

(21)申請案號：100131117

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 30 日

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

C09D183/07 (2006.01)

C09D167/00 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193498

(71)申請人：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)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 86 頁

(54)名稱

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，電池或雙電層電容器集電體，電池及雙電層電容器

(57)摘要

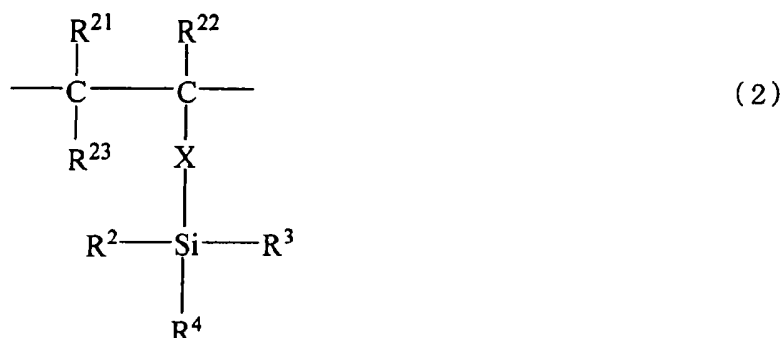
本發明提供一種提高電池等集電體與活性物質層之密著性，且電池等特性獲得提高之電池等集電體塗佈用導電性組成物、使用使用了前述組成物之電池等集電體之電池等。該電池等集電體塗佈用導電性組成物含有乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸及導電性助劑，前述乙烯基矽烷系共聚物係以下述式(1)表示：

【化 1 3】



[式中，U 為以下述式(2)表示之單位：

【化 1 4】



(X 為單鍵或氧以外之結合鏈， $R^2 \sim R^4$ 係獨立為自-OR⁵(R⁵ 係自 H、C₁~C₆ 烷基及源自可構成電池等之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基)、C₁~C₆ 烷基及鹵基所成群組選擇之基)，V 為源自

TW 201224084 A1

具有活性氫基之乙烯系單體之單位， $R^{21} \sim R^{23}$ 獨立為 H 或 $C_1 \sim C_6$ 烷基，m 為 1~10000 之數，n 為 20~100000 之數，m 與 n 之比例(m/n)為 0.0001~1]。

(21)申請案號：100131117

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 30 日

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

C09D183/07 (2006.01)

C09D167/00 (2006.01)

H01M4/66 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193498

(71)申請人：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)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：3 共 86 頁

(54)名稱

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，電池或雙電層電容器集電體，電池及雙電層電容器

(57)摘要

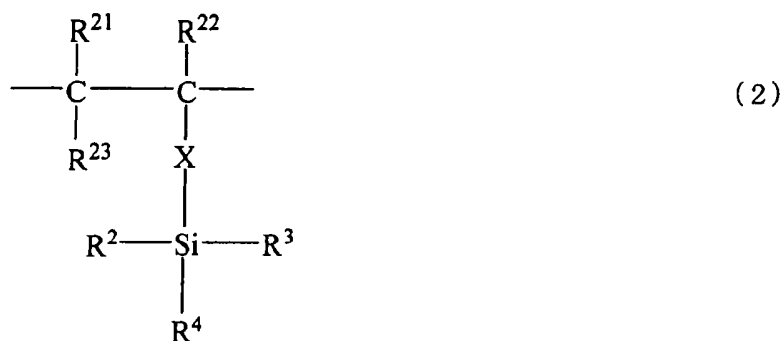
本發明提供一種提高電池等集電體與活性物質層之密著性，且電池等特性獲得提高之電池等集電體塗佈用導電性組成物、使用使用了前述組成物之電池等集電體之電池等。該電池等集電體塗佈用導電性組成物含有乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸及導電性助劑，前述乙烯基矽烷系共聚物係以下述式(1)表示：

【化 1 3】



[式中，U 為以下述式(2)表示之單位：

【化 1 4】



(X 為單鍵或氧以外之結合鏈， $R^2 \sim R^4$ 係獨立為自-OR⁵(R⁵ 係自 H、C₁~C₆ 烷基及源自可構成電池等之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基)、C₁~C₆ 烷基及鹵基所成群組選擇之基)，V 為源自

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，以其塗佈之電池或雙電層電容器集電體及該電池或含雙電層電容器集電體之電池以及雙電層電容器。

【先前技術】

作為行動電話或筆記型電腦等行動設備之電源之可充放電之各式各樣電池已被實用化。其中，重量輕、電壓高且電容亦大之鋰離子蓄電池，或充放電速率特性良好之雙電層電容器等已被充分使用。

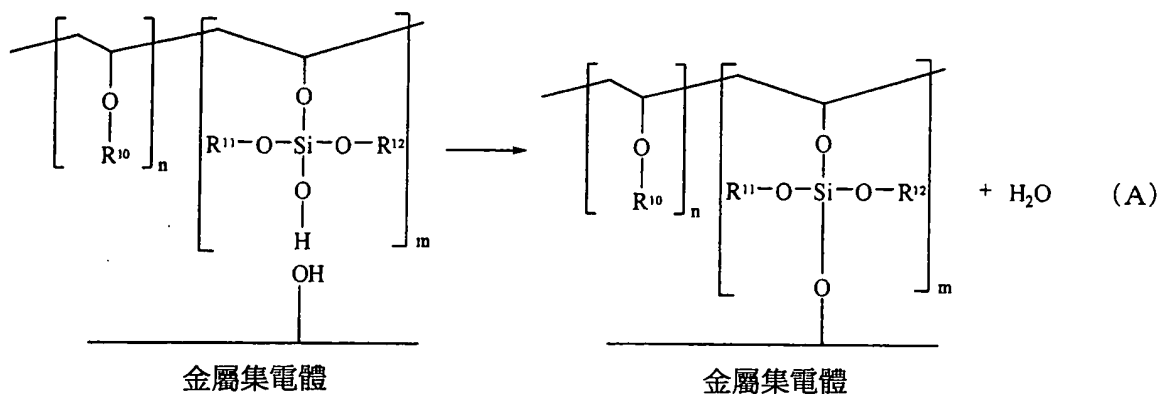
然而，在汽車用等之電源用途之電池中，由於啟動車子及停車時需要在短時間輸出大的電流，故過去之電池其內部電阻高，在高速下之充放電循環特性在實用上並不充分。又，過去之電池就續航距離之觀點而言，充放電電容亦不充分，再就安全之觀點來看，電極活性物質層與金屬集電體之間之密著性仍不足。

如上述，無法發揮作為電池之充分特性之一理由可列舉為金屬集電體與活性物質層間之電阻值高，且，金屬集電體與活性物質層之間之密著力仍不足。

至於改善該問題之對策，已想出有藉由在金屬集電體上設導電性塗覆層，且於該導電性塗覆層之表面上形成活性物質層，藉此降低金屬集電體與活性物質層間之界面電阻，提高密著力之方法（專利文獻 1 及 2）。

其中，已想出使用如下述式（A）所示之與金屬集電體表面之羥基進行化學鍵結之以矽烷醇基改質之聚乙烯醇作為黏著劑之方法（專利文獻 3 及 4）：

【化 1】



（式中， R^{10} 為 H 或 $-\text{COCH}_3$ ， R^{11} 及 R^{12} 為 H 或乙基）。

再者，亦想出事先使用矽烷偶合劑等處理集電體表面後，塗覆電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之方法（專利文獻 5）。

對於該等問題，本發明者想出使用調配聚乙烯醇、矽烷偶合劑、以酯鍵使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及該等之間鍵結之聚羧酸、及導電助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之方法（專利文獻 6）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 特開昭 63-121265 公報

[專利文獻 2] 特開平 7-201362 公報

[專利文獻 3] 日本專利第 3789427 公報

[專利文獻 4] WO2009/147989 說明書

[專利文獻 5] 特開 2008-153053 公報

[專利文獻 6] 特開 2010-146726 公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

然而，專利文獻 3 及 4 之方法對於汽車等電源用途之電池，並無法達成實用上充分之在高速率下之充放電循環特性，尤其是對於防止長期間進行充放電循環試驗或高溫放置試驗時之電池或雙電層電容器特性之劣化並不充分。

又，使用專利文獻 5 之手法時，由於透過薄但仍絕緣之層形成活性物質層，故有電池內部電阻增高且充放電速度變慢之問題。

另外，使用專利文獻 6 之聚羧酸之方法，相較於過去之僅使用聚乙烯醇之方法或使用矽烷醇基改質之聚乙烯醇之方法，雖可進一步提高活性物質層對集電體之密著力，可進一步提高高速下之充放電特性，但長期間多次充放電循環後，或在充電狀態下高溫放置時，就防止電池或雙電層電容器特性之劣化方面仍不足。

本發明之課題係提供一種電池或雙電層電容器集電體與活性物質層之密著性（耐剝離性）經提高且電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命（float life））經提高之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物、使用該電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電

池或雙電層電容器集電體及使用該電池或雙電層電容器集電體之電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命）高之電池及雙電層電容器。

[用以解決課題之手段]

本發明為一種電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其係含有乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸（但前述乙烯基矽烷系共聚物除外）及導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，

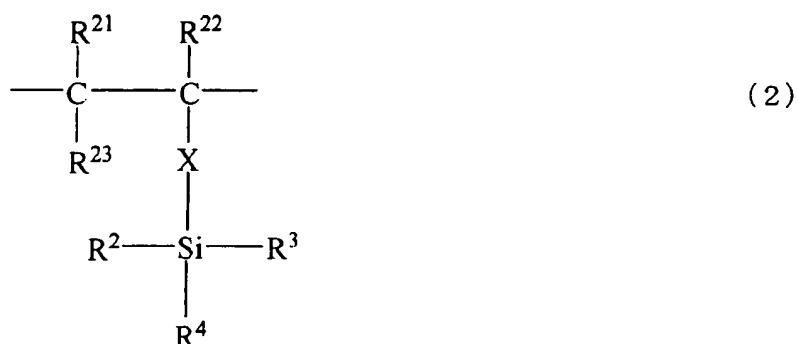
其特徵爲前述乙烯基矽烷系共聚物係以下述式(1)表示：

【化2】



[式中，U 爲以下述式 (2) 表示之單位：

【化 3】



(式 中 ,

X 表示單鍵或結合鍵（但氧除外），

 $R^2 \sim R^4$ 獨立表示自

-OR⁵ (R⁵ 係自 H、C₁~C₆ 烷基及源自可構成電池或雙

電層電容器之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基）、

$C_1 \sim C_6$ 烷基、及

鹵基所成群組選擇之基），

V 為源自至少具有活性氫基之乙烯系單體之單位（但前述 U 除外），

$R^{21} \sim R^{23}$ 獨立為 H 或 $C_1 \sim C_6$ 烷基，

m 為 1~10000 之數，n 為 20~100000 之數，

m 與 n 之比例（ m/n ）為 0.0001~1]。

（2）一種電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其係含有羧酸乙烯酯共聚物、聚羧酸（但前述羧酸乙烯酯共聚物除外）及導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，

其特徵為前述羧酸乙烯酯共聚物為羧酸乙烯酯單體與乙烯基矽烷系單體之共聚物，

前述乙烯基矽烷系單體為自乙烯基烷基二烷氧基矽烷、 γ -（甲基）丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -（甲基）丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷及乙烯基參（ β -甲氧基乙氧基）矽烷所成群組選擇之一種以上之化合物。

（3）一種電池或雙電層電容器集電體，其係以如前項第（1）或（2）項所記載之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈而成者，及

（4）一種電池或雙電層電容器，其含有前項（3）所記載之電池或雙電層電容器集電體。

【發明效果】

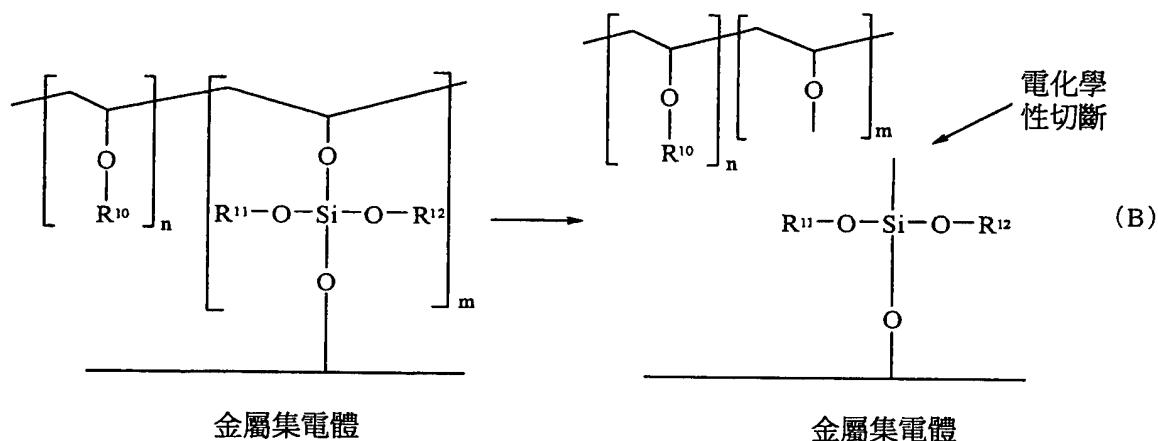
依據本發明，可提供電池或雙電層電容器集電體與活性物質層之密著性（耐剝離性）經提高且電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命）經提高之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物、使用該電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電池或雙電層電容器集電體、及使用該電池或雙電層電容器集電體之電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命）高之電池及雙電層電容器。

【實施方式】

本發明之課題，若更具體而言，係例如用以提高電池集電體與活性物質層之密著性且提高電池或雙電層電容器特性所用之集電體之導電性塗佈劑，可顯示實用上充分低之電阻值，且，長期間充放電使用時或在充電狀態下高溫放置時，因電化學性分解而剝離，使電池特性大幅下降之問題點。

本發明者針對過去技術之上述問題點加以檢討，了解到引起電池或雙電層電容器特性之劣化係由於過去之黏著劑具有以 Si 取代聚乙烯醇之羥基之氫之構造之故。亦即，發現如下述式（B）所記載，

【化 4】



以 Si 取代聚乙 烯醇之 羟基之 氫而成之構造（矽氧烷鍵）由於容易被電化學性切斷，故充放電時塗佈層容易剝離，此將成為電池或雙電層電容器特性劣化之原因。

本發明係基於發現藉由使用調配乙 烯基矽烷系單體與具有活性氫之乙 烯系單體之共聚物（較好為於羧酸乙 烯酯共聚物之骨架碳上直接鍵結 Si 之羧酸乙 烯酯共聚物）與聚羧酸而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈集電體，可防止長期間多次充放電循環後，或在充電狀態下高溫放置時之電池或雙電層電容器特性之劣化而達成者。

本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物更具體而言，係利用由於使例如金屬集電體表面上存在之活性氫與乙 烯基矽烷系共聚物（較好為羧酸乙 烯酯共聚物）之矽元素經取代並化學鍵結，故提高對金屬集電體之密著力，且，由於不形成對主鏈容易經電化學性分解之「-C-O-Si-」鍵構造，故可形成電化學上亦安定之塗佈層之優點。

使用本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電池或雙電層電容器集電體上之導電性塗佈層，進而於爲了提高導電性塗佈層與活性物質層之密著性而對電極開縫時不易產生導電性之碎片，而可防止使用時因短路造成之事故。

本發明之電池或雙電層電容器之內部電阻低、充放電循環特性優異、充放電電容大、長期間多次充放電循環後不容易造成電極活性物質自電池或雙電層電容器集電體剝落，壽命較長。

[電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物]

本發明之第一樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物爲含有乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸（但，前述乙烯基矽烷系共聚物除外）、及導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

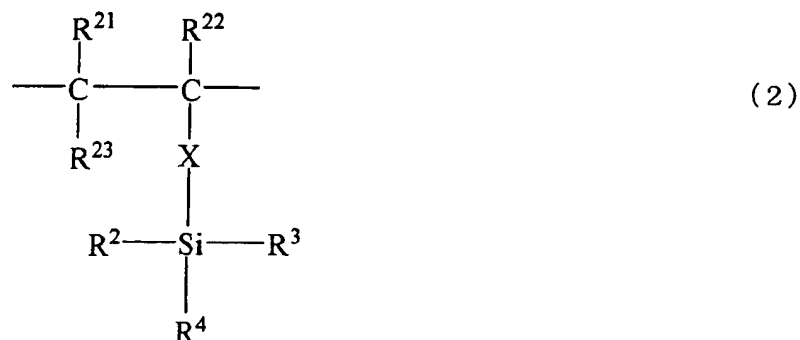
前述乙烯基矽烷系共聚物之特徵係以下述式（1）表示：

【化5】



[式中，U爲以下述式（2）表示之單位：

【化6】



(式中，

X 表示單鍵或結合鍵（但氧除外），

$\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 獨立表示自

$-\text{OR}^5$ （ R^5 係自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基及源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基）、

$\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基、及

鹵基所成群組選擇之基），

V 為源自至少具有活性氫基之乙烯系單體之單位（但前述 U 除外），

$\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 獨立為 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基，較好為 H 或甲基，更好為 H，

m 為 1~10000 之數，n 為 20~100000 之數，

m 與 n 之比例（ m/n ）為 0.0001~1]。

本發明之第二樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為含有羧酸乙烯酯共聚物、聚羧酸（但，前述羧酸乙烯酯共聚物除外）、與導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

前述羧酸乙烯酯共聚物為羧酸乙烯酯單體與乙烯基矽

烷系單體之共聚物。

前述乙烯基矽烷系單體之特徵為由乙烯基烷基二烷氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷及乙烯基參(β -甲氧基乙氧基)矽烷所成群組選出之一種以上之化合物。

本發明之第一樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中之乙烯基矽烷系共聚物之較佳樣態為本發明之第二樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中之羧酸乙烯酯共聚物。

本發明之第一及第二樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中之聚羧酸與導電性助劑之定義及較佳樣態除關於聚羧酸之括號內所述以外其餘為共通。

此處，只要沒有特別指定，則針對本發明之第一樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物加以說明，其說明若將乙烯基矽烷系共聚物置換成羧酸乙烯酯共聚物，則成為亦可適用於本發明之第二樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物者。

以下本發明之第一樣態之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物亦稱為電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

又，本發明中之聚羧酸亦包含聚羧酸與源自該聚羧酸之酸酐之概念，以下通稱為聚羧酸，或稱為聚羧酸（包含源自聚羧酸之酸酐）。

(乙 烯 基 矽 烷 系 共 聚 物)

本發明中之乙烯基矽烷系共聚物（以下亦稱為乙烯基矽烷系共聚物）係以前述式（1）表示。又，以下，以式（2）表示之單位亦稱為源自乙烯基矽烷系單體之單位。

乙烯基矽烷系共聚物為含有聚羧酸（但，前述乙烯基矽烷系共聚物除外）與導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，以聚羧酸作為交聯劑，與聚羧酸一起扮演作為黏著劑之角色。

亦即，使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物熱硬化時，乙烯基矽烷系共聚物係使源自乙烯基矽烷系共聚物中之至少具有活性氫基之乙烯系單體（以下亦稱為乙烯系單體）之單位之活性氫基與聚羧酸進行脫水縮聚合反應（例如，生成酯鍵之反應）而交聯。

另外，使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物熱硬化之際之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物溶解於溶劑中使用時，可僅使溶劑蒸散而開始交聯反應（在溶劑中，認為係為使乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸之分子間距離拉近），進而藉由加熱可促進交聯反應。

藉由加熱促進交聯之反應以 40~250℃之範圍較佳，就交聯速度與被著體之熱劣化之均衡而言，更好為 100~180℃之範圍。

(單 位 V (源 自 乙 烯 系 單 體 之 單 位))

源自乙烯系單體之單位所具有之活性氫，具體而言就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，較佳可例示為羥基（ $-\text{OH}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、胺基（ $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^6$ ）、醯肼基（ $\text{R}^7\text{R}^8\text{NN}(\text{R}^9)\text{C}(=\text{O})\text{R}^{10}$ ）、羥基胺基（ $-\text{NHOH}$ ）、磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、巰基（ $-\text{SH}$ ）（前述式中， $\text{R}^6\sim\text{R}^{10}$ 各獨立為氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 烷基、羥基、醯基、羧基、胺基、乙烯基、烯丙基、芳基、鹵素、金屬等）等，更好為羥基、胺基、磺基。

乙烯基矽烷系共聚物中之源自乙烯系單體之單位所具有之活性氫基可與該乙烯基矽烷系共聚物中之源自其他乙烯系單體之單位所具有之活性氫基，或其他乙烯基矽烷系共聚物中之源自乙烯系單體之單位所具有之活性氫基形成偶極相互作用或形成氫鍵，且藉由引起與聚羧酸之脫水縮合反應，可使前述共聚物間或共聚物與集電體表面之活性氫基交聯。

成為乙烯系單體之單位之來源的乙烯系單體，就製造時之安定性或耐電分解性之觀點而言，較佳者列舉為羧酸乙烯酯單體、丙烯酸單體等，但更好為羧酸乙烯酯單體。

乙烯系單體為羧酸乙烯酯單體時之乙烯基矽烷系共聚物亦稱為羧酸乙烯酯共聚物（本發明之第二電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物）。

羧酸乙烯酯單體列舉為乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、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

酯、環己烷羧酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、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、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯。

源自羧酸乙烯酯單體之單位 V 較佳者為以下述式 (4) 表示之源自羧酸乙烯酯單體之單位：

【化7】



(式中， R^1 為由 H、源自羧酸之有機基及源自可構成雙電層電容器之電解質之陽離子之基所組成群組選擇之基)，且較好為可適應作為充放電時成為不可逆電容之離子種之供給源之源自構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基，於鋰離子電池時較好為 Li，於鈉離子電池時較好為 Na。

R^1 為 N 或源自羧酸之有機基時之源自羧酸乙烯酯單體之單位較好為

使羧酸乙烯酯單體經乙烯基聚合並使羧酸乙烯酯共聚物皂化而獲得。

該情況下，亦即 R^1 為源自羧酸之有機基時，

就耐電解液性或對集電體之密著性之觀點，及

就增強隨著與聚羧酸之反應之硬化收縮應力造成強化

導電助劑對集電體之壓接效果之觀點而言，源自羧酸之有機基之比例，

較好為 30%以下（亦即皂化度 70%以上），

更好 20%以下（亦即皂化度 80%以上），

又更好為 10%以下（亦即皂化度 90%以上），亦即

較好為 0%以上 30%以下（亦即皂化度為 70%以上 100%以下），

更好為 0%以上 20%以下（亦即皂化度為 80%以上 100%以下），

又更好為 0%以上 10%以下（亦即皂化度為 90%以上 100%以下）。

源自羧酸之有機基 R^1 可為：

可經鹵素取代之烴基（較好為 $C_1 \sim C_{17}$ 之直鏈或分支鏈之烷基（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）、或

以 $-CO-R^{41}$ 表示， R^{41} 為可經鹵素取代之 $C_1 \sim C_{17}$ 直鏈或分支鏈之烷基（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）。

R^1 為源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基時，

可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子就不可逆電容之觀點而言，

有 Na 或 K 等之除 Li 以外之鹼金屬，Be、Mg、Ca、Sr 等鹼土類金屬，或鋰、或四乙基銨、三乙基甲基銨等四烷基銨等等，較好為源自構成適應之電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基。

又，可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子只要是可作為電池或雙電層電容器之電解質使用之電解質之陽離子即可，但最好為使用本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電池或雙電層電容器之電解質陽離子。例如，於鋰離子蓄電池時為鋰離子，於雙電層電容器時為四烷基銨（使用四氟化硼酸四乙基銨之電容器時為四乙基銨，使用三乙基甲基銨雙（三氟甲烷磺醯基）醯亞胺之電容器時為三乙基甲基銨）。

（單位 U（源自乙烯基矽烷系單體之單位））

源自乙烯基矽烷系單體之單位係以前述式（2）表示。

式（2）中， $R^2 \sim R^4$ 獨立表示以自 $-OR^5$ 、 $C_1 \sim C_6$ 烷基及鹵基所成群組選擇之基表示之單位，且 R^5 為 H、由 $C_1 \sim C_6$ 烷基及源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基。

$R^2 \sim R^4$ 就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言較好為 $-OCH_3$ 及 / 或 $-CH_3$ ，

更好為 $-\text{OCH}_3$ 。

R^5 就不可逆電容之觀點而言，較好為源自構成適應之電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基。

R^5 為源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基時，

可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子，就不可逆電容之觀點而言，有 Na 或 K 等之除 Li 以外之金屬、Be、Mg、Ca、Sr 等鹼土類金屬，或鋰、或四乙基銨、三乙基甲基銨等四烷基銨等等，且以源自構成適應之電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基較佳。

R^5 中，可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子只要是可作為電池或雙電層電容器之電解質使用之電解質之陽離子即可，但最好為使用本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電池或雙電層電容器之電解質陽離子。例如，鋰離子蓄電池時為鋰離子，使用雙電層電容器時為四烷基銨（使用四氟化硼酸四乙基銨之電容器時為四乙基銨，使用三乙基甲基銨雙（三氟甲烷磺醯基）醯亞胺之電容器時為三乙基甲基銨）。

所有 R^5 取代成為源自可構成前述電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基之情況作為取代率 100% 時，就電池電容或壽命之觀點而言，前述源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基之取代率較好為 5% 以上，更好為 20% 以上。

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物由於

使用具有與存在於金屬表面之羥基化學鍵結之矽烷醇基之乙烯基矽烷系共聚物（較好為羧酸乙烯酯共聚物）作為黏著劑故可提高密著性，且由於矽原子直接鍵結於羧酸乙烯酯共聚物之主鏈碳上故容易經電化學性分解。

又，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中，矽烷醇之氫以 Na 或可構成使用之電池或雙電層電容器之電解質之陽離子取代時，矽烷醇彼此在保存中經縮合而增黏，密著力不會下降。由於在乙酸乙烯酯部皂化時使用氫氧化鈉，故 R^1 及 / 或 R^5 上雖取代 Na（專利文獻 6），但例如鋰離子蓄電池中使用以 Na 離子取代之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物時，會妨礙電池充放電時之離子傳導，使電池或雙電層電容器特性之劣化，而有降低充放電電容之情況，故更好為以電解質之陽離子取代者，鋰離子蓄電池之情況更好以氫氧化鋰皂化，使 R^1 及 / 或 R^5 以 Li 取代。

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為 R^1 、 $R^2 \sim R^4$ 之活性氫取代成鋰之構造時，較好作為鋰離子蓄電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。該鋰離子蓄電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物係以鋰取代前述矽烷醇基之氫及羥基之至少一部分，可成為對於因矽烷醇彼此之縮合而劣化或組裝於鋰離子蓄電池中因充放電時之寄生電容所致之鋰離子枯竭之離子源，可助於充放電電容之提高。

R^5 為 $C_1 \sim C_6$ 烷基時，就製造時之安定性或耐電分解特

性之觀點而言，

較好爲 $C_1 \sim C_6$ 之直鏈或分支鏈烷基，列舉爲例如甲基、乙基、正丙基、正丁基，更好爲乙基。

式（2）中之 m ，就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，

爲 $1 \sim 10000$ ，較好爲 $5 \sim 1000$ ，更好爲 $10 \sim 500$ 。

式（2）中之 n ，

就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，

爲 $20 \sim 100000$ ，較好爲 $200 \sim 20000$ ，更好爲 $300 \sim 1000$ 。

。

式（2）中之 m 與 n 之比例（ m/n ）

就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，

爲 $0.0001 \sim 1$ ，較好爲 $0.005 \sim 0.5$ ，更好爲 $0.01 \sim 0.1$ 。

式（2）中之 X 爲單鍵或結合鍵（但，氧除外）。

此處，所謂結合鍵爲使乙烯基矽烷共聚物之主鏈與矽烷構造連結之基，例示爲由

碳數 $1 \sim 18$ 之伸烷基、伸烯基、或伸炔基、伸苯基、或伸萘基等烴（該等烴亦可經氟、氯、溴等鹵素等取代）、以及 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCS-$ 、 $-NRNR-$ 、 $-HPO_4-$ 、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-Al(OR)-$ 等（ R 各獨立爲任意之取代基，較好爲氫原子、烷基（尤其是碳數 $1 \sim 4$ 之烷基），且 m 爲自然數，較好爲 $1 \sim 10$ ）所成群組選擇

之基。

式（2）中之矽氧烷鍵係電化學上安定，就確保電池或雙電層電容器之充放電時之塗佈層之耐剝離性之觀點而言，

X 就熱安定性方面或高溫下/酸性條件下之構造安定性方面而言以單鍵者最佳，但在不妨礙本發明效果之範圍內亦可為結合鍵。該結合鍵並無特別限制，列舉較好為例如碳數 1~18 之伸烷基、伸烯基、或伸炔基、伸苯基、或伸萘基等烴（該等烴亦可經氟、氯、溴等鹵素等取代），以及 $-(CH_2O)_m-$ 、 $-(CH_2O)_mCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-CO(CH_2)_mCO-$ 、 $-CO(C_6H_4)CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CSNR-$ 、 $-NRCS-$ 、 $-NRNR-$ 、 $-HPO_4-$ 、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-Ti(OR)_2-$ 、 $-Al(OR)-$ 等（R 各獨立為任意之取代基，較好為氫原子、烷基（尤其是碳數 1~4 之烷基），且 m 為自然數，較好為 1~10）。其中製造時或使用時之安定性之觀點而言，以碳數 6 以下之伸烷基，尤其是亞甲基、或 $-CH_2OCH_2-$ 為較佳之結合鍵。

（羧酸乙烯酯共聚物）

至於乙烯基矽烷系共聚物，

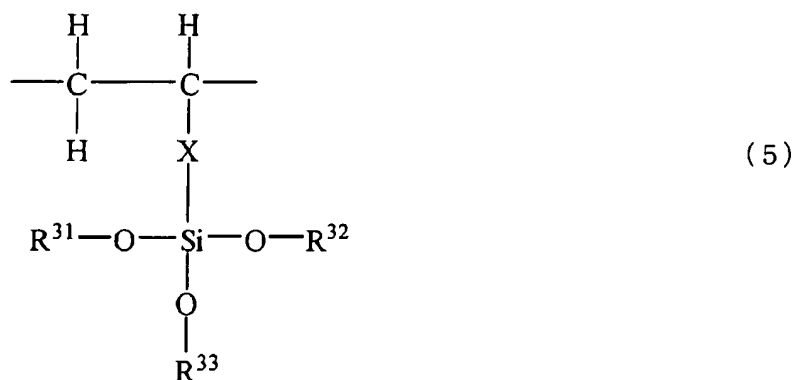
就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，

較好為乙烯系單體為羧酸乙烯酯單體之羧酸乙烯酯共聚物。

羧酸乙烯酯共聚物之情況下，較好為單位 V 係以前述

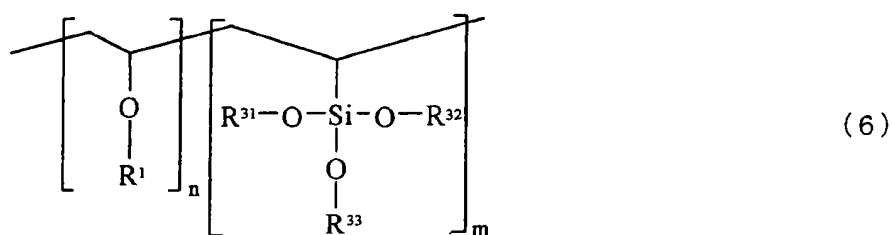
式 (4) 表示，單位 U 係 $R^{21} \sim R^{23}$ 全部為 H，X 為單鍵， $R^2 \sim R^4$ 全部為 $-OR^5$ (分別表示成 $OR^{31} \sim R^{33}$) 之以下述式 (5) 表示：

【化 8】



亦即，以下述式 (6) 表示之共聚物：

【化 9】



又，式 (5) 及 (6) 中， $R^{31} \sim R^{33}$ 獨立為 R^5 之上述較佳樣態。

羧酸乙烯酯共聚物可例示為藉由使乙酸乙烯酯與乙烯基三乙氧基矽烷反應獲得之共聚物 (單位 V 具有 $-\text{COOCH}_3$ 基 (亦即， R^1 為甲基)，且 $R^2 \sim R^4$ 具有 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基 (亦即， $R^{31} \sim R^{33}$ 為乙基) 之情況)。具有以氫氧化鈉等使該共聚物之乙酸乙烯酯部位皂化成為羥基 (單位 V 具有 $-\text{OH}$ 基或 $-\text{ONa}$ 基 (亦即， R^1 為 H 或 Na)，且 $R^2 \sim R^4$ 具有 $-\text{OH}$ 基或 $-\text{ONa}$ 基 (亦即， $R^{31} \sim R^{33}$ 為 H 或 Na) 時)。皂化度就耐電解液性之觀點而言較佳為 50% 以上 (亦即，50~100%)

), 更好為 70%以上 (亦即, 70~100%), 再更好為 80%以上 (即 80~100%), 又更好為 90%以上 (亦即, 90~100%)。較好使經水解之羧酸乙烯酯共聚物之活性氫取代成 Na 等之源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基 (具體而言, 係於 R^1 及 $R^2 \sim R^4$ 中導入 Na 等之源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基)。

以式 (6) 之 R^1 及 $R^{31} \sim R^{33}$ 全部取代成源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基之情況作為取代率 100%時, 就電池電容或壽命之觀點而言, 源自前述可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基之取代率較好為 5%以上, 最好為 20%以上。

上述反應中,

替代乙酸乙烯酯, 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、特戊酸乙烯酯、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、巴豆酸乙烯酯、山梨酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等, 但就價格或取得容易之觀點而言較好使用乙酸乙烯酯。

替代乙烯基三乙氧基矽烷, 較好使用例如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、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷等乙烯基烷基二烷氧基矽烷; γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲

氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷； γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷；乙烯基參(β -甲氧基乙氧基)矽烷等，但就製造時之安定性或耐電分解特性之觀點而言，更好為乙烯基三乙氧基矽烷。

(可導入於乙烯基矽烷系共聚物之其他單體)

至於乙烯基矽烷系共聚物，使上述具有活性氫之乙烯系單體(較好為羧酸乙烯酯單體)及乙烯基矽烷系單體一起與含有特定官能基之單體共聚合者，就獲得與集電體優異之密著性或電化學安定性方面而言係較佳。

至於含有特定官能基之單體，列舉為例如(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、縮水甘油基(甲基)丙烯基醚、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基環己酯、三烯丙氧基乙烯、馬來酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯、四烯丙基氧基乙烷等具有兩個以上烯丙基之單體，烯丙基縮水甘油醚、乙酸烯丙酯、乙醯基乙酸乙烯酯、乙醯基乙酸烯丙酯、二乙醯基乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙醯基乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯等之(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基烷酯；巴豆酸乙醯乙醯氧基乙酯、巴豆酸乙醯乙醯氧基丙酯等巴豆酸乙醯乙醯氧基烷酯；(甲基)丙烯酸 2-氰基乙醯基乙醯氧基乙酯、二乙烯基苯、苯二

甲酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、異氰脲酸三烯丙酯；乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,2-丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,3-丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯等烷二醇（甲基）丙烯酸酯；三羧甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸羥基丙酯、羥基丙基 4-羥基丁酯等烷基之碳數為 1~10，尤其是 1~6 之（甲基）丙烯酸羥基烷酯等。

又，該等含有特定官能基之單體可單獨使用或組合兩種以上使用。

又，亦可使用（甲基）丙烯腈等腈系單體等作為上述含有特定官能基之單體以外之含有官能基之單體。

就確保聚合安定性之觀點而言，含有特定官能基之單體及含有特定官能基之單體以外之含有官能基之單體之合計使用量較好為共聚合性單體全體之 0.01~10 重量%，更好為 0.05~5 重量%，最好為 0.1~5 重量%，又最好為 0.1~1 重量%。

又，乙烯基矽烷系共聚物，在不妨礙本發明目的之範圍內，可併用含有上述特定官能基之單體以外之可共聚合之單體，列舉為例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯之苯乙烯系單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等羧酸乙烯酯、甲基乙烯基醚等烷基乙烯基醚之乙烯系單體；乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯等烯烴、氯化乙烯

、偏氯化乙烯、氟化乙烯、偏氟化乙烯等鹵化烯烴、乙烯磺酸之烯烴系單體；及丁二烯-1,3、2-甲基丁二烯、1,3或2,3-二甲基丁二烯-1,3、2-氯丁二烯-1,3等二烯系單體等。

另外，亦可使用（甲基）丙烯酸腈等腈系單體作為上述含有特定官能基之單體以外之含有官能基之單體。

（聚羧酸）

本發明中之聚羧酸為一分子中具有兩個以上羧酸，就反應性或交聯密度之觀點而言，較好具有2~1000個，更好具有3~100個羧酸之分子量100000以下，較好分子量30000以下，更好分子量20000以下之聚羧酸（亦包含源自聚羧酸之酸酐）。

就反應性之觀點而言以芳香族羧酸較佳，就反應性或交聯密度之觀點而言較好為一分子中取代有三個以上之羧酸。

至於聚羧酸可例示為

由琥珀酸、丁烷四羧酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、六氫苯二甲酸、3,3',4,4'-二苯基磺基四羧酸、甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、天冬胺酸、均苯四甲酸、苯六甲酸、含磷酯基之四羧酸、苯基乙炔基苯二甲酸及氧基二苯二甲酸所成群組選擇之一種以上之化合物及/或源自該等化合物之酸酐，及/或

由乙二醇苯偏三酸酐酯（酸酐）、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5（四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基）萘基[1,2-c]呋喃-1,3-

二酮（酸酐）、甘油雙苯偏三酸酐酯單乙酸酯（酸酐）、乙二醇雙苯偏三酸甘酯（酸酐）所成群組選擇之一種以上之化合物。

（導電性助劑）

本發明中之導電性助劑可為具有導電性之粒子或填料、或具有離子性之液體。

具有導電性之粒子或填料列舉為例如 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 系之合金粉末或薄片；乙炔黑、煙灰黑、煙囪灰黑等碳黑或石墨、石墨纖維、石墨纖維、碳纖維、活性碳、木炭、碳奈米管、富勒烯（fullerene）等之導電性碳系材料；氧化鋅、氧化錫、氧化銦、氧化鈦（二氧化鈦、一氧化鈦等）等中因晶格缺陷之存在而生成多餘電子且顯示導電性之金屬氧化系導電性填料。該等具有導電性之粒子或填料可使用一種或適當組合兩種以上使用，又更好利用表面經偶合劑等處理者。

具有導電性之粒子或構成具有導電性之填料之粒子大小，就導電性或液性之觀點而言，較好在 $0.001\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍，更好為 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 之範圍。

又，該等粒子之大小為以電子顯微鏡測定之具有各粒子之平面影像面積之圓之直徑，針對測定之全部粒子平均

之值作為平均粒徑者。

具有離子性之液體可為溶解離子之液體或離子性液體。

至於溶解離子之液體之離子，在溶劑為水時可例示為氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰等，溶劑為碳酸二甲酯等有機物時可例示為六氟磷酸鋰等。

離子性液體之例可例示為 1,3-二甲基咪唑鎧甲基硫酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎧雙（五氟乙基磺醯基）醯亞胺、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、1-丁基-3-甲基吡啶鎧雙（三氟甲基磺醯基）醯亞胺等吡啶鎧鹽衍生物；四丁基銨十七氟辛烷磺酸鹽、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組合使用。

（乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸及導電助劑之含量）

電池或雙電層電容器用導電性組成物係如上述，含有下列成分：

乙烯基矽烷系共聚物（以下亦稱為成分 A），

聚羧酸（但，前述乙烯基矽烷系共聚物除外）（以下亦稱為成分 B），及

導電性助劑（以下亦稱為成分 C（溶解離子之液體之情況下，離子以外之液體除外））。

依據電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物

，爲了提高電池集電體與活性物質層之密著性（耐剝離性），就以成分 A 與成分 B 作爲黏著劑之安定功能而言，

成分 B 相對於成分 A（較好爲羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份，較好含 1~300 重量份，更好含有 5~200 重量份，又更好含有 10~200 重量份，再更好含有 10~100 重量份，最好含有 20~100 重量份。

就抑制因導電性助劑彼此接觸或因導電性助劑與集電體及活性物質層間之接觸造成之電阻值過高、使電阻值安定、與黏著劑之量取得均衡、使密著力或耐電分解特性安定、進而抑制樹脂之硬化應力之過度降低、且確保對後述集電體表面之氧化膜或氫氧化膜之擊穿效果之觀點而言，

成分 C 相對於成分 A（較好爲羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份，較好含有 10~9900 重量份，更好含有 20~4900 重量份，又更好含有 50~1900 重量份。

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，就工業上安定發揮其效果而言，

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之不揮發成分中，成分 A、B 及 C 之合計量較好爲 50~100 重量%，更好爲 80~100 重量%，又更好爲 90~100 重量%。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之外形）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物若含有成分 A、B 及 C，則可爲粉末狀、薄片狀等固體，亦可

為糊料、溶液或懸浮液等液體狀。

但，使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以被膜塗佈在電池集電體上時，較好以糊料、溶液或懸浮液等液狀使用，故若電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為固形狀則較好在使用時與溶劑混合成為液狀，若電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為糊料狀則可直接，或再與溶劑混合，成為容易使用之黏度或性狀之液狀。

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物可以用以調製黏度之任意比率添加符合塗佈裝置之後述溶劑，就塗佈性之觀點而言，較好為 $1\sim 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度，更好為 $10\sim 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度，最好為 $100\sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之黏度。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造方法）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物可藉由混合攪拌成分 A、B 及 C，視需要之後述任意成分，以糊料、溶液或懸浮液等而獲得。攪拌可適當選擇螺旋槳式混練機、行星式混練機、混合式混練機、捏合機、乳化用均質機、超音波均質機等各種攪拌裝置而進行。另外，較好亦可視需要邊加熱或冷卻邊攪拌而成為上述之適用黏度範圍。

[電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之任意成分]

(溶劑)

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物爲了調整以黏度爲中心之液性，而可含有各種溶劑。溶劑可例示爲烴（丙烷、正丁烷、正戊烷、異己烷、環己烷、正辛烷、異辛烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、戊基苯、松節油、蒎烯（pinene）等）、鹵系烴（甲基氯、氯仿、四氯化碳、氯乙烯、甲基溴、乙基溴、氯苯、氯溴甲烷、溴苯、氟二氯甲烷、二氯二氟甲烷、二氟氯乙烷等）、醇類（甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正戊醇、異戊醇、正己醇、正庚醇、2-辛醇、正-十二烷醇、壬醇、環己醇、糖醇等）、醚、乙縮醛（乙醚、二氯乙醚、異丙醚、正丁醚、二異戊醚、甲基苯基醚、乙基苄基醚、呋喃、糠醛、2-甲基呋喃、桉樹腦（cinole）、甲縮醛）、酮（丙酮、甲基正丙基酮、甲基正丙基酮、甲基正戊基酮、二異丁基酮、佛爾酮（phorone）、異佛爾酮、環己酮、苯乙酮等）、酯（甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正戊酯、乙酸甲基環己酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、硬脂酸丁酯等）、多元醇與其衍生物（乙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚、甲氧基甲氧基乙醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單甲基醚、丙二醇、丙二醇單乙基醚等）、脂肪酸及酚（甲酸、乙酸、乙酸酐、丙酸、丙酸酐

、丁酸、異戊酸、苯酚、甲酚、鄰-甲酚、木糖醇等）、氮化合物（硝基甲烷、硝基乙烷、1-硝基丙烷、硝基苯、單甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、單乙基胺、二戊基胺、苯胺、單甲基苯胺、鄰-甲苯胺、鄰-氯苯胺、二氯己胺、二環己基胺、單乙醇胺、甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、乙腈、吡啶、 α -甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、喹啉、嗎啉等）、硫、磷、其他化合物（二硫化碳、二甲基亞碲、4,4-二乙基-1,2-二硫雜環戊烷（thiolane）、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、甲烷硫醇、丙烷磺內酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、硼酸戊酯等）、無機溶劑（液體氨、矽酮油等）、水等液體。

（其他黏著劑）

前述乙烯共聚物以外之其他黏著劑記載於特開 2010-146726 號公報【0078】中，且可適當地使用硬化性有機成分及無機成分。該等中之有機成分，除各種環氧化合物、矽氧烷化合物等以外，亦可使用硬化性單體或寡聚物等之預聚物，將該等以聚合物狀態融解、溶解於溶劑中使用，亦可使用有流動性之微粉末。該等中，作為熱可塑性樹脂，可列舉為由乙酸乙烯酯、乙烯醇、乙烯基縮丁醛、氯化乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯、醯胺、纖維素、異丁烯、乙烯基醚、聚偏氟化乙烯、聚酯等所成之預聚物或聚合物。又，熱硬化性樹脂，可列舉為尿素、三聚氰胺、酚、間苯二甲酚、環氧樹脂、氧雜

環丁烷、表硫醇、異氰酸酯、咕噸與羧酸之混合物、醯亞胺等所成之預聚物或聚合物、衍生物等。該等化合物可使用一種，亦可適宜組合兩種以上。

（偶合劑）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物另可含有偶合劑。

該等偶合劑具體而言，作為氟系矽烷偶合劑列舉為（十三氟-1,1,2,2-四氫辛基）三乙氧基矽烷，作為環氧改質之矽烷偶合劑列舉為信越化學工業股份有限公司製造之偶合劑（商品名：KBM-403），作為氧雜環丁烷改質之矽烷偶合劑列舉為東亞合成股份有限公司製造之矽烷偶合劑（商品名：TESOX 電池集電體塗佈用導電性組成物）、或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、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、3-（三甲氧基矽烷基）丙基琥珀酸酐、 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 -巰基丙基三甲氧基矽烷等矽烷偶合劑，或三乙醇胺鈦酸酯、乙醯基丙酮酸鈦、乙基乙醯基乙酸鈦、乳酸鈦、乳酸鈦銨鹽、四硬脂基鈦酸酯、異丙基三枯基苯基鈦酸酯、異丙基三（N-胺基乙基-胺基乙基

) 鈦酸酯、二枯基苯氧基乙酸酯鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯基異硬脂醯基鈦酸酯、乳酸鈦乙酯、辛二醇鈦酸酯、異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、三異硬脂醯基異丙基鈦酸酯、異丙基十三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酸鈦酸酯、異丙基三(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、異丙基參(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙(二-十三烷基亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二丙烯氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)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鈦系偶合劑。

該等化合物可使用一種，或適當組合兩種以上使用。

至於偶合劑較好為鈦系偶合劑或矽烷偶合劑。

藉由於電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中調配偶合劑，可與電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中所含之具有活性氫（例如氫鍵性官能基）之取代基反應而進一步提高交聯密度，可進一步抑制構成電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之元素與構成集電體之元素之相互取代反應。

尤其，藉由鈦系偶合劑或矽烷偶合劑引起交聯反應，可提高交聯速度且提高密著力或強度電化學耐性。

另外，調配於電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電

性組成物中使用時，可防止於界面形成過度絕緣性改質層，可抑制界面電阻之增大。

另外，如特開 2010-146726 公報之實施例 7 中之記載，亦可例如於添加聚羧酸之前預先加熱具有活性氫（例如氫鍵性官能基）之化合物與偶合劑並經反應後，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

（界面活性劑）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物爲了調節濕潤性，可含有各種界面活性劑。

該種界面活性劑列舉爲陰離子界面活性劑、石鹼、月桂基硫酸鹽、聚氧伸乙基烷基醚硫酸鹽、烷基苯磺酸鹽、聚氧伸乙基烷基醚磷酸、聚氧伸乙基烷基苯基醚磷酸、N-醯基胺基酸鹽、 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，兩性界面活性劑列舉爲鹽酸烷基二胺基乙基甘胺酸、2-烷基-N-羧基甲基-N-羥基乙基咪唑鎘甜菜鹼、月桂基二甲胺基乙酸甜菜鹼、椰子油脂肪酸醯胺丙基甜菜鹼、脂肪酸烷酯甜菜鹼、磺基甜菜鹼、脘氧化物等，非離子（nonionic）型界面活性劑列舉爲聚乙二醇之烷酯型化合物、三乙二醇單丁基醚等烷基醚型化合物、聚氧山梨糖醇酐酯等酯型化合物、烷基酚型化合物、氟型化合物、矽型化合物等。該等化合物可使用一種，或適當組合兩種以上使用。

(絕緣性填料)

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物可視需要在不損及必要之導電性之範圍內調配各種絕緣性填料以提高機械強度及熱特性。絕緣性填料列舉為氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、氧化鈦等金屬氧化物之粉末，或膠體二氧化矽或氧化鈦溶膠、氧化鋁溶膠等溶膠、滑石、高嶺土、蒙脫石等黏土礦物、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（Mullite）等複合氧化物，氫氧化鋁、氫氧化鎂等氫氧化物等、可提高電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之介電率之鈦酸鋇等。

(安定劑)

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物可進而視需要適宜選擇安定劑而含有。

該等安定劑具體而言可列舉為以 2,6-二第三丁基酚、2,4-二第三丁基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,4-雙-(正辛基硫基)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基-苯胺基)-1,3,5-三嗪等例示之酚系抗氧化劑、以烷基二苯基胺、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-苯二胺等例示之芳香族胺系抗氧化劑，以二月桂基-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-正烷基硫代丙醯氧基}-5-第三丁基-苯基]硫醚、2-巰基-5-甲基-苯并咪唑等例示

之硫醚系過氧化氫分解劑，以參（異癸基）磷酸酯、苯基二異辛基磷酸酯、二苯基異辛基磷酸酯、二（壬基苯基）季戊四醇二磷酸酯、3,5-二第三丁基-4-羥基-苄基磷酸二乙酯、雙（4-第三丁基苯基）磷酸鈉等例示之磷系過氧化氫分解劑，以水楊酸苯酯、水楊酸 4-第三辛基苯酯等例示之水楊酸酯系光安定劑，以 2,4-二羥基二苯甲酮、2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸例示之二苯甲酮系光安定劑，以 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）酚]等例示之苯并三唑系光安定劑，以苯基-4-哌啶基羧酸酯、癸二酸雙-[2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基]酯等例示之受阻胺系光安定基，以[2,2'-硫基-雙（4-第三辛基酚酸酯）]-2-乙基己基胺-鎳-（II）例示之 Ni 系光安定劑，氰基丙烯酸酯系光安定劑、草酸鹽苯胺系光安定劑等。

該等化合物可使用一種或適當組合兩種以上使用。

（任意成分之含量）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物除上述成分 A、成分 B 及成分 C 以外，亦可視需要含有溶劑、其他之黏著劑、偶合劑（以下亦稱為成分 D）、界面活性劑（以下亦稱為成分 E）、絕緣性填料（以下亦稱為成分 F）及安定劑（以下亦稱為成分 G）。

就確保使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物硬化時之交聯密度，同時抑制構成電池或雙電層電容

器集電體塗佈用導電性組成物之元素與構成集電體之元素之相互置換反應之觀點而言，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物較好含有相對於成分 A（較好為羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份為 0.01~20 重量份之成分 D（偶合劑），更好含有 0.1~10 重量份，又更好含有 0.3~3 重量份。

就確保電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之電池集電體對於活性物質層適度濡濕性之觀點而言，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物較好含有相對於成分 A（較好為羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份為 0.01~50 重量份之成分 E（界面活性劑），更好含有 0.1~20 重量份，又更好含有 1~10 重量份。

就提高硬化後之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之機械強度或熱特性，且不損及必要之導電性之觀點而言，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物較好含有相對於成分 A（較好為羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份為 0.001~10 重量份之成分 F（絕緣性填料），更好含有 0.01~5 重量份，又更好含有 0.1~2 重量份。

就穩定地確保電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之品質之觀點而言，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物較好含有相對於成分 A（較好為羧酸乙烯酯共聚物）100 重量份為 0.01~10 重量份之成分 G（安定劑），更好含有 0.05~5 重量份，又更好含有 0.1~1 重量份。

[電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之較佳物性]

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物對於體積收縮率 S_v 及彈性模數 GPa ，以式 (3) 定義之 K 值 (以下亦稱為 K 值) 較好為 3~90。

$$K \equiv S_v \times GPa \quad (3)$$

K 值為規定使導電性組成物中之熱硬化性樹脂成分硬化時產生之硬化收縮應力者，藉由該收縮應力，使導電性樹脂組成物中之導電助劑 (實施例中為乙炔黑粒子) 突破集電體 (鋁箔) 之表面氧化層而到達金屬層，而降低電阻，故以 K 值規定之收縮應力愈大則將導電助劑壓向集電體之效果愈高，故有利於製作電阻更低之電極。

(體積收縮率 S_v 之測定方法)

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為溶液狀時，以 15ml 玻璃製之移液管吸液電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，注入於內徑 5mm 之鐵氟龍 (註冊商標) 性管中。

又，注入於鐵氟龍性管中之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物於室溫 (較好為 20~30℃) 真空蒸發溶劑後，以於前述鐵氟龍性管內之長度成為 Ymm (但， Y 為 9~13 mm 之範圍) 之方式，調整注入於鐵氟龍性管中之前之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中

之溶劑量及電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之吸液量。

在室溫（較好 20~30℃），使注入於前述鐵氟龍性管中之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以不起泡之方式緩慢地真空蒸發溶劑，使注入於前述鐵氟龍性管中之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之長度成為 Ymm。

在前述鐵氟龍性管內成為長度 Ymm 之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以烘箱以實際使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物硬化之溫度與時間（較好為 40~280℃，0.1~200 分鐘，更好為 60~250℃，0.2~100 分鐘，又更好 80~220℃，0.4~50 分鐘）加熱，熱硬化至鐵氟龍管內之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之長度停止收縮為止，測定熱硬化後之前述鐵氟龍性管內之長度 Lmm。以下述式算出體積收縮率 S_v （%）。

$$S_v = 100 \times (Y - L) / Y$$

又，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物為粉末狀、薄片狀等固體時，可使用高壓壓製成型而成之成形物之加熱硬化前後之體積。該情況下，可以總荷重 5 噸使該粉末及薄片形成直徑 19~21mm、厚度 9~11mm 之顆粒狀，由製作後之顆粒之加熱前之直徑與厚度求得體積，接著亦由加熱（較好 40~280℃，0.1~200 分鐘，更好 60~250℃，0.2~100 分鐘，又更好 80~220℃，0.4~50 分鐘

）後之顆粒之體積求得直徑與厚度，算出體積收縮率。

又，後述之實施例中，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物均為溶液狀，加熱條件係以 160℃、80 秒進行。

（彈性模數 GPa 之測定方法）

切開鐵氟龍管，自前述鐵氟龍性管取出熱硬化後之前述鐵氟龍性管內之長度 Lmm 之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物硬化物，依據 JIS K 7113 之方法測定拉伸彈性模數作為彈性模數 GPa。

本發明之課題係提供一種相較於過去，提高電池集電體與活性物質層之密著性（耐剝離性）且提高電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命）之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

本發明採用含有乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸（但，前述乙烯基矽烷系共聚物除外）與導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物作為該解決手段之基礎。

就提高密著性（耐剝離性）及提高電池或雙電層電容器特性（循環壽命及浮動壽命）之觀點而言，電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之 K 值較好為 3~90，更好為 3.2~20，又更好為 3.5~10。

以過去之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物製造之集電體表面，有受阻於集電體表面之氫氧化膜

或氧化膜之絕緣性之相當低電阻且活性物質層與集電體不密著之情況，相對於此，若使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之 K 值落在上述較佳範圍內，則因電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物熱硬化收縮時之應力，使電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物中所含導電助劑壓入並突破至金屬集電體表面之由氫氧化物層或氧化物層所成之絕緣層中（例如圖 2 及圖 3），成為顯示實用上顯示相當低之電阻值。

增大體積收縮之硬化反應較好為縮合反應，就以使導電性樹脂層不會因硬化應力而自集電體浮起剝離之方式，與金屬集電體之密著性之觀點而言，使用乙烯基矽烷系單體與具有活性氫之乙烯基單體之共聚物與聚羧酸作為黏著劑之效果高。

又，一分子中具有 4 個以上取代基之化合物就隨著硬化而體積收縮與硬化後之彈性模數之觀點而言係較佳，且以 4 個官能基以上之醇與 4 個官能基以上之羧酸之組合，作為用以增大硬化應力之組合係較佳，為提高體積收縮與彈性模數，前述具有 4 個以上活性氫之活性氫當量為 500（g/mol）以下之化合物，與具有 4 個以上羧酸之羧酸當量為 500（g/mol）以下之化合物，會對應於每單位體積之縮合反應量成比例增大體積收縮率，使彈性模數變高故而更好。

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物藉由進一步使用對金屬集電體之密著力相當強之硬化收縮較大

之黏著劑與導電助劑，使導電性塗佈劑中所含之導電助劑因熱硬化性樹脂硬化收縮時之應力而壓入並突破至金屬集電體表面之由氫氧化物層或氧化物層所成之絕緣層中，具有可形成在實用上顯示相當低電阻值之塗佈層之優點。

進而，本發明將用以提高以往之導電性塗佈層與活性物質層之密著性之電極開縫時不容易產生導電性之碎片、可防止使用時因短路造成之事故。

[電池或雙電層電容器集電體與電池或雙電層電容器]

(電池或雙電層電容器集電體)

以電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈之本發明之電池集電體（以下亦稱為電池集電體）可藉由在電池或雙電層電容器集電體上塗佈使用上述材料調配而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而製造。

至於電池或雙電層電容器集電體，可例示為金、銀、銅、鋁、鎳、鐵、鈷等金屬或碳纖維織布、金屬複合材料等具有導電性之複合材料，鋰離子蓄電池中正極用鋁箔，負極用銅箔，雙電層電容器中使用鋁箔或鋁之蝕刻箔。

塗佈可利用凹版塗佈器或狹縫模嘴塗佈器、噴霧塗佈器、浸漬塗佈器等。

就穩定地確保導電性助劑與電池極電體接觸之機會或面積、穩定地確保低電阻值之觀點而言，塗佈層之厚度較好在 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍，就電特性及密著性之觀點而言

，更好在 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ 之範圍。

(電池)

可使用本發明之電池集電體之本發明之電池(以下亦稱為電池)，

就防止隨著充電電位之提高使電化學劣化之效果較高之觀點而言，

較好為鋰離子蓄電池、鈉離子蓄電池、鉀離子蓄電池、鎂離子蓄電池，

更好為鋰離子蓄電池。鋰離子蓄電池中，對於內部電阻較高之鐵橄欖石系之鋰離子蓄電池之效果更高。

電池之製造可以習知方法進行。

依據本發明，可防止因用於提高集電體與活性物質層之密著力使用時之剝離造成之電池或雙電層電容器之特性劣化。

依據本發明，由於可降低集電體與活性物質層間之電阻，故可以高速充放電。

依據本發明，由於導電助劑突破集電體表面之絕緣性之氧化及/或氫氧化膜，故製作電極後不需以輥壓製等壓製電極，或者即使降低壓製壓力仍可降低電極之電阻。結果，不會壓潰活性物質層，使電解液之含浸、離子之移動變得容易，故可製作出可以高速充放電之電池。

依據本發明，由於可形成電化學上安定之界面結合狀態，故長期重複多次循環充放電，或者在充電狀態下經高

溫放置時，可防止伴隨著電分解造成之電池或雙電層電容器特性之劣化。

本發明之電池由於內部電阻低，且難以引起集電體與活性物質層之剝離，故可使大電流流過，且可急速充放電。

且，由於對集電體表面化學性強固鍵結，故可抑制隨著界面之劣化造成之電阻值增大，使經充放電試驗或儲存試驗等長期信賴性試驗後之電池或雙電層電容器特性之降低較小。

尤其，本發明之乙烯基矽烷系共聚物（較好為羧酸乙烯酯共聚物）由於與存在於集電體表面之極性取代基（例如金屬時為羥基等）形成共價鍵，故密著力與其密著力之電化學耐久性優異。

過去之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物由於具有其鍵結容易經電化學性切斷之矽氧烷構造，故無法製造長期信賴性相當優異之電池，但依據本發明，矽係透過碳原子鍵結於乙烯基矽烷矽共聚物（較好為羧酸乙烯酯共聚物）之主鏈上，故鍵結電化學性安定，長期安定性優異。

又，塗佈劑中之聚羧酸係藉由使乙烯基矽烷系共聚物（較好為羧酸乙烯酯共聚物）中之具有活性氫之取代基（較好為羥基）彼此或集電體表面之具有活性氫之取代基（較好為羥基）之間交聯，而具有不易電化學分解之效果。

該電化學性強固之鍵結有防止集電體與其他電池構成

材料引起相互電化學性間遷移之情事，且防止因形成電阻高之合金層或產生空隙造成之電阻值增大或機械強度降低脂效果。

且，塗佈劑中之導電性助劑亦藉由與集電體表面之相互作用使界面之電阻值下降，例如，金屬集電體之情況下之表面存在絕緣性之氧化膜或氫氧化膜，但使用導電性粒子時，可藉由乾燥固化時之收縮應力使該導電性粒子突破該等絕緣性膜而降低電阻值。

據此，為使導電性粒子突破該氧化膜或氫氧化膜，需要收縮應力增大且儘可能抵抗收縮應力之密著力之高度。

又，亦需要界面之電化學安定性，以在導電性粒子突破進入絕緣性膜之狀態於充放電試驗後仍可保持之程度下保持密著力。

又，使用離子性液體時，藉由滲入至該等絕緣性膜之缺損中而可減低電阻值。

[實施例]

利用以下實施例具體說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。添加量之表示若無指定則為重量份。

[實施例 1]

實施例 1 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造

鋰離子蓄電池之方法。

(乙烯基矽烷系共聚物之合成方法)

於裝置冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、乙烯基三乙氧基矽烷 50 份，邊攪拌邊進行乾燥氫氣之置換，使溫度上升至 60℃。

接著，滴加 3.5% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 1200 份。

於 5 小時內滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 100 份，邊進行聚合。

導入甲醇蒸氣，去除未反應之乙酸乙烯酯單體。

邊在 40℃ 下攪拌邊將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 100 份滴加於其中。

粉碎所得白色凝膠，以甲醇洗淨，去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，再經乾燥獲得乙烯基矽烷系共聚物。

所得共聚物以 (感應性偶合電漿原子發射光譜 : ICP-AES) 進行元素分析之結果，確定含有 1 莫耳 % 之乙烯基矽烷單位，羧酸乙烯酯部分之 99% 經皂化。

分子量係以 GPC (凝膠滲透層析法) 測定，

$m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

(電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造)

於 10L 燒杯中添加水 1000 份及氫氧化鈉 5 份，且攪

拌至均勻。接著，添加 20 份之上述乙烯基矽烷系共聚物，在 80℃攪拌 6 小時至均勻為止。隨後，添加 10 份均苯四甲酸，在 60℃攪拌 4 小時至均勻為止。接著添加 25 份之乙炔黑（電化學工業公司製造；DENKA BLACK HS-100），且攪拌至略均勻，獲得分散液。

使用安裝有冷卻套筒之珠粒研磨機分散上述分散液。分散係以充填率 80%裝入 0.5mm 之氧化鋯球，以周速 7m 在不使液溫成為 30℃以上之方式邊冷卻邊攪拌，獲得電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之塗佈液。

（形成導電塗佈層之電池或雙電層電容器集電體之製造）

以寬度 200mm、厚度 10 μ m，將上述塗佈液塗佈於寬度 300mm、厚度 20 μ m 之壓延鋁鉑（正極用）及寬度 300mm、厚度 15 μ m 之壓延銅箔（負極用）上，以 180℃之溫風爐乾燥 30 秒。乾燥後之塗佈膜厚分別為 1 μ m。

（正極之製造）

於安裝冷卻套筒之 10L 之行星式混練機中加入 PVdF 之 15%NMP 溶液（Kureha 股份有限公司製造；Kureha KF Polymer#1120）600 份、鈷酸鋰（日本化學工業股份有限公司製造；C-5H）1000 份、乙炔黑（電化學工業股份有限公司製造；DENKA BLACK HS-100）100 份、NMP5000 份，以不使液溫超過 30℃之方式邊冷卻邊攪拌至均勻為止。以寬度 180mm、厚度 200 μ m 將其塗佈於上述形成有導

電塗層之集電體上，以 160°C 之溫風爐中乾燥 20 秒。將其以線壓 500kgf/cm 輥壓。壓製後之正極活性物質層之厚度為 $20\mu\text{m}$ 。

（負極之製造）

於安裝冷卻套筒之 10L 之行星式混練機中加入 PVdF 之 15%NMP 溶液（Kureha 股份有限公司製造；Kureha KF Polymer#9130）600 份、石墨（日本石墨股份有限公司製造；CGB-200）1100 份、NMP 4000 份，以不使液溫超過 30°C 之方式邊冷卻邊攪拌至均勻為止。以寬度 180mm、厚度 $200\mu\text{m}$ 將其塗佈於上述形成有導電塗層之集電體上，以 120°C 之溫風爐中乾燥 2 分鐘。將其以線壓 500kgf/cm 輥壓。壓製後之負極活性物質層之厚度為 $25\mu\text{m}$ 。

（鋰離子蓄電池之製造）

將正極及負極以於短邊包含 10mm 無活性物質層之區域之方式切割成 $40\text{mm}\times 50\text{mm}$ ，於金屬露出之部分上，以電阻熔接於正極接合鋁之金屬片，於負極接合鎳之金屬片。將隔板（CELGARD 股份有限公司製造；#2400）切割成寬度 45mm、長度 120mm，經三次折疊，以使正極及負極成對向之方式夾持於其間，使寬度 50mm 長度 100mm 之鋁層合胞對折夾持該等，於相當於金屬片之部分擠入密封劑，使密封劑部分及與其直行之邊予以熱層合作成袋狀。將其放入 100°C 之真空烘箱中真空乾燥 12 小時，接著在乾燥

手套箱中注入六氟化磷酸鋰/EC:DEC=1:1 1M 電解液 (KISHIDA 化學股份有限公司製造; LBG-96533), 經真空含浸後, 撥除多餘電解液, 以真空密封劑接合密封, 製造鋰離子電池。

[實施例 2]

實施例 2 中說明使用於正極上塗佈由乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體, 製造鋰離子蓄電池之方法。

(鋰離子蓄電池之製造)

除未於負極上形成前述導電性塗佈層以外, 餘如實施例 1 般, 製作鋰離子電池。

[實施例 3]

實施例 3 中說明使用於負極上塗佈由乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體, 製造鋰離子蓄電池之方法。

(鋰離子蓄電池之製造)

除未於正極上形成前述導電性塗佈層以外, 餘如實施例 1 般, 製作鋰離子電池。

[實施例 4]

實施例 4 為使用塗佈由 m 之比例比實施例 1 增加而提高矽含有率之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(乙烯基矽烷系共聚物之合成方法)

於安裝冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加甲醇 1200 份、乙酸乙烯酯 1400 份、乙烯基三乙氧基矽烷 200 份，邊攪拌邊進行乾燥氬氣之置換，使溫度上升至 60℃。

接著，滴加 3.7% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 1300 份。

於 5 小時內滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 200 份，進行聚合。

導入甲醇蒸氣，去除未反應之乙酸乙烯酯單體。邊在 40℃ 下攪拌邊將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 150 份滴加於其中。

粉碎所得白色凝膠，以甲醇洗淨，去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，再經乾燥獲得乙烯基矽烷系共聚物。

所得共聚物以（感應性偶合電漿原子發射光譜：ICP-AES）進行元素分析之結果，確定含有 2.5 莫耳 % 之乙烯基矽烷單位，羧酸乙烯酯部分之 99% 經皂化。

分子量係以 GPC（凝膠滲透層析儀）測定，

$$m/n=0.026, m=25, n=975。$$

(鋰離子蓄電池之製造)

除將 $m/n=0.01$ 之乙烯基矽烷系共聚物換成所得 $m/n=0.026$ 之乙烯基矽烷系共聚物製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子電池。

[實施例 5]

實施例 5 係說明塗佈由皂化度比實施例 1 減少之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(乙烯基矽烷系共聚物之合成方法)

於安裝冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、乙烯基三乙氧基矽烷 50 份，邊攪拌邊進行乾燥氫氣之置換，使溫度上升至 60℃。

接著，滴加 3.5% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 1200 份。

於 5 小時內滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 100 份，進行聚合。

導入甲醇蒸氣，去除未反應之乙酸乙烯酯單體。

邊在 40℃ 下攪拌邊將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 60 份

滴加於其中。

粉碎所得白色凝膠，以甲醇洗淨，去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，再經乾燥獲得乙烯基矽烷系共聚物。

所得共聚物以（感應性耦合電漿原子發射光譜：ICP-AES）進行元素分析之結果，可知含有 1 莫耳 % 之乙烯基矽烷單位，羧酸乙烯酯部之 75% 經皂化。

分子量係以 GPC（凝膠滲透層析儀）測定，

$m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

（鋰離子蓄電池之製造）

除將 99% 皂化之乙烯基矽烷系共聚物換成所得 75% 皂化之乙烯基矽烷系共聚物製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子電池。

[實施例 6]

實施例 6 說明製造去掉調配於正極中之乙炔黑之鋰離子蓄電池之方法。

又，藉由活性物質層中所含之乙炔黑與集電體間之相互作用，協助電子之傳導，但由於需要僅於加入乙炔黑之部分省去活性物質故使電池電容減少。使用本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物時，由於與集電體間之電子之交換係由本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物負責，故可增加活性物質層中去

除乙炔黑之活性物質之量。比較例顯示在沒有本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之狀態下去除活性物質中之乙炔黑，使充放電特性顯著下降之結果。

(正極之製造)

於安裝冷卻套筒之 10L 之行星式混練機中加入 PVdF 之 15% NMP 溶液 (Kureha 股份有限公司製造; Kureha KF Polymer#1120) 600 份、鈷酸鋰 (日本化學工業股份有限公司製造; C-5H) 1000 份、NMP 4700 份，以不使液溫超過 30℃ 之方式邊冷卻邊攪拌至均勻為止。以寬度 180mm、厚度 200 μ m 將其塗佈於前述形成有導電塗佈層之集電體上，以 160℃ 之溫風爐乾燥 20 秒。將其以線壓 500kgf/cm 輥壓。壓製後之正極活性物質層之厚度為 20 μ m。

(鋰離子蓄電池之製造)

除使用所得活性物質中去除乙炔黑之正極以外，餘如實施例 1 般，製作鋰離子電池。

[實施例 7]

實施例 7 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由乙烯基矽烷系共聚物中之鈉以鋰取代而成之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體製造鋰離子蓄電池之方法。

(Li 類型之 乙 烯 基 矽 烷 系 共 聚 物 之 合 成 方 法)

於 安 裝 冷 卻 機 之 10L 三 頸 燒 瓶 中 添 加 甲 醇 1000 份、
乙 酸 乙 烯 酯 1400 份、乙 烯 基 三 乙 氧 基 矽 烷 50 份，邊 攪 拌
邊 進 行 乾 燥 氬 氣 之 置 換，使 溫 度 上 升 至 60℃。

接 著，滴 加 3.5% 之 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈 之 甲 醇 溶 液
1200 份。

於 5 小 時 內 滴 加 乙 烯 基 三 乙 氧 基 矽 烷 之 10% 甲 醇 溶 液
100 份，進 行 聚 合。

導 入 甲 醇 蒸 氣，去 除 未 反 應 之 乙 酸 乙 烯 酯 單 體。

邊 在 40℃ 攪 拌 邊 將 氫 氧 化 鋰 之 5% 甲 醇 溶 液 250 份 滴
加 於 其 中，滴 加 結 束 後 在 60℃ 攪 拌 5 小 時。

粉 碎 所 得 白 色 凝 膠，以 甲 醇 洗 淨，去 除 未 反 應 之 乙 烯
基 三 乙 氧 基 矽 烷，再 經 乾 燥 獲 得 Li 類 型 之 乙 烯 基 矽 烷 系
共 聚 物。

所 得 共 聚 物 以 (感 應 性 偶 合 電 漿 原 子 發 射 光 譜 : ICP-
AES) 進 行 元 素 分 析 之 結 果，可 知 含 有 5 重 量 % 之 鋰、含
有 1 莫 耳 % 之 乙 烯 基 矽 烷 單 位，羧 酸 乙 烯 酯 部 分 之 98% 經
皂 化。

分 子 量 係 以 GPC (凝 膠 滲 透 層 析 儀) 測 定，

$m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

(鋰 離 子 蓄 電 子 之 製 造)

除 將 乙 烯 基 矽 烷 系 共 聚 物 換 成 所 得 Li 類 型 之 乙 烯 基

矽烷系共聚物，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子蓄電池。

[實施例 8]

實施例 8 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由使用 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷作為乙烯基矽烷系單體之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(乙烯基矽烷系共聚物之合成方法)

於安裝冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加甲醇 1000 份、乙酸乙烯酯 1400 份、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 120 份，邊攪拌邊進行乾燥氫氣之置換，使溫度上升至 60℃。

接著，滴加 3.6% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 1200 份。

導入甲醇蒸氣，去除未反應之乙酸乙烯酯單體。

邊在 40℃ 攪拌邊將氫氧化鈉之 5% 甲醇溶液 200 份滴加於其中，滴加結束後在 60℃ 攪拌 5 小時。

粉碎所得白色凝膠，以甲醇洗淨，去除未反應之 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷，再經乾燥獲得 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷類型之乙烯基矽烷系共聚物。

所得共聚物以（感應性偶合電漿原子發射光譜：ICP-AES）進行元素分析之結果，可知含有 1 莫耳 % 之 γ -丙烯

鹽氧基丙基三甲氧基矽烷單位，羧酸乙烯酯部分之 90% 經皂化。

分子量係以 GPC (凝膠滲透層析儀) 測定，

$m/n=0.01$ ， $m=10$ ， $n=990$ 。

(鋰離子蓄電池之製造)

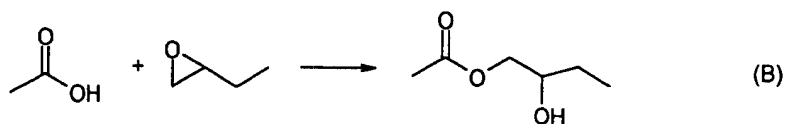
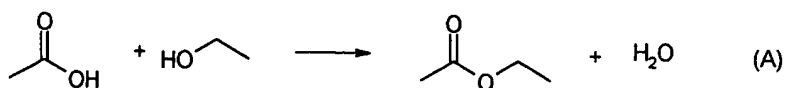
除將乙烯基矽烷系共聚物換成所得 γ -丙烯鹽氧基丙基三甲氧基矽烷類型之乙烯基矽烷系共聚物，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子蓄電池。

[實施例 9]

實施例 9 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由檸檬烯氧化物 (limonene oxide) 與乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

又，聚羧酸與羥基進行脫水縮合時，由於成為酯鍵，故具有氫鍵性之官能基會減少兩個 (A)。

【化 10】



另一方面，檸檬烯氧化物（環氧基）與聚羧酸反應後，易殘留如下述構造之羥基（B），故可剩下一個具有氫鍵之官能基。氫鍵性官能基藉由引起氫鍵而提高耐電解液性，故就該觀點而言為有利之作用。

（乙烯基矽烷系共聚物之合成方法）

於安裝冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加甲醇 1200 份、乙酸乙烯酯 1400 份、乙烯基三乙氧基矽烷 200 份、檸檬烯氧化物 100 份，邊攪拌邊進行乾燥氫氣之置換，使溫度上升至 60℃。

接著，滴加 3.7% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 1300 份。

於 5 小時內滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 200 份，進行聚合。

導入甲醇蒸氣，去除未反應之乙酸乙烯酯單體。邊在 40℃ 攪拌邊將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 150 份滴加於其中。

粉碎所得白色凝膠，以甲醇洗淨，去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，再經乾燥獲得乙烯基矽烷系共聚物。

所得共聚物以（感應性偶合電漿原子發射光譜：ICP-AES）進行元素分析之結果，可知含有 2.2 莫耳 % 之乙烯基矽烷單位，含有 1.3 莫耳 % 之檸檬烯氧化物單位，羧酸乙烯酯部分之 99% 經皂化。

分子量係以 GPC（凝膠滲透層析儀）測定，

$$m/n=0.022, m=24, n=1076。$$

(鋰離子蓄電池之製造)

除將 $m/n=0.01$ 之乙烯基矽烷系共聚物換成所得乙烯基矽烷系共聚物，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子蓄電池。

[實施例 10]

實施例 10 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由 2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鈉（含有特定官能基之單體）與乙烯基矽烷系單體及乙酸乙烯酯所成之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(乙烯基矽烷系共聚物之合成方法)

於安裝冷卻機之 10L 三頸燒瓶中添加乙酸乙烯酯 1000 份、乙烯基三甲氧基矽烷 10 份、甲醇 2500 份、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸鈉 3 份，進行乾燥氬氣之置換，使溫度上升至 60℃。接著，滴加 3.7% 之 2,2'-偶氮雙異丁腈之甲醇溶液 400 份。於 5 小時內邊滴加乙烯基三乙氧基矽烷之 10% 甲醇溶液 200 份邊進行聚合。導入甲醇蒸氣，以去除未反應之乙酸乙烯酯單體。邊在 40℃ 攪拌邊將氫氧化鈉之 10% 甲醇溶液 150 份滴加於其中。粉碎所得白色凝膠

，以甲醇洗淨，去除未反應之乙烯基三乙氧基矽烷，再經乾燥獲得乙烯基矽烷系共聚物。所得共聚物以（感應性耦合電漿原子發射光譜：ICP-AES）進行元素分析之結果，可知含有 1.5 莫耳 % 之乙烯基矽烷單位，1 莫耳 % 之磺酸單位，羧酸乙烯酯部分之 99% 經皂化。分子量係以 GPC（凝膠滲透層析儀）測定， $m/n=0.01$ ， $m=15$ ， $n=1485$ 。

（鋰離子蓄電池之製造）

除將乙烯基矽烷系共聚物換成上述具有磺酸單位之乙烯基矽烷系共聚物，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物以外，餘如實施例 1 般製作鋰離子蓄電池。

[實施例 11]

實施例 11 為說明使用塗佈由乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體製造雙電層型電容器之方法。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物）

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物係以與實施例 1 相同之方法製作。

（形成導電塗佈層之集電體之製造）

以寬度 200mm、厚度 10 μ m，將上述塗佈液塗佈於寬度 300mm、厚度 20 μ m 之壓延鋁箔上，以 180℃之溫風爐乾燥 30 秒。乾燥後之塗佈膜厚為 1 μ m。

(電極之製造)

於安裝冷卻套筒之 10L 之行星式混練機中加入 PVdF 之 15% NMP 溶液 (Kureha 股份有限公司製造 ; Kureha KF Polymer #1120) 3000 份、活性碳 (Kuraray 化學股份有限公司製造 ; KURARAY COAL RP-20) 1500 份、NMP 2500 份，以不使液溫超過 30℃之方式邊冷卻邊攪拌至均勻為止。以寬度 180mm、厚度 200 μ m 將其塗佈於前述形成導電塗佈層之集電體上，以 160℃之溫風爐乾燥 20 秒。將其以線壓 500kgf/cm 輥壓。壓製後之電極活性物質層之厚度為 20 μ m。

(雙電層型電容器之製造)

將電極以於短邊包含 10mm 之無活性物質層區域之方式切割成 40mm $\times$ 50mm，於金屬露出之部分上，以電阻熔接接合鋁之金屬片。將隔板 (CELGARD 股份有限公司製造 ; #2400) 切割成寬度 45mm，長度 120mm，經三次折疊，以使兩片電極成對向之方式夾持於其間，使寬度 50mm 長度 100mm 之鋁積層箔對折將其夾持，於相當於金屬片之部分擠入密封劑，使密封劑部分及與其直行之邊予以熱層合作成袋狀。將其放入 100℃之真空烘箱中真空乾燥 12

小時，接著在乾燥手套箱中注入硼氟化四乙基銨 /PC 1M 電解液（Kishida 化學股份有限公司製造；CPG-00005），經真空含浸後，撥除多餘電解液，以真空密封劑接合密封，製造雙電層型電容器。

[實施例 12]

實施例 12 為說明使用塗佈由將乙烯基矽烷系共聚物中之鈉之一部分置換成四乙基銨而成之乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸及導電性助劑而成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造雙電層型電容器之方法。

（四乙基銨類型之乙烯基矽烷系共聚物之合成方法）

將實施例 1 中製作之乙烯基矽烷系共聚物 100 份於 80℃加熱溶解於離子交換水 9900 份中歷經 12 小時，隨後冷卻至室溫。接著，添加氯化四乙基銨 5 份且攪拌 30 分鐘。隨後，添加離子交換性樹脂（三菱化學股份有限公司製造；AMP01）500 份，再攪拌 12 小時。去除離子交換性樹脂後，以減壓蒸餾去除水分，獲得四乙基銨類之乙烯基矽烷系共聚物。乙烯基矽烷系共聚物中之鈉之 70%經置換成四乙基銨。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造）

除使用四乙基銨類型之乙烯基矽烷系共聚物作為乙烯基矽烷系共聚物以外，餘以與實施例 1 相同之方法製造電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物作為塗佈液。

（形成導電塗佈層之集電體之製造）

除使用上述塗佈液以外，餘以與實施例 8 相同之方法製造。

（電極之製造）

除使用上述相同之形成塗佈層之集電體以外，餘以與實施例 8 相同之方法製造。

（雙電層電容器之製造）

除使用上述電極以外，餘以與實施例 9 相同之方法製造雙電層型電容器。

[比較例 1]

除使用未塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體以外，餘以與實施例 1 相同之方法，製造鋰離子蓄電池。

[比較例 2]

比較例 2 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由部分

皂化型之聚乙烯醇取代乙烯基矽烷系共聚物與導電助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造)

於 10L 燒杯中添加水 1100 份及 20 份之部分皂化型聚乙烯醇 (KURARAY 股份有限公司製造; KURARAY POVAL PVA235 (皂化度 87~89%))，在 80℃攪拌 6 小時直至均勻為止。接著添加 25 份之乙炔黑 (電化學工業公司製造; DENKA BLACK HS-100)，攪拌至略均勻，獲得分散液。使用安裝冷卻套筒之珠粒研磨機分散上述分散液。分散係以充填率 80%填入 0.5mm 之氧化鋁球，以周速 7m 以不使液溫成為 30℃以上之方式邊冷卻邊攪拌，獲得電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之塗佈液。

(鋰離子蓄電池之製造方法)

除將上述電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈於集電體上以外，餘以與實施例 1 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

[比較例 3]

比較例 3 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由部分

皂化型之聚乙烯醇取代乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸、導電助劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造）

於 10L 燒杯中添加水 1000 份及 20 份之部分皂化型聚乙烯醇（KURARAY 股份有限公司製造；KURARAY POVAL PVA235），在 80℃ 下攪拌 6 小時直至均勻為止。隨後，添加 10 份均苯四甲酸，在 60℃ 攪拌 4 小時直至均勻為止。接著添加 25 份之乙炔黑（電化學工業公司製造；DENKA BLACK HS-100），攪拌至略均勻，獲得分散液。使用安裝冷卻套筒之珠粒研磨機分散上述分散液。分散係以充填率 80% 填入 0.5mm 之氧化鋁球，以周速 7m 以不使液溫成為 30℃ 以上之方式邊冷卻邊攪拌，獲得電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之塗佈液。

（鋰離子蓄電池之製造方法）

除將上述電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈於集電體上以外，餘以與實施例 1 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

[比較例 4]

比較例 4 為說明使用於正極與負極二者上塗佈由部分

皂化型之聚乙烯醇取代乙烯基矽烷系共聚物與聚羧酸、導電助劑及矽烷偶合劑所成之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

(電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造)

於 10L 燒杯中添加水 1000 份及 20 份之部分皂化型聚乙烯醇 (KURARAY 股份有限公司製造; KURARAY POVAL PVA235) 以及矽烷偶合劑 (信越化學工業股份有限公司製造; KBM-403) 1 份，在 80℃ 攪拌 6 小時直至均勻為止。隨後，添加 10 份均苯四甲酸，在 60℃ 攪拌 4 小時直至均勻為止。接著添加 25 份之乙炔黑 (電化學工業公司製造; DENKA BLACK HS-100)，攪拌至略均勻，獲得分散液。使用安裝冷卻套筒之珠粒研磨機分散上述分散液。分散係以充填率 80% 填入 0.5mm 之氧化鋁球，以周速 7m 以不使液溫成為 30℃ 以上之方式邊冷卻邊攪拌，製作電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物。

(鋰離子蓄電池之製造方法)

除將上述電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈於集電體上以外，餘以與實施例 1 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

（測定結果）

循環壽命成為 80 循環。使之再經 500 次循環充放電時，自電極表面集電體塗佈用電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之層自鋁箔脫落。此認為係由於集電體塗佈用電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物與鋁箔間之密著力變成完全沒有之狀態所致。

剝離試驗後，針對鋁集電體側之剝離面及導電性塗佈側之剝離面，使用電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物 PS 測定矽之量，於鋁集電體側雖檢出矽，但導電性塗佈側幾乎未檢出。據此，顯示因引起式（B）之切斷反應而剝離。

[比較例 5]

比較例 5 為說明使用於正極及負極二者塗佈實施例 1 中去除聚羧酸之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

（電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之製造）

於 10L 燒杯中添加水 1100 份及氫氧化鈉 5 份，攪拌直至均勻為止。接著，添加 20 份之以實施例 1 之方法製造之乙烯基矽烷系共聚物，在 80℃攪拌 6 小時直至均勻為止。接著添加 25 份之乙炔黑（電化學工業公司製造；DENKA BLACK HS-100），攪拌至略均勻，獲得分散液。

使用安裝冷卻套筒之珠粒研磨機分散上述分散液。分散係以充填率 80% 填入 0.5mm 之氧化鋯球，以周速 7m 以不使液溫成為 30℃ 以上之方式邊冷卻邊攪拌，獲得電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之塗佈液。

(鋰離子蓄電池之製造方法)

除將上述電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈於集電體上以外，餘以與實施例 1 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

[比較例 6]

比較例 6 為說明使用以矽烷偶合劑經表面處理之集電體製造鋰離子蓄電池之方法。

(塗佈矽烷偶合劑之集電體之製造)

以寬度 200mm、厚度 10 μ m，將矽烷偶合劑（信越化學工業股份有限公司製造；KBM-403）之甲醇 1% 溶液塗佈於寬度 300mm、厚度 20 μ m 之壓延鋁箔及寬度 300mm、厚度 15 μ m 之壓延銅箔上，以 180℃ 之溫風爐乾燥 30 秒。乾燥後之塗佈膜厚為 0.2 μ m。

(鋰離子蓄電池之製造方法)

除使用上述塗佈矽烷偶合劑之集電體以外，餘以與實施例 1 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

[比較例 7]

比較例 7 為說明使用未塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體，進而去除調配於正極上之乙炔黑，製造鋰離子蓄電池之方法。

（鋰離子蓄電池之製造方法）

除使用未塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體以外，餘以與實施例 6 相同之方法製作鋰離子蓄電池。

[比較例 8]

比較例 8 為說明使用未塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體，製造鋰離子蓄電池之方法。

（雙電層電容器之製造方法）

除使用未塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之集電體以外，餘以與實施例 8 相同之方法製作雙電層電容器。

[比較例 9]

比較例 9 為說明使用蝕刻箔製造雙電層電容器之方法。

(雙電層電容器之製造方法)

除使用雙電層電容器使用之鋁蝕刻箔 (寬度 300mm , 厚度 20 μ m) 作為集電體以外 , 餘以與實施例 8 相同之方法 , 製作雙電層電容器。

[鋰離子蓄電池之特性測定]

針對上述實施例及比較例中製造之電池 , 測定下列特性。

(初期電容測定)

未產生初期電容 , 以 0.01mA 之定電流充電至電壓成為 4.3V 為止 , 接著以 4.3V 之定電壓充電 2 小時。隨後 , 以 0.01mA 之定電流放電至電壓成為 3V 為止。重複此程序三次 , 以第三次之放電電容作為初期電容。

(初期內部電阻)

使測定初期電容後之電池成為 4.3V 之電位 , 以其電位在中心 ± 10 mV 之電壓變化下測定 1kHz 之阻抗作為初期內部電阻。

(速率特性)

自初期電容求得放電速率 , 測定放電速率以外之放電電容。充電為每次耗時 10 小時 , 以定電流使電壓上升至 4.3V 後 , 以 4.3V 定電壓充電 2 小時。隨後 , 在 10 小時內

以定電流放電至成爲 3V，以此時之放電電容作爲 0.1C 之放電電容。接著同樣充電後，自以 0.1C 求得之放電電容於 1 小時放電結束之電流值進行放電，求得此時之放電電容作爲 1C 時之放電電容。同樣，求得 3C、10C、30C 時之放電電容，計算出以 0.1C 時之放電電容作爲 100%時之電容維持率。

（循環壽命）

實施以 1C 充電至 4.3V，以 4.3V 之定電壓充電 2 小時及以 1C 放電之充放電試驗。此時，計算放電電容相對於最初第一次之放電成爲多少%，以電容達到 80%時之充放電次數作爲壽命。

（浮動試驗）

於 60℃，以 0.1C 充電至 4.3V，且約每隔一天測定以 4.3V 之定電壓下之阻抗變化。以電阻值成爲 2 倍之時間作爲壽命。

（耐久試驗後之電極之剝離試驗）

使電池在上述循環壽命之條件下進行 1000 次循環耐久充放電試驗，由自耐久試驗後之正極及負極是否有活性物層之脫離而確認電池之分解。

評價基準如下：

◎：完全未見到脫離

○：雖見到部分脫離，但集電體並剝離

△：正進行脫離，且集電體之一部份剝離

x：活性物質層完全脫離。

[雙電層電容器特性之測定]

針對上述實施例及比較例中製造之雙電層電容器，測定下列特性。

(初期電容測定)

為產生初期電容，以 0.01mA 之定電流充電至電壓成為 2V 為止。隨後以 0.01mA 之定電流放電至電壓成為 0V 為止。重複此程序三次，以第三次之放電電容作為初期電容。

(初期內部電阻)

使測定初期電容後之電池成為 2V 之電位，使其電位在中心 $\pm 10\text{mV}$ 之電壓變化下測定 1kHz 之阻抗作為初期內部電阻。

(速率特性)

自初期電容求得放電速率，測定放電速率以外之放電電容。充電係以為每次耗時 1 小時以定電流充電至電壓上升至 2V 為止。隨後，在 1 小時內以定電流放電直 0V 為止，以此時之放電電容作為 1C 之放電電容。接著同樣充

電後，自以 1C 求得之放電電容後，以 0.1 小時內以完成放電之電流值進行放電，求得此時之放電電容作為 10C 時之放電電容。同樣，求得 30C、100C、300C 時之放電電容，算出以 1C 時之放電電容作為 100%時之電容維持率。

（循環壽命）

進行以 1C 充電至 2V 及以 1C 放電至 0V 之充放電試驗。此時，計算放電電容相對於最初第一次之放電成為多少%，以電容達到 80%時之充放電次數作為壽命。

（浮動試驗）

在 60℃，以 1C 充電至 2.8V，且約每隔一天測定以 2.8V 之定電壓下之阻抗變化。以電阻值成為 2 倍之時間作為壽命。

（耐久試驗後之電極之剝離試驗）

使電池在上述浮動壽命條件下進行 3000 小時之耐久浮動試驗，由自耐久試驗後之電極集電體是否有活性物層之脫離而確認雙電層電容器之分解。

評價基準如下：

◎：完全未見到脫離

○：雖見到部分脫離，但集電體並剝離

△：正進行脫離，且集電體之一部份剝離

x：活性物質層完全脫離。

[表 1]

乙炔基矽烷系共聚物											電池特性																
	單體	皂化度 %	m /n	n	R ¹	R ⁵	X	聚羧酸 ／ 導電性 助劑	電池 集電體	速率特性 電容維持率(%)															循環 壽命 (循環 數)	浮動 壽命 (小時)	耐蝕 耐性
										1 C	3 C	10 C	30 C	100 C	300 C												
實施例	1	VTES	99	10	H ₁ Na, CH ₃ CO	C ₂ H ₅ , Na	單鍵	偏苯 四甲酸 ／ 乙炔黑	電池 集電體	10	3	0.9	6.1	5.5	99	91	62	32	—	—	—	530	800	◎			
2	10			3.1						0.9	6.1	5.5	99	90	60	29	—	—	—	520	790	◎					
3	75		0.03	25	975	990	97			76	49	2	—	—	—	310	420	◎									
4				10															3	1	5.8	5.8	99	92	63	34	—
5	99		0.01	10	990	99	90			59	30	—	—	—	—	490	710	◎									
6				11															3.5	0.9	6.1	5.5	99	87	57	21	—
7	γAPTMS	98	0.01	10	990	C ₂ H ₅ , Li	單鍵	偏苯 四甲酸 ／ 乙炔黑	電池 集電體	12	3	1	5.6	5.6	99	93	65	37	—	—	—	540	850	◎			
8										12	3.3	0.8	5.6	4.5	99	93	62	34	—	—	—	470	720	◎			
9										12	2.8	1.3	5	6.5	99	93	68	39	—	—	—	590	960	◎			
10	VTES	99	0.01	15	1500	CONHC(CH ₃) ₂ CH ₂ SO ₃ Na, H, CH ₃ CO	CH ₃ , Na	單鍵	偏苯 四甲酸 ／ 乙炔黑	電池 集電體	11	2.9	0.8	6.3	5	99	93	66	37	—	—	—	490	850	◎		
11											1.5	1.8	0.9	6.1	5.5	—	—	99	97	92	89	3800	1100	◎			
12											1.7	1.6	0.9	6.1	5.5	—	—	99	98	95	91	4500	1200	◎			
比較例											1	電池集電體未塗布電池集電體塗布用導電性組成物										7	4.5	—	—	—	95
2	使用使用了部分皂化型聚乙炔醇之電池集電體塗布用導電性組成物										9	4.1	—	—	—	97	79	50	12	—	—	110	81	x			
3	使用使用了部分皂化型聚乙炔醇之電池集電體塗布用導電性組成物										9	3.8	0.4	4.8	1.9	97	81	52	18	—	—	160	110	△			
4	使用使用了部分皂化型聚乙炔醇之電池集電體塗布用導電性組成物										9	3.7	0.5	5	2.5	97	83	55	22	—	—	180	120	△			
5	自實施例1之電池集電體塗布用導電性組成物除去聚羧酸										8	4.1	—	—	—	98	81	54	20	—	—	130	100	△			
6	電池集電體以矽烷偶合劑進行表面處理										7	6.3	—	—	—	89	15	2	0	—	—	91	63	△			
7	電池集電體未塗布電池集電體塗布用導電性組成物										3	4.0	—	—	—	45	8	0	0	—	—	28	39	x			
8	雙電層型電容器集電體未塗布電池集電體塗布用導電性組成物										1.2	4.8	—	—	—	—	—	—	98	96	90	86	1910	49	x		
9	使用蝕刻溶作為雙電層型電容器集電體										1.4	2.2	—	—	—	—	—	—	99	97	91	88	2800	520	△		

表 1 中，

VTES 表示乙烯基三乙氧基矽烷

γ APTMS 表示 γ -丙稀醯氧基丙基三甲氧基矽烷

[產業上之可能利用性]

依據本發明之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，可提供內部電阻低、電化學耐久性亦比過去者良好、長期信賴性優異之電池。

【圖式簡單說明】

圖 1 為含有以電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈之集電體與活性物質層之電池用電極之剖面圖。

圖 2 為觀察電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物與以該組成物塗佈之集電體之界面處之導電助劑突破集電體之氧化、氫氧化層之樣態之 TEM 照片。

圖 3 為使用 SPM 塗佈電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物而成之集電體之塗布面之 V-I 映射 (mapping) 之照片。

【主要元件符號說明】

1：活性物質層

2：電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之塗佈層

3：電池集電體

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100131117

※申請日：100 年 08 月 30 日

一、發明名稱：(中文／英文)

電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，電池或雙電層電容器集電體，電池及雙電層電容器

※IPC 分類：

C01D 5/44 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01G 9/08 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01G 9/08 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明提供一種提高電池等集電體與活性物質層之密著性，且電池等特性獲得提高之電池等集電體塗佈用導電性組成物、使用使用了前述組成物之電池等集電體之電池等。

該電池等集電體塗佈用導電性組成物含有乙烯基矽烷系共聚物、聚羧酸及導電性助劑，

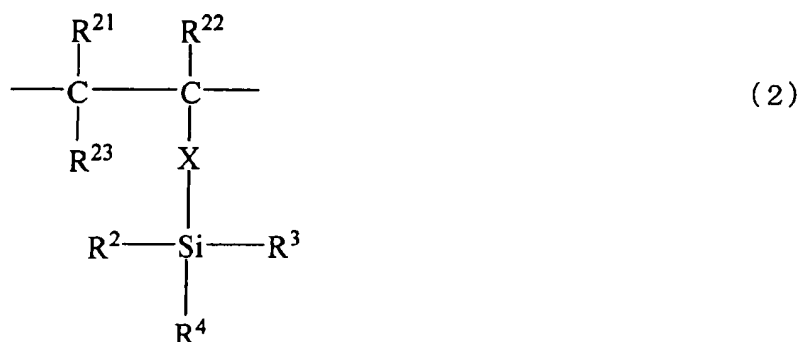
前述乙烯基矽烷系共聚物係以下述式(1)表示：

【化13】



[式中，U為以下述式(2)表示之單位：

【化 1 4】



(X 爲單鍵或氧以外之結合鍵， $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 係獨立爲自 - OR^5 (R^5 係自 H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基及源自可構成電池等之電解質之陽離子之基所成群組選擇之基)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基及鹵基所成群組選擇之基)，V 爲源自具有活性氫基之乙烯系單體之單位， $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 獨立爲 H 或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基，m 爲 1~10000 之數，n 爲 20~100000 之數，m 與 n 之比例 (m/n) 爲 0.0001~1]。

三、英文發明摘要：

$R^{21} \sim R^{23}$ 獨立為 H 或 $C_1 \sim C_6$ 烷基，

m 為 1~10000 之數，n 為 20~100000 之數，

m 與 n 之比例 (m/n) 為 0.0001~1]。

2.如申請專利範圍第 1 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中 X 係自單鍵或碳數 6 以下之伸烷基或伸烯基或伸炔基或伸苯基或伸萘基以及該等之氫經氟取代之構造、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{OCH}_2)_m$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $\text{CSNR}-$ 、 $-\text{NRCS}-$ 、 $-\text{NRNR}-$ 及 $-\text{HPO}_4-$ （R 各獨立為氫原子、碳數 6 以下之伸烷基，m 為自然數）所成群組選擇之基。

3.如申請專利範圍第 1 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中前述活性氫基係羥基（ $-\text{OH}$ ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、胺基（ $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^6$ ）、醯肼基（ $\text{R}^7\text{R}^8\text{NN}(\text{R}^9)\text{C}(=\text{O})\text{R}^{10}$ ）、羥基胺基（ $-\text{NHOH}$ ）、磺基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）及巰基（ $-\text{SH}$ ）（前述式中， $\text{R}^6 \sim \text{R}^{10}$ 各獨立為自氫原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 烷基、羥基、醯基、羧基、胺基、乙烯基、烯丙基、芳基、鹵素及金屬所成群組選擇之基）。

4.如申請專利範圍第 1 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中前述乙烯系單體係羧酸乙烯酯單體。

5.如申請專利範圍第 1 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中源自可構成電池或雙電層電容器之電解質之陽離子之基係源自由鹼金屬、鹼土金屬、

鋰及四烷基銨所成群組選擇之至少一種化合物之基。

6.一種電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其係含有羧酸乙烯酯共聚物、聚羧酸（但前述羧酸乙烯酯共聚物除外）及導電性助劑之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，

其特徵為前述羧酸乙烯酯共聚物為羧酸乙烯酯單體與乙烯基矽烷系單體之共聚物，

前述乙烯基矽烷系單體為自乙烯基烷基二烷氧基矽烷、 γ -（甲基）丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷、 γ -（甲基）丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷及乙烯基參（ β -甲氧基乙氧基）矽烷所成群組選擇之一種以上之化合物。

7.如申請專利範圍第 1 或 6 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中前述聚羧酸之分子量為 1000 以下。

8.如申請專利範圍第 1 或 5 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中前述聚羧酸為自檸檬酸、丁烷四羧酸、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸、六氫苯二甲酸、3,3',4,4'-聯苯磺四羧酸、甲基雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、天冬胺酸、均苯四甲酸、苯六甲酸、含磷酯基四羧酸、苯基乙炔基苯二甲酸及氧基二苯二甲酸所成群組選擇之一種以上之化合物及/或源自該等化合物之酸酐，及/或

乙二醇雙苯偏三酸酐酯、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5（四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基）萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、甘油雙

苯偏三酸酐酯單乙酸酯、乙二醇雙苯偏三酸酐酯所成群組選擇之一種以上之化合物。

9.如申請專利範圍第 1 或 6 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中進而含有自鈦系偶合劑及矽烷偶合劑所成群組選擇之至少一種偶合劑。

10.如申請專利範圍第 1 或 6 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物，其中前述電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物之相對於體積收縮率 S_v 及彈性模數 GPa ，以下述式 (3) 定義之 K 值為 3~90，

$$K = S_v \times GPa \quad (3)。$$

11.一種電池集電體，其特徵係以如申請專利範圍第 1 或 6 項之電池或雙電層電容器集電體塗佈用導電性組成物塗佈者。

12.一種電池或雙電層電容器，其特徵係含有如申請專利範圍第 11 項之電池或雙電層電容器集電體。

圖1

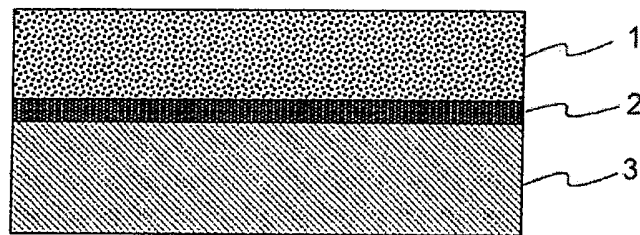


圖2

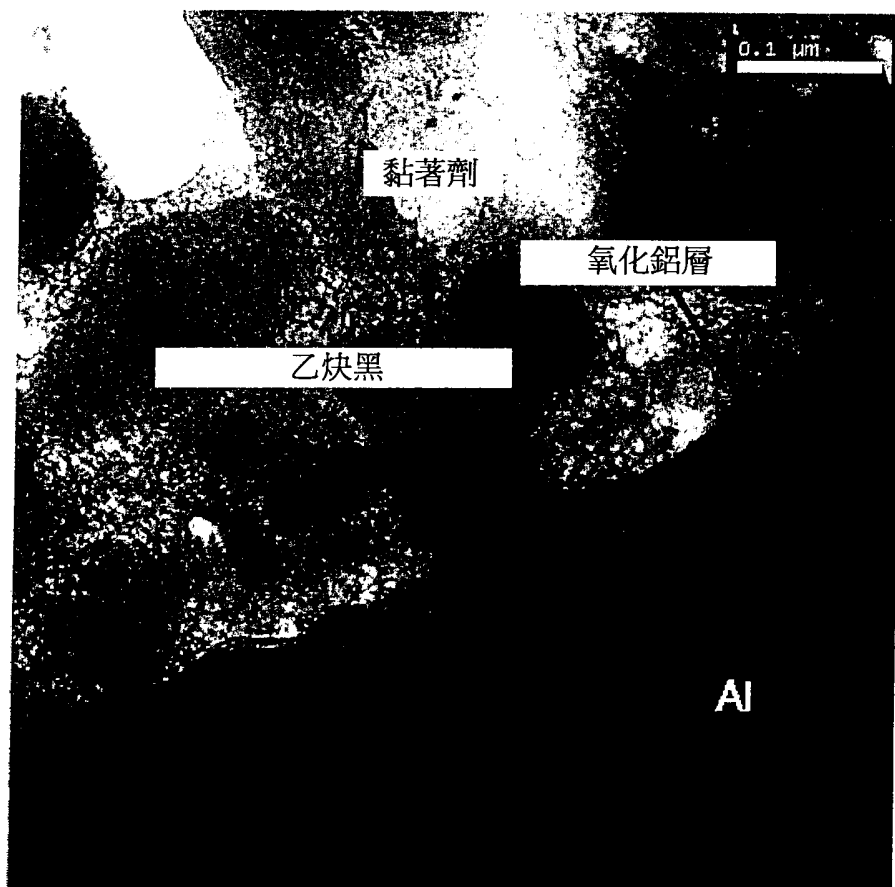
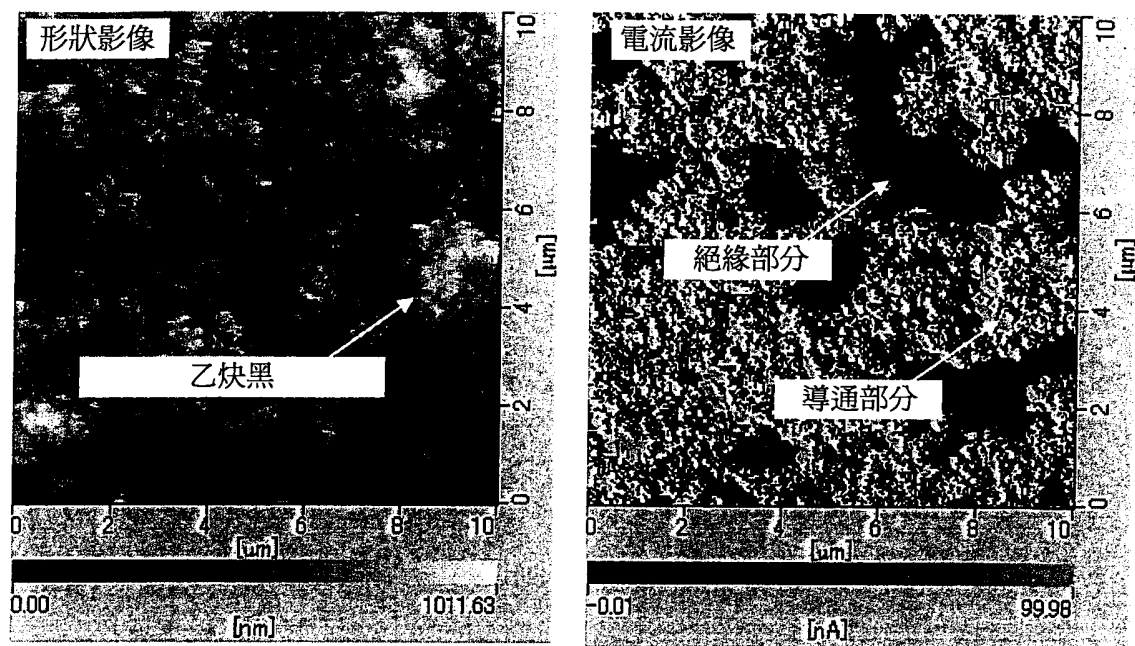


圖 3



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：無