)) 與第 50 次放電容量之比例，以百分率算出之值，該值愈大時電容量減少小，可得良好結果。

(5) 藉由熱震盪法之保存特性

使用以下述方法製造的硬幣型電池，使充電有 4.2V 之電池在 20℃ 氣氛中與 (4) 相同地測定第 5 次循環的放電容量後，使該電池在 80℃ 氣氛中放置 30 分鐘，再於 -20℃ 氣氛中放置 30 分鐘以進行熱震盪、循環 10 次，再回至 20℃

五、發明說明 (17)

氣氛中且與(4)相同地測定第5次之放電容量，並對熱震盪、循環前之放電容量而言以百分率算出熱震盪、循環後放電容量比例之值，該值愈大時不會受到熱震盪影響，可得優異的保存特性。

(6)硬幣型電池之製造

各藉由刮刀法在鋁箔上均勻塗覆正極漿料(厚 $20\mu\text{m}$)、在銅箔上均勻塗覆負極漿料(厚 $18\mu\text{m}$)，且在 120°C 下、乾燥機中乾燥15分鐘後，另在真空乾燥機中 5mmHg 、 120°C 下減壓乾燥2小時，藉由2軸棍壓制壓縮成活性物質密度為正極 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、負極 $15\text{g}/\text{cm}^3$ ，製得電極。使該電極切成直徑 15mm 之圓形，經由直徑 18mm 、 $25\mu\text{m}$ 之圓形聚丙烯至多孔膜所成的分離器，使活性物質互相對向、且在外裝容器底面上使正極之鋁箔與金屬鋰接觸下予以配置，另使負極之銅箔與金屬鋰上加入膨脹的金屬，收納於設置有具丙烯製襯墊之不銹鋼製硬幣型外裝容器(直徑 20mm 、高 1.8mm 、不銹鋼厚度 0.25mm)中。在該容器中沒有殘留空氣下注入電解液，且經由聚丙烯製襯墊在外裝容器中使厚 0.2mm 不銹鋼之蓋子蓋住予以固定，密封電池罐，製造直徑 20mm 、厚度約 2mm 之硬幣型電池。電解液係使用在碳酸丙烯酯/碳酸乙酯/碳酸二乙酯/碳酸二甲酯/碳酸甲基乙酯=20/20/20/20/20(20°C 之體積比)中 LiPF_6 以1莫耳/公升濃度溶解的溶液。

(7)黏合劑組成物之1,2-乙炔構造含量

將黏合劑組成物置於鋁皿中，在 105°C 下、乾燥機中乾燥5小時後，使用甲醇以索克斯累特糖定量法進行萃

五、發明說明 (18)

取 8 小時。使萃取殘液以真空乾燥機乾燥所得的萃取殘份細斷，置於直徑 5 mm 之 NMR 測定用試料管中，加入重氫化氯仿，在室溫下使用 ^{13}C -NMR 測定機（「EX-400」日本電子製），自所得的 NMR 光譜算出 1,2-乙炔含量。換言之，表 2 及 3 所記載的 1,2-乙炔含量係以全部聚合物之乙炔構造為對象。

（實施例 1~3、比較例 1）

聚合物 A 之製造：

藉由乳化聚合法製造表 1 所示之具聚合物由來之構造單位的聚合物 A1、A2 及 A3 之乳膠（固分量為 50%）。

聚合物 B 之製造：

藉由乳化聚合法製得 1,2-乙炔構造含量為 18% 之丁二烯乳膠（固分量為 50%；聚合物 B1）。使此等各在鋰系觸媒存在下與藉由陰離子聚合所得的聚丁二烯溶解於四氫呋喃後，懸浮分散於水中，在乳化劑與交聯劑存在下懸浮分散於水中，加熱除去四氫呋喃，製得 1,2-乙炔構造含量為 40 莫耳 % 之聚丁二烯之乳膠（固分量為 50%；聚合物 B2）。

黏合劑組成物之製造：

使上述乳膠狀聚合物 A 與乳膠狀聚合物 B 所定量混合，黏合劑組成物之分散液為水者時直接使用、為 N-甲基-2-吡咯烷酮或乳酸乙酯時使水與此等之分散液予以分散液取代，以製得黏合劑組成物。

表 2 及 3 所記載的處方，混合 2 份黏合劑組成物之固成分、2 份聚合物 C 或 D、96 份天然黑鉛，且另外各加

五、發明說明 (19)

入漿料固成分濃度為 42% 之與實施例及比較例所使用的分散液相同的分散液，予以攪拌以製得均勻的漿料。

使用所得的漿料藉由上述方法以製造負極電極，並評估電池性能。

聚合物 C 或 D 係對分散液為水之黏合劑組成物而言使用羧基甲基纖維素、鈉 (表中以 CMC-Na 表示，以下皆相同)，對分散液為 N-甲基-2-吡咯烷酮 (表中以 NMP 表示，以下皆相同) 之黏合劑組成物而言使用乙基-乙二醇共聚物 (乙烯含量 44 莫耳 %; 表中以 EVA 表示，以下皆相同)，對分散液為乳酸 (表中以 EL 表示，以下皆相同) 之黏合劑組成物而言使用聚丙烯腈 (表中以 AN 表示，以下皆相同)。

表 1

聚合物 A		A1	A2	A3
聚合物 A 組成 (%)	甲基丙烯酸甲酯	11.8	17.7	16.4
	丙烯酸羥基乙酯	2.0	0	1.0
	衣康酸	3.5	4.3	2.5
	丙烯酸	1.0	0	0
	1,3-丁二烯	36.3	44.0	41.1
	苯乙烯	36.8	27.6	32.7
	丙烯腈	7.5	3.4	5.1
	二乙烯苯	1.1	1.5	0
	丙烯醯胺	0	1.5	1.2

(實施例 4~6、比較例 2)

以表 2 及 3 所示之處方，使 1.5 份黏合劑組成物之固成分、1.5 份聚合物 C 或 D、92 份鈷酸鋰、及 5 份碳黑作為導電劑，另外各加入漿料之固成分濃度為 55% 之實施例及比較例所使用的分散液，予以攪拌以製得均勻的漿料。

五、發明說明(²⁰)

使用如此所得的漿料藉由上述方法，製造正極電極且評估電池性能。結果如表 2 及 3 所示。

而且，聚合物 C 或 D 係對分散液為水之黏合劑組成物而言使用羧基甲基纖維素、鈉，對分散液為 N-甲基-2-吡咯烷酮之黏合劑組成物而言使用乙基-乙二醇共聚物(乙烯含量 44 莫耳%)，對分散液為乳酸之黏合劑組成物而言使用聚丙烯腈。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

表 2

實施例		1	2	3	4	5	6
黏合劑 組成物	聚合物 A：種類(種量 %)	A1 (75)	A2 (85)	A3 (95)	A1 (70)	A2 (80)	A3 (90)
	聚合物 B：種類(種量 %)	B1 (25)	B2 (15)	B1 (5)	B1 (30)	B2 (20)	B1 (10)
	1,2-乙烯構造含量(莫耳 %)	10	13	7	11	14	8
	凝膠含量：G1	96.1	95.8	95.2	96.2	95.4	95.8
	G2	99.3	95.5	99.1	94.7	98.9	99.0
	分散液	水	EL	水	NMP	水	水
聚合物固成分(重量%)	50	15	40	10	30	50	
聚合物 C 或 D 之種類		CMC-Na	AN	CMC-Na	EVA	CMC-Na	CMC-Na
電極		負	負	負	正	正	正
評估結 果	彎曲	○	○	○	○	○	○
	剝離強度(g/m)	63	54	59	114	98	105
	高溫初期放電容量 (mAh/g)	335	330	345	141	135	143
	高溫充放電循環特性 (%)	84	80	82	86	84	87
	低溫初期放電容量 (mAh/g)	340	328	336	134	131	140
	低溫充放電循環特性 (%)	81	79	79	84	81	82
	保存特性(%)	97	95	97	97	96	96

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

表 3

比較例		1	2
黏合劑 組成物	聚合物 A：種類(種量%)	A1 (40)	A1 (40)
	聚合物 B：種類(種量%)	B2 (60)	B2 (60)
	1,2-乙烯構造含量(莫耳%)	29	29
	凝膠含量：G1	96.1	96.1
	G2	99.3	99.3
	分散液	水	水
聚合物固成分(重量%)		50	50
聚合物 C 或 D 之種類		CMC-Na	CMC-Na
電極		負	正
評估結 果	彎曲	○	○
	剝離強度(g/m)	35	66
	高溫初期放電容量(mAh/g)	302	112
	高溫充放電循環特性(%)	67	70
	低溫初期放電容量(mAh/g)	294	109
	低溫充放電循環特性(%)	70	65
保存特性(%)		81	79

由上述結果可知，使用含有具 1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物作為黏合劑，且黏合劑中全部聚合物之 1,2-乙烯鍵含量為 2 莫耳%~25 莫耳%者製造電極時，可得具優異特性之鋰離子二次電池。

91. 4. 22 修正
年 月 日 補充

四、中文發明摘要（發明之名稱： 含有具有 1,3-丁二烯由來之構造單位之聚
合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑組成
物及其利用

本發明之課題係為製得一種在高溫及低溫下具有優異充放電特性之電池的電極製造用鋰離子二次電池電極用黏合劑。

本發明之解決方法係使用一種鋰離子二次電池電極用黏合劑，其係為含有具 1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑，其特徵為在黏合劑中聚合物之 1,2-乙炔構造含量為 2 莫耳%~ 25 莫耳%。

英文發明摘要（發明之名稱： BINDER COMPOSITION FOR THE ELECTRODES
OF LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISED
A POLYMER HAVING A STRUCTURAL UNIT COME
FROM 1,3-BUTYLENE AND THE USE THEREOF

[Purpose]

Provided is a binder for the electrodes of lithium secondary battery which has an excellent charge-recharge property at low and high temperatures.

[Constitution]

A binder for the electrodes of lithium secondary battery is characterized in that it contains a polymer having a structural unit come from 1,3-butylene, and in the binder the polymer contains 2 to 25 mol% of 1,2-vinyl structure unit.

六、申請專利範圍

第 89117793 號「含有具有 1,3-丁二烯由來之構造單位之聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑組成物及其利用」專利案

(91 年 4 月 22 日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池電極用黏合劑，其為含有具有 1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物之鋰離子二次電池電極用黏合劑，其特徵為在黏合劑中聚合物之 1,2-乙炔構造含量為 2 莫耳%~25 莫耳%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池電極用黏合劑，其中具有 1,3-丁二烯由來之構造單位的聚合物係另至少具有苯乙烯由來之構造單位與乙炔性不飽和羧酸酯由來之構造單位。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池電極用黏合劑，其中聚合物係由除 1,3-丁二烯由來之構造單位外，具有苯乙烯由來之構造單位與乙炔性不飽和羧酸酯由來之構造單位的聚合物與聚丁二烯之混合物所成者。
4. 一種鋰離子二次電池電極用黏合劑組成物，其特徵為係將如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之鋰離子二次電池電極用黏合劑分散於在常壓下沸點為 80℃~350℃ 分散液中之分散物。
5. 一種鋰離子二次電池電極用漿料，其特徵為含有如申請專利範圍第 4 項之黏合劑組成物與活性物質。

六、申請專利範圍

6. 一種鋰離子二次電池電極，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 至 3 項之黏合劑。
7. 一種鋰離子二次電池，其特徵為係包含如申請專利範圍第 6 項之電極及含有鋰鹽之電解液、分離器等零件而成。