



(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 I861566 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：111137413

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C09J127/18 (2006.01)

C09J127/22 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2021/09/30 日本

2021-161570

2022/08/10 日本

2022-128096

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：加藤丈人 KATO, TAKETO (JP)；山田貴哉 YAMADA, TAKAYA (JP)；安田幸平 YASUDA, KOHEI (JP)；山中拓 YAMANAKA, TAKU (JP)；寺田純平 TERADA, JUNPEI (JP)；宮本政佳 MIYAMOTO, MASAYOSHI (JP)；村山健太 MURAYAMA, KENTA (JP)；宇佐美亮太 USAMI, RYOTA (JP)；吉田裕俊 YOSHIDA, HIROTOSHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2006-348261A

JP 2012-117031A

WO 2010/008058A1

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 79 頁

(54)名稱

聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供：為可持續之製品且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化的用於電極用黏合劑之聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池。本發明之聚四氟乙烯粉末用於電極用黏合劑，且實質上不含水分及分子量 1000 以下之含氟化合物。

無



I861566

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之目的在於提供：為可持續之製品且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化的用於電極用黏合劑之聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池。本發明之聚四氟乙烯粉末用於電極用黏合劑，且實質上不含水分及分子量1000以下之含氟化合物。

【英文】

無

【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】 聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池等二次電池因高電壓、高能量密度且自放電較少、記憶效應較少、能夠超輕量化等而被用於筆記型電腦、行動電話、智慧型手機、平板電腦、Ultra Pack等小型且適合攜帶之電氣・電子機器等，進而作為擴及至汽車用等驅動用車輛電源或定置用大型電源等廣泛範圍之電源而逐漸被實用化。對二次電池要求更高能量密度化，且要求進一步改善電池特性。

【0003】 於專利文獻1中記載有一種陰極及陽極中之至少一者包含聚四氟乙烯混合黏合劑材之能量儲存裝置。

【0004】 於專利文獻2及3中記載有將聚四氟乙烯之水性分散體用作電池之黏合劑。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻1：日本特表2017-517862號公報

專利文獻2：日本特開2004-31179號公報

專利文獻3：日本特開平11-343317號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

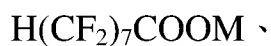
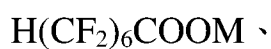
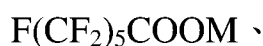
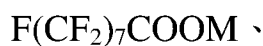
【0006】 本發明之目的在於提供：為可持續之製品、且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化的用於電極用黏合劑之聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池。

[解決課題之技術手段]

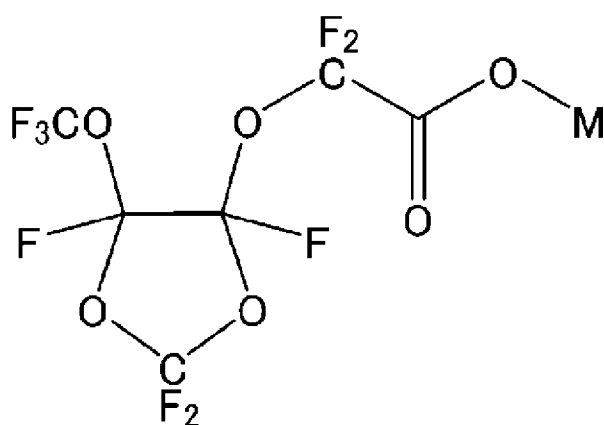
【0007】 本發明(1)提供一種聚四氟乙烯粉末，其用於電極用黏合劑者，且實質上不含水分及分子量1000以下之含氟化合物。

【0008】 本發明(2)亦提供一種電極用黏合劑，其實質上僅由聚四氟乙烯粉末構成，上述聚四氟乙烯粉末實質上不含水分及分子量1000以下之含氟化合物。

【0009】 本發明(3)係如本發明(2)之電極用黏合劑，其中，上述聚四氟乙烯粉末實質上均不含任何下述式所表示之含氟化合物。



$\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOM}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOM}$ 、及



(各式中，M為H、金屬原子、 NR^1_4 、可具有取代基之咪唑鎊(imidazolium)、可具有取代基之吡啶鎊(pyridinium)或可具有取代基之鎘， R^1 為H或有機基)。

【0010】 本發明(4)係如本發明(2)或(3)之電極用黏合劑，其中，上述含氟化合物之含量相對於上述聚四氟乙烯粉末，為未達25質量ppb。

【0011】 本發明(5)係如本發明(2)至(4)中任一項之任意組合之電極用黏合劑，其中，上述聚四氟乙烯包含四氟乙烯單元、及基於可與四氟乙烯共聚之改質單體之改質單體單元。

【0012】 本發明(6)係如本發明(5)之電極用黏合劑，其中，上述改質單體係選自由全氟(甲基乙烯基醚)及六氟丙烯所組成之群中之至少1種。

【0013】 本發明(7)亦提供一種電極合劑，其包含本發明(1)之聚四氟乙烯粉末或本發明(2)至(6)中任一項之任意組合之電極用黏合劑、及電極活性物質。

【0014】 本發明(8)亦提供一種電極，其包含本發明(1)之聚四氟乙烯

粉末或本發明(2)至(6)中任一項之任意組合之電極用黏合劑、電極活性物質、及集電體。

【0015】 本發明(9)亦提供一種二次電池，其具備本發明(8)之電極。

[發明之效果]

【0016】 根據本發明，可提供：為可持續之製品、且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化的用於電極用黏合劑之聚四氟乙烯粉末、電極用黏合劑、電極合劑、電極、及二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0017】 近年來，作為具有持續性之化學物質管理之一環，要求抑制以PFOA為首之低分子量含氟化合物之排出。又，亦要求抑制因電極用黏合劑中之水分或雜質而導致之電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化。

業者進行了努力研究，結果發現，藉由在極度限定之條件下進行處理，可獲得水分及特定雜質減少之PTFE粉末、及該PTFE粉末可較佳地用於電極用黏合劑。

【0018】 以下，對本發明具體進行說明。

【0019】 本發明提供一種PTFE粉末，其係用於電極用黏合劑之聚四氟乙烯（PTFE）粉末，且實質上不含水分及分子量1000以下之含氟化合物。

本發明之PTFE粉末由於具有上述構成，故可提供「為可持續之製品之用於電極用黏合劑之材料」。又，於用於電極用黏合劑之情形時，可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化（例如高溫保存時之電容之降低），亦可提高電極

強度。又，能以粉體之形式直接與電極活性物質混合，因此無須使用有機溶劑，從而可削減使用有機溶劑所產生之步驟及成本。

【0020】 本發明之PTFE粉末實質上不含水分。藉此，可抑制氣體產生及電池特性劣化，亦可提高電極強度。又，可廣泛地選擇進行組合之電極活性物質，因此於生產步驟上有利。所謂實質上不含水分，意指相對於上述PTFE粉末而言之水分含量為0.010質量%以下。

上述水分含量較佳為0.005質量%以下，更佳為0.003質量%以下，進而較佳為0.002質量%以下，尤佳為0.001質量%以下。

上述水分含量係藉由以下方法進行測定。

測定將PTFE粉末於150°C加熱2小時前後之質量，並依據以下式算出。採集3次試樣，分別算出後，求出平均值，並採用該平均值。

水分含量(質量%) = $\frac{[(\text{加熱前之PTFE粉末之質量}(g)) - (\text{加熱後之PTFE粉末之質量}(g))]}{(\text{加熱前之PTFE粉末之質量}(g))} \times 100$

【0021】 本發明之PTFE粉末實質上不含分子量1000以下之含氟化合物。所謂實質上不含上述含氟化合物，意指上述含氟化合物之量相對於上述PTFE粉末而言為25質量ppb以下。

上述含氟化合物之量較佳為未達25質量ppb，更佳為10質量ppb以下，進而較佳為5質量ppb以下，尤佳為3質量ppb以下，進而更佳為1質量ppb以下。下限並無特別限定，可為未達檢測極限之量。

【0022】 上述分子量1000以下之含氟化合物之量係藉由以下方法進行測定。

稱量1 g試樣，添加甲醇10 g (12.6 ml)，並進行60分鐘超音波處理，獲得萃取液。對所獲得之萃取液適當進行氮氣沖洗並進行濃縮，對濃縮後之萃取液中之含氟化合物進行LC/MS/MS測定。根據所獲得之LC/MS光譜提取分子量資訊，確

認與成為候補之含氟化合物之結構式之一致。製作標準物質之5個水準以上之含量之水溶液，進行各含量之水溶液之LC/MS分析，對含量與相對於該含量之區域面積之關係進行繪圖，繪製出校準曲線。使用上述校準曲線，將萃取液中之含氟化合物之LC/MS層析圖之區域面積換算成含氟化合物之含量。

再者，該測定方法中之檢測下限為10質量ppb。

【0023】 上述分子量1000以下之含氟化合物之量亦可藉由以下方法進行測定。

稱量1 g試樣，添加甲醇10 g (12.6 ml)，於60°C進行2小時超音波處理，於室溫下靜置後，去除固形物成分，獲得萃取液。對所獲得之萃取液適當進行氮氣沖洗並進行濃縮，對濃縮後之萃取液中之含氟化合物進行LC/MS/MS測定。根據所獲得之LC/MS光譜，提取分子量資訊，確認與成為候補之含氟化合物之結構式之一致。準備5個水準之已知濃度之含氟化合物之甲醇標準溶液，並使用液相層析質譜儀進行測定，於各濃度範圍內，根據甲醇標準溶液濃度與波峰之積分值使用一次近似，製作校準曲線。根據上述校準曲線測定萃取液中所包含之含氟化合物之含量，並對試樣中所包含之含氟化合物之含量進行換算。

再者，該測定方法中之檢測下限為1質量ppb。

【0024】 作為上述分子量1000以下之含氟化合物，例如可例舉分子量1000 g/mol以下之具有親水基之含氟化合物。上述含氟化合物之分子量較佳為800以下，更佳為500以下。

藉由在含氟界面活性劑之存在下進行之聚合而獲得之聚合粒子中，通常除PTFE以外，亦包含含氟界面活性劑。於本說明書中，含氟界面活性劑用於聚合時。

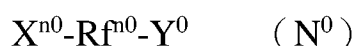
上述分子量1000以下之含氟化合物可為並非於聚合時添加之化合物、例如於聚合過程中副產之化合物。

再者，於上述分子量1000以下之含氟化合物包含陰離子性部與陽離子性部之情形時，意指陰離子性部之分子量為1000以下之包含氟之化合物。設上述分子量1000以下之含氟化合物中不含PTFE。

【0025】 作為上述親水基，例如可為-COOM、-SO₂M、或-SO₃M，可例舉-COOM、-SO₃M（各式中，M為H、金屬原子、NR¹₄、可具有取代基之咪唑鎊、可具有取代基之吡啶鎊或可具有取代基之鎘，R¹為H或有機基）等陰離子性基。

【0026】 作為上述含氟界面活性劑，亦可使用陰離子性部分之分子量為1000以下之包含氟之界面活性劑（陰離子性含氟界面活性劑）。上述「陰離子性部分」意指上述含氟界面活性劑之除陽離子以外之部分。例如，於F(CF₂)_{n1}COOM之情形時，為「F(CF₂)_{n1}COO」之部分。

作為上述陰離子性含氟界面活性劑，可例舉下述通式（N⁰）：



（式中，Xⁿ⁰為H、Cl或及F；Rfⁿ⁰為碳數3~20、鏈狀、支鏈狀或環狀且一部分或所有H被F取代之伸烷基，該伸烷基亦可包含1個以上之醚鍵，一部分H亦可被Cl取代；Y⁰為陰離子性基）所表示之化合物。

Y⁰之陰離子性基可為-COOM、-SO₂M、或-SO₃M，可為-COOM、或-SO₃M。

M為H、金屬原子、NR¹₄、可具有取代基之咪唑鎊、可具有取代基之吡啶鎊或可具有取代基之鎘，R¹為H或有機基。

作為上述金屬原子，可例舉鹼金屬（1族）、鹼土金屬（2族）等，例如Na、K或Li。

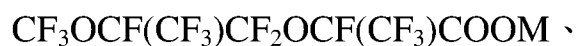
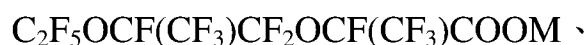
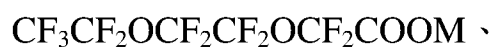
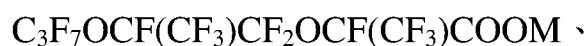
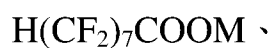
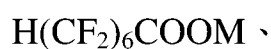
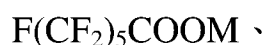
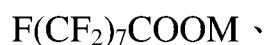
作為R¹，可為H或C₁₋₁₀之有機基，可為H或C₁₋₄之有機基，可為H或C₁₋₄之烷基。

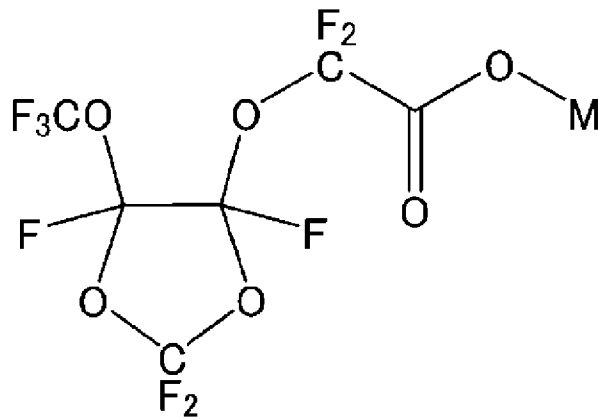
M可為H、金屬原子或NR¹₄，可為H、鹼金屬（1族）、鹼土金屬（2族）或NR¹₄，可為H、Na、K、Li或NH₄。

上述 R^{f0} 可為H之50%以上被氟取代者。

【0027】 上述含氟界面活性劑可為1種含氟界面活性劑，亦可為含有2種以上之含氟界面活性劑之混合物。

【0028】 作為上述含氟界面活性劑，例如可例舉以下式所表示之化合物。含氟界面活性劑可為該等化合物之混合物。





(各式中，M為H、金屬原子、NR¹₄、可具有取代基之咪唑鎊、可具有取代基之吡啶鎊或可具有取代基之鎊；R¹為H或有機基)。

本發明之PTFE粉末較佳為實質上均不含任何上述式所表示之含氟化合物。

【0029】 於上述各式中，M可為H、金屬原子或NR¹₄，可為H、鹼金屬（1族）、鹼土金屬（2族）或NR¹₄，可為H、Na、K、Li或NH₄。

R¹可為H或C₁₋₁₀之有機基，可為H或C₁₋₄之有機基，可為H或C₁₋₄之烷基。

【0030】 若本發明之PTFE粉末實質上均不含任何上述式所表示之含氟化合物，則可進一步抑制氣體產生及電池特性劣化，亦可進一步提高電極強度。

實質上均不含任何上述式所表示之含氟化合物意指該含氟化合物之量相對於上述PTFE粉末為25質量ppb以下。

上述含氟化合物之量較佳為未達25質量ppb，更佳為10質量ppb以下，進而較佳為5質量ppb以下，尤佳為3質量ppb以下，進而更佳為1質量ppb以下。下限並無特別限定，可為未達檢測極限之量。

【0031】 本發明之PTFE粉末亦較佳為實質上不含下述通式：



(式中，n為9~14之整數，較佳為9~12之整數，M⁺表示陽離子)所表示之含氟化合物。藉此，可進一步抑制氣體產生及電池特性劣化，亦可進一步提高電極強度。

構成上述式中之陽離子M⁺之M與上述M相同。

實質上不含上述式所表示之含氟化合物意指該含氟化合物之量相對於上述PTFE粉末為25質量ppb以下。

上述含氟化合物之量較佳為未達25質量ppb，更佳為10質量ppb以下，進而較佳為5質量ppb以下，尤佳為3質量ppb以下，進而更佳為1質量ppb以下。下限並無特別限定，可為未達檢測極限之量。

【0032】 就進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末之標準比重(SSG)較佳為2.200以下，更佳為2.180以下，進而較佳為2.170以下，進而更佳為2.160以下，進而更佳為2.150以下，進而更佳為2.145以下，尤佳為2.140以下。

又，上述SSG較佳為2.130以上。

上述SSG係使用依據ASTM D 4895而成形之樣品，並藉由依據ASTM D 792之水置換法進行測定。

【0033】 就分子量較高、提高黏合力及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末之平均一次粒徑較佳為350 nm以下，更佳為330 nm以下，進而較佳為320 nm以下，進而更佳為300 nm以下，進而更佳為280 nm以下，尤佳為250 nm以下，又，較佳為100 nm以上，更佳為150 nm以上，進而較佳為170 nm以上，尤佳為200 nm以上。

上述平均一次粒徑係藉由以下方法進行測定。

用水將PTFE水性分散液進行稀釋直至固形物成分濃度成為0.15質量%為止，測定對於所獲得之稀釋乳膠之單位長度的550 nm之投射光之穿透率、及藉由穿透式電子顯微鏡照片對固定方向進行測定而確定的數量基準長度平均粒徑，並製作校準曲線。使用該校準曲線，並根據各試樣之550 nm之投射光之實測穿透率確定數量平均粒徑，並將其作為平均一次粒徑。

【0034】 本發明之PTFE粉末之平均二次粒徑可為350 μm以上，較佳為400

μm 以上，更佳為450 μm 以上，進而較佳為500 μm 以上，進而更佳為550 μm 以上，尤佳為600 μm 以上，又，較佳為1000 μm 以下，更佳為900 μm 以下，進而較佳為800 μm 以下，進而更佳為700 μm 以下。

上述平均二次粒徑係依據JIS K 6891進行測定。

【0035】 就進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末於縮減比(RR, reduction ratio) 100時之擠出壓力較佳為10 MPa以上，更佳為12 MPa以上，進而較佳為15 MPa以上，進而更佳為16 MPa以上，尤佳為17 MPa以上。

作為RR100時之擠出壓力，又，就提高加工性之方面而言，較佳為50 MPa以下，更佳為40 MPa以下，進而較佳為35 MPa以下，進而更佳為30 MPa以下，進而更佳為25 MPa以下，進而更佳為21 MPa以下，尤佳為20 MPa以下。

【0036】 就進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末於RR300時之擠出壓力較佳為18 MPa以上，更佳為23 MPa以上，進而較佳為25 MPa以上，進而更佳為28 MPa以上，進而更佳為30 MPa以上，尤佳為32 MPa以上。

關於RR300時之擠出壓力，又，就提高加工性之方而言，較佳為45 MPa以下，更佳為40 MPa以下。

【0037】 RR100時之擠出壓力係藉由以下方法進行測定。

將PTFE粉末50 g與作為擠出助劑之煙油(商品名: Isopar E, Exxon Mobil公司製造) 10.25 g於聚乙烯容器內混合3分鐘。於室溫(25±2°C)，將上述混合物填充至擠出機之料筒中，對插入至料筒中之活塞施加0.47 MPa之負載並保持1分鐘。繼而，以衝壓速度18 mm/min自孔口擠出。料筒之截面面積相對於孔口之截面面積之比(縮減比)為100。將於擠出操作之後半段，壓力成為平衡狀態時之負載(N)除以料筒截面面積所得之值作為擠出壓力(MPa)。

【0038】 RR300時之擠出壓力係藉由以下方法進行測定。

將PTFE粉末50 g與作為擠出助劑之煙油（商品名：Isopar E，Exxon Mobil公司製造）11.00 g於聚乙烯容器內混合3分鐘。於室溫（ $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ ），將上述混合物填充至擠出之料筒中，對插入至料筒中之活塞施加0.47 MPa之負載並保持1分鐘。繼而，以衝壓速度18 mm/min自孔口擠出。料筒之截面面積相對於孔口之截面面積之比（縮減比）為300。將於擠出操作之後半段，壓力成為平衡狀態時之負載（N）除以料筒截面面積所得之值作為擠出壓力（MPa）。

【0039】 就進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末較佳為能夠延伸。

所謂能夠延伸，意指於以下延伸試驗中獲得延伸體。

將藉由上述RR100時之漿料擠出而獲得之珠粒於 230°C 下乾燥30分鐘，而將潤滑劑去除。將乾燥後之珠粒切斷成適當長度，並放入加熱至 300°C 之爐中，於爐內以延伸速度100%/秒延伸。

【0040】 就可進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、進一步提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，本發明之PTFE粉末較佳為能夠延伸至25倍。

是否能夠延伸至25倍可藉由以下延伸試驗進行確認。

將上述藉由RR100時之漿料擠出而獲得之珠粒於 230°C 乾燥30分鐘，而將潤滑劑去除。將乾燥後之珠粒切斷成適當長度，並放入加熱至 300°C 之爐中。於爐內，以延伸速度100%/秒進行延伸直至成為延伸試驗前之珠粒長度之25倍為止。若延伸中未斷裂，則判定為能夠延伸至25倍。

【0041】 本發明之PTFE粉末就操作性優異之方面而言，平均縱橫比可為2.0以下，較佳為1.8以下，更佳為1.7以下，進而較佳為1.6以下，進而更佳為1.5以下，進而更佳為1.4以下，進而更佳為1.3以下，尤佳為1.2以下，最佳為1.1以下。

又，上述平均縱橫比可為1.0以上。

上述平均縱橫比係利用掃描電子顯微鏡（SEM）對PTFE粉末、或以固形物成分濃度成為約1質量%之方式稀釋而成之PTFE水性分散液進行觀察，對隨機提取之200個以上之粒子進行圖像處理，並根據其長徑與短徑之比之平均值而求出。

【0042】 本發明之PTFE粉末就操作性優異之方面而言，表觀密度較佳為0.40 g/ml以上，更佳為0.43 g/ml以上，進而較佳為0.45 g/ml以上，進而更佳為0.48 g/ml以上，尤佳為0.50 g/ml以上。上限並無特別限定，亦可為0.70 g/ml。

上述表觀密度係依據JIS K 6892進行測定。

【0043】 本發明之PTFE粉末較佳為具有非熔融二次加工性。上述非熔融二次加工性意指依據ASTM D-1238及D-2116，在高於熔點之溫度無法測定出熔體流動速率之性質，換言之，意指於熔融溫度區域亦不容易流動之性質。

【0044】 上述PTFE可為四氟乙烯（TFE）之均聚物，亦可為包含基於TFE之聚合單元（TFE單元）與基於改質單體之聚合單元（以下亦記載為「改質單體單元」）之改質PTFE。上述改質PTFE可為包含99.0質量%以上之TFE單元與1.0質量%以下之改質單體單元者。又，上述改質PTFE可為僅由TFE單元及改質單體單元構成者。

作為上述PTFE，就進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，較佳為上述改質PTFE。

【0045】 就可進一步抑制氣體產生及電池特性劣化之方面、提高延伸性、黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，上述改質PTFE較佳為改質單體單元之含量相對於總聚合單元為0.00001~1.0質量%之範圍。作為改質單體單元之含量之下限，更佳為0.0001質量%，進而較佳為0.001質量%，進而更佳為0.005質量%，進而更佳為0.010質量%。作為改質單體單元之含量之上限，較佳為0.90

質量%，更佳為0.80質量%，更佳為0.50質量%，進而較佳為0.40質量%，進而更佳為0.30質量%，進而更佳為0.20質量%，進而更佳為0.15質量%，進而更佳為0.10質量%，進而更佳為0.08質量%，尤佳為0.05質量%，最佳為0.03質量%。

於本說明書中，上述改質單體單元意指PTFE之分子結構之一部分並且源自改質單體之部分。

【0046】 上述各聚合單元之含量可藉由根據單體之種類將NMR、FT-IR、元素分析、螢光X射線分析適當組合而算出。

【0047】 作為上述改質單體，只要為可與TFE共聚者即可，並無特別限定，例如可例舉：六氟丙烯[HFP]等全氟烯烴；三氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]等含氫之氟烯烴；氯三氟乙烯等全鹵烯烴；全氟乙烯基醚：全氟烯丙基醚；(全氟烷基)乙炔、乙炔等。又，所使用之改質單體可為一種，亦可為多種。

【0048】 作為上述全氟乙烯基醚，並無特別限定，例如可例舉下述通式(A)：



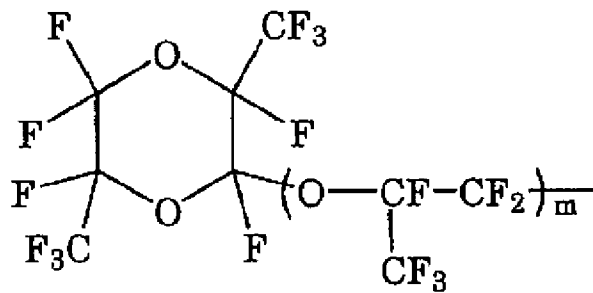
(式中，Rf表示全氟有機基)所表示之全氟不飽和化合物等。於本說明書中，上述「全氟有機基」意指鍵結於碳原子之氫原子全部被氟原子取代而成之有機基。上述全氟有機基亦可具有醚氧。

【0049】 作為上述全氟乙烯基醚，例如可例舉於上述通式(A)中，Rf為碳數1~10之全氟烷基之全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]。上述全氟烷基之碳數較佳為1~5。

【0050】 作為上述PAVE中之全氟烷基，例如可例舉：全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。

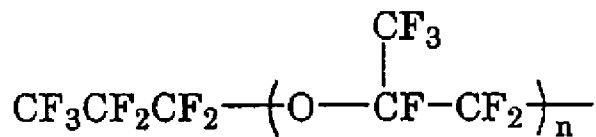
【0051】 作為上述全氟乙烯基醚，進而可例舉：於上述通式(A)中，Rf為碳數4~9之全氟(烷氧基烷基)者、Rf為下述式：

【0052】



【0053】 (式中，m表示0或1~4之整數) 所表示之基者、Rf為下述式：

【0054】



【0055】 (式中，n表示1~4之整數) 所表示之基者等。

【0056】 作為(全氟烷基)乙烯 (PFAE)，並無特別限定，例如可例舉(全氟丁基)乙烯 (PFBE)、(氟己基)乙烯等。

【0057】 作為全氟烯丙基醚，例如可例舉通式 (B)：

(式中，Rf¹表示全氟有機基) 所表示之氟單體。

【0058】 上述Rf¹較佳為碳數1~10之全氟烷基或碳數1~10之全氟烷氧基烷基。作為上述全氟烯丙基醚，較佳為選自由CF₂=CF-CF₂-O-CF₃、CF₂=CF-CF₂-O-C₂F₅、CF₂=CF-CF₂-O-C₃F₇、及CF₂=CF-CF₂-O-C₄F₉所組成之群中之至少1種，更佳為選自由CF₂=CF-CF₂-O-C₂F₅、CF₂=CF-CF₂-O-C₃F₇、及CF₂=CF-CF₂-O-C₄F₉所組成之群中之至少1種，進而較佳為CF₂=CF-CF₂-O-CF₂CF₂CF₃。

【0059】 作為上述改質單體，就提高延伸性、黏合力及電極之柔軟性之方面而言，較佳為選自由PAVE及HFP所組成之群中之至少1種，更佳為選自由全氟(甲基)烯基醚 (PMVE) 及HFP所組成之群中之至少1種。

【0060】 作為上述其他改質單體，又，就可形成強度更優異之電極合劑片

材之方面而言，較佳為選自由VDF、HFP、CTFE及PAVE所組成之群中之至少1種，更佳為選自由VDF、HFP及CTFE所組成之群中之至少1種。

就提高耐熱性之方面而言，較佳態樣之一係上述PTFE包含TFE單元、VDF單元及HFP單元，且VDF單元及HFP單元之合計量相對於總聚合單元為1.0質量%以下。

【0061】 上述PTFE亦可具有核殼結構。作為具有核殼結構之PTFE，例如可例舉粒子中包含高分子量之PTFE之核心及相對低分子量之PTFE或改質之PTFE之外殼之改質PTFE。作為此種改質PTFE，例如可例舉日本特表2005-527652號公報中所記載之PTFE。

【0062】 就可形成強度更優異之電極合劑片材之方面而言，上述PTFE之吸熱波峰溫度較佳為320°C以上，更佳為325°C以上，進而較佳為330°C以上，進而更佳為335°C以上，進而更佳為340°C以上，進而更佳為342°C以上，尤佳為344°C以上。又，上述吸熱波峰溫度較佳為350°C以下。

上述吸熱波峰溫度係與溶解熱曲線中的極小點對應之溫度，該溶解熱曲線係針對無加熱至300°C以上之溫度之歷程之氟樹脂，以10°C/分鐘之升溫速度進行示差掃描熱量測定[DSC]所獲得。於1個溶解波峰中存在2個以上之極小點之情形時，將各者作為吸熱波峰溫度。

【0063】 上述PTFE較佳為於使用示差掃描熱量計[DSC]以10°C/分鐘之速度升溫時之溶解熱曲線中，於333~347°C之範圍內出現1個以上之吸熱波峰，根據上述溶解熱曲線算出之290~350°C之溶解熱量為62 mJ/mg以上。

【0064】 就可形成強度更優異之電極合劑片材之方面而言，上述PTFE之數量平均分子量（Mn）較佳為 3.0×10^6 以上，更佳為 3.2×10^6 以上，進而較佳為 3.5×10^6 以上，進而更佳為 3.7×10^6 以上，尤佳為 4.0×10^6 以上。又，上述數量平均分子量較佳為 7.0×10^6 以下，更佳為 6.5×10^6 以下，進而較佳為 6.0×10^6 以下，進而

更佳為 5.5×10^6 以下，尤佳為 5.0×10^6 以下。

上述數量平均分子量係根據將氟樹脂熔融後進行示差掃描型熱量計（DSC）之降溫測定並估算所得之結晶化熱，依據下述文獻所記載之方法而求出之分子量。進行5次測定，採用除去最大值及最小值所剩之3個值之平均值。

文獻：Suwa, T.; Takehisa, M.; Machi, S., J. Appl. Polym. Sci. vol. 17, pp. 3253 (1973) .

【0065】 本發明之PTFE粉末例如可藉由包含以下步驟之製造方法適當地製造：步驟（A），其準備PTFE之水性分散液；步驟（B），其使上述水性分散液凝析而獲得PTFE之濕潤粉末；及步驟（C），其將上述濕潤粉末配置於底面及/或側面具有通氣性之容器中，並於 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度進行2小時以上之時間熱處理而獲得PTFE粉末。

【0066】 步驟（A）中之上述水性分散液例如可藉由乳化聚合而製造。

【0067】 上述乳化聚合可藉由公知之方法進行。例如於陰離子性含氟界面活性劑及聚合起始劑之存在下，於水性介質中進行構成上述PTFE所需之單體之乳化聚合，藉此獲得包含上述PTFE之粒子（一次粒子）之水性分散液。於上述乳化聚合中，亦可視需要使用鏈轉移劑、緩衝劑、pH調整劑、穩定化助劑、分散穩定劑、自由基捕捉劑等。

【0068】 上述水性分散液可包含上述含氟化合物之至少1種。

【0069】 上述步驟（A）亦可為對TFE及視需要之改質單體進行乳化聚合之步驟。

【0070】 上述乳化聚合例如可於陰離子性含氟界面活性劑及聚合起始劑之存在下於水性介質中進行。

上述乳化聚合可藉由以下方式進行：向聚合反應器中添加水性介質、上述陰離子性含氟界面活性劑、單體及視需要之其他添加劑，對反應器之內容物進行攪

拌，接下來，將反應器保持為特定之聚合溫度，繼而添加特定量之聚合起始劑，開始進行聚合反應。聚合反應開始後，亦可根據目的追加添加單體、聚合起始劑、鏈轉移劑及上述界面活性劑等。

【0071】 作為上述聚合起始劑，只要為可於聚合溫度範圍內產生自由基者即可，並無特別限定，可使用公知之油溶性及/或水溶性之聚合起始劑。進而，亦可與還原劑等組合而作為氧化還原來開始聚合。上述聚合起始劑之濃度係根據單體之種類、目標PTFE之分子量、反應速度適當確定。

【0072】 作為上述聚合起始劑，可使用油溶性自由基聚合起始劑、或水溶性自由基聚合起始劑。

【0073】 作為油溶性自由基聚合起始劑，可為公知之油溶性之過氧化物，例如可例舉如下作為代表性者：過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二第二丁酯等過氧化碳酸二烷基酯類；過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三丁酯等過氧酯類；過氧化二-第三丁基等過氧化二烷基類等；又，二(ω -氫-十二氟庚醯基)過氧化物、二(ω -氫-十四氟庚醯基)過氧化物、二(ω -氫-十六氟壬醯基)過氧化物、二(全氟丁醯基)過氧化物、二(全氟戊醯基)過氧化物、二(全氟己醯基)過氧化物、二(全氟庚醯基)過氧化物、二(全氟辛醯基)過氧化物、二(全氟壬醯基)過氧化物、二(ω -氫-六氟丁醯基)過氧化物、二(ω -氫-十二氟己醯基)過氧化物、二(ω -氫-十四氟辛醯基)過氧化物、 ω -氫-十二氟庚醯基- ω -氫十六氟壬醯基-過氧化物、 ω -氫-六氟丁醯基- ω -氫-十二氟己醯基-過氧化物、 ω -氫十二氟庚醯基-全氟丁醯基-過氧化物、二(二氯五氟丁醯基)過氧化物、二(三氯八氟己醯基)過氧化物、二(四氯十一氟辛醯基)過氧化物、二(五氯十四氟癸醯基)物過氧化、二(十一氯三十二氟二十二醯基)過氧化物之二[全氟(或氟氯)醯基]過氧化物類等。

【0074】 作為水溶性自由基聚合起始劑，可為公知之水溶性過氧化物，例如可例舉：過硫酸、過硼酸、過氯酸、過磷酸、過碳酸等之銨鹽、鉀鹽、鈉鹽、

過馬來酸第三丁酯(t-butyl permaleate)、氫過氧化第三丁基、過氧化二琥珀酸等。其中，較佳為過硫酸銨、過氧化二琥珀酸。亦可一併包含如亞硫酸類、亞硫酸鹽類之還原劑，其使用量相對於過氧化物，可為0.1~20倍。

【0075】 水溶性自由基聚合起始劑之添加量並無特別限定，只要於聚合初期一次性或逐次或連續地添加聚合速度不會顯著降低之程度之量（例如，數ppm對水濃度）以上即可。上限係可自裝置面利用聚合反應熱進行除熱，並同時使反應溫度上升之範圍，更佳之上限係可自裝置面將聚合反應熱除去之範圍。

就容易獲得上述各物性之方面而言，聚合起始劑之添加量相對於水性介質，較佳為相當於0.1 ppm以上之量，更佳為相當於1.0 ppm以上之量，又，較佳為相當於100 ppm以下之量，更佳為相當於10 ppm以下之量。

【0076】 例如，於在30°C以下之低溫實施聚合之情形等時，作為聚合起始劑，較佳為使用將氧化劑與還原劑組合而成之氧化還原起始劑。作為氧化劑，可例舉：過硫酸鹽、有機過氧化物、過錳酸鉀、三乙酸錳、銻硝酸銨、溴酸鹽等。作為還原劑，可例舉：亞硫酸鹽、重亞硫酸鹽、溴酸鹽、二亞胺、草酸等。作為過硫酸鹽，可例舉過硫酸銨、過硫酸鉀。作為亞硫酸鹽，可例舉亞硫酸鈉、亞硫酸銨。為了提高起始劑之分解速度，亦較佳為向氧化還原起始劑之組合中添加銅鹽、鐵鹽。作為銅鹽，可例舉硫酸銅(II)，作為鐵鹽，可例舉硫酸鐵(II)。

【0077】 作為上述氧化還原起始劑，較佳為氧化劑為過錳酸或其鹽、過硫酸鹽、三乙酸錳、銻(IV)鹽、或者溴酸或其鹽，還原劑為二羧酸或其鹽、或者二亞胺。

更佳為氧化劑為過錳酸或其鹽、過硫酸鹽、或者溴酸或其鹽，還原劑為二羧酸或其鹽。

【0078】 作為上述氧化還原起始劑，例如可例舉：過錳酸鉀/草酸、過錳酸鉀/草酸銨、三乙酸錳/草酸、三乙酸錳/草酸銨、銻硝酸銨/草酸、銻硝酸銨/草酸

鉍等之組合。

於使用氧化還原起始劑之情形時，亦可將氧化劑或還原劑之任一者預先添加至聚合槽中，繼而連續或斷續地添加另一者而使聚合開始。例如，於使用過錳酸鉀/草酸鉍之情形時，較佳為向聚合槽中添加草酸鉍，並向其中連續地添加過錳酸鉀。

再者，於本說明書之氧化還原起始劑中，於記載為「過錳酸鉀/草酸鉍」之情形時，意指過錳酸鉀與草酸鉍之組合。於其他化合物中亦相同。

【0079】 上述氧化還原起始劑尤佳為作為鹽之氧化劑與作為鹽之還原劑之組合。

例如，上述作為鹽之氧化劑更佳為選自由過硫酸鹽、過錳酸鹽、銻(IV)鹽及溴酸鹽所組成之群中之至少1種，進而較佳為過錳酸鹽，尤佳為過錳酸鉀。

又，上述作為鹽之還原劑更佳為選自由草酸鹽、丙二酸鹽、琥珀酸鹽、戊二酸鹽及溴酸鹽所組成之群中之至少1種，進而較佳為草酸鹽，尤佳為草酸鉍。

【0080】 作為上述氧化還原起始劑，具體而言，較佳為選自由過錳酸鉀/草酸、過錳酸鉀/草酸鉍、溴酸鉀/亞硫酸鉍、三乙酸錳/草酸鉍、及銻硝酸鉍/草酸鉍所組成之群中之至少1種，更佳為選自由過錳酸鉀/草酸、過錳酸鉀/草酸鉍、溴酸鉀/亞硫酸鉍、及銻硝酸鉍/草酸鉍所組成之群中之至少1種，進而較佳為過錳酸鉀/草酸。

【0081】 於使用氧化還原起始劑之情形時，可於聚合初期一次性添加氧化劑與還原劑，亦可於聚合初期一次性添加還原劑，並連續添加氧化劑，亦可於聚合初期一次性添加氧化劑，並連續添加還原劑，亦可連續添加氧化劑與還原劑之兩者。

【0082】 上述氧化還原聚合起始劑於在聚合初期添加一者，並連續添加剩餘另一者之情形時，就獲得SSG較低之PTFE之方面而言，較佳為使添加速度緩

慢減速，進而較佳為於聚合途中中止，作為該添加中止時期，較佳為消耗聚合反應所消耗之全部TFE之20~40質量%之前。

【0083】 於使用氧化還原起始劑作為聚合起始劑之情形時，相對於水性介質，氧化劑之添加量較佳為0.1 ppm以上，更佳為0.3 ppm以上，進而較佳為0.5 ppm以上，進而更佳為1.0 ppm以上，尤佳為5 ppm以上，進而更佳為10 ppm以上，又，較佳為10000 ppm以下，更佳為1000 ppm以下，進而較佳為100 ppm以下，進而更佳為10 ppm以下。還原劑之添加量較佳為0.1 ppm以上，更佳為1.0 ppm以上，進而較佳為3 ppm以上，進而更佳為5 ppm以上，尤佳為10 ppm以上，又，較佳為10000 ppm以下，更佳為1000 ppm以下，進而較佳為100 ppm以下，進而更佳為10 ppm以下。

又，於在上述乳化聚合中使用氧化還原起始劑之情形時，聚合溫度較佳為100°C以下，更佳為95°C以下，進而較佳為90°C以下。又，較佳為10°C以上，更佳為20°C以上，進而較佳為30°C以上。

【0084】 作為上述聚合起始劑，就提高黏合力、電極強度及電極之柔軟性之方面而言，較佳為水溶性自由基聚合起始劑、及氧化還原起始劑。

【0085】 上述水性介質意指供聚合進行之反應介質，並且意指包含水之液體。上述水性介質只要包含水即可，並無特別限定，亦可為包含水與例如醇、醚、酮等不含氟之有機溶劑、及/或沸點為40°C以下之含氟有機溶劑者。

【0086】 於上述乳化聚合中，亦可視需要使用成核劑、鏈轉移劑、緩衝劑、pH調整劑、穩定化助劑、分散穩定劑、自由基捕捉劑、聚合起始劑之分解劑、二羧酸等。

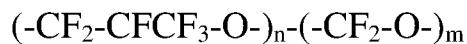
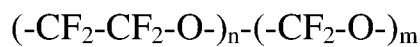
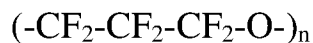
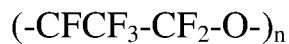
【0087】 為了調整粒徑，較佳為添加成核劑來進行上述乳化聚合。上述成核劑較佳為於聚合反應開始前添加。

作為上述成核劑，可使用公知者，例如較佳為選自由氟聚醚、非離子性界面

活性劑、及鏈轉移劑所組成之群中之至少1種，更佳為非離子性界面活性劑。

【0088】 作為上述氟聚醚，例如可例舉全氟聚醚(PFPE)酸或其鹽。

上述全氟聚醚(PFPE)酸或其鹽可具有分子之主鏈中之氧原子被具有1~3個碳原子之飽和氟化碳基隔開之任意鏈結構。又，可於分子中存在2種以上之氟化碳基。代表結構具有下述式所表示之重複單元：



【0089】 該等結構由Kasai記載於J. Appl. Polymer Sci.57, 797 (1995) 中。如該文獻所揭示，上述PFPE酸或其鹽可於一末端或兩末端具有羧酸基或其鹽。又，上述PFPE酸或其鹽可於一末端或兩末端具有磺酸、膦酸基或該等之鹽。又，上述PFPE酸或其鹽可於各末端具有不同基。關於單官能性PFPE，分子之另一末端通常經過氟化，可具有氫或氯原子。上述PFPE酸或其鹽具有至少2個醚氧、較佳為至少4個醚氧、進而更佳為至少6個醚氧。較佳為將醚氧隔開之氟化碳基之至少1個、更佳為此種氟化碳基之至少2個具有2或3個碳原子。進而更佳為將醚氧隔開之氟化碳基之至少50%具有2或3個碳原子。又，較佳為上述PFPE酸或其鹽具有合計至少15個碳原子，例如上述重複單元結構中之n或n+m之較佳之最小值至少為5。於一個末端或兩末端具有酸基之2個以上之上述PFPE酸或其鹽可用於本發明之製造方法。上述PFPE酸或其鹽較佳為具有未達6000 g/莫耳之數量平均分子量。

【0090】 就可使PTFE進一步高分子量化、可提高電極合劑片材之強度之方面而言，較佳為添加自由基捕捉劑或聚合起始劑之分解劑進行上述乳化聚合。上述自由基捕捉劑或聚合起始劑之分解劑較佳為於聚合反應開始後且較佳為聚

合反應所消耗之所有TFE之10質量%以上、較佳為20質量%以上被聚合之前添加，又，較佳為50質量%以下、較佳為40質量%以下被聚合之前添加。於進行下述脫壓及再升壓之情形時，較佳為於其後添加。

【0091】 作為上述自由基捕捉劑，使用加成或者鏈轉移至聚合體系內之游離基後不具有再開始能力之化合物。具體而言，使用具有如下功能的化合物：容易與一次自由基或成長自由基產生鏈轉移反應，生成其後不會與單體反應之穩定自由基，或者容易與一次自由基或成長自由基產生加成反應而生成穩定自由基。

關於一般被稱為鏈轉移劑者，其活性係由鏈轉移常數與再起始效率來表徵，鏈轉移劑之中再起始效率幾乎為0%者被稱為自由基捕捉劑。

上述自由基捕捉劑例如亦可稱為「於聚合溫度時與TFE之鏈轉移常數大於聚合速度常數，且再起始效率實質上為0%之化合物」。「再起始效率實質上為0%」意指所產生之自由基因自由基捕捉劑而成為穩定自由基。

較佳為聚合溫度時與TFE之鏈轉移常數（ C_s ）（＝鏈轉移速度常數（ k_c ）/聚合速度常數（ k_p ））大於0.1之化合物，上述化合物之鏈轉移常數（ C_s ）更佳為0.5以上，進而較佳為1.0以上，進而更佳為5.0以上，尤佳為10以上。

【0092】 作為上述自由基捕捉劑，例如較佳為選自由芳香族羥基化合物、芳香族胺類、 N,N -二乙基羥基胺、醃化合物、萜烯、硫氰酸鹽、及二氯化銅（ $CuCl_2$ ）所組成之群中之至少1種。

作為芳香族羥基化合物，可例舉：未經取代之苯酚、多酚、水楊酸、間或對水楊酸、沒食子酸、萘酚等。

作為上述未經取代之苯酚，可例舉：鄰、間或對硝基苯酚、鄰、間或對胺基苯酚、對亞硝基苯酚等。作為多酚，可例舉：鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚、1,3,5-苯三酚、1,3-萘二酚等。

作為芳香族胺類，可例舉鄰、間或對苯二胺、聯苯胺等。

作為上述醌化合物，可例舉鄰、間或對苯醌、1,4-萘醌、茜素等。

作為硫氰酸鹽，可例舉：硫氰酸銨 (NH_4SCN)、硫氰酸鉀 (KSCN)、硫氰酸鈉 (NaSCN) 等。

作為上述自由基捕捉劑，其中，較佳為芳香族經基化合物，更佳為未經取代苯酚或多酚，進而較佳為對苯二酚。

【0093】 就適度減小標準比重之觀點而言，上述自由基捕捉劑之添加量較佳為相當於聚合起始劑濃度之3~500% (莫耳基準) 之量。更佳之下限為10% (莫耳基準)，進而較佳為15% (莫耳基準)。更佳之上限為400% (莫耳基準)，進而較佳為300% (莫耳基準)。

【0094】 作為上述聚合起始劑之分解劑，只要為能夠分解所使用之聚合起始劑之化合物即可，例如較佳為選自由亞硫酸鹽、重亞硫酸鹽、溴酸鹽、二亞胺、二亞胺鹽、草酸、草酸鹽、銅鹽、及鐵鹽所組成之群中之至少1種。作為亞硫酸鹽，可例舉亞硫酸鈉、亞硫酸銨。作為銅鹽，可例舉硫酸銅 (II)，作為鐵鹽，可例舉硫酸鐵 (II)。

就適度減小標準比重之觀點而言，上述分解劑之添加量較佳為相當於起始劑濃度之3~500% (莫耳基準) 之量。更佳之下限為10% (莫耳基準)，進而較佳為15% (莫耳基準)。更佳之上限為400% (莫耳基準)，進而較佳為300% (莫耳基準)。

【0095】 為了減少聚合中所產生之凝固物之量，上述乳化聚合可於相對於水性介質而言為5~500 ppm之二羧酸之存在下進行，較佳為於10~200 ppm之二羧酸之存在下進行。若上述二羧酸相對於水性介質而言過少，則有無法獲得充分之效果之虞，若過多，則有會產生鏈轉移反應，而所獲得之聚合物成為低分子量者之虞。上述二羧酸更佳為150 ppm以下。上述二羧酸可於聚合反應開始前添加，

亦可於聚合途中添加。

【0096】 作為上述二羧酸，例如較佳為通式： HOOCRCOOH （式中，R表示碳數1~5之伸烷基）所表示者，更佳為琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸，進而較佳為琥珀酸。

【0097】 於上述乳化聚合中，聚合溫度、聚合壓力係根據所使用之單體之種類、目標PTFE之分子量、反應速度適當確定。通常，聚合溫度為5~150°C，較佳為10°C以上，更佳為30°C以上，進而較佳為50°C以上。又，更佳為120°C以下，進而較佳為100°C以下。

聚合壓力為0.05~10 MPaG。聚合壓力更佳為0.3 MPaG以上，進而較佳為0.5 MPaG以上。又，更佳為5.0 MPaG以下，進而較佳為3.0 MPaG以下。

【0098】 於使用VDF作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，就容易獲得上述各物性之方面而言，較佳為將聚合開始時（起始劑添加時）之反應器內之氣體中之VDF濃度設為0.001莫耳%以上，更佳為設為0.01莫耳%以上。又，上述濃度可為15莫耳%以下，較佳為設為6.0莫耳%以下，進而較佳為設為5.0莫耳%以下，進而更佳為設為3.0莫耳%以下，尤佳為設為1.0莫耳%以下。上述VDF濃度其後可維持至聚合反應結束為止，亦可於途中實施脫壓。VDF較佳為於聚合開始前一次性添加，亦可於聚合開始後連續或斷續地添加一部分。

【0099】 於使用VDF作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，較佳為於將VDF投入至聚合容器中後至聚合結束為止不進行脫壓。藉此，可使VDF殘留於體系中直至聚合最終結束為止，從而可進一步提高使用所獲得之PTFE之電極合劑片材之強度。

【0100】 於使用HFP作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，就容易獲得上述各物性之方面而言，較佳為將聚合開始時（起始劑添加時）之反應器內之氣體中HFP濃度設為0.01~3.0莫耳%。進而，較佳為聚合反應所消耗之所有

TFE之40質量%被聚合之時點之反應器內之氣體中HFP濃度大於0莫耳%且為0.2莫耳%以下。上述HFP濃度較佳為於其後維持至聚合反應結束為止。HFP可於聚合開始前一次性添加，亦可於聚合開始前添加一部分，並於聚合開始後連續或斷續地添加。藉由使HFP殘留至聚合反應之最後為止，儘管使用所獲得之PTFE之電極合劑片材之強度較高，擠出壓力亦降低。

【0101】 於使用HFP作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，就進一步提高使用所獲得之PTFE之電極合劑片材之強度之方面而言，較佳為於聚合反應所消耗之所有TFE之5~40質量%被聚合之前脫壓，其後僅藉由TFE再升壓。

上述脫壓較佳為以反應器內之壓力成為0.2 MPaG以下之方式進行，更佳為以成為0.1 MPaG以下之方式進行，進而較佳為以成為0.05 MPaG以下之方式進行。又，較佳為以成為0.0 MPaG以上之方式進行。

又，上述脫壓、再升壓亦可進行多次。脫壓亦可使用真空泵進行直至減壓下為止。

【0102】 於使用CTFE作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，就容易獲得上述各物性之方面而言，較佳為將聚合開始時（起始劑添加時）之反應器內之氣體中之CTFE濃度設為0.001莫耳%以上，更佳為設為0.01莫耳%以上。又，上述濃度較佳為設為3.0莫耳%以下，更佳為設為1.0莫耳%以下。上述CTFE濃度可於其後維持至聚合反應結束為止，亦可於途中實施脫壓。CTFE較佳為於聚合開始前一次性添加，亦可於聚合開始後連續或斷續地添加一部分。

【0103】 於使用CTFE作為改質單體之情形時，於上述乳化聚合中，較佳為將CTFE投入至聚合容器中後直至聚合結束為止不進行脫壓。藉此，可使CTFE殘留於體系中直至聚合最終結束為止，從而可進一步提高使用所獲得之PTFE之電極合劑片材之強度。

【0104】 步驟（B）中之凝析可藉由公知之方法進行。

【0105】 步驟（C）係將步驟（B）中所獲得之濕潤粉末配置於底面及/或側面具有通氣性之容器中，並於130~300°C之溫度進行2小時以上之時間熱處理之步驟。藉由在以如上方式極限限定之條件下進行熱處理，可高效率地將上述分子量1000以下之含氟化合物與水一併去除，從而可使該含氟化合物及水分之含量成為上述範圍內。

【0106】 就可進一步高效率地將水分及含氟化合物去除之方面而言，步驟（C）中之熱處理之溫度較佳為140°C以上，更佳為150°C以上，進而較佳為160°C以上，進而更佳為180°C以上，進而較佳為200°C以上，尤佳為220°C以上，又，較佳為280°C以下，更佳為250°C以下。

【0107】 就可進一步高效率地將水分及含氟化合物去除之方面而言，步驟（C）中之熱處理之時間較佳為5小時以上，更佳為10小時以上，進而較佳為15小時以上。上限並無特別限定，例如較佳為100小時，更佳為50小時，進而較佳為30小時。

【0108】 就可進一步高效率地將水分及含氟化合物去除之方面而言，步驟（C）中之風速較佳為0.01 m/s以上，更佳為0.03 m/s以上，進而較佳為0.05 m/s以上，進而更佳為0.1 m/s以上。又，就抑制粉末飛濺之觀點而言，較佳為50 m/s以下，更佳為30 m/s以下，進而較佳為10 m/s以下。

【0109】 步驟（C）中之熱處理可使用電爐或蒸氣爐進行。例如可使用並流箱型電爐、通氣式箱型電爐、通氣式輸送機式電爐、帶式電爐、輻射式輸送機式電爐、流動層電爐、真空電爐、攪拌式電爐、氣流式電爐、熱風循環式電爐等電爐、或與上述對應之蒸氣爐（將上述各電爐之裝置名中之電爐改讀成蒸氣爐之裝置）進行。就可進一步高效率地去除水分及含氟化合物之方面而言，較佳為並流箱型電爐、通氣式箱型電爐、通氣式輸送機式電爐、帶式電爐、流動層電爐、熱風循環式電爐、與上述對應之蒸氣爐（將上述各電爐之裝置名中之電爐改讀成

蒸氣爐之裝置)。

【0110】 步驟(C)中之熱處理係將上述濕潤粉末配置於底面及/或側面具有通氣性之容器中進行。上述底面及/或側面具有通氣性之容器只要為可耐受上述熱處理溫度者即可，較佳為不鏽鋼等金屬製。

作為上述底面及/或側面具有通氣性之容器，較佳為底面及/或側面有通氣性之托盤(平盤)，進而較佳為底面及/或側面係由網製作之托盤(網狀托盤(mesh tray))。

上述網較佳為編織網及穿孔金屬之任一者。

上述網之網眼較佳為2000 μm 以下(ASTM標準之10目以上)，更佳為595 μm 以下(30目以上)，進而較佳為297 μm 以下(50目以上)，進而更佳為177 μm 以下(80目以上)，進而更佳為149 μm 以下(100目以上)，尤佳為74 μm 以下(200目以上)。又，較佳為25 μm 以上(500目以下)。

作為上述網為編織網之情形時之編織方法，例如可例舉平織、斜織、荷蘭平紋編織、荷蘭斜紋編織。

上述網為穿孔金屬之情形時之開孔率較佳為10%以上，更佳為20%以上，進而較佳為30%以上。又，較佳為95%以下。

【0111】 於步驟(C)中，就可進一步高效率地將水分及含氟化合物去除之方面而言，上述濕潤粉末之配置量較佳為10 g/cm^2 以下，更佳為8 g/cm^2 以下，進而較佳為5 g/cm^2 以下，尤佳為3 g/cm^2 以下，又，較佳為0.01 g/cm^2 以上，更佳為0.05 g/cm^2 以上，進而較佳為0.1 g/cm^2 以上。

【0112】 就可進一步高效率地將水分及含氟化合物去除之方面而言，於步驟(C)中進行熱處理之濕潤粉末之水分含量相對於上述濕潤粉末，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，又，較佳為150質量%以下，更佳為100質量%以下。

【0113】 本發明之PTFE粉末用於電極用黏合劑。於上述電極用黏合劑中，可將本發明之PTFE粉末單獨使用，亦可與其他材料（例如PTFE以外之聚合物）混合使用，較佳為將本發明之PTFE粉末實質上單獨使用，更佳為單獨使用。再者，將本發明之PTFE粉末實質上單獨使用意指以電極用黏合劑中之PTFE粉末之量成為下述範圍內之方式使用。

【0114】 本發明提供一種電極用黏合劑，其實質上僅由PTFE粉末構成，上述PTFE粉末實質上不含水分及分子量1000以下之含氟化合物。

本發明之黏合劑包含特定PTFE粉末，因此係可持續之製品，又，可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化（例如高溫保存時之電容之降低）。又，亦可提高電極強度。又，能以粉體之形式直接與電極活性物質混合，因此無須使用有機溶劑，從而可削減使用有機溶劑所產生之步驟及成本。

【0115】 作為本發明之黏合劑中之PTFE粉末，可使用與上述本發明之PTFE粉末相同者，較佳之態樣亦相同。

【0116】 本發明之黏合劑實質上僅由上述PTFE粉末構成。藉此，可顯著地發揮上述PTFE粉末所帶來之效果。實質上僅由上述PTFE粉末構成意指上述PTFE粉末之含量相對於上述黏合劑為95.0質量%以上。

上述PTFE粉末之含量相對於上述黏合劑，較佳為98.0質量%以上，更佳為99.0質量%以上，進而較佳為99.5質量%以上，尤佳為99.9質量%以上，最佳為99.95質量%以上。

亦較佳為本發明之黏合劑僅由上述PTFE粉末構成。

【0117】 本發明之黏合劑較佳為實質上不含有機溶劑。藉此，可削減使用有機溶劑所產生之步驟及成本。實質上不含有機溶劑意指相對於上述黏合劑之有機溶劑含量為5質量%以下。

上述有機溶劑含量較佳為3質量%以下，更佳為1質量%以下，進而較佳為0.1

質量%以下，進而更佳為0.01質量%以下，尤佳為0.001質量%以下。

【0118】 本發明之黏合劑之形態較佳為粉末。

【0119】 本發明之黏合劑可較佳地用作鋰離子電池等二次電池之電極用黏合劑。

【0120】 本發明亦提供一種包含上述本發明之PTFE粉末或本發明之電極用黏合劑及電極活性物質之電極合劑。若使用本發明之電極合劑，則可獲得「為可持續之製品、並且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化（例如高溫保存時之電容之降低）之電極」。又，亦可提高電極強度。又，即便黏合劑之量較少，亦可保持電極活性物質。

【0121】 作為上述電極活性物質，可例舉正極活性物質及負極活性物質。

【0122】 作為正極活性物質，只要為可電化學性地吸藏・釋放鹼金屬離子者即可，並無特別限制，例如較佳為含有鹼金屬及至少1種過渡金屬之物質。作為具體例，可例舉含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物、含鹼金屬之過渡金屬磷酸化合物、導電性高分子等。其中，作為正極活性物質，較佳為產生高電壓之含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物。作為上述鹼金屬離子，可例舉鋰離子、鈉離子、鉀離子等。於較佳之態樣中，鹼金屬離子可為鋰離子。即，於該態樣中，鹼金屬離子二次電池係鋰離子二次電池。

【0123】 作為上述含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物，例如可例舉：



（式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬； $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； M^1 係選自由Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中之至少1種金屬）所表示之鋰・錳尖晶石複合氧化物、



(式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬； $0 \leq c \leq 0.5$ ； M^2 係選自由Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中之至少1種金屬)所表示之鋰·鎳複合氧化物、或



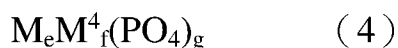
(式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬； $0 \leq d \leq 0.5$ ； M^3 係選自由Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中之至少1種金屬)所表示之鋰·鈷複合氧化物。上述中，M較佳為選自由Li、Na及K所組成之群中之1種金屬，更佳為Li或Na，進而較佳為Li。

【0124】 其中，就可提供能量密度較高且高輸出之二次電池之方面而言，較佳為 MCoO_2 、 MMnO_2 、 MNiO_2 、 MMn_2O_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、或 $\text{MNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等，較佳為下述通式(3)所表示之化合物。



(式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬， M^5 表示選自由Fe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中之至少1種， $(h+i+j+k) = 1.0$ 、 $0 \leq h \leq 1.0$ 、 $0 \leq i \leq 1.0$ 、 $0 \leq j \leq 1.5$ 、 $0 \leq k \leq 0.2$)。

【0125】 作為上述含鹼金屬之過渡金屬磷酸化合物，例如可例舉下述式(4)：



(式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬， M^4 表示選自由V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu所組成之群中之至少1種， $0.5 \leq e \leq 3$ 、 $1 \leq f \leq 2$ 、 $1 \leq g \leq 3$)所表示之化合物。上述中，M較佳為選自由Li、Na及K所組成之群中之1種金屬，更佳為Li或Na，進而較佳為Li。

【0126】 作為上述含鋰之過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為具體例，例如可例舉 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等磷酸鐵類、 LiCoPO_4 等磷酸鈷類、利用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他元素取代成為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體之過渡金屬原子之一部分而成者等。作為上述含鋰之過渡金屬磷酸化合物，較佳為具有橄欖石型結構者。

【0127】 作為其他正極活性物質，可例舉： MFePO_4 、 $\text{MNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{M}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 、 MV_3O_6 、 M_2MnO_3 等。就即便於以超過4.4 V之電壓或4.6 V以上之電壓使二次電池運作之情形時，結晶結構亦不會崩解之方面而言，尤佳為 M_2MnO_3 、 $\text{MNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 等正極活性物質。因此，使用包含上述所例示之正極活性物質之正極材料之二次電池等電化學器件即便於高溫下保管之情形時，殘存電容亦不易降低，電阻增加率亦不易變化，並且即便以高電壓運作，電池性能亦不會劣化，因此較佳。

【0128】 作為其他正極活性物質，亦可例舉 M_2MnO_3 與 MM^6O_2 （式中，M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬， M^6 係Co、Ni、Mn、Fe等過渡金屬）之固溶體材料等。

【0129】 作為上述固溶體材料，例如為通式 $\text{M}_x[\text{Mn}_{(1-y)}\text{M}^7]_y\text{O}_z$ 所表示之鹼金屬錳酸化物。此處，式中之M係選自由Li、Na及K所組成之群中之至少1種金屬， M^7 係由M及Mn以外之至少一種金屬元素構成，例如包含選自由Co、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Cr、Zr及Sn所組成之群中之一種或兩種以上之元素。又，式中之x、y、z之值係 $1 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $1.5 < z < 3$ 之範圍。其中，就可提供具有高能量密度之鹼金屬離子二次電池之方面而言，較佳為以如 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.14}\text{Ni}_{0.14}\text{O}_2$ 之 Li_2MnO_3 為基質使 LiNiO_2 或 LiCoO_2 固溶而成之含錳之固溶體材料。

【0130】 又，若使正極活性物質包含磷酸鋰，則連續充電特性提高，因此

較佳。磷酸鋰之使用並無限制，較佳為將上述正極活性物質與磷酸鋰混合使用。所使用之磷酸鋰之量相對於上述正極活性物質與磷酸鋰之合計，下限較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，上限較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

【0131】 作為上述導電性高分子，可例舉p-摻雜型導電性高分子或n-摻雜型導電性高分子。作為導電性高分子，可例舉聚乙炔系、聚伸苯基系、雜環聚合物、離子性聚合物、梯狀及網狀聚合物等。

【0132】 又，亦可使用於上述正極活性物質之表面附著有與之不同之組成之物質者。作為表面附著物質，可例舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物；硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽；碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽、碳等。

【0133】 該等表面附著物質例如可藉由以下方法等附著於該正極活性物質表面：溶解或懸浮於溶劑中，含浸添加至該正極活性物質中並進行乾燥之方法；使表面附著物質前驅物溶解或懸浮於溶劑中，含浸添加至該正極活性物質中後，藉由加熱等進行反應之方法；添加至正極活性物質前驅物中，同時進行焙燒。再者，於使碳附著之情形時，亦可使用使碳質以例如活性碳等形態之後機械附著於該正極活性物質之方法。

【0134】 作為表面附著物質之量，相對於上述正極活性物質，以質量計，以下述量使用：下限較佳為0.1 ppm以上、更佳為1 ppm以上、進而較佳為10 ppm以上且上限較佳為20%以下、更佳為10%以下、進而較佳為5%以下。藉由表面附著物質，可抑制於正極活性物質表面之電解液之氧化反應，從而可提高電池壽命，但存在如下情況：於其附著量過少之情形時，無法充分地表現出其效果，於過多之情形時，會阻礙鋰離子之進出，故阻力增加。

【0135】 正極活性物質之粒子之形狀可例舉如習知使用之塊狀、多面體

狀、球狀、橢圓球狀、板狀、針狀、柱狀等。又，亦可使一次粒子凝聚而形成二次粒子。

【0136】 正極活性物質之振實密度較佳為 0.5 g/cm^3 以上，更佳為 0.8 g/cm^3 以上，進而較佳為 1.0 g/cm^3 以上。若該正極活性物質之振實密度低於上述下限，則存在以下情況：於形成正極活性物質層時，所需分散介質量增加，並且導電材及黏合劑之所需量增加，正極活性物質對正極活性物質層之填充率被限制，而電池電容被限制。藉由使用振實密度較高之複合氧化物粉體，可形成高密度之正極活性物質層。振實密度通常越大越佳，並無特別上限，但若過大，則存在正極活性物質層內之將電解液作為介質之鋰離子之擴散速度被限制，而負載特性容易降低之情況，故上限較佳為 4.0 g/cm^3 以下，更佳為 3.7 g/cm^3 以下，進而較佳為 3.5 g/cm^3 以下。

上述振實密度係作為將正極活性物質粉體 $5 \sim 10 \text{ g}$ 添加至 10 ml 之玻璃製量筒中，並以衝程約 20 mm 振實 200 次時之粉體填充密度（振實密度） g/cm^3 而求出。

【0137】 正極活性物質之粒子之中徑 d_{50} （於一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時為二次粒徑）較佳為 $0.3 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.8 \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $1.0 \mu\text{m}$ 以上，又，較佳為 $30 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $27 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $25 \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $22 \mu\text{m}$ 以下。若低於上述下限，則存在無法獲得高振實密度者之情形，若超過上限，則存在會產生以下問題之情形：鋰於粒子內之擴散耗費時間，故會導致電池性能降低，於製作電池正極時，即利用溶劑使活性物質與導電材或黏合劑等漿料化並塗佈成薄膜狀時，會產生條紋等。此處，藉由將 2 種以上之具有不同中徑 d_{50} 之上述正極活性物質進行混合，可進而提高度正極製作時之填充性。

【0138】 上述中徑 d_{50} 係藉由公知之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置進行測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分佈計之情形時，使用 0.1

質量%六偏磷酸鈉水溶液作為測定時所使用之分散介質，進行5分鐘超音波分散後設定測定折射率1.24來進行測定。

【0139】 於一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時，作為上述正極活性物質之平均一次粒徑，較佳為0.05 μm 以上，更佳為0.1 μm 以上，進而較佳為0.2 μm 以上，上限較佳為5 μm 以下，更佳為4 μm 以下，進而較佳為3 μm 以下，最佳為2 μm 以下。若超過上述上限，則存在以下情形：不易形成球狀之二次粒子，會對粉體填充性造成不良影響，比表面積大幅降低，因此輸出特性等電池性能降低之可能性增高。反之，若低於上述下限，則通常存在以下情形：結晶未發達，故會產生充放電之可逆性較差等問題。

上述平均一次粒徑係藉由使用掃描電子顯微鏡 (SEM) 之觀察進行測定。具體而言，係藉由如下方式求出：於10000倍之倍率之照片中，針對任意50個一次粒子，求出藉由一次粒子之相對於水平方向之直線之左右之交界線所形成之切片之最長值，並採用平均值。

【0140】 正極活性物質之BET比表面積較佳為0.1 m^2/g 以上，更佳為0.2 m^2/g 以上，進而較佳為0.3 m^2/g 以上，上限較佳為50 m^2/g 以下，更佳為40 m^2/g 以下，進而較佳為30 m^2/g 以下。存在以下情形：若BET比表面積小於該範圍，則電池性能容易降低，若大於該範圍，則振實密度不易上升，而正極活性物質層形成時之塗佈性容易產生問題。

上述BET比表面積係以藉由下述方式所得之值來定義：使用表面積計 (例如大倉理研公司製造之全自動表面積測定裝置)，於氮氣流通下並於150°C對試樣進行30分鐘預乾燥，然後使用以相對於大氣壓之氮氣之相對壓之值成為0.3之方式準確地調整之氮氣氫氣混合氣體，藉由基於氣體流動法之氮氣吸附BET1點法進行測定。

【0141】 於將本發明之二次電池用作油電混合車用或分散電源用之大型

鋰離子二次電池之情形時，要求高輸出，故上述正極活性物質之粒子較佳為二次粒子成為主體。上述正極活性物質之粒子較佳為包含0.5~7.0體積%之二次粒子之平均粒徑為40 μm 以下且平均一次粒徑為1 μm 以下之微粒子者。藉由含有平均一次粒徑為1 μm 以下之微粒子，與電解液之接觸面積增大，可進一步加速鋰離子於電極合劑與電解液之間之擴散，結果可提高電池之輸出性能。

【0142】 作為正極活性物質之製造法，使用通常作為無機化合物之製造法之方法。尤其是製作球狀或橢圓球狀之活性物質時，想到各種方法，例如可例舉如下方法等：將過渡金屬之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，進行攪拌，並同時調節pH，製作回收球狀之前驅物，視需要對其進行乾燥後，添加LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源，並於高溫焙燒，獲得活性物質。

【0143】 為了製造正極，可將上述正極活性物質單獨使用，亦可將不同組成之2種以上以任意組合或比率併用。作為該情形時之較佳之組合，可例舉： LiCoO_2 與 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等三元系之組合、 LiCoO_2 與 LiMn_2O_4 或者該Mn之一部分被其他過渡金屬等取代而成者之組合、或者 LiFePO_4 與 LiCoO_2 或者該Co之一部分被其他過渡金屬等取代而成者之組合。

【0144】 就電池電容較高之方面而言，上述正極活性物質之含量較佳為正極合劑之50~99.5質量%，更佳為80~99質量%。又，正極活性物質層中之含量較佳為80質量%以上，更佳為82質量%以上，尤佳為84質量%以上。又，上限較佳為99質量%以下，更佳為98質量%以下。若正極活性物質層中之正極活性物質之含量較低，則存在電容變得不充分之情形。反之，若含量過高，則存在正極之強度不足之情形。

【0145】 作為負極活性物質，並無特別限定，例如可例舉：鋰金屬、人造石墨、石墨碳纖維、樹脂焙燒碳、熱分解氣相成長碳、焦炭、中間相碳微球（MCMB）、呋喃甲醇樹脂焙燒碳、多并苯、瀝青系碳纖維、氣相成長碳纖維、

天然石墨及難石墨化碳等包含碳質材料者；矽及矽合金等含矽之化合物；自 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等中選擇之任一者或2種以上之混合物等。其中，可尤佳地使用於至少一部分中包含碳質材料者或含矽之化合物。

【0146】 本發明中所使用之負極活性物質較佳為構成元素中包含矽。藉由製成構成元素中包含矽者，可製作高電容之電池。

【0147】 作為包含矽之材料，較佳為具有矽粒子、矽之微粒子分散於矽系化合物中之結構之粒子、通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 所表示之氧化矽粒子、或該等之混合物。藉由使用該等，獲得初次充放電效率更高、高電容且循環特性優異之鋰離子二次電池用負極合劑。

【0148】 本發明中之氧化矽係非晶質矽氧化物之總稱，歧化前之氧化矽係由通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 所表示。 x 較佳為 $0.8 \leq x < 1.6$ ，更佳為 $0.8 \leq x < 1.3$ 。該氧化矽例如可藉由對「將二氧化矽與金屬矽之混合物進行加熱而生成之一氧化矽氣體」進行冷卻、析出而獲得。

【0149】 具有矽之微粒子分散於矽系化合物中之結構之粒子例如可藉由如下方法獲得：對將矽之微粒子與矽系化合物混合而成者進行焙燒之方法；或將通式 SiO_x 所表示之歧化前之氧化矽粒子於氫氣等非活性之非氧化性環境中，於 400°C 以上、較佳為 $800 \sim 1,100^\circ\text{C}$ 之溫度進行熱處理，並進行歧化反應。尤其是利用後一方法獲得之材料均勻地分散有矽之微結晶，故而較佳。藉由如上述之歧化反應，可使矽奈米粒子之尺寸成為 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 。再者，具有矽奈米粒子分散於氧化矽中之結構的粒子中之氧化矽較理想為二氧化矽。再者，可藉由穿透式電子顯微鏡確認矽之奈米粒子（結晶）分散於無定形氧化矽中。

【0150】 包含矽之粒子之物性可根據目標複合粒子適當選定。例如，平均粒徑較佳為 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ，下限更佳為 $0.2 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上。上限更佳為 $30 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下。上述平均粒徑係由藉由雷射繞射法

而進行之粒度分佈測定中之重量平均粒徑表示。

【0151】 BET比表面積較佳為 $0.5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面積為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則無塗佈於電極時之接著性降低而電池特性降低之虞。又，若為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，則無粒子表面之二氧化矽之比例增大，用作鋰離子二次電池用負極材時電池電容降低之虞。

【0152】 藉由對上述包含矽之粒子進行碳被覆而賦予導電性，發現電池特性提高。作為用於賦予導電性之方法，可例舉：與石墨等具有導電性之粒子混合之方法；利用碳被膜被覆上述包含矽之粒子之表面之方法；及將其兩者組合之方法；較佳為利用碳被膜被覆之方法，更佳為進行化學蒸鍍（CVD）之方法。

【0153】 為了增加所獲得之電極合劑之電容，上述負極活性物質之含量於電極合劑中較佳為40質量%以上，更佳為50質量%以上，尤佳為60質量%以上。又，上限較佳為99質量%以下，更佳為98質量%以下。

【0154】 本發明之電極合劑進而較佳為有含導電助劑。

作為上述導電助劑，可任意使用公知之導電材。作為具體例，可例舉：銅、鎳等金屬材料；天然石墨、人造石墨等石墨（graphite）；乙炔黑、科琴黑、煙囪黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等碳黑；針狀焦、奈米碳管、富勒烯、VGCF等無定形碳等碳材料等。再者，該等可單獨使用1種，亦可將2種以上以任意組合及比率併用。

【0155】 導電助劑係以於電極合劑中，含有通常為0.01質量%以上、較佳為0.1質量%以上、更佳為1質量%以上，又，通常為50質量%以下、較佳為30質量%以下、更佳為15質量%以下之方式使用。若含量低於該範圍，則存在導電性變得不充分之情形。反之，若含量高於該範圍，則存在電池電容降低之情形。

【0156】 本發明之電極合劑亦可進而含有熱塑性樹脂。作為熱塑性樹脂，可例舉：聚偏二氟乙烯或聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚

環氧乙烷等。可單獨使用1種，亦可將2種以上以任意組合及比率併用。

【0157】 熱塑性樹脂相對於電極活性物質之比例通常為0.01質量%以上，較佳為0.05質量%以上，更佳為0.10質量%以上，又，通常為3.0質量%以下，較佳為2.5質量%以下，更佳為2.0質量%以下之範圍。藉由添加熱塑性樹脂，可提高電極之機械強度。又，若超過該範圍，則存在會產生電極合劑中所占之電極活性物質之比例降低，而電池之電容降低之問題或活性物質間之阻力增大之問題。

【0158】 於本發明之電極合劑中，黏合劑之含量相對於上述電極合劑，可為0.1質量%以上，較佳為0.2質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，又，可為50質量%以下，較佳為40質量%以下，進而較佳為30質量%以下，進而更佳為10質量%以下，尤佳為5質量%以下，最佳為3質量%以下。若黏合劑之比例過低，則存在無法充分保持電極合劑活性物質而電極合劑片材之機械強度不足，從而導致循環特性等電池性能變差之情形。另一方面，若過高，則存在導致電池電容及導電性降低之情形。本發明之黏合劑由於黏合力優異，故即便含量較少，亦可充分地保持電極活性物質。

【0159】 於本發明之電極合劑中，黏合劑成分較佳為實質上僅由上述PTFE粉末構成，更佳為僅由上述PTFE粉末構成。黏合劑成分實質上僅由上述PTFE粉末構成意指構成電極合劑之黏合劑成分中之上述PTFE粉末之含量相對於上述黏合劑成分為95.0質量%以上。上述PTFE粉末之含量相對於上述黏合劑成分，較佳為98.0質量%以上，更佳為99.0質量%以上，進而較佳為99.5質量%以上，尤佳為99.9質量%以上，最佳為99.95質量%以上。

【0160】 本發明之電極合劑較佳為片狀。

【0161】 本發明之電極合劑可較佳地用作二次電池用之電極合劑。本發明之電極合劑尤其適合鋰離子二次電池。本發明之電極合劑於用於二次電池時，通常係以片狀之形態使用。

【0162】 以下，示出包含電極合劑之電極合劑片材之具體製造方法之一例。上述電極合劑片材可藉由具有以下步驟之製造方法獲得：將包含電極活性物質及黏合劑、視需要之導電助劑之原料組成物進行混合之步驟（1）；將藉由上述步驟（1）所獲得之原料組成物成形成塊狀之步驟（2）；及將藉由上述步驟（2）所獲得之塊狀之原料組成物壓延成片狀之步驟（3）。

【0163】 於上述步驟（1）中，於將原料組成物混合之階段，原料組成物係以僅將電極活性物質、黏合劑等混合而不存在固定形狀之狀態存在。作為具體混合方法，可例舉使用W型混合機、V型混合機、滾筒型混合機、帶式混合機、圓錐螺旋型混合機、單軸混練機、雙軸混練機、混捏機、攪拌混合機、行星式混合機等進行混合之方法。

【0164】 於上述步驟（1）中，黏合劑混合條件較佳為設為1000 rpm以下。較佳為10 rpm以上，更佳為15 rpm以上，進而較佳為20 rpm以上，又，較佳為900 rpm以下，更佳為800 rpm以下，進而較佳為700 rpm以下之範圍。若低於上述範圍，則混合耗費時間，從而會對生產性造成影響。又，若高於上述範圍，則有原纖化過度進行而成為強度及柔軟性較差之電極合劑片材之虞。

【0165】 於上述步驟（2）中，成形成塊狀係指將原料組成物製成一塊。作為成形成塊狀之具體方法，可例舉擠出成形、加壓成形等。又，所謂「塊狀」，並非特別特定形狀，只要為成為一個塊狀之狀態即可，包含棒狀、片狀、球狀、立方體狀等形態。

【0166】 作為上述步驟（3）中之具體壓延方法，可例舉使用輥壓機、平板壓機、壓延輥（calendering roll）機等進行壓延之方法。

【0167】 又，亦較佳為具有於步驟（3）之後，對所獲得之壓延片材施加更大之負載，進而壓延成更薄之片狀之步驟（4）。亦較佳為重複進行步驟（4）。如此一來，並非一次性使壓延片材變薄，而是分階段逐次少量壓延，藉此使柔軟

性變得更良好。作為步驟（4）之次數，較佳為2次以上且10次以下，更佳為3次以上且9次以下。作為具體壓延方法，例如可例舉使2個或者複數個輥旋轉，並使壓延片材穿過其間，藉此加工成相對較薄之片狀之方法等。

【0168】 又，就調整原纖維直徑之觀點而言，亦較佳為具有於步驟（3）或步驟（4）之後，將壓延片材粗粉碎後再次成形成塊狀，並壓延成片狀之步驟（5）。亦較佳為重複進行步驟（5）。作為步驟（5）之次數，較佳為1次以上且12次以下，更佳為2次以上且11次以下。

【0169】 作為於步驟（5）中，將壓延片材粗粉碎後成形成塊狀之具體方法，可例舉將片材摺疊之方法、或者成形成桿或者薄膜片狀之方法、碎片化之方法等。於本發明中，「粗粉碎」意指為了於後續步驟中壓延成片狀，使步驟（3）或步驟（4）中所獲得之壓延片材之形態變化成其他形態，亦包含如僅將壓延片材摺疊之情形。

【0170】 又，亦可於步驟（5）之後進行步驟（4），亦可將該過程重複進行。又，亦可於步驟（2）或（3）、（4）、（5）中進行單軸延伸或者雙軸延伸。又，亦可藉由步驟（5）中之粗粉碎程度調整原纖維直徑。

【0171】 於上述步驟（3）、（4）或（5）中，壓延率較佳為10%以上，進而較佳為20%以上，又，較佳為80%以下，更佳為65%以下，進而較佳為50%以下之範圍。若低於上述範圍，則壓延次數增大，並且耗費時間，會對生產性造成影響。又，若超出上述範圍，則有原纖化過度進行，而成為強度及柔軟性較差之電極合劑片材之虞。再者，此處所言之壓延率係指試樣之加工後之厚度相對於壓延加工前之厚度之減少率。壓延前之試樣可為塊狀之原料組成物，亦可為片狀之原料組成物。試樣之厚度係指壓延時施加負載之方向之厚度。

【0172】 上述電極合劑片材可藉由以下製造方法適當地製造，該製造方法之特徵在於包括：

步驟 (a)：將粉體成分與黏合劑進行混合而形成電極合劑之步驟、

步驟 (b)：對電極合劑進行壓延或擠出成形而製造片材之步驟，

步驟 (a) 之混合包括：

(a1) 使粉體成分與黏合劑均質化而製為粉末之步驟，

(a2) 將藉由步驟 (a1) 所獲得之粉末狀之原料混合物進行混合而製備電極合劑之步驟。

【0173】 例如，PTFE於約19°C及約30°C具有2個轉移溫度。若未達19°C，則PTFE可於維持形狀之狀態下容易地進行混合。然而，若超過19°C，則PTFE粒子之結構變得鬆弛，對機械剪切變得更敏感。於超過30°C之溫度會產生更高度之原纖化。

【0174】 因此，(a1) 之均質化較佳為於19°C以下、較佳為0°C~19°C之溫度下實施。

即，於此種 (a1) 中，較佳為抑制原纖化，並同時進行混合來均質化。

繼而進行之步驟即 (a2) 中之混合較佳為於30°C以上之溫度下進行，藉此促進原纖化。

【0175】 上述步驟 (a2) 係於較佳為30°C~150°C、更佳為35°C~120°C、進而更佳為40°C~80°C之溫度進行。

於一實施方式中，上述步驟 (b) 之壓延 (calendering) 或擠出係於30°C至150°C之間、較佳為35°C至120°C之間、更佳為40°C至100°C之間之溫度執行。

【0176】 上述步驟 (a) 之混合較佳為賦予剪切力並同時進行混合。

作為具體混合方法，可例舉使用W型混合機、V型混合機、滾筒型混合機、帶式混合機、圓錐螺旋型混合機、單軸混練機、雙軸混練機、混捏機、攪拌混合機、行星式混合機、亨舍爾混合機、高速混合機等進行混合之方法。

【0177】 混合條件只要適當設定轉速與混合時間即可。例如，轉速較佳為

設為15000 rpm以下。較佳為10 rpm以上，更佳為1000 rpm以上，進而較佳為3000 rpm以上，又，較佳為12000 rpm以下，更佳為11000 rpm以下，進而較佳為10000 rpm之範圍。若低於上述範圍，則混合耗費時間，從而會對生產性造成影響。又，若超出上述範圍，則有原纖化過度進行而成為強度較差之電極合劑片材之虞。

於步驟(a1)中，較佳為以弱於步驟(a2)之剪切力進行。

【0178】 於上述步驟(a2)中，原料組成物較佳為不含液體溶劑，亦可使用少量潤滑劑。即，亦可對藉由上述步驟(a1)所獲得之粉末狀之原料混合物添加潤滑劑而製備漿料。

【0179】 作為上述潤滑劑，並無特別限定，可例舉：水、醚化合物、醇、離子液體、碳酸酯、脂肪族烴（庚烷、二甲苯等低極性溶劑）、異烷烴系烴化合物及石油餾分（汽油（C4-C10）、石腦油（C4-C11）、燈油/石蠟（C10-C16）、及其等之混合物）等。

【0180】 上述潤滑劑較佳為水分含量為1000 ppm以下。

藉由使水分含量為1000 ppm以下而減少電化學器件之劣化，就該方面而言較佳。上述水分含量進而較佳為500 ppm以下。

【0181】 於使用上述潤滑劑之情形時，尤佳為庚烷、二甲苯等低極性溶劑、離子液體。

【0182】 於使用上述潤滑劑之情形時，其量相對於供於步驟(a1)中之組成物之總重量，可為5.0~35.0重量份，較佳為10.0~30.0重量份，更佳為15.0~25.0重量份。

【0183】 上述原料組成物較佳為實質上不含液體介質。習知之電極合劑形成方法通常係使用溶解有黏合劑之溶劑，製備分散有作為電極合劑成分之粉體之漿料，藉由塗佈該漿料並進行乾燥而製備電極合劑片材。於該情形時，使用溶解黏合劑之溶劑。然而，以往通常使用之可溶解黏合劑樹脂之溶劑限定於丁酸丁

酯等特定溶劑。該等會與固體電解質反應而使固體電解質劣化，故有時會導致電池性能降低。又，於庚烷等低極性溶劑中溶解之黏合劑樹脂非常有限，並且閃點較低，有時操作會變得繁雜。

【0184】 於形成電極合劑片材時不使用溶劑，而是使用水分較少之粉體狀之黏合劑，藉此可製造固體電解質之劣化較少之電池。進而，於如上述之製造方法中，可製造具有微細之纖維結構之含有黏合劑之電極合劑片材，又，因不製作漿料而可減輕製造製程之負擔。

【0185】 步驟（b）係壓延或擠出。壓延、擠出可藉由周知之方法進行。藉此，可成形為電極合劑片材之形狀。

步驟（b）較佳為包含：（b1）將藉由上述步驟（a）所獲得之電極合劑成形為塊狀之步驟、（b2）對塊狀之電極合劑進行壓延或擠出成形之步驟。

【0186】 成形為塊狀係指使電極合劑成為一塊。

作為成形為塊狀之具體方法，可例舉擠出成形、加壓成形等。

又，所謂「塊狀」，並未特別特定形狀，只要為成為一塊之狀態即可，包含棒狀、片狀、球狀、立方體狀等形態。上述塊之大小較佳為其截面之直徑或最小之一邊為10000 μm 以上。更佳為20000 μm 以上。

【0187】 作為上述步驟（b2）中之壓延或擠出成形之具體方法，可例舉使用輥壓機、壓延輥機等對電極合劑進行壓延之方法。

【0188】 上述步驟（b）較佳為於30~150°C進行。如上所述，PTFE於30°C附近具有玻璃轉移溫度，因此於30°C以上容易原纖化。因此，步驟（b）較佳為於此種溫度進行。

【0189】 並且，壓延或擠出受到剪切力，故藉此使PTFE原纖化而成形。

【0190】 亦較佳為具有於步驟（b）之後，對所獲得之壓延片材施加更大之負載，進而壓延成更薄之片狀之步驟（c）。亦較佳為重複進行步驟（c）。如此

一來，並非一次性使壓延片材變薄，而是分階段逐次少量壓延，藉此柔軟性變得更良好。

作為步驟(c)之次數，較佳為2次以上且10次以下，更佳為3次以上且9次以下。

作為具體壓延方法，例如可例舉使2個或者複數個輥旋轉，並使壓延片材穿過其間，藉此加工成相對較薄之片狀之方法等。

【0191】 又，就調整片材強度之觀點而言，亦較佳為具有於步驟(b)或步驟(c)之後，將壓延片材粗粉碎，然後再次成形為塊狀並壓延成片狀之步驟(d)。亦較佳為重複進行步驟(d)。作為步驟(d)之次數，較佳為1次以上且12次以下，更佳為2次以上且11次以下。

【0192】 作為於步驟(d)中，將壓延片材粗粉碎後成形為塊狀之具體方法，可例舉將壓延片材摺疊之方法、或者成形為桿或者薄膜片狀之方法、碎片化之方法等。於本發明中，所謂「進行粗粉碎」，意指為了於後續步驟中壓延成片狀，使步驟(b)或步驟(c)中所獲得之壓延片材之形態變化成其他形態，亦包含如僅將壓延片材摺疊之情形。

【0193】 又，亦可於步驟(d)之後進行步驟(c)，亦可將該過程重複進行。

又，亦可於步驟(a)或(b)、(c)、(d)中進行單軸延伸或者雙軸延伸。

又，亦可藉由步驟(d)中之粗粉碎程度調整片材強度。

【0194】 於上述步驟(b)、(c)或(d)中，壓延率較佳為10%以上，進而較佳為20%以上，又，較佳為80%以下，更佳為65%以下，進而較佳為50%以下之範圍。若低於上述範圍，則壓延次數增大，並且耗費時間，從而會對生產性造成影響。又，若超出上述範圍，則有過度進行原纖化，而成為強度及柔軟性較差之電極合劑片材之虞。

再者，此處所言之壓延率係指試樣之加工後之厚度相對於壓延加工前之厚度之減少率。壓延前之試樣可為塊狀之原料組成物，亦可為片狀之原料組成物。試樣之厚度係指壓延時施加負載之方向之厚度。

上述步驟(c)～(d)較佳為於30°C以上進行，更佳為60°C以上。又，較佳為於150°C以下進行。

【0195】 上述電極合劑片材可用作二次電池用之電極合劑片材。亦可作為負極、正極之任一者。上述電極合劑片材尤其適合鋰離子二次電池。

【0196】 本發明亦提供一種包含上述本發明之PTFE粉末或本發明之電極用黏合劑、電極活性物質、及集電體之電極。本發明之電極係可持續之製品，並且可抑制電池單元內部之氣體產生及電池特性劣化（例如高溫保存時之電容之降低）。又，強度亦優異。

【0197】 本發明之電極亦可包含上述本發明之電極合劑(較佳為電極合劑片材)、及集電體。

【0198】 本發明之電極可為正極，亦可為負極。

【0199】 上述正極較佳為由集電體、及包含上述正極活性物質之電極合劑片材構成。作為正極用集電體之材質，可例舉：鋁、鈦、鉭、不鏽鋼、鎳等金屬或其合金等金屬材料；碳布、碳紙等碳材料。其中，較佳為金屬材料、尤其是鋁或其合金。

【0200】 作為集電體之形狀，於金屬材料之情形時，可例舉金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、多孔金屬、沖孔金屬、發泡金屬等，於碳材料之情形時，可例舉碳板、碳薄膜、碳圓柱等。該等之中，較佳為金屬箔。再者，金屬箔亦可適當形成為網狀。金屬箔之厚度任意，通常為1 μm以上，較佳為3 μm以上，更佳為5 μm以上，又，通常為1 mm以下，較佳為100 μm以下，更佳為50 μm以下。若金屬箔薄於該範圍，則存在作為集電體所需之強度不足之情形。反之，若

金屬箔厚於該範圍，則存在有損操作性之情形。

【0201】 又，就降低集電體與正極活性物質層之電接觸電阻之觀點而言，亦較佳為將導電助劑塗佈於集電體之表面。作為導電助劑，可例舉碳或金、鉑、銀等貴金屬類。

【0202】 集電體與正極合劑之厚度之比並無特別限定，(將要注入電解液之前之單面之正極合劑之厚度) / (集電體之厚度) 之值較佳為20以下，更佳為15以下，最佳為10以下，又，較佳為0.5以上，更佳為0.8以上，最佳為1以上之範圍。若超出該範圍，則存在於高電流密度充放電時，集電體產生因焦耳熱而產生之發熱之情形。若低於該範圍，則存在集電體相對於正極活性物質之體積比增加，而電池之電容減少之情形。

【0203】 正極之製造只要藉由常規方法即可。例如，可例舉經由接著劑將上述電極合劑片材與集電體積層並進行真空乾燥之方法等。

【0204】 正極合劑片材之密度較佳為3.00 g/cm³以上，更佳為3.10 g/cm³以上，進而較佳為3.20 g/cm³以上，又，較佳為3.80 g/cm³以下，更佳為3.75 g/cm³以下，進而較佳為3.70 g/cm³以下之範圍。若超出該範圍，則存在下述情況：電解液對集電體/活性物質界面附近之滲透性降低，尤其在高電流密度之充放電特性降低而無法獲得高輸出。又，若低於該範圍，則存在活性物質間之導電性降低，電池電阻增大而無法獲得高輸出之情形。

【0205】 就高輸出且提高高溫時之穩定性之觀點而言，正極合劑片材之面積較佳為相對於電池包裝外殼之外表面積而言較大。具體而言，正極之電極合劑面積之總和相對於二次電池之外裝之表面積，以面積比計較佳為設為15倍以上，進而更佳為設為40倍以上。所謂電池包裝外殼之外表面積，於有底方型形狀之情形時，係根據除端子之突起部分以外之填充有發電元件之殼體部分之長、寬及厚度之尺寸，並藉由計算而求出之總面積。於有底圓筒形狀之情形時，係將除端子

之突起部分以外之填充有發電元件之殼體部分作為圓筒近似之幾何表面積。正極之電極合劑面積之總和係指與包含負極活性物質之合劑層對向的正極合劑層之幾何表面積，於隔著集電體箔於兩面形成有正極合劑層而成之結構中，係指分別算出各個面之面積之總和。

【0206】 正極之厚度並無特別限定，就高電容且高輸出之觀點而言，減去集電體之金屬箔厚度所剩之合劑層之厚度相對於集電體之單面而言，作為下限，較佳為10 μm 以上，更佳為20 μm 以上，又，較佳為500 μm 以下，更佳為450 μm 以下。

【0207】 又，亦可使用於上述正極之表面附著有與其不同組成之物質者。作為表面附著物質，可例舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物；硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽；碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽、碳等。

【0208】 上述負極較佳為由集電體及包含上述負極活性物質之電極合劑片材構成。作為負極用集電體之材質，可例舉：銅、鎳、鈦、鈮、不鏽鋼等金屬或其合金等金屬材料；碳布、碳紙等碳材料。其中，較佳為金屬材料、尤其是銅、鎳、或其合金。

【0209】 作為集電體之形狀，於金屬材料之情形時，可例舉金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、多孔金屬、沖孔金屬、發泡金屬等，於碳材料之情形時，可例舉碳板、碳薄膜、碳圓柱等。該等之中，較佳為金屬箔。再者，金屬箔亦可適當形成為網狀。金屬箔之厚度任意，通常為1 μm 以上，較佳為3 μm 以上，更佳為5 μm 以上，又，通常為1 mm以下，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下。若金屬箔薄於該範圍，則存在作為集電體所需之強度不足之情形。反之，若金屬箔厚於該範圍，則存在有損操作性之情形。

【0210】 負極之製造只要藉由常規方法即可。例如，可例舉經由接著劑將

上述電極合劑片材與集電體積層並進行真空乾燥之方法等。

【0211】 負極合劑之密度較佳為 1.3 g/cm^3 以上，更佳為 1.4 g/cm^3 以上，進而較佳為 1.5 g/cm^3 以上，又，較佳為 2.0 g/cm^3 以下，更佳為 1.9 g/cm^3 以下，進而較佳為 1.8 g/cm^3 以下之範圍。若超出該範圍，則存在下述情況：電解液對集電體/活性物質界面附近之滲透性降低，尤其在高電流密度之充放電特性降低而無法獲得高輸出。又，若低於該範圍，則存在活性物質間之導電性降低，電池電阻增大而無法獲得高輸出之情形。

【0212】 負極之厚度並無特別限定，就高電容且高輸出之觀點而言，減去集電體之金屬箔厚度所剩之合劑層之厚度相對於集電體之單面而言，作為下限，較佳為 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 以上，又，較佳為 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $450 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【0213】 本發明亦提供一種具備上述本發明之電極之二次電池。

【0214】 本發明之二次電池可為使用電解液之二次電池，亦可為固體二次電池。

【0215】 上述使用電解液之二次電池可使用公知之二次電池中所使用之電解液、間隔件等。以下，對該等進行詳細說明。

【0216】 作為上述電解液，較佳為使用非水電解液。作為非水電解液，可使用將公知之電解質鹽溶解於公知之電解質鹽溶解用有機溶劑中而成者。

【0217】 作為電解質鹽溶解用有機溶劑，並無特別限定，可使用碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯等公知之烴系溶劑；氟碳酸仲乙酯（fluoroethylene carbonate）、氟醚、氟化碳酸酯等氟系溶劑之1種或者2種以上。

【0218】 作為電解質鹽，例如可例舉 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等，就循環特性良好之方面而言，尤佳為 LiPF_6 、

LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 或該等之組合。

【0219】 電解質鹽之濃度較佳為0.8莫耳/升以上，進而較佳為1.0莫耳/升以上。上限亦取決於電解質鹽溶解用有機溶劑，但通常為1.5莫耳/升。

【0220】 上述使用電解液之二次電池較佳為進而具備間隔件。上述間隔件之材質及形狀並無特別限定，只要對電解液穩定且保液性優異即可，可使用公知者。其中，使用由對上述電解液穩定之材料形成之樹脂、玻璃纖維、無機物等，較佳為使用保液性優異之多孔性片材或不織布狀之形態者等。

【0221】 作為樹脂、玻璃纖維間隔件之材料，例如可使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴、芳香族聚醯胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃過濾器。聚丙烯/聚乙烯2層膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯3層膜等、該等材料可單獨使用1種，亦可將2種以上以任意組合及比率併用。其中，就電解液之滲透性及停機效果良好之方面而言，上述間隔件較佳為將聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作為原料之多孔性片材或不織布等。

【0222】 間隔件之厚度任意，通常為1 μm 以上，較佳為5 μm 以上，進而較佳為8 μm 以上，又，通常為50 μm 以下，較佳為40 μm 以下，進而較佳為30 μm 以下。若間隔件過薄於上述範圍，則存在絕緣性及機械強度降低之情形。又，若過厚於上述範圍，則不僅存在速率特性等電池性能降低之情形，亦存在整個電解液電池之能量密度降低之情形。

【0223】 進而，於使用多孔性片材或不織布等多孔質者作為間隔件之情形時，間隔件之孔隙率任意，通常為20%以上，較佳為35%以上，進而較佳為45%以上，又，通常為90%以下，較佳為85%以下，進而較佳為75%以下。若孔隙率過小於上述範圍，則有膜阻力變大而速率特性變差之傾向。又，若過大於上述範圍，則有間隔件之機械強度降低、絕緣性降低之傾向。

【0224】 又，間隔件之平均孔徑亦任意，通常為0.5 μm 以下，較佳為0.2 μm

以下，又，通常為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上。若平均孔徑超出上述範圍，則容易產生短路。又，若低於上述範圍，則存在膜阻力增大而速率特性降低之情形。

【0225】 另一方面，作為無機物之材料，例如使用氧化鋁或二氧化矽等氧化物、氮化鋁或氮化矽等氮化物、硫酸鋇或硫酸鈣等硫酸鹽，使用粒子形狀或者纖維形狀者。

【0226】 作為形態，使用不織布、機織布、微多孔性膜等薄膜形狀者。薄膜形狀較佳為使用孔徑為 $0.01\sim 1\ \mu\text{m}$ 、厚度為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 者。除上述獨立之薄膜形狀以外，可使用利用樹脂製之黏合劑於正極及/或負極之表層形成含有上述無機物之粒子之複合多孔層而成之間隔件。例如，可例舉將氟樹脂作為黏合劑，於正極之兩面形成90%粒徑未達 $1\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁粒子之多孔層。

【0227】 電極合劑群可為使上述正極與負極隔著上述間隔件之積層結構者、及將上述正極與負極隔著上述間隔件捲繞成螺旋狀之結構之任一者。電極合劑群之體積占電池內容積之比例（以下，稱為電極合劑群佔有率）通常為40%以上，較佳為50%以上，又，通常為90%以下，較佳為80%以下。

【0228】 若電極合劑群佔有率低於上述範圍，則電池電容減小。又，若超出上述範圍，則存在如下情形：空隙空間較少，電池成為高溫而導致構件膨脹或電解質之液體成分之蒸氣壓升高而內部壓力上升，致使作為電池之充放電重複性能及高溫保存等各特性降低，進而將內部壓力釋放至外部之氣體釋放閥運作。

【0229】 集電結構並無特別限制，為了更有效地實現藉由電解液提高高電流密度之充放電特性，較佳為製成減少配線部分或接合部分之阻力之結構。於如上所述般減少了內部阻力之情形時，尤其良好地發揮出使用電解液之效果。

【0230】 電極合劑群為上述積層結構者較佳為使用將各電極合劑層之金屬芯部分束集後熔接於端子而形成之結構。於一片電極合劑面積增大之情形時，內部阻力增大，因此亦較佳為於電極合劑內設置複數個端子來減少阻力而使用。

電極合劑群為上述捲繞結構者可於正極及負極分別設置複數個引線結構，並束集於端子，藉此降低內部阻力。

【0231】 包裝外殼之材質只要為對所使用之電解液穩定之物質即可，並無特別限制。具體而言，使用鍍鎳鋼板、不鏽鋼、鋁或鋁合金、鎂合金等金屬類、或樹脂與鋁箔之積層膜（層壓膜）。就輕量化之觀點而言，較佳為使用鋁或鋁合金之金屬、層壓膜。

【0232】 使用金屬類之包裝外殼可例舉：藉由雷射熔接、電阻熔接、超音波熔接將金屬彼此熔接而製成密封密閉結構者、或者經由樹脂製墊片並使用上述金屬類製成壓接結構者。使用上述層壓膜之包裝外殼可例舉藉由使樹脂層彼此熱融合而製成密封密閉結構者等。為了提高密封性，亦可使與層壓膜所使用之樹脂不同之樹脂介存於上述樹脂層之間。尤其是隔著集電端子使樹脂層熱融合而製成密閉結構之情形時，成為金屬與樹脂之接合，因此作為所介存之樹脂，較佳為使用具有極性基之樹脂或導入有極性基之改質樹脂。

【0233】 上述使用電解液之二次電池之形狀任意，例如可例舉圓筒型、方型、層壓型、線圈型、大型等形狀。再者，正極、負極、間隔件之形狀及構成可根據各電池之形狀變更後使用。

【0234】 上述固體二次電池較佳為全固體二次電池。上述固體二次電池較佳為鋰離子電池，亦較佳為硫化物系全固體二次電池。

上述固體二次電池較佳為具備正極、負極、以及介存於該正極及該負極之間之固體電解質層。

【0235】 固體二次電池用合劑所使用之固體電解質可為硫化物系固體電解質，亦可為氧化物系固體電解質。尤其是於使用硫化物系固體電解質之情形時，存在具有柔軟性之優勢。

【0236】 作為上述硫化物系固體電解質，並無特別限定，可使用自 Li_2S -

P_2S_5 、 $Li_2S-P_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_3-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-SiS_2-P_2S_5$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_3PS_4-Li_4GeS_4$ 、 $Li_{3.4}P_{0.6}Si_{0.4}S_4$ 、 $Li_{3.25}P_{0.25}Ge_{0.76}S_4$ 、 $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($X=0.6\sim 0.8$)、 $Li_{4+y}Ge_{1-y}Ga_yS_4$ ($y=0.2\sim 0.3$)、 $LiPSCl$ 、 $LiCl$ 、 $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x$ ($0.8\leq x\leq 1.7$ 、 $0<y\leq -0.25x+0.5$) 等中選擇之任一種或2種以上之混合物。

【0237】 上述硫化物系固體電解質較佳為含有鋰者。含有鋰之硫化物系固體電解質係用於將鋰離子用作載體之固體電池者，就具有高能量密度之電化學器件之方面而言尤佳。

【0238】 上述氧化物系固體電解質較佳為含有氧原子(O)且具有屬於週期表第1族或第2族之金屬之離子傳導性，且具有電子絕緣性之化合物。

【0239】 作為具體化合物例，例如可例舉： $Li_{xa}La_{ya}TiO_3$ [$xa=0.3\sim 0.7$ 、 $ya=0.3\sim 0.7$] (LLT)、 $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M^{bb}_{mb}O_{nb}$ (M^{bb} 係Al、Mg、Ca、Sr、V、Nb、Ta、Ti、Ge、In、Sn之至少1種以上之元素， xb 滿足 $5\leq xb\leq 10$ ， yb 滿足 $1\leq yb\leq 4$ ， zb 滿足 $1\leq zb\leq 4$ ， mb 滿足 $0\leq mb\leq 2$ ， nb 滿足 $5\leq nb\leq 20$)、 $Li_{xc}B_{yc}M^{cc}_{zc}O_{nc}$ (M^{cc} 係C、S、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn之至少1種以上之元素， xc 滿足 $0\leq xc\leq 5$ ， yc 滿足 $0\leq yc\leq 1$ ， zc 滿足 $0\leq zc\leq 1$ ， nc 滿足 $0\leq nc\leq 6$)、 $Li_{xd}(Al,Ga)_{yd}(Ti,Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$ (其中， $1\leq xd\leq 3$ 、 $0\leq yd\leq 2$ 、 $0\leq zd\leq 2$ 、 $0\leq ad\leq 2$ 、 $1\leq md\leq 7$ 、 $3\leq nd\leq 15$)、 $Li_{(3-2xe)}M^{ee}_{xe}D^{ee}O$ (xe 表示0以上且0.1以下之數， M^{ee} 表示二價金屬原子， D^{ee} 表示鹵素原子或2種以上之鹵素原子之組合)、 $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1\leq xf\leq 5$ 、 $0<yf\leq 3$ 、 $1\leq zf\leq 10$)、 $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1\leq xg\leq 3$ 、 $0<yg\leq 2$ 、 $1\leq zg\leq 10$)、 $Li_3BO_3-Li_2SO_4$ 、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 、 Li_2O-SiO_2 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w 係 $w<1$)、具有LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶結構之 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ 、具有鈣鈦礦型結晶結構之 $La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ 、 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 、具有NASICON (Natrium super ionic conductor) 型結晶結構之 $LiTi_2P_3O_{12}$ 、 $Li_{1+xh+yh}(Al,Ga)_{xh}(Ti,Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (其

中， $0 \leq x_h \leq 1$ 、 $0 \leq y_h \leq 1$ ）、具有石榴石型結晶結構之 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZ）等。又，亦已知有對LLZ進行了元素置換而成之陶瓷材料。例如，亦可例舉對LLZ進行了Mg（鎂）與A（A係選自由Ca（鈣）、Sr（鐳）、Ba（鋇）所構成之群中之至少1種元素）之至少一者之元素置換而成之LLZ系陶瓷材料。又，亦理想為包含Li、P及O之磷化合物。例如可例舉磷酸鋰（ Li_3PO_4 ）、利用氮置換磷酸鋰之氧之一部分而成之LiPON、LiPOD¹（D¹係選自Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Au等中之至少1種）等。又，亦可較佳地使用LiA¹ON（A¹係選自Si、B、Ge、Al、C、Ga等中之至少1種）等。作為具體例，例如可例舉 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 等。

【0240】 上述氧化物系固體電解質較佳為含有鋰者。含有鋰之氧化物系固體電解質係用於將鋰離子用作載體之固體電池者，就具有高能量密度之電化學器件之方面而言尤佳。

【0241】 上述氧化物系固體電解質較佳為具有結晶結構之氧化物。具有結晶結構之氧化物就良好之Li離子傳導性之方面而言尤佳。作為具有結晶結構之氧化物，可例舉鈣鈦礦型（ $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 等）、NASICON型（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 等）、石榴石型（ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （LLZ）等）等。其中，較佳為NASICON型。

【0242】 氧化物系固體電解質之體積平均粒徑並無特別限定，較佳為0.01 μm 以上，更佳為0.03 μm 以上。作為上限，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下。再者，氧化物系固體電解質粒子之平均粒徑之測定係以以下順序進行。針對氧化物系固體電解質粒子，使用水（當為於水中不穩定之物質時使用庚烷）於20 ml樣品瓶中稀釋調整1質量%之分散液。對稀釋後之分散試樣照射1 kHz之超音波10分鐘，其後立即用於試驗。使用該分散液試樣，使用雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置LA-920（HORIBA公司製造），於溫度25°C使用測定用石英單元進行50次資料輸入，獲得體積平均粒徑。其他詳細條件等視需要參照JISZ8828：2013

「粒徑解析-動態光散射法」之記載。針對1個水準製作5個試樣，並採用其平均值。

【0243】 上述固體二次電池亦可於正極及負極之間具有間隔件。作為上述間隔件，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯等多孔膜；及聚丙烯等樹脂製之不織布、玻璃纖維不織布等不織布等。

【0244】 上述固體二次電池亦可進而具備電池盒。作為上述電池盒之形狀，只要為可收納上述正極、負極、固體電解質層等者即可，並無特別限定，具體而言，可例舉圓筒型、方型、線圈型、層壓型等。

【0245】 上述固體二次電池例如可藉由將正極、固體電解質層片材、負極依序積層並加壓而製造。

實施例

【0246】 繼而，列舉實施例對本發明進而詳細地進行說明，但本發明並不僅限於該等實施例。

【0247】 各種物性係利用下述方法進行測定。

【0248】 平均一次粒徑

用水對PTFE水性分散液進行稀釋直至固形物成分濃度成為0.15質量%為止，測定對於所獲得之稀釋乳膠之單位長度的550 nm之投射光之穿透率、及藉由穿透式電子顯微鏡照片對固定方向進行測定而確定之數量基準長度平均粒徑，並製作校準曲線。使用該校準曲線，根據各試樣之550 nm之投射光之實測穿透率確定數量平均粒徑，作為平均一次粒徑。

【0249】 平均縱橫比

利用掃描電子顯微鏡（SEM）對以固形物成分濃度成為約1質量%之方式稀釋而成之PTFE水性分散液進行觀察，對隨機抽取之200個以上之粒子進行圖像處理，並根據其長徑與短徑之比之平均值求出。

【0250】 表觀密度

依據JIS K6892進行測定。

【0251】 平均二次粒徑

依據JIS K6891進行測定。

【0252】 標準比重 (SSG)

使用依據ASTM D 4895而形成之樣品，並藉由依據ASTM D 792之水置換法進行測定。

【0253】 PMVE之含量

使PTFE粉末於370°C溶解，進行¹⁹F-NMR測定，根據所獲得之源自官能基之訊號並基於下述式算出。

$$\text{PMVE含量 (質量\%)} = (664B / (300A + 364B)) \times 100$$

(A：於-120 ppm附近出現之CF₂訊號與於-136 ppm附近出現之CF訊號之合計積分值、B：於-54 ppm附近出現之源自PMVE之CF₃訊號之積分值)

化學位移值使用將源自聚合物主鏈之CF₂訊號之峰頂設為-120 ppm時者。

【0254】 CTFE含量

將PTFE粉末加壓成形，藉此製作薄膜圓盤，根據對薄膜圓盤進行FT-IR測定所得之紅外線吸光度，並將957 cm⁻¹之吸光度/2360 cm⁻¹之吸光度之比乘以0.58而求出。

【0255】 HFP含量

將PTFE粉末加壓成形，藉此製作薄膜圓盤，根據對薄膜圓盤進行FT-IR測定所得之紅外線吸光度，將982 cm⁻¹時之吸光度/935 cm⁻¹時之吸光度之比乘以0.3而求出。

【0256】 VDF含量

對PTFE粉末進行¹⁹F-NMR測定。又，藉由將該PTFE粉末加壓成形而製作薄

膜圓盤，並根據FT-IR測定所得之紅外線吸光度求出 $1429\text{ cm}^{-1}/2360\text{ cm}^{-1}$ 之吸光度之比。根據上述 $^{19}\text{F-NMR}$ 之測定值與上述吸光度比製作校準曲線。根據該校準曲線算出VDF含量。

【0257】 含氟化合物含量 (1)

分別稱量1 g PTFE粉末，添加甲醇10 g (12.6 ml)，並進行60分鐘超音波處理，獲得萃取液。對所獲得之萃取液進行LC/MS/MS測定。針對萃取液中之含氟化合物，使用液相層析質譜儀 (Waters, LC-MS ACQUITY UPLC/TQD) 進行測定。將測定機器構成與LC-MS測定條件示於表1中。使用已知濃度之含氟化合物之水溶液，製作5個水準以上之含量之水溶液，進行各含量之水溶液之LC/MS分析，對含量與相對於該含量之區域面積之關係進行繪圖，繪製出校準曲線。使用上述校準曲線，將萃取液中之含氟化合物之LC/MS層析圖之區域面積換算成含氟化合物之含量。

再者，該測定方法中之檢測下限為10質量ppb。

【0258】 [表1]

LC 部	
裝置	Water 公司製造 Acquity UPLC
管柱	Water 公司製造 Acquity UPLC BEH C18 1.7 μm (2.1×50 mm)
流動相	A CH ₃ CN B 20 mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O
	0→1.5 min A:B = 10:90
	1.5→8.5 min A:B = 10:90→A:B = 90:10 Linear gradient
	8.5→0 min A:B = 90:10
流量	0.4 mL/min
管柱溫度	40°C
試樣注入量	5 μL
MS 部	
裝置	TQ Detector
測定模式	MRM (Multiple Reaction Monitoring)
	Electrospray ionization
離子化法	陰性模式 (negative mode)

【0259】 含氟化合物含量 (2)

PTFE粉末中所包含之含氟化合物之含量係作為自粉末中提取之含氟化合物含量之含量而求出。

【0260】 <自PTFE粉末之含氟化合物之提取>

向PTFE粉末1 g中添加甲醇10 g(12.6 mL),並於60°C進行2小時超音波處理。於室溫下靜置後，去除固形物成分，獲得萃取液。

【0261】 <全氟醚羧酸A、C之測定>

1.全氟醚羧酸A、C之校準曲線

製備5個水準之已知濃度之全氟醚羧酸A、C之甲醇標準溶液，並使用液相層析質譜儀（Agilent，Ultivo 三極-四極LC-MS）進行測定。於各濃度範圍內，根據甲醇標準溶液濃度與波峰之積分值並使用一次近似製作校準曲線。

【0262】 測定機器構成與LC-MS測定條件

[表2]

LC 部	
裝置	Agilent 公司製造 1290 Infinity II
管柱	Agilent 公司製造 Zorbax RRHD Extend-C18 1.8 μm (2.1×50 mm)
流動相	A CH ₃ CN B 20 mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O 0→3 min A:B = 60:40
流量	0.3 ml/min
管柱溫度	40°C
試樣注入量	1 μL
MS 部	
裝置	Agilent 公司製造 Ultivo LC/TQ
測定模式	MRM (Multiple Reaction Monitoring)
離子化法	Electrospray ionization 陰性模式

【0263】 MRM測定參數

[表3]

化合物	前驅物	產物
全氟醚羧酸 A	329	285
全氟醚羧酸 C	395	351

【0264】 2.PTFE粉末中所包含之全氟醚羧酸A、C之含量

使用液相層析質譜儀，並根據校準曲線測定萃取液中所包含之全氟醚羧酸A、C之含量。根據下述關係式（1），求出PTFE粉末中所含之全氟醚羧酸A之含量。

$$Y_A = X_A \times 12.6 \quad (1)$$

Y_A ：粉體中所包含之全氟醚羧酸A之含量（質量ppb）

X_A ：萃取液中所包含之全氟羧酸A之含量（ng/mL）

藉由下述關係式（2）求出PTFE粉末中所包含之全氟醚羧酸C之含量。

$$Y_C = X_C \times 12.6 \quad (2)$$

Y_C ：粉體中所含之全氟醚羧酸C之含量（質量ppb）

X_C ：萃取液中所含之全氟羧酸C之含量（ng/mL）

PTFE粉末中所含之全氟醚羧酸A～C之含量之定量下限為1質量ppb。

【0265】 水分含量

測定將約20 g之PTFE粉末於150°C加熱2小時前後之質量，並依據以下式算出。採集3次試樣，分別算出後，求出平均，並採用該平均值。

水分含量（質量%）= [(加熱前之PTFE粉末之質量（g）) - (加熱後之PTFE粉末之質量（g）)] / (加熱前之PTFE粉末之質量（g）) × 100

【0266】 延伸性

將上述藉由漿料擠出所獲得之珠粒於230°C乾燥30分鐘，而將潤滑劑去除。將乾燥後之珠粒切斷成適當長度，並放入加熱至300°C之爐中。於爐內，以延伸速度100%/秒進行延伸直至成為延伸試驗前之珠粒長度之25倍為止。將延伸中未斷裂者評價為能夠延伸，將延伸中斷裂者評價為無法延伸。

【0267】 電池評價

<正極合劑片材之製作>

稱量作為正極活性物質之 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622) 與作為導電助劑之碳黑，使用加壓捏合機以30 rpm攪拌300秒，獲得混合物。

其後，添加PTFE粉末作為黏合劑，並以50 rpm攪拌300秒，獲得混合物。設成以質量比計正極活性物質：黏合劑：導電助劑=95：2：3。

將所獲得之混合物成形為塊狀，並壓延成片狀。

其後，藉由將先前所獲得之壓延片材摺疊2次而進行粗粉碎，並再次成形為塊狀後，於平坦之板之上使用金屬輥壓延成片狀，藉此促進原纖化，將上述步驟重複進行四次。其後，進而進行壓延，藉此獲得厚度約為500 μm 之正極合劑片材。進而，將正極合劑片材切成5 cm×5 cm，並投入至輥壓機中進行壓延。進而為了促進原纖化，施加2 kN之負載來調整厚度。調整間隙，以最終之正極合劑層之厚度成為90 μm 、密度成為3.30 g/cc之方式進行調整。

【0268】 <正極合劑片材之強度測定>

切取上述正極合劑片材，製作寬4 mm之短條狀之試片。使用拉伸試驗機(島津製作所公司製造 AGS-100NX)，於100 mm/min之條件下進行測定。夾頭間距離設為30 mm。施加位移直至斷裂為止，將測定結果中之最大應力作為各樣品之強度。將實施例1設為100進行比較。

【0269】 <正極之製作>

將上述正極合劑片材以下述方式與20 μm 之鋁箔接著。

接著劑使用使聚偏二氟乙烯(PVDF)溶解於N-甲基吡咯啉酮(NMP)中，並使奈米碳管(CNT)分散而成之漿料。將上述接著劑塗佈於鋁箔，並利用加熱板於120°C使之乾燥15分鐘，形成附接著層之集電體。

其後，將正極合劑片材放置於附接著層之集電體之上，利用加熱至180°C輥壓機進行正極合劑片材與集電體之貼合，切成所需尺寸，附上欄標而製成正極。

【0270】 <負極之製作>

向碳質材料(石墨)98質量份中添加作為增黏劑及黏合劑之羧甲基纖維素鈉之水性分散液(羧甲基纖維素鈉之濃度1質量%)1質量份及苯乙烯-丁二烯橡膠之水性分散液(苯乙烯-丁二烯橡膠之濃度50質量%)1質量份,利用分散機進行混合而漿料化。將所獲得之漿料塗佈於厚度10 μm 之銅箔並進行乾燥,利用壓製機進行壓延,將所獲得者切成所需尺寸,並附上欄標而製成負極。

【0271】 <電解液之製作>

量取作為有機溶劑之碳酸仲乙酯(EC)及碳酸甲酯乙酯(EMC)之混合溶劑(EC:EMC=30:70(體積比))並置於樣品瓶中,向其中分別溶解1質量%之氟碳酸仲乙酯(FEC)與碳酸仲乙酯(VC)而製備混合液。向該混合液中以電解液中之濃度成為1.0莫耳/L之方式於23°C混合 LiPF_6 鹽,藉此獲得非水電解液。

【0272】 <鋁層壓電池之製作>

使上述正極隔著厚度20 μm 之微孔性聚乙烯膜(間隔件)與負極對向,注入上述所獲得之非水電解液,於上述非水電解液充分地滲透間隔件等後,進行密封並進行預充電、老化,製作鋰離子二次電池。

【0273】 <保存特性(殘存電容率、氣體產生量)之評價>

將上述所製造之鋰離子二次電池於25°C,以相當於0.5 C之電流進行定電流-定電壓充電(以下,記載為CC/CV充電)(0.1 C截止)至4.3 V後,以0.5 C之定電流放電至3 V為止,將其作為1個循環,根據第3個循環之放電電容求出初始放電電容。

將已結束初始電阻之評價之電池再次於25°C進行CC/CV充電(0.1 C截止)至4.3 V為止,求出電池之體積。求出電池之體積後,於60°C、30天之條件下進行高溫保存。高溫保存結束後充分地冷卻,然後於25°C求出電池之體積,根據保存試驗前後之電池之體積差求出氣體產生量。將實施例1之氣體產生量設為100

來比較氣體產生量。

求出氣體量後，於25°C以0.5 C進行放電至3 V為止，求出殘存電容。

求出高溫保存後之殘存電容相對於初始放電電容之比例，將其作為殘存電容率(%)。

$$(\text{殘存電容}) / (\text{初始放電電容}) \times 100 = \text{殘存電容率} (\%)$$

【0274】 準備以下分子量1000以下之含氟化合物。

全氟醚羧酸A銨鹽：富士膠片和光純藥(股)製造、Ammonium perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoate) (全氟(2-甲基-氧雜己酸)銨)、結構式：
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

全氟醚羧酸B銨鹽：Ammonium perfluoro-3,6-dioxaoctanoate (全氟-3,6-二氧雜辛酸銨)、結構式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$

全氟醚羧酸C銨鹽：Ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(trifluoromethoxy)propoxy]-propionate (2,3,3,3-四氟-2-[1,1,2,3,3,3-六氟-2-(三氟甲氧基)丙氧基]-丙酸銨)、結構式： $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

【0275】 準備以下親水性單體。

親水性單體D：Ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-[(1,1,2-trifluoro-2-propenyl)oxy]-Propanoate (2,3,3,3-四氟-2-[(1,1,2-三氟-2-丙烯基)氧基]-丙酸銨)、結構式： $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$

【0276】 製造例1

向具備不鏽鋼製攪拌翼與溫度調節用護套之內容量6升之不鏽鋼製高壓釜中添加去離子水3480 g、石蠟100 g、全氟醚羧酸A之銨鹽15.75 g、及親水性單體D 35 mg，加溫至70°C，並同時利用氮氣對高壓釜內進行置換而將氧去除。壓入TFE而使體系內壓力成為0.78 MPaG，進行攪拌，並同時將體系內溫度保持為70°C。繼而，將水20 g中溶解有過硫酸銨14.0 mg而成之水溶液利用TFE壓入，使

聚合反應開始。伴隨聚合反應之進行而體系內壓力降低，追加TFE，將體系內溫度維持為70°C，將體系內壓力維持為0.78 MPaG。

於聚合開始至消耗了433 g之TFE之時點，將作為自由基捕捉劑之對苯二酚17.0 mg溶解於水20 g中而成之水溶液利用TFE壓入。然後亦繼續進行聚合，於TFE之聚合量在聚合開始後達到1273 g之時點停止攪拌及TFE之供給，立刻釋放體系內之氣體而製成常壓，使聚合反應結束。取出水性分散液並冷卻後，將石蠟分離，獲得PTFE水性分散液A。所獲得之PTFE水性分散液A之平均一次粒徑為295 nm，固形物成分濃度為26.5質量%。

【0277】 實施例1

將製造例1中所獲得之PTFE水性分散液A稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於容器內進行攪拌，並同時使PTFE凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。

將所獲得之PTFE濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於180°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。5小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。

所獲得之PTFE粉末之SSG為2.158。

【0278】 比較例1

將不鏽鋼製之網狀托盤變更為不鏽鋼製之平板托盤中（底面及側面不具有通氣性之托盤，以下相同），除此以外，以與實施例1相同之方式獲得PTFE粉末。

【0279】 比較例2

將5小時之熱處理變更為20小時之熱處理，除此以外，以與比較例1相同之方式獲得PTFE粉末。

【0280】 製造例2

向具備不鏽鋼製攪拌翼與溫度調節用護套之內容量6升之聚合槽中添加去

離子水3600 g、石蠟180 g及全氟醚羧酸B之鉍鹽5.4 g、琥珀酸0.108 g、草酸0.0252 g，加溫至70°C，並同時利用氮氣對聚合槽內進行置換而將氧去除。進行攪拌，並同時將槽內溫度保持為70°C，然後導入TFE氣體，使壓力成為2.7 MPaG。

對內容物進行攪拌，並同時以固定速度連續添加溶解有過錳酸鉀3.5 mg之去離子水，連續供給TFE使得聚合槽內之壓力固定為2.7 MPaG。於TFE消耗量為184 g之時點添加全氟醚羧酸B之鉍鹽3.8 g，於TFE消耗量為900 g之時點添加上述溶解有過錳酸鉀3.5 mg之所有去離子水。於TFE消耗量為1543 g之時點，停止攪拌及TFE供給，沖洗聚合槽內之TFE，使聚合反應結束。取出水性分散液並冷卻後，將石蠟分離，獲得PTFE水性分散液B。所獲得之PTFE水性分散液B之平均一次粒徑為310 nm，固形物成分濃度為30.6質量%。

【0281】 實施例2

將製造例2中所獲得之PTFE水性分散液B稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於容器內進行攪拌，並同時添加硝酸作為凝析劑而使PTFE凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。

將所獲得之PTFE濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於180°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。5小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。

所獲得之PTFE粉末之SSG為2.153。

【0282】 比較例3

將不鏽鋼製之網狀托盤變更為不鏽鋼製之平板托盤，將180°C、5小時之熱處理變更為210°C、18小時之熱處理，除此以外，以與實施例2相同之方式獲得PTFE粉末。

【0283】 製造例3

向具備不鏽鋼製攪拌翼與溫度調節用護套之內容量6升之不鏽鋼製高壓釜

中添加去離子水3560 g、石蠟104 g、全氟醚羧酸C之銨鹽5.4g、及親水性單體D 35 mg，加溫至70°C，並同時利用氮氣對高壓釜內進行置換而將氧去除。壓入TFE而使體系內壓力成為0.60 MPaG，進行攪拌，並同時將體系內溫度保持為70°C。繼而，利用TFE壓入全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE) 0.60 g。繼而，將水20 g中溶解有過硫酸銨15.0 mg而成之水溶液利用TFE壓入，使體系內壓力成為0.78 MPaG，而使聚合反應開始。伴隨聚合反應之進行而體系內壓力降低，追加TFE，將體系內溫度維持為70°C，將體系內壓力維持為0.78 MPaG。

於聚合開始至消耗了429 g之TFE之時點，將作為自由基捕捉劑之對苯二酚14.0 mg溶解於水20 g中而成之水溶液利用TFE壓入。然後亦繼續進行聚合，於TFE之聚合量在聚合開始後達到1225 g之時點停止攪拌及TFE之供給，立刻釋放體系內之氣體而成為常壓，使聚合反應結束。取出水性分散液並冷卻後，將石蠟分離，獲得PTFE水性分散液C。所獲得之PTFE水性分散液C之平均一次粒徑為234 nm，固形物成分濃度為25.4質量%。

【0284】 實施例3

將製造例3中所獲得之PTFE水性分散液C稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於容器內進行攪拌，並同時添加硝酸作為凝析劑而使PTFE凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。

將所獲得之PTFE濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於180°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。20小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。

所獲得之PTFE粉末之PMVE含量為0.046質量%，SSG為2.145。

【0285】 比較例4

將不鏽鋼製之網狀托盤變更為不鏽鋼製之平板托盤，將180°C、20小時之熱處理變更為210°C、18小時之熱處理，除此以外，以與實施例3相同之方式獲得

PTFE粉末。

【0286】 利用上述方法測定上述所獲得之各PTFE粉末之物性。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表4及5中。

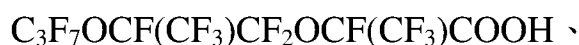
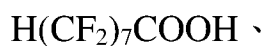
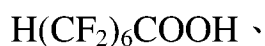
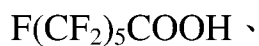
【0287】 [表4]

		實施例 1	比較例 1	比較例 2	實施例 2	比較例 3	實施例 3	比較例 4
PTFE 水性分散液		製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 2	製造例 3	製造例 3
[熱處理條件]								
熱處理時之容器		網狀托盤	平板托盤	平板托盤	網狀托盤	平板托盤	網狀托盤	平板托盤
熱處理溫度	°C	180	180	180	180	210	180	210
熱處理時間	hr	5	5	20	5	18	20	18
[PTFE 粉末之物性]								
水分含量	質量%	0.005	0.126	0.016	0.004	0.012	0.000	0.012
[電池評價]								
電極強度	-	100	100	100	112	112	129	129
殘存電容率	%	73	69	72	73	72	74	72
氣體產生量	-	100	129	105	100	104	98	104

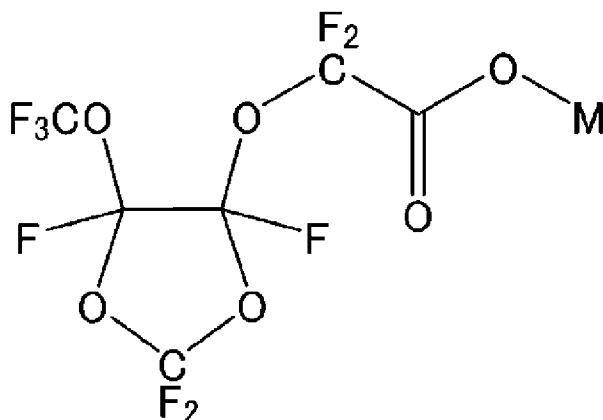
【0288】 [表5]

含氟化合物含量 (1)		實施例 1	比較例 1	比較例 2	實施例 2	比較例 3	實施例 3	比較例 4
全氟醚羧酸 A	質量 ppb	10	4.8×10^4	<10	<10	<10	<10	<10
全氟醚羧酸 B	質量 ppb	<10	<10	<10	10	<10	<10	<10
全氟醚羧酸 C	質量 ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

【0289】 未自實施例1~3中所獲得之PTFE粉末中檢測到下述式所表示之含氟化合物或含氟化合物之含量為10質量ppb以下。



$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ (全氟醚羧酸B)、
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (全氟醚羧酸C)、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、及



(式中，M為H)。

【0290】 製造例4

向內容量6 L之攪拌機之SUS製反應器中添加3600 g之去離子水、180 g之石蠟、5.4 g之全氟醚羧酸C之銨鹽、26.5 mg之草酸。繼而，將反應器之內容物加熱至70°C為止並進行抽吸，同時利用四氟乙烯(TFE)進行沖洗而將反應器內之氧去除，並對內容物進行攪拌。利用TFE向反應器中壓入2.60 g之氯三氟乙烯(CTFE)，繼而添加TFE，製成2.70 MPaG。向反應器中連續添加於去離子水中溶解有3.4 mg之過錳酸鉀而成之過錳酸鉀水溶液作為起始劑。注入起始劑後產生壓力之降低，觀測到聚合開始。向反應器中添加TFE，保持壓力使其固定為2.70 MPaG。於TFE之添加量達到430 g之時點，停止添加過錳酸鉀水溶液。於TFE之添加量達到1660 g之時點停止供給TFE，並停止攪拌而使反應結束。其後，進行

排氣直至反應器內之壓力成為常壓為止，並進行氬氣置換，將內容物自反應器中取出並進行冷卻。去除石蠟，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為31.4質量%，平均一次粒徑為248 nm。

【0291】 實施例4

將製造例4中所獲得之PTFE水性分散液稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於攪拌機之容器內劇烈攪拌而使其凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於210°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。18小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.150，CTFE含量為0.100質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

【0292】 製造例5

將CTFE添加量變成1.28 g，將過錳酸鉀添加量變成3.87 mg，將最終TFE量變成1790 g，除此以外，以與製作例4相同之條件實施聚合，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為33.0質量%，平均一次粒徑為263 nm。

【0293】 實施例5

使用製造例5中所獲得之PTFE水性分散液，以與實施例4相同之方式獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並以與實施例4相同之方式獲得PTFE粉末。測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.150，CTFE含量為0.050質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

【0294】 製造例6

向具備不鏽鋼製攪拌翼與溫度調節用護套之內容量6升之不鏽鋼製高壓釜中添加去離子水3580 g、石蠟100 g及全氟醚羧酸C之銨鹽5.4 g，加溫至70°C，並同時利用氮氣對高壓釜內進行置換而將氧去除。利用TFE壓入0.50 g之HFP後，壓入TFE而使體系內壓力成為0.78 MPaG，進行攪拌，並同時將體系內溫度保持為70°C。繼而，將水20 g中溶解有過硫酸銨15.4 mg而成之水溶液利用TFE壓入，而使聚合反應開始。伴隨聚合反應之進行而體系內壓力降低，追加TFE而將體系內溫度維持為70°C，將體系內壓力維持為0.78 MPaG。

於自聚合開始消耗了430 g之TFE之時點，將作為自由基捕捉劑之對苯二酚18.0 mg溶解於水20 g中而成之水溶液利用TFE壓入。其後亦繼續進行聚合，於TFE之聚合量在聚合開始後達到1540 g之時點停止攪拌及TFE之供給，並立刻釋放體系內之氣體而成為常壓，使聚合反應結束。取出水性分散液並冷卻後，將石蠟分離，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為29.6質量%，平均一次粒徑為246 nm。

【0295】 實施例6

將製造例6中所獲得之PTFE水性分散液稀釋至固形濃度13質量%為止，於附攪拌機之容器內攪拌而使其凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於180°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。18小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。

測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.146，HFP含量為0.019質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

【0296】 製造例7

將HFP之添加量變更為0.06 g，除此以外，以與製作例6相同之方式獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為29.2質量%，平均一次粒徑為274 nm。

【0297】 實施例7

使用製造例7中所獲得之PTFE水性分散液，以與實施例6相同之方式獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），將熱處理溫度變更為160°C，除此以外，以與實施例6相同之方式獲得PTFE粉末。

測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.154，HFP含量為0.002質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

【0298】 製造例8

向內容量6 L之攪拌機之SUS製反應器中添加3600 g之去離子水、180 g之石蠟、5.4 g之全氟醚羧酸C之銨鹽。繼而，將反應器之內容物加熱至80°C為止並進行抽吸，同時利用四氟乙烯（TFE）進行沖洗而將反應器內之氧去除，並對內容物進行攪拌。利用TFE向反應器中壓入3.1 g之偏二氟乙烯（VDF），繼而添加TFE，製成2.70 MPaG。向反應器中添加於去離子水中溶解有過硫酸銨（APS）7.2 mg而成之水溶液作為起始劑。注入起始劑後產生壓力之降低，觀測到聚合開始。向反應器中添加TFE，保持壓力使其固定為2.70 MPaG。於TFE之添加量達到430 g之時點，添加於去離子水中溶解有18.2 mg之對苯二酚之水溶液。於TFE之添加量達到1580 g之時點停止供給TFE，並停止攪拌而使反應結束。其後，進行排氣直至反應器內之壓力成為常壓為止，並進行氮氣置換，將內容物自反應器中取出並進行冷卻。去除石蠟，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為30.3質量%，平均一次粒徑為223 nm。

【0299】 實施例8

將製造例8中所獲得之PTFE水性分散液稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於附攪拌機之容器內劇烈攪拌而使其凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於210°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。18小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.221，VDF含量為0.025質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

【0300】 製造例9

向內容量6 L之附攪拌機之SUS製反應器中添加3600 g之去離子水、180 g之石蠟、5.4 g之全氟醚羧酸C之銨鹽、0.0265 g之草酸。繼而，將反應器之內容物加熱至70°C為止並進行抽吸，同時利用四氟乙烯（TFE）進行沖洗而將反應器內之氧去除，並對內容物進行攪拌。利用TFE向反應器中壓入1.7 g之偏二氟乙烯（VDF），繼而添加TFE，成為2.70 MPaG。向反應器中連續添加於去離子水中溶解有3.4 mg之過錳酸鉀而成之過錳酸鉀水溶液作為起始劑。注入起始劑後產生壓力之降低，觀測到聚合開始。向反應器中添加TFE，保持壓力使其固定為2.70 MPaG。於TFE之添加量達到430 g之時點，停止添加過錳酸鉀水溶液。於TFE之添加量達到1815 g之時點停止供給TFE，並停止攪拌而使反應結束。其後，進行排氣直至反應器內之壓力成為常壓為止，並進行氮氣置換，將內容物自反應器中取出並進行冷卻。去除石蠟，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之固形物成分濃度為33.3質量%，平均一次粒徑為251 nm。

【0301】 實施例9

將製造例9中所獲得之PTFE水性分散液稀釋至固形物成分濃度13質量%為

止，於附攪拌機之容器內劇烈攪拌而使其凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤中（配置量：2.0 g/cm²），並於210°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。18小時後，將網狀托盤取出並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。所獲得之PTFE粉末之SSG為2.206，VDF含量為0.011質量%。又，使用上述所獲得之各PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表6及7中。

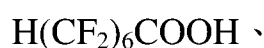
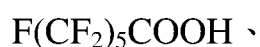
【0302】 [表6]

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
PTFE 水性分散液		製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
[熱處理條件]							
熱處理時之容器		網狀托盤	網狀托盤	網狀托盤	網狀托盤	網狀托盤	網狀托盤
熱處理溫度	°C	210	210	180	180	210	210
熱處理時間	hr	18	18	18	18	18	18
[PTFE 粉末之物性]							
水分含量	質量%	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
[電池評價]							
電極強度	-	165	140	180	148	135	123
殘存電容率	%	74	74	74	74	74	74
氣體產生量	-	97	97	98	98	97	97

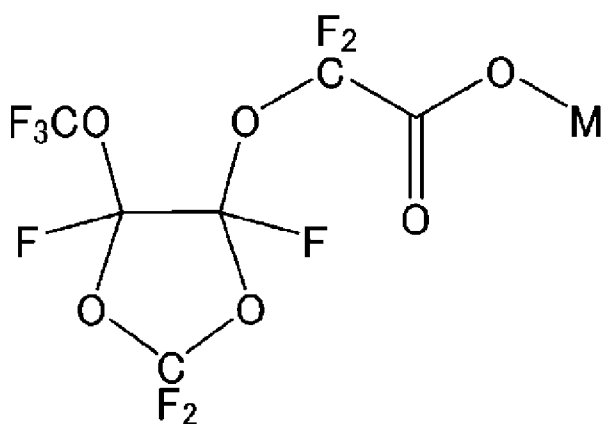
【0303】 [表7]

含氟化合物含量 (1)		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
全氟醚羧酸 A	質量 ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10
全氟醚羧酸 B	質量 ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10
全氟醚羧酸 C	質量 ppb	<10	<10	<10	<10	<10	<10

【0304】 未自實施例4~9中所獲得之PTFE粉末中檢測到下述式所表示之含氟化合物或含氟化合物之含量未達10質量ppb。



$\text{H}(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}(\text{CF}_2)\text{COOH}$ 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (全氟醚羧酸A)、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ (全氟醚羧酸B)、
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (全氟醚羧酸C)、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、及



(式中，M為H)。

【0305】 製造例10

向具備不鏽鋼製攪拌翼與溫度調節用護套之內容量6升之不鏽鋼製高壓釜中添加去離子水3600 g、石蠟180 g及全氟醚羧酸C之銨鹽5.4 g，加溫至85°C，並同時利用氮氣對聚合槽內進行置換而將氧去除。進行攪拌，並同時將槽內溫度保持為85°C，然後導入TFE氣體，使壓力成為2.4 MPaG。對內容物進行攪拌，並同時添加溶解有過氧化二琥珀醯468 mg之去離子水，而使聚合開始。伴隨聚合之進

行而聚合槽內之壓力降低，連續供給TFE使得固定為2.4 MPaG。

於TFE消耗量為1580 g之時點，停止攪拌及TFE供給，對聚合槽內之TFE進行沖洗，而使聚合反應結束。取出水性分散液並進行冷卻後，將石蠟分離，獲得PTFE水性分散液。所獲得之PTFE水性分散液之平均一次粒徑為294 nm，固形物成分濃度為30.4質量%。

【0306】 實施例10

將製作例11中所獲得之PTFE水性分散液稀釋至固形物成分濃度13質量%為止，於攪拌機之容器內劇烈攪拌而使其凝固後，與水過濾分離，獲得濕潤粉末。濕潤粉末之水分含量約為40質量%。

將所獲得之濕潤粉末配置於不鏽鋼製之網狀托盤（配置量：2.0 g/cm²）中，並於170°C之熱風循環式電爐內對網狀托盤進行熱處理。18小時後，取出網狀托盤並使網狀托盤氣冷後，獲得PTFE粉末。測定所獲得之PTFE粉末之各種物性。又，使用上述所獲得之PTFE粉末並利用上述方法製作正極合劑片材、電極及鋰離子二次電池並進行評價。將結果示於表8～10中。

【0307】 [表8]

		實施例 10
PTFE 水性分散液		製造例 10
[熱處理條件]		
熱處理時之容器		網狀托盤
熱處理溫度	°C	170
熱處理時間	hr	18
[PTFE 粉末之物性]		
水分含量	質量%	0.001
[電池評價]		
電極強度	-	105
殘存電容率	%	73
氣體產生量	-	98

【0308】 [表9]

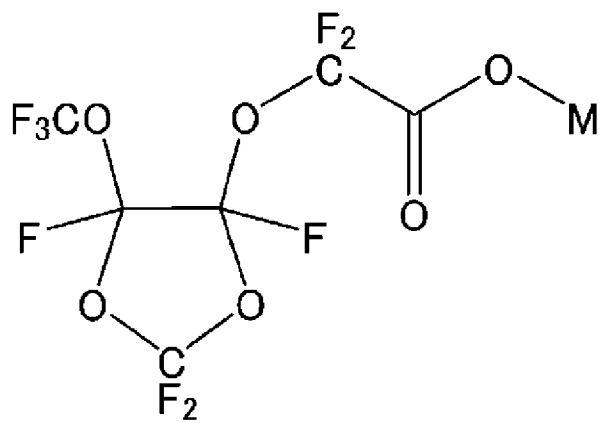
含氟化合物含量 (1)		實施例 10
全氟醚羧酸 A	質量 ppb	< 10
全氟醚羧酸 B	質量 ppb	< 10
全氟醚羧酸 C	質量 ppb	< 10

【0309】 [表10]

含氟化合物含量 (2)		實施例 10
全氟醚羧酸 A	質量 ppb	< 1
全氟醚羧酸 C	質量 ppb	< 1

【0310】 未自實施例10中所獲得之PTFE粉末中檢測到下述式所表示之含氟化合物或含氟化合物之含量未達10質量ppb或者未達1質量ppb。

$F(CF_2)_7COOH$ 、
 $F(CF_2)_5COOH$ 、
 $H(CF_2)_6COOH$ 、
 $H(CF_2)_7COOH$ 、
 $CF_3O(CF_2)_3OCHF CF_2COOH$ 、
 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、
 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COOH$ (全氟醚羧酸A)、
 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ (全氟醚羧酸B)、
 $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、
 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ (全氟醚羧酸C)、
 $CF_2ClCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOH$ 、
 $CF_2ClCF_2CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOH$ 、
 $CF_2ClCF(CF_3)OCF(CF_3)CF_2OCF_2COOH$ 、
 $CF_2ClCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2COOH$ 、及



(式中，M為H)。

【符號說明】

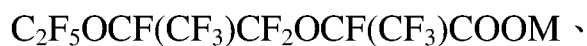
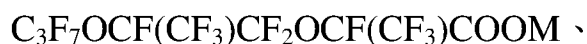
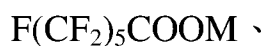
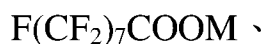
無

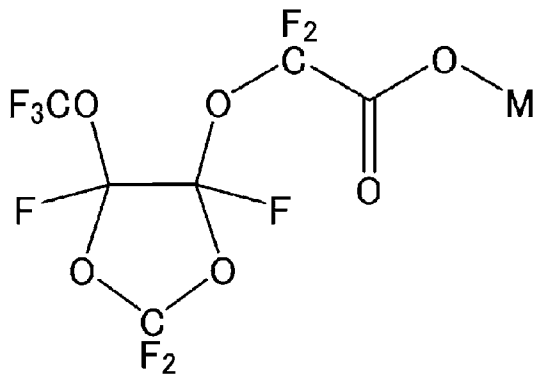
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚四氟乙烯粉末，其用於電極用黏合劑，且相對於上述聚四氟乙烯粉末，水分含量為0.010質量%以下，分子量1000以下之含氟化合物之含量為25質量ppb以下。

【請求項2】一種電極用黏合劑，其包含聚四氟乙烯粉末，上述聚四氟乙烯粉末之含量相對於上述電極用黏合劑為95.0質量%以上，相對於上述聚四氟乙烯粉末，水分含量為0.010質量%以下，分子量1000以下之含氟化合物之含量為25質量ppb以下。

【請求項3】如請求項2之電極用黏合劑，其中，相對於上述聚四氟乙烯粉末，下述式所表示之含氟化合物之含量皆為25質量ppb以下，





(各式中，M為H、金屬原子、NR¹₄、可具有取代基之咪唑鎊(imidazolium)、可具有取代基之吡啶鎊(pyridinium)或可具有取代基之鎘，R¹為H或有機基)。

【請求項4】如請求項2之電極用黏合劑，其中，上述含氟化合物之含量相對於上述聚四氟乙烯粉末，為未達25質量ppb。

【請求項5】如請求項3之電極用黏合劑，其中，上述含氟化合物之含量相對於上述聚四氟乙烯粉末，為未達25質量ppb。

【請求項6】如請求項2至5中任一項之電極用黏合劑，其中，上述聚四氟乙烯包含四氟乙烯單元、及基於可與四氟乙烯共聚之改質單體之改質單體單元。

【請求項7】如請求項6之電極用黏合劑，其中，上述改質單體為選自由全氟(甲基乙烯基醚)及六氟丙烯所組成之群中之至少1種。

【請求項8】一種電極合劑，其包含請求項1之聚四氟乙烯粉末或請求項2至7中任一項之電極用黏合劑、及電極活性物質。

【請求項9】一種電極，其包含請求項1之聚四氟乙烯粉末或請求項2至7中任一項之電極用黏合劑、電極活性物質、及集電體。

【請求項10】一種二次電池，其具備請求項9之電極。