



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202139506 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：110107152

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/62 (2006.01)

C08F214/22 (2006.01)

(30)優先權：2020/02/28

日本

JP2020-034056

(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：井口貴視 IGUCHI, TAKASHI (JP)；北原隆宏 KITAHARA, TAKAHIRO (JP)；矢野遼一 YANO, RYOUICHI (JP)；淺野和哉 ASANO, KAZUYA (JP)；新井佳奈子 ARAI, KANAKO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

聚偏二氟乙烯、黏結劑、電極合劑、電極及二次電池

(57)摘要

本發明提供一種聚偏二氟乙烯，其含有偏二氟乙烯單元、及式 (1)： $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH})_2-\text{COOY}$ (式中，Y 表示選自由無機陽離子及有機陽離子所組成之群中至少 1 種) 所表示之戊烯酸單元者，且偏二氟乙烯單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為 95.0 ~ 99.99 莫耳%，上述戊烯酸單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為 0.01 ~ 5.0 莫耳%。

無



202139506

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚偏二氟乙烯、黏結劑、電極合劑、電極及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種聚偏二氟乙烯，其含有偏二氟乙烯單元、及式(1): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH})_2-\text{COOY}$ (式中，Y表示選自由無機陽離子及有機陽離子所組成之群中至少1種)所表示之戊烯酸單元者，且偏二氟乙烯單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為95.0~99.99莫耳%，上述戊烯酸單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為0.01~5.0莫耳%。

【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

-R_{OH}係氫原子或包含至少1個羥基之C₁~C₅烴部分)，

該重複單元之量相對於聚合物(F1)之重複單元之總莫耳為至少0.1莫耳%、較佳為至少0.3莫耳%、進而更佳為至少0.5莫耳%並且為5莫耳%以下，且上述聚合物(F1)於25°C在二甲基甲醯胺中所測得之固有黏度高於1.4 dl/g，較佳為高於2 dl/g，進而更佳為高於2.5 dl/g，並且低於5 dl/g；及

-與(F1)不同之至少一種氟聚合物[聚合物(F2)]，其包含：來自偏二氟乙烯(VDF)之重複單元，其量相對於聚合物(F2)之重複單元之總莫耳為至少50莫耳%；及來自與偏二氟乙烯不同之至少一種氟化單體(FM)之重複單元，其量相對於聚合物(F2)之重複單元之總莫耳為至少2.5莫耳%、較佳為至少4.0莫耳%、進而更佳為至少6莫耳%；

聚合物(F1)占組成物(C)之總重量形成至少10重量%，聚合物(F2)占組成物(C)之總重量最大形成90重量%。

【0004】 專利文獻3中提出一種黏合劑組成物，其係用於將電極活性物質黏結於供塗佈該電極活性物質之集電體者，且特徵在於包含：固有黏度為1.7 dl/g以上之第1偏二氟乙烯系聚合物、及包含丙烯酸或甲基丙烯酸作為單體單元之第2偏二氟乙烯系聚合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]國際公開第2008/129041號

[專利文獻2]國際公開第2018/073277號

[專利文獻3]國際公開第2017/056974號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明之目的在於提供：耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性優異，可形成柔軟性優異之電極的聚偏二氟乙烯及黏結劑、以及使用聚偏二氟乙烯及黏結劑之電極合劑、電極及二次電池。

[解決課題之技術手段]

【0007】 根據本發明，提供一種聚偏二氟乙烯，其含有偏二氟乙烯單元、及式(1)： $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOY}$ （式中，Y表示選自由無機陽離子及有機陽離子所組成之群中至少1種）所表示之戊烯酸單元，且偏二氟乙烯單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為95.0～99.99莫耳%，上述戊烯酸單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為0.01～5.0莫耳%。

【0008】 式(1)中之Y較佳為表示選自由H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al及 NH_4 所組成之群中至少1種。

重量平均分子量較佳為50000～2000000。

【0009】 又，根據本發明，提供一種黏結劑，其含有上述聚偏二氟乙烯。

【0010】 又，根據本發明，提供一種電極合劑，其含有上述聚偏二氟乙烯或上述黏結劑、粉末電極材料、及水或非水溶劑。

【0011】 又，根據本發明，提供一種電極，其含有上述聚偏二氟乙烯或上述黏結劑。

【0012】 又，根據本發明，提供一種二次電池，其具備上述電極。

[發明之效果]

【0013】 根據本發明，可提供耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性優異，可形成柔軟性優異之電極的聚偏二氟乙烯及黏結劑、以及使用聚偏二氟乙烯及黏結劑之電極合劑、電極及二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】 以下，對本發明之具體實施方式進行詳細說明，但本發明並不限於以下實施方式。

【0015】 本發明之聚偏二氟乙烯(PVdF)含有偏二氟乙烯(VdF)單元、及戊烯酸單元。

【0016】 PVdF中含有之戊烯酸單元係基於式(1): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH})_2-\text{COOY}$ (式中，Y表示選自由無機陽離子及有機陽離子所組成之群中至少1種)所表示之單體之單元。

【0017】 式(1)中，Y表示無機陽離子及/或有機陽離子。作為無機陽離子，可例舉H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等陽離子。作為有機陽離子，可例舉 NH_4 、 NH_3R^5 、 NH_2R^5_2 、 NHR^5_3 、 NR^5_4 (R^5 獨立地表示碳數1~4之烷基)等陽離子。作為Y，較佳為選自由H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al及 NH_4 所組成之群中至少1種，更佳為選自由H、Li、Na、K、Mg、Al及 NH_4 所組成之群中至少1種，進而較佳為選自由H、Li、Al及 NH_4 所組成之群中至少1種，尤佳為H。再者，為方便起見，無機陽離子及有機陽離子之具體例係省略符號及價數來記載。

【0018】 本發明之PVdF含有相對於PVdF之全部單體單元為95.0~99.99莫耳%之VdF單元、及0.01~5.0莫耳%之戊烯酸單元。本發明之PVdF含有VdF單元及戊烯酸單元，進而VdF單元之含量及戊烯酸單元之含量得到了適當調整，因此，耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性優異且可形成柔軟性優異之電極。

【0019】 已知有對於習知用作用以形成二次電池、電容器等之電極之黏結劑的PVdF，導入丙烯酸單元等，以提高PVdF對金屬箔(集電體)之密合性之技

術。然而，要求PVdF在確保對金屬箔（集電體）充分之密合性之同時，耐電解液膨潤性及柔軟性亦優異。

【0020】業者發現，藉由選擇戊烯酸單元作為導入至PVdF之單體單元，進而，將VdF單元之含量及戊烯酸單元之含量調整為特定範圍內，PVdF之耐電解液膨潤性顯著提高，可確保PVdF對金屬箔（集電體）之充分之密合性，可形成柔軟性優異之電極。本發明之PVdF係基於此種見解而完成之新穎聚合物。

【0021】又，本發明之PVdF由於戊烯酸單元之含量得到適當調整，故藉由使用本發明之PVdF，可形成電極材料層與金屬箔（集電體）充分密合且具有充分之粉末電極材料之保持力的電極，並且即便以高濃度含有PVdF，亦可製備具有適當黏度之正極合劑，因此，能以高生產性生產顯示優異特性之電極。

【0022】又，關於使用習知之黏結劑之二次電池，有在高溫保存二次電池時黏結劑所具有之極性基發生分解而導致電阻增加之情況。本發明之PVdF由於戊烯酸單元之含量得到適當調整，故高溫環境下之極性基之分解所帶來之影響得到抑制。因此，藉由使用本發明之PVdF，可形成電極材料層與金屬箔（集電體）充分密合之電極，並且可製作即便於高溫保存電阻值亦不易增加之二次電池。

【0023】二次電池之電阻值之增加率例如可藉由以下方法求出。藉由0.5 C-0.05 C Rate之定電流-定電壓法將置於25°C之恆溫槽中之二次電池（cell）充電至4.4 V後，使用交流阻抗測量儀測定初始電阻值。繼而，將電池於40°C之恆溫槽中保存1週後，放入25°C之恆溫槽3小時，電池溫度降低至25°C後，測定耐久試驗後之電池之電阻值。將5個電池之平均值設為測定值，求出耐久試驗後之電阻值相對於初始電阻值之增加率（%） $\left(\frac{\text{耐久試驗後之電阻值} - \text{初始電阻值}}{\text{初始電阻值}} \times 100 \right)$ 。

【0024】又，關於使用習知之黏結劑之二次電池，有當對二次電池反覆進

行充放電時粉末電極材料自電極材料層剝落而導致放電容量降低之情況。本發明之PVdF由於戊烯酸單元之含量得到適當調整，故藉由使用本發明之PVdF，可製作即便反覆充放電，粉末電極材料亦不易自電極材料層剝落，且維持充分之放電容量之二次電池（容量維持率較高之二次電池）。

【0025】 二次電池之容量維持率例如可藉由以下方法進行評價。於用板夾住二次電池並進行加壓之狀態，於25℃以與0.5 C相當之電流進行定電流-定電壓充電（以下，記為CC/CV充電）（0.1 C截止）至4.2 V後，以0.5 C之定電流放電至3.0 V，以此作為1個循環，根據第3個循環之放電容量求出初始放電容量。此處，1 C表示於1小時內對電池之基準容量進行放電之電流值，例如，0.5 C表示其1/2之電流值。在與上述相同之條件下，以3.0-4.2 V之作動電壓實施300個循環之循環試驗。將以第3個循環之初始放電容量設為100%時之第300個循環之放電容量設為容量維持率。

【0026】 PVdF之VdF單元之含量相對於PVdF之全部單體單元為95.0～99.99莫耳%，較佳為超過95.0莫耳%，更佳為97.0莫耳%以上，進而較佳為98.0莫耳%以上，尤佳為98.5莫耳%以上，最佳為99.0莫耳%以上，且較佳為99.95莫耳%以下。若VdF單元之含量處於上述範圍內，則可進一步提高耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性，可形成柔軟性進一步優異之電極。

【0027】 PVdF之戊烯酸單元之含量相對於PVdF之全部單體單元為0.01～5.0莫耳%，較佳為未達5.0莫耳%，更佳為3.0莫耳%以下，進而較佳為2.0莫耳%以下，尤佳為1.5莫耳%以下，最佳為1.0莫耳%以下，且較佳為0.05莫耳%以上。若戊烯酸單元之含量處於上述範圍內，則可進一步提高耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性，可形成柔軟性進一步優異之電極。

【0028】 於本發明中，PVdF之組成例如可藉由¹⁹F-NMR測定進行測定。又，關於PVdF之戊烯酸單元之含量，可藉由在使戊烯酸單元之羧基（-COOY）

酯化後，使用酯化後之PVdF之¹H-NMR測定進行測定。

【0029】 PVdF亦可進而含有氟化單體單元（其中，不包括VdF單元）。藉由使PVdF進而含有氟化單體單元，可形成柔軟性進一步優異之電極。

【0030】 作為氟化單體，可例舉：四氟乙烯（TFE）、氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯（CTFE）、氟烷基乙烯醚、六氟丙烯（HFP）、（全氟烷基）乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。

【0031】 作為氟化單體，就形成柔軟性進一步優異之電極的方面而言，較佳為選自由CTFE、HFP、氟烷基乙烯醚及2,3,3,3-四氟丙烯所組成之群中至少1種，更佳為選自由CTFE、HFP及氟烷基乙烯醚所組成之群中至少1種，進而較佳為選自由HFP及氟烷基乙烯醚所組成之群中至少1種。

【0032】 作為氟乙烯醚，較佳為具有碳數1～5之氟烷基之氟烷基乙烯醚，更佳為選自由全氟（甲基乙烯醚）、全氟（乙基乙烯醚）及全氟（丙基乙烯醚）所組成之群中至少1種。

【0033】 就進一步提高耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性之觀點而言，PVdF較佳為不含TFE單元。

【0034】 PVdF之氟化單體單元之含量相對於PVdF之全部單體單元，較佳為0～4.99莫耳%，更佳為0.01莫耳%以上，進而較佳為0.05莫耳%以上，且更佳為1.95莫耳%以下，進而較佳為0.95莫耳%以下。

【0035】 PVdF亦可進而含有非氟化單體單元（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸單元）。作為非氟化單體，可例舉乙烯、丙烯等。

【0036】 就確保充分之對金屬箔之密合性，並且可製備具有適當之黏度且塗佈性優異之電極合劑的方面而言，PVdF之重量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為50000～2000000，更佳為80000以上，進而較佳為100000以上，尤佳為200000以上，且更佳為1900000以下，進而較佳為1700000以下，尤佳為1500000

以下。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑來進行測定。

【0037】 就確保充分之對金屬箔之密合性，並且可製備具有適當之黏度且塗佈性優異之電極合劑的方面而言，PVdF之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為20000～1500000，更佳為40000以上，進而較佳為70000以上，尤佳為140000以上，且更佳為1400000以下，進而較佳為1200000以下，尤佳為1100000以下。數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用二甲基甲醯胺作為溶劑來進行測定。

【0038】 於將習知之PVdF用作黏結劑之情形時，呈PVdF之分子量越高，電極材料層對金屬箔之密合性越提高之趨勢。另一方面，若為習知之PVdF，則呈分子量越高，電極合劑之黏度越上升，電極合劑之塗佈性越降低之趨勢。本發明之PVdF可形成顯示充分之「對金屬箔之密合性」之電極材料層，並且可製備具有適當之黏度且塗佈性優異之電極合劑。進而，於本發明之PVdF具有上述範圍內之重量平均分子量或數量平均分子量之情形時，能以更高之水準兼具電極材料層對金屬箔之較高密合性、及電極合劑之優異塗佈性。

【0039】 例如，藉由將本發明之PVdF用作黏結劑，可不改變粉末電極材料量與黏結劑量之比率，而使粉末電極材料及黏結劑於電極合劑中所占之含量相較於習知之電極合劑增加，即便於削減了非水溶劑之量時，亦能製備具有與習知之電極合劑同等黏度之電極合劑，從而形成顯示充分之「對金屬箔之密合性」之電極材料層。因此，藉由將本發明之PVdF用作黏結劑，可形成顯示優異特性之電極，並且可實現提昇電極之生產性及削減非水溶劑所耗費之成本。

【0040】 就能夠進一步提高對金屬箔之密合性，並且可製備具有適當之黏度且塗佈性優異之電極合劑的方面而言，PVdF之溶液黏度較佳為10～4000 mPa·s，更佳為50 mPa·s以上，進而較佳為100 mPa·s以上，尤佳為150 mPa·s以上，

且更佳為3000 mPa · s以下，進而較佳為2000 mPa · s以下，尤佳為1500 mPa · s以下。PVdF之溶液黏度係含有5質量%之PVdF之N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）溶液的黏度。NMP溶液之黏度可使用B型黏度計於25°C進行測定。

【0041】 具有適當黏度之電極合劑不僅塗佈性優異，而且送液容易，可獲得粉末電極材料於電極合劑中之良好分散性。因此，具有適當黏度之電極合劑可縮短送液所需之時間，於送液及保管期間粉末電極材料不易發生凝集，且送液後或保管後之黏度之重新調整亦較為容易。又，具有適當黏度之電極合劑藉由攪拌而容易對電極合劑提供適當之剪力，因此，可容易地使粉末電極材料分散於非水溶劑。於本發明之PVdF具有上述範圍內之溶液黏度之情形時，可進一步容易地製備具有適當之黏度且塗佈性優異之電極合劑。

【0042】 PVdF之熔點較佳為100~240°C。上述熔點能以下述方式求出，即，使用示差掃描熱測定（DSC）裝置，求出以10°C/分鐘之速度升溫時之熔解熱曲線中之極大值所對應之溫度。

【0043】 PVdF於30°C之儲存模數較佳為2000 MPa以下，更佳為1800 MPa以下。

PVdF於60°C之儲存模數較佳為1500 MPa以下，更佳為1300 MPa以下。

PVdF於30°C之儲存模數較佳為1000 MPa以上，更佳為1100 MPa以上。

PVdF於60°C之儲存模數較佳為600 MPa以上，更佳為700 MPa以上。

若PVdF於30°C或60°C之儲存模數處於上述範圍內，則PVdF之柔軟性提高，於用作黏結劑時可容易地形成不易破裂之電極。

【0044】 儲存模數係針對長30 mm、寬5 mm、厚50~100 μm之樣品，藉由IT Meter. and Control公司製造之動態黏彈性裝置DVA220，利用動態黏彈性測定於拉伸模式、夾持寬度20 mm、測定溫度-30°C至160°C、升溫速度2°C/min、頻率1 Hz之條件測定時在30°C及60°C的測定值。

【0045】 測定樣品例如可藉由如下方式製作：將使PVdF以濃度成為10～20質量%之方式溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）中所獲得之溶液流延於玻璃板上，以100℃乾燥12小時，進而於真空下以100℃乾燥12小時，將所獲得之厚50～100 μm之膜切割成長30 mm、寬5 mm。

【0046】 於PVdF之主鏈上戊烯酸單元之分佈狀態並無特別限定，但就進一步提高對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性，並且亦提高耐熱性的方面而言，較佳為使戊烯酸單元儘可能地無規分佈。作為表示無規分佈之戊烯酸單元相對於PVdF中之戊烯酸單元之總數之比率的「無規分佈之戊烯酸單元之分率」，較佳為5%以上，更佳為10%以上，進而較佳為15%以上。

【0047】 無規分佈之戊烯酸單元之分率可根據以下之式算出。

$$(\text{分率}(\%)) = (\text{戊烯酸單元排列之平均數}(\%)) / (\text{戊烯酸單元之平均總數}(\%)) \times 100$$

式中，戊烯酸單元排列例如可藉由¹⁹F-NMR測定及¹H-NMR測定進行測定。

戊烯酸單元排列係指2個VdF單元間所含之孤立之戊烯酸單元，戊烯酸單元排列之數量越多，無規分佈之戊烯酸單元之分率越高。於戊烯酸單元完全無規分佈之情形時，戊烯酸單元排列之平均數與戊烯酸單元之平均總數相等，因此，無規分佈之戊烯酸單元之分率為100%。

【0048】 本發明之PVdF可藉由使至少含有VdF及式（1）所表示之戊烯酸之單體混合物聚合而製造。作為聚合方法，可採用懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等方法，但就後處理之容易性等方面考慮，較佳為懸浮聚合、乳化聚合。

【0049】 於上述聚合中，可使用聚合起始劑、界面活性劑、鏈轉移劑及溶劑，可分別使用習知公知者。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。

【0050】 作為油溶性自由基聚合起始劑，可為公知之油溶性過氧化物，例

如可例舉：

過氧化二碳酸二正丙酯、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、過氧化2-乙基己酸第三己酯、過氧化2-乙基己酸第三丁酯、過氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯等過氧酯類；

二第三丁基過氧化物等二烷基過氧化物類；

二[氟(或氟氯)醯基]過氧化物類；

等具代表性者。

【0051】 作為二[氟(或氟氯)醯基]過氧化物類，可例舉 $[(RfCOO)-]_2$ （Rf為全氟烷基、 ω -氫全氟烷基或氟氯烷基）所表示之二乙醯過氧化物。

【0052】 作為二[氟(或氟氯)醯基]過氧化物類，例如可例舉：二(ω -氫-十二氟己醯基)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 -氯-六氟丁醯基)過氧化物、二(ω -氯-十氟己醯基)過氧化物、二(ω -氯-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 -氯-六氟丁醯基- ω -氯-十氟己醯基-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)過氧化物、二(十一氯三十氟二十二醯基)過氧化物等。

【0053】 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，過氧化二琥珀酸、過氧化二戊二酸等有機過氧化物；過氧化馬來酸第三丁酯、第

三丁基過氧化氫等。亦可將如亞硫酸鹽類之還原劑與過氧化物組合使用，其使用量可為過氧化物之0.1～20倍。

【0054】 作為界面活性劑，可使用公知之界面活性劑，例如可使用非離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑等。其中，較佳為含氟陰離子性界面活性劑，更佳為可含有醚鍵（即，可於碳原子間插入氧原子）之碳數4～20之直鏈或支鏈之含氟陰離子性界面活性劑。界面活性劑之添加量（相對於溶劑）較佳為50～5000 ppm。

【0055】 作為鏈轉移劑，例如可例舉：乙烷、異戊烷、正己烷、環己烷等烴類；甲苯、二甲苯等芳香族類；丙酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯類；甲醇、乙醇等醇類；甲基硫醇等硫醇類；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯甲烷等鹵代烴等。鏈轉移劑之添加量可根據鏈轉移劑之鏈轉移常數之大小而產生變化，但通常為相對於溶劑為0.01～20質量%之範圍。

【0056】 作為溶劑，可例舉水、水與醇之混合溶劑等。

【0057】 於懸浮聚合等聚合中，除水以外，還可使用氟系溶劑。作為氟系溶劑，可例舉： CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等氫氯氟烷類； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等氯氟烷類；全氟環丁烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等全氟烷類； $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 等氫氟碳類； $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 等（全氟烷基）烷基醚類； $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 等氫氟烷基醚

類等，其中，較佳為全氟烷類。就懸浮性及經濟性之方面而言，氟系溶劑之使用量較佳為相對於溶劑為10~100質量%。

【0058】 聚合溫度及聚合壓力可根據所使用之溶劑之種類、量及蒸氣壓、聚合溫度等其他聚合條件來適當確定。

【0059】 就能夠有效率地製造PVdF的方面而言，較佳為使至少包含VdF及式(1)所表示之戊烯酸之單體混合物於VdF成為超臨界狀態之條件下進行聚合。VdF之臨界溫度為30.1℃，臨界壓力為4.38 MPa。

【0060】 就能夠有效率地製造PVdF的方面而言，較佳為以使反應器中之單體混合物之密度變得足夠高之方式將單體混合物供給至反應器。作為反應器中之單體混合物於聚合初始溫度時之密度，較佳為0.20 g/cm³以上，更佳為0.23 g/cm³以上，進而較佳為0.25 g/cm³以上，上限並無特別限制，但若密度過高，則有反應器內之溫度變化所引起之反應器內之壓力變化變得過大的趨勢，因此，就安全生產之觀點而言，較佳為0.70 g/cm³以下。反應器中之單體混合物之密度可藉由下述方式求出，即用供給至反應器之單體混合物之供給量(g)除以自反應器之內容積(cm³)減去水之體積(cm³)所得之值。

【0061】 於將水作為分散介質之懸浮聚合中，能以相對於水為0.005~1.0質量%、較佳為0.01~0.4質量%之範圍添加甲基纖維素、甲氧化甲基纖維素、丙氧化甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、聚乙烯醇、聚環氧乙烷、明膠等懸浮劑來使用。

【0062】 作為此時之聚合起始劑，可使用過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化二碳酸二正七氟丙酯、過氧化異丁酯、二(氯氟醯基)過氧化物、二(全氟醯基)過氧化物等。上述聚合起始劑之使用量較佳為相對於單體合計量為0.001~5質量%。

【0063】 又，亦可添加乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、

乙醛、丙醛、丙酸乙酯、四氯化碳等鏈轉移劑來調節所獲得之聚合物之聚合度。其使用量通常相對於單體合計量為0.001~5質量%，較佳為0.005~3質量%。

【0064】 單體之合計加入量以單體合計量：水之質量比計為2：1~1：10，較佳為1：1~1：5。

【0065】 上述PVdF可適宜地用作黏結劑。藉由使用含有上述PVdF作為黏結劑之電極合劑，可形成對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性優異之電極材料層。

【0066】 本發明之黏結劑含有上述PVdF。本發明之黏結劑由於含有上述PVdF，故對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性優異。又，藉由使用含有本發明之黏結劑之電極合劑，可形成對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性優異之電極材料層。

【0067】 本發明之黏結劑亦可含有除上述PVdF以外之聚合物。作為除上述PVdF以外之聚合物，可例舉：氟聚合物（其中，不包括上述PVdF）、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚碳酸酯、苯乙烯橡膠、丁二烯橡膠等。

【0068】 本發明之黏結劑較佳為含有VdF聚合物（其中，不包括上述PVdF）作為除上述PVdF以外之聚合物。作為VdF聚合物，可例舉：VdF均聚物、含有VdF單元及基於能夠與VdF共聚之單體（其中，不包括VdF及式（1）所表示之戊烯酸）之單元之聚合物等。

【0069】 作為VdF聚合物，就能夠獲得黏結劑對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性進一步提高並且黏度不易上升之電極合劑的方面而言，較佳為含有VdF單元及基於能夠與VdF共聚之單體（其中，不包括VdF及式（1）所表示之戊烯酸）之單元。

【0070】 作為能夠與VdF共聚之單體，可例舉氟化單體、非氟化單體等。

【0071】 作為氟化單體（其中，不包括VdF），就能夠獲得黏結劑對金屬箔之密合性、耐電解液膨潤性及柔軟性進一步提高並且黏度進一步不易上升之電極合劑的方面而言，較佳為選自由四氟乙烯（TFE）、氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯（CTFE）、氟烷基乙烯醚、六氟丙烯（HFP）、（全氟烷基）乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯及反式-1,3,3,3-四氟丙烯所組成之群中至少1種，更佳為選自由TFE、CTFE及HFP所組成之群中至少1種，進而較佳為選自由TFE及HFP所組成之群中至少1種，就能夠抑制對於電解液之膨潤，提高電池特性之方面而言，尤佳為TFE。

【0072】 氟化單體單元（其中，不包括VdF單元）可具有極性基，亦可不具有極性基。

【0073】 作為非氟化單體，可例舉不具有伸乙基、伸丙基等極性基之非氟化單體、具有極性基之非氟化單體（以下，有時稱為含極性基之單體）等。若使用具有極性基者作為非氟化單體，則極性基被導入至VdF聚合物，藉此使得黏結劑對金屬箔之密合性進一步提高。

【0074】 VdF聚合物亦可具有極性基，藉此，黏結劑對金屬箔之密合性進一步提高。作為上述極性基，只要為具有極性之官能基，則無特別限定，但就進一步提高黏結劑對金屬箔之密合性的方面而言，較佳為選自由含羰基之基、環氧基、羥基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、胺基、醯胺基及烷氧基所組成之群中至少1種，更佳為選自由含羰基之基、環氧基及羥基所組成之群中至少1種，進而較佳為含羰基之基。上述羥基不包括構成上述含羰基之基之一部分之羥基。又，上述胺基係指自氨、一級或二級胺去除氫後而成之一價官能基。

【0075】 上述含羰基之基係指具有羰基（ $-C(=O)-$ ）之官能基。作為上述含羰基之基，就進一步提高黏結劑對金屬箔之密合性的方面而言，較佳為通式： $-COOR$ （R表示氫原子、烷基或羥烷基）所表示之基或羧酸酐基，更佳為通式： $-COOR$ 所表示之基。作為烷基及羥烷基之碳數，較佳為1～16，更佳為1～6，進

而較佳為1~3。作為通式： $-\text{COOR}$ 所表示之基，具體可例舉： $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 等。於通式： $-\text{COOR}$ 所表示之基為 $-\text{COOH}$ 、或包含 $-\text{COOH}$ 之情形時， $-\text{COOH}$ 亦可為羧酸金屬鹽、羧酸銨鹽等羧酸鹽。

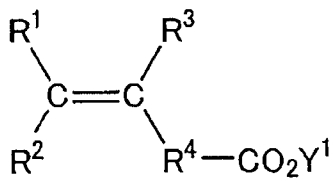
【0076】 又，作為上述含羰基之基，亦可為通式： $-\text{X-COOR}$ （X表示主鏈由1~20個原子構成之分子量500以下之原子團；R表示氫原子、烷基或羥烷基）所表示之基。作為烷基及羥烷基之碳數，較佳為1~16，更佳為1~6，進而較佳為1~3。

【0077】 作為上述醯胺基，較佳為通式： $-\text{CO-NRR}'$ （R及R'獨立地表示氫原子、或者經取代或未經取代之烷基）所表示之基、或通式： $-\text{CO-NR}''$ （R''表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、或者經取代或未經取代之苯基）所表示之鍵。

【0078】 上述極性基可藉由使VdF與含極性基之單體聚合而導入至VdF聚合物，亦可藉由使VdF聚合物與具有上述極性基之化合物反應而導入至VdF聚合物，但就生產性之觀點而言，較佳為使VdF與含極性基之單體聚合。

【0079】 作為上述含極性基之單體，可例舉：丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯等(甲基)丙烯酸羥烷基酯；亞甲基丙二酸二甲酯等亞烷基丙二酸酯；乙烯基羧甲基醚、乙烯基羧乙基醚等乙烯基羧烷基醚；丙烯酸2-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧烷基酯；琥珀酸丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸丙烯醯氧基丙酯、琥珀酸甲基丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸甲基丙烯醯氧基乙酯等二羧酸(甲基)丙烯醯氧基烷基酯；馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯等不飽和二元酸之單酯；式（2）所表示之單體（2）（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸）等，

式（2）：



(式中， $R^1 \sim R^3$ 獨立地表示氫原子或碳數1~8之烴基。 R^4 表示單鍵或碳數1~8之烴基。 Y^1 表示無機陽離子及/或有機陽離子)。

【0080】 VdF聚合物較佳為含有基於式(2)所表示之單體(2)之單元作為上述含極性基之單體。

【0081】 式(2)中， Y^1 表示無機陽離子及/或有機陽離子。作為無機陽離子，可例舉H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等陽離子。作為有機陽離子，可例舉 NH_4 、 NH_3R^5 、 $NH_2R^5_2$ 、 NHR^5_3 、 NR^5_4 (R^5 獨立地表示碳數1~4之烷基)等陽離子。作為 Y^1 ，較佳為H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 NH_4 ，更佳為H、Li、Na、K、Mg、Al、 NH_4 ，進而較佳為H、Li、Al、 NH_4 ，尤佳為H。再者，為方便起見，無機陽離子及有機陽離子之具體例係省略符號及價數來記載。

【0082】 式(2)中， $R^1 \sim R^3$ 獨立地表示氫原子或碳數1~8之烴基。上述烴基為一價烴基。上述烴基之碳數較佳為4以下。作為上述烴基，可例舉上述碳數之烷基、烯基、炔基等，較佳為甲基或乙基。 R^1 及 R^2 較佳為獨立地為氫原子、甲基或乙基， R^3 較佳為氫原子或甲基。

【0083】 式(2)中， R^4 表示單鍵或碳數1~8之烴基。上述烴基為二價烴基。上述烴基之碳數較佳為4以下。作為上述烴基，可例舉上述碳數之伸烷基、伸烯基等，其中，較佳為選自由亞甲基、伸乙基、亞乙基、亞丙基及亞異丙基所組成之群中至少1種，更佳為亞甲基。

【0084】 作為單體(2)，較佳為選自由(甲基)丙烯酸及其鹽、乙烯基乙酸(3-丁烯酸)及其鹽、3-戊烯酸及其鹽、3-己烯酸及其鹽、4-庚烯酸及其鹽、以及5-己烯酸及其鹽所組成之群中至少1種。

【0085】 於使VdF聚合物與具有上述極性基之化合物反應而將上述極性

基導入至VdF聚合物之情形時，作為具有上述極性基之化合物，可使用上述含極性基之單體、或具有VdF聚合物、反應性基及水解性基之矽烷系偶合劑或鈦酸酯系偶合劑。作為上述水解性基，較佳為烷氧基。於使用偶合劑之情形時，可藉由與溶解於溶劑中或於溶劑中膨潤之VdF聚合物反應而加成於VdF聚合物。

【0086】 又，作為VdF聚合物，亦可使用如下者，即，用鹼局部地對VdF聚合物進行脫氟化氫處理後，使經局部脫氟化氫處理之VdF聚合物與氧化劑進一步反應而獲得者。作為上述氧化劑，可例舉：過氧化氫、次氯酸鹽、鹵化鈹、鹵化鉻、過錳酸鹼金屬、過氧化合物、過氧化烷基、過硫酸烷基等。

【0087】 就進一步提高黏結劑對金屬箔之密合性的方面而言，VdF聚合物之含極性基之單體單元之含量相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為0.001～8.0莫耳%，更佳為0.01～5.0莫耳%，進而較佳為0.30～3.0莫耳%。

【0088】 於本發明中，VdF聚合物之組成例如可藉由¹⁹F-NMR測定進行測定。VdF聚合物含有含極性基之單體單元時，VdF聚合物中之含極性基之單體單元之含量例如於極性基為羧酸等酸基之情形時，可藉由酸基之酸-鹼滴定進行測定。

【0089】 作為VdF聚合物，較佳為含有VdF單元及氟化單體單元（其中，不包括VdF單元）之聚合物。VdF聚合物除該等單體單元以外，還可含有含極性基之單體單元等非氟化單體單元。

【0090】 作為VdF聚合物之VdF單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為57.0～99.9莫耳%，更佳為60.0莫耳%以上，進而較佳為63.0莫耳%以上，且更佳為99.5莫耳%以下。

【0091】 作為VdF聚合物之氟化單體單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為0.1～43.0莫耳%，更佳為0.5莫耳%以上，更佳為40.0莫耳%以下，且進而較佳為37.0莫耳%以下。

【0092】 VdF聚合物亦較佳為含有相對少量之VdF單元、及相對多量之氟化單體單元。例如，作為VdF單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為57.0莫耳%以上，更佳為60.0莫耳%以上，進而較佳為63.0莫耳%以上，且較佳為95.0莫耳%以下，更佳為90.0莫耳%以下，進而較佳為85.0莫耳%以下。作為氟化單體單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為5.0莫耳%以上，更佳為8.0莫耳%以上，尤佳為10.0莫耳%以上，最佳為15.0莫耳%以上，且較佳為43.0莫耳%以下，更佳為40.0莫耳%以下，進而較佳為38.0莫耳%以下，尤佳為37.0莫耳%以下。

【0093】 含有相對少量之VdF單元、及相對多量之氟化單體單元之VdF聚合物亦較佳為進而含有含極性基之單體單元。作為含極性基之單體單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為0.01~2.0莫耳%，更佳為0.05莫耳%以上，且更佳為1.0莫耳%以下。

【0094】 VdF聚合物亦較佳為含有相對多量之VdF單元、及相對少量的能夠與VdF共聚之單體單元。例如，作為VdF單元之含量，相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為92.0~99.9莫耳%，更佳為95.0莫耳%以上，更佳為99.5莫耳%以下。能夠與VdF共聚之單體單元之含量相對於VdF聚合物之全部單體單元，較佳為0.10~8.0莫耳%，更佳為0.50莫耳%以上，且更佳為5.0莫耳%以下。

【0095】 VdF聚合物之重量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為50000~3000000，更佳為80000以上，進而較佳為100000以上，尤佳為200000以上，且更佳為2400000以下，進而較佳為2200000以下，尤佳為2000000以下。上述重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用二甲基甲醯胺作為溶劑，於50℃進行測定。

【0096】 VdF聚合物之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為20000~1500000，更佳為40000以上，進而較佳為70000以上，尤佳為140000以上，且更

佳為1400000以下，進而較佳為1200000以下，尤佳為1100000以下。上述數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用二甲基甲醯胺作為溶劑，於50℃進行測定。

【0097】 VdF聚合物之熔點較佳為100～240℃。熔點能以下述方式求出，即，使用示差掃描熱測定（DSC）裝置，求出以10℃/分鐘之速度升溫時之熔解熱曲線中之極大值所對應的溫度。

【0098】 VdF聚合物較佳為於30℃之儲存模數為1100 MPa以下，且於60℃之儲存模數為500 MPa以下。當VdF聚合物於30℃之儲存模數為1100 MPa以下，於60℃之儲存模數為500 MPa以下時，柔軟性進一步提高。

VdF聚合物於30℃之儲存模數更佳為800 MPa以下，進而較佳為600 MPa以下。

VdF聚合物於60℃之儲存模數更佳為350 MPa以下。

VdF聚合物於30℃之儲存模數較佳為100 MPa以上，更佳為150 MPa以上，進而較佳為200 MPa以上。

VdF聚合物於60℃之儲存模數較佳為50 MPa以上，更佳為80 MPa以上，進而較佳為130 MPa以上。

VdF聚合物之儲存模數可藉由與PVdF之儲存模數相同之方法進行測定。

【0099】 作為VdF聚合物，例如可例舉：VdF/TFE共聚物、VdF/HFP共聚物、VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/TFE/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/CTFE 共聚物、VdF/CTFE/TFE 共聚物、VdF/TFE/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/丙烯酸2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/HFP/丙烯酸2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/琥珀酸丙烯酸酯氧基乙酯共聚物、VdF/TFE/HFP/琥珀酸丙烯酸酯氧基乙酯共聚物等。

【0100】 作為VdF聚合物，其中較佳為選自由VdF/TFE共聚物、VdF/HFP共聚物、VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/TFE/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/CTFE共聚物及VdF/CTFE/TFE共聚物所組成之群中至少1種。

【0101】 VdF/TFE共聚物含有VdF單元及TFE單元。作為VdF單元之含量，相對於VdF/TFE共聚物之全部單體單元，較佳為50～95莫耳%，更佳為55莫耳%以上，進而較佳為60莫耳%以上，更佳為92莫耳%以下，進而較佳為89莫耳%以下。作為TFE單元之含量，相對於VdF/TFE共聚物之全部單體單元，較佳為50～5莫耳%，更佳為45莫耳%以下，進而較佳為40莫耳%以下，更佳為8莫耳%以上，進而較佳為11莫耳%以上。

【0102】 VdF/TFE共聚物除VdF單元及TFE單元以外，還可含有基於能夠與VdF及TFE共聚之單體（其中，不包括VdF、TFE及式（1）所表示之戊烯酸）之單元。就耐電解液膨潤性之觀點而言，基於能夠與VdF及TFE共聚之單體之單元之含量相對於VdF/TFE共聚物之全部單體單元，較佳為3.0莫耳%以下。

【0103】 作為能夠與VdF及TFE共聚之單體，可例舉上述氟化單體、上述非氟化單體等。作為能夠與VdF及TFE共聚之單體，其中較佳為選自由氟化單體及含極性基之單體所組成之群中至少1種，更佳為選自由HFP、2,3,3,3-四氟丙烯及單體（2）（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸）所組成之群中至少1種。

【0104】 作為VdF/TFE共聚物之重量平均分子量（聚苯乙烯換算），較佳為50000～2000000，更佳為80000～1700000，進而較佳為100000～1500000。

【0105】 VdF/TFE共聚物之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）為35000～1400000，更佳為40000～1300000，進而較佳為50000～1200000。

【0106】 VdF/HFP共聚物含有VdF單元及HFP單元。作為VdF單元之含量，相對於VdF/HFP共聚物之全部單體單元，較佳為80～98莫耳%，更佳為83莫耳%

以上，進而較佳為85莫耳%以上，更佳為97莫耳%以下，進而較佳為96莫耳%以下。作為HFP單元之含量，相對於VdF/HFP共聚物之全部單體單元，較佳為20～2莫耳%，更佳為17莫耳%以下，進而較佳為15莫耳%以下，更佳為3莫耳%以上，進而較佳為4莫耳%以上。

【0107】 VdF/HFP共聚物除VdF單元及HFP單元以外，還可含有基於能夠與VdF及HFP共聚之單體（其中，不包括VdF、HFP及式（1）所表示之戊烯酸）之單元。就耐電解液膨潤性之觀點而言，基於能夠與VdF及HFP共聚之單體之單元之含量相對於VdF/HFP共聚物之全部單體單元，較佳為3.0莫耳%以下。

【0108】 作為能夠與VdF及HFP共聚之單體，可例舉上述氟化單體、上述非氟化單體等。作為能夠與VdF及HFP共聚之單體，其中較佳為選自由氟化單體及含極性基之單體所組成之群中至少1種，更佳為選自由TFE、2,3,3,3-四氟丙烯及單體（2）（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸）所組成之群中至少1種，進而較佳為單體（2）（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸）。

【0109】 作為VdF/HFP共聚物之重量平均分子量（聚苯乙烯換算），較佳為50000～2000000，更佳為80000～1700000，進而較佳為100000～1500000。

【0110】 作為VdF/HFP共聚物之數量平均分子量（聚苯乙烯換算），較佳為35000～1400000，更佳為40000～1300000，進而較佳為50000～1200000。

【0111】 VdF/CTFE共聚物含有VdF單元及CTFE單元。作為VdF單元之含量，相對於VdF/CTFE共聚物之全部單體單元，較佳為80～98莫耳%，更佳為85莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上，更佳為97.5莫耳%以下，進而較佳為97莫耳%以下。作為CTFE單元之含量，相對於VdF/CTFE共聚物之全部單體單元，較佳為20～2莫耳%，更佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，更佳為2.5莫耳%以上，進而較佳為3莫耳%以上。

【0112】 VdF/CTFE共聚物除VdF單元及CTFE單元以外，還可含有基於能

夠與VdF及CTFE共聚之單體（其中，不包括VdF、CTFE及式（1）所表示之戊烯酸）之單元。就耐電解液膨潤性之觀點而言，基於能夠與VdF及CTFE共聚之單體之單元之含量相對於VdF/CTFE共聚物之全部單體單元，較佳為3.0莫耳%以下。

【0113】 作為能夠與VdF及CTFE共聚之單體，可例舉上述氟化單體、上述非氟化單體等。作為能夠與VdF及CTFE共聚之單體，其中較佳為選自由氟化單體及含極性基之單體所組成之群中至少1種，更佳為選自由TFE、HFP、2,3,3,3-四氟丙烯及單體（2）（其中，不包括式（1）所表示之戊烯酸）所組成之群中至少1種，進而較佳為TFE。

【0114】 作為VdF/CTFE共聚物之重量平均分子量（聚苯乙烯換算），較佳為50000～2000000，更佳為80000～1700000，進而較佳為100000～1500000。

【0115】 作為VdF/CTFE共聚物之數量平均分子量（聚苯乙烯換算），較佳為35000～1400000，更佳為40000～1300000，進而較佳為50000～1200000。

【0116】 VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物含有VdF單元及2,3,3,3-四氟丙烯單元。作為VdF單元之含量，相對於VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物之全部單體單元，較佳為80～98莫耳%，更佳為85莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上，更佳為97.5莫耳%以下，進而較佳為97莫耳%以下。作為2,3,3,3-四氟丙烯單元之含量，相對於VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物之全部單體單元，較佳為20～2莫耳%，更佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，更佳為2.5莫耳%以上，進而較佳為3莫耳%以上。

【0117】 VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物除VdF單元及2,3,3,3-四氟丙烯單元以外，還可含有基於能夠與VdF及2,3,3,3-四氟丙烯共聚之單體（其中，不包括VdF、2,3,3,3-四氟丙烯及式（1）所表示之戊烯酸）之單元。就耐電解液膨潤性之觀點而言，基於能夠與VdF及2,3,3,3-四氟丙烯共聚之單體之單元之含量相對於

VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物之全部單體單元，較佳為3.0莫耳%以下。

【0118】 作為能夠與VdF及2,3,3,3-四氟丙烯共聚之單體，可例舉上述氟化單體、上述非氟化單體等。作為能夠與VdF及2,3,3,3-四氟丙烯共聚之單體，其中較佳為選自由氟化單體及含極性基之單體所組成之群中至少1種，更佳為選自由TFE、HFP、2,3,3,3-四氟丙烯及單體(2)(其中，不包括式(1)所表示之戊烯酸)所組成之群中至少1種。

【0119】 作為VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物之重量平均分子量(聚苯乙烯換算)，較佳為50000~2000000，更佳為80000~1700000，進而較佳為100000~1500000。

【0120】 作為VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物之數量平均分子量(聚苯乙烯換算)，較佳為35000~1400000，更佳為40000~1300000，進而較佳為50000~1200000。

【0121】 作為黏結劑中之PVdF(A)與VdF聚合物(B)之質量比((A)/(B))，就能夠獲得柔軟性提高且黏度不易上升之電極合劑的方面而言，較佳為95/5~10/90，更佳為90/10以下，更佳為40/60以上，進而較佳為45/55以上，尤佳為50/50以上。

【0122】 本發明之PVdF及黏結劑可適宜地用作形成二次電池之材料。本發明之PVdF及黏結劑由於耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性優異且可形成柔軟性優異之電極，因此適宜用作二次電池之電極所使用之黏結劑。本發明之PVdF及黏結劑亦可用作二次電池之隔離膜塗層之黏結劑。藉由使用本發明之PVdF及黏結劑，可製作即便於高溫保存，電阻值亦不易增加，進而即便反覆充放電，亦維持充分之放電容量的二次電池。

【0123】 本發明之PVdF可為二次電池用PVdF。於本發明中，二次電池用PVdF包含二次電池之正極、負極、隔離膜所使用之PVdF。

又，本發明之黏結劑可為二次電池用黏結劑。於本發明中，二次電池用黏結劑包含二次電池之正極、負極、隔離膜所使用之黏結劑。

二次電池較佳為鋰離子二次電池。

【0124】 本發明之PVdF或黏結劑亦可與粉末電極材料、水或非水溶劑一起構成電極合劑。成為應用本發明之PVdF或黏結劑之對象之二次電池具備正極、負極、及電解液，上述正極係正極合劑保持於正極集電體而成，上述負極係負極合劑保持於負極集電體而成。

【0125】 本發明之電極合劑含有上述PVdF或黏結劑、粉末電極材料、及水或非水溶劑。本發明之電極合劑可為二次電池用電極合劑，可為鋰離子二次電池用電極合劑。本發明之電極合劑含有上述PVdF或黏結劑，因此，於以高濃度含有PVdF或黏結劑之情形時，亦可容易地調整至適合塗佈於集電體之黏度，並且耐電解液膨潤性及對金屬箔之密合性優異，可形成柔軟性優異之電極。又，本發明之電極合劑含有上述PVdF或黏結劑，因此即便於調整為適當之黏度而使得塗佈性變得優異之情形時，亦可確保充分的對金屬箔（集電體）之密合性及充分之粉末電極材料之保持力。進而，藉由使用本發明之電極合劑，可製作即便於高溫保存，電阻值亦不易增加，進而，即便反覆充放電，亦維持充分之放電容量之二次電池。

【0126】 電極合劑可為用於製作正極之正極合劑，亦可為用於製作負極之負極合劑，但較佳為正極合劑。由本發明之電極合劑形成之電極材料層只要含有上述PVdF或黏結劑及粉末電極材料，則可為正極材料層，亦可為負極材料層。

【0127】 粉末電極材料為用於電池之粉末電極材料，較佳為包含電極活性物質。電極活性物質分為正極活性物質及負極活性物質。於鋰離子二次電池之情形時，作為正極活性物質，只要能夠電化學地吸藏、釋出鋰離子，則無特別限制，但較佳為鋰複合氧化物，更佳為鋰過渡金屬複合氧化物。作為上述正極活性物

質，亦較佳為含鋰過渡金屬磷酸化合物。上述正極活性物質亦較佳為鋰過渡金屬複合氧化物、含鋰過渡金屬磷酸化合物等含有鋰與至少1種過渡金屬之物質。

【0128】 作為鋰過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可例舉：LiCoO₂等鋰鈷複合氧化物；LiNiO₂等鋰鎳複合氧化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等鋰錳複合氧化物；該等鋰過渡金屬複合氧化物之作為主體的過渡金屬原子之一部分被取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬而成者等。作為上述經取代而成者，可例舉：鋰鎳錳複合氧化物、鋰鎳鈷鋁複合氧化物、鋰鎳鈷錳複合氧化物、鋰錳鋁複合氧化物、鋰鈦複合氧化物等，更具體而言，可例舉：LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、Li₄Ti₅O₁₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂等。

【0129】 作為含鋰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，作為含鋰過渡金屬磷酸化合物之具體例，例如可例舉：LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸鐵類；LiCoPO₄等磷酸鈷類；該等鋰過渡金屬磷酸化合物之作為主體的過渡金屬原子之一部分被取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金屬而成者等。

【0130】 尤其是就高電壓、高能量密度、或充放電循環特性等觀點而言，較佳為LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiFePO₄。

【0131】 又，亦可使用在該等正極活性物質之表面上附著有物質者，該物質之組成與構成作為主體之正極活性物質之物質不同。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、碳酸鎂等碳酸鹽等。

【0132】 該等表面附著物質例如可藉由下述方法附著於正極活性物質表面：使表面附著物質溶解或懸浮於溶劑中，含浸添加於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，含浸添加於正極活性物質中後，藉由加熱等進行反應之方法；添加於正極活性物質前驅物中同時進行燒成之方法。

【0133】 作為表面附著物質之量，相對於正極活性物質，以質量計，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，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，可抑制非水系電解液於正極活性物質表面之氧化反應，而可提高電池壽命，但當表面附著物質之附著量過少時，其效果不會充分展現，當表面附著物質之附著量過多時，有時會由於阻礙鋰離子進出而導致電阻增加。

【0134】 正極活性物質之粒子形狀可採用如習知使用之塊狀、多面體狀、球狀、橢球狀、板狀、針狀、柱狀等，其中較佳為一次粒子凝集而形成二次粒子而成者，且該二次粒子之形狀為球狀或橢球狀。通常，對於電化學元件而言，伴隨其充放電，電極中之活性物質會膨脹收縮，因此，容易發生由該應力所導致之活性物質之破壞及導電通道斷開等劣化。因此，與僅一次粒子之單一粒子活性物質相比，一次粒子發生凝集而形成二次粒子時，會緩和膨脹收縮之應力而防止劣化，故而較佳。又，與板狀等軸配向性粒子相比，球狀或橢球狀粒子於電極成形時之配向較少，因此充放電時電極之膨脹收縮亦較少，又，即便於製作電極時與導電劑混合，亦容易均勻地混合，故而較佳。

【0135】 正極活性物質之振實密度通常為1.3 g/cm³以上，較佳為1.5 g/cm³以上，進而較佳為1.6 g/cm³以上，最佳為1.7 g/cm³以上。若正極活性物質之振實密度低於上述下限，則存在如下情形：形成正極材料層時，所需之分散介質量增

加，並且導電劑及黏結劑之必需量增加，正極活性物質於正極材料層中之填充率受到限制，而使得電池容量受到限制。藉由使用振實密度高之金屬複合氧化物粉體，可形成高密度之正極材料層。振實密度通常越大越佳，並無特別之上限，但若過大，則存在如下情形：正極材料層內之以非水系電解液作為介質之鋰離子之擴散速度受到限制，負載特性容易降低，因此通常為 2.5 g/cm^3 以下，較佳為 2.4 g/cm^3 以下。

【0136】 關於正極活性物質之振實密度，使試樣通過網眼 $300 \mu\text{m}$ 之篩而掉落至 20 cm^3 之振實槽中，填滿槽容積後，使用粉體密度測量儀（例如，清新企業公司製造之Tapdenser），進行1000次衝程長 10 mm 之振實，將根據此時之體積與試樣之重量求出之密度定義為振實密度。

【0137】 正極活性物質之粒子之中值粒徑 d_{50} （一次粒子凝集而形成二次粒子時為二次粒徑）通常為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $3 \mu\text{m}$ 以上，且通常為 $20 \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $18 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $16 \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $15 \mu\text{m}$ 以下。若低於上述下限，則存在無法獲得高之體密度製品之情形，若超過上限，則粒子內之鋰擴散耗時，因此有時會產生下述問題：導致電池性能降低，或於製作電池之正極時即利用溶劑將活性物質與導電劑及黏結劑等漿化並塗佈成薄膜狀時會形成條紋。此處，藉由將2種以上具有不同中值粒徑 d_{50} 之正極活性物質混合，亦可進一步提高製作正極時之填充性。

【0138】 再者，本發明之中值粒徑 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使用之分散介質，於進行5分鐘之超音波分散後，將測定折射率設定為1.24來進行測定。

【0139】 於一次粒子凝集而形成二次粒子之情形時，作為正極活性物質之平均一次粒徑，通常為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $0.05 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.08 \mu\text{m}$ 以

上，最佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，且通常為 $3\ \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下。若超過上述上限，則有時難以形成球狀二次粒子而對粉體填充性造成不良影響，或比表面積大幅降低，因此導致輸出特性等電池性能降低之可能性變高。反之，若低於上述下限，則有時會產生下述問題：通常因結晶不發達而導致充放電之可逆性變差等。再者，一次粒徑係藉由使用掃描電子顯微鏡（SEM）進行觀察來測定。具體而言，於10000倍之倍率之照片中，針對任意50個一次粒子，求出一次粒子左右邊界線之截距相對於水平方向直線之最大值，取平均值，藉此求出一次粒徑。

【0140】 正極活性物質之BET比表面積為 $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上，且為 $4.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下。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，則有時振實密度不易提高，形成正極材料層時之塗佈性容易產生問題。

【0141】 BET比表面積定義為下述值：使用表面積計（例如，大倉理研製全自動表面積測定裝置），於氮氣流通下以 150°C 對試樣進行30分鐘預乾燥後，使用氮氫混合氣體並藉由採用氣體流動法之氮吸附BET單點法所測定之值，上述氮氫混合氣體係以氮氣相對於大氣壓之相對壓力值成為0.3之方式經準確調整。

【0142】 作為正極活性物質之製造方法，可使用作為無機化合物之製造方法之通常方法。特別是為了製作球狀或橢球狀活性物質而想到各種方法，例如可例舉如下方法：將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽等過渡金屬原料物質與視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，一面攪拌一面調節pH，製作球狀前驅物並回收，視需要對其進行乾燥後，加入LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源，於高溫進行燒成而獲得活性物質之方法；將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質與視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，利用噴霧乾燥器等對其進行乾燥成型而製成球狀或橢球狀前驅物，

於其中加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，於高溫進行燒成而獲得活性物質之方法；又，將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質，LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，及視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，利用噴霧乾燥器等對其進行乾燥成型而製成球狀或橢球狀前驅物，於高溫對其進行燒成而獲得活性物質之方法等。

【0143】 再者，於本發明中，正極活性物質粉體可單獨使用1種，亦可以任意之組合及比率併用2種以上不同之組成或不同之粉體物性。

【0144】 作為負極活性物質，只要能夠電化學地吸藏、釋出鋰離子，則無特別限制，可例舉：碳質材料、氧化錫及氧化矽等金屬氧化物、金屬複合氧化物、鋰單質及鋁鋰合金等鋰合金、Sn及Si等能夠與鋰形成合金之金屬等。其等可單獨使用1種，亦可以任意之組合及比率併用2種以上。其中，就安全性之方面而言，較佳為使用碳質材料或鋰複合氧化物。

【0145】 作為金屬複合氧化物，只要能夠吸藏、釋出鋰，則無特別限制，但就高電流密度充放電特性之觀點而言，較佳為含有鈦及/或鋰作為構成成分。

【0146】 作為碳質材料，

選自下述（1）～（4）中之材料由於初始不可逆容量、高電流密度充放電特性之平衡良好，故而較佳。

（1）天然石墨；

（2）人造碳質物質及人造石墨質物質；將碳質物質〔例如，天然石墨、煤系焦炭、石油系焦炭、煤系瀝青、石油系瀝青、或對該等瀝青進行氧化處理所得者、針狀焦、瀝青焦及將其等部分石墨化所得之碳材料、爐黑、乙炔黑、瀝青系碳纖維等有機物之熱分解物、可碳化之有機物（例如，自軟瀝青至硬瀝青之煤焦油瀝青、或乾餾液化油等煤系重油、常壓殘油、減壓殘油之直餾系重油、原油、石腦油等熱分解時副產生之乙烯焦油等分解系石油重油；進而，萘、十環烯、蒽、

菲等芳香族烴；啡咁及吡啶等N環化合物；噻吩、聯噻吩等S環化合物；聯苯、聯三苯等聚苯；聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛、其等之不溶化處理製品、含氮性聚丙烯腈、聚吡咯等有機高分子；含硫性聚噻吩、聚苯乙烯等有機高分子；纖維素、木質素、甘露聚糖、聚半乳糖醛酸、聚葡萄糖胺糖、蔗糖所代表之多糖類等天然高分子；聚苯硫醚、聚苯醚等熱塑性樹脂、呋喃甲醇樹脂、苯酚-甲醛樹脂、醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂）及其等之碳化物、或使可碳化之有機物溶解於苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有機溶劑中所得之溶液及其等之碳化物} 於400至3200℃之範圍內進行一次以上熱處理所得之碳質材料；

(3) 負極材料層由至少2種以上具有不同結晶性之碳質構成、且/或具有該不同結晶性之碳質相接之界面之碳質材料；

(4) 負極材料層由至少2種以上具有不同配向性之碳質構成、且/或具有該不同配向性之碳質相接之界面之碳質材料。

【0147】 為了增加所獲得之電極之容量，電極活性物質（正極活性物質或負極活性物質）之含量於電極合劑中較佳為40質量%以上。

【0148】 上述粉末電極材料亦可進而含有導電劑。作為導電劑，例如可例舉：乙炔黑、科琴黑等碳黑類及石墨等碳材料、碳纖維、奈米碳管、碳奈米角等。

【0149】 電極合劑中之粉體成分（活性物質及導電劑）與上述PVdF或黏結劑之比率通常以質量比計為80：20～99.5：0.5左右，係考慮粉體成分之保持、對集電體之接著性、電極之導電性而確定。

【0150】 若為如上所述之摻合比率，則於形成於集電體上之電極材料層中，上述PVdF或黏結劑無法完全填充粉體成分間之空隙，但若使用會良好地溶解或分散PVdF或黏結劑之液體作為溶劑，則於乾燥後之電極材料層中，PVdF或黏結劑均勻地分散且呈針眼狀，而良好地保持粉體成分，故而較佳。

【0151】 作為上述液體，可例舉水或非水溶劑。作為非水溶劑，例如可例

舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等含氮系有機溶劑；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；及其等之混合溶劑等低沸點之通用有機溶劑。

其中，作為上述液體，就電極合劑之穩定性、塗佈性優異之方面而言，較佳為選自由N-甲基-2-吡咯啉酮及N,N-二甲基乙醯胺所組成之群中至少1種。

【0152】 上述電極合劑中之上述液體之量係考慮對於集電體之塗佈性、乾燥後之薄膜形成性等而確定。通常，PVdF或黏結劑與上述液體之比率以質量比計較佳為0.5：99.5～20：80。

【0153】 又，上述PVdF或黏結劑為了能夠快速溶解或分散於上述液體中，較理想為以平均粒徑1000 μm 以下、特別是50～350 μm 之小粒徑供於使用。

【0154】 上述電極合劑為了進一步提高與集電體之接著性，亦可進而含有例如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺及聚醯胺醯亞胺系樹脂等。又，亦可添加交聯劑，照射 γ 射線或電子束等放射線而形成交聯結構。作為交聯處理法，不僅限於照射放射線，還可為其他交聯方法、例如添加能夠熱交聯之含胺基之化合物、含氰尿酸酯基之化合物等來進行熱交聯。

【0155】 上述電極合劑為了提高電極漿料之分散穩定性，還可添加具有界面活性作用等之樹脂系及陽離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑等分散劑。

【0156】 作為電極合劑中之PVdF或黏結劑之含量，相對於電極合劑之質量，較佳為0.1～20質量%，更佳為1～10質量%。

【0157】 作為製備電極合劑之方法，可例舉下述方法：將上述粉末電極材料分散、混合於使PVdF或黏結劑溶解或分散於上述液體中所得之溶液或分散液中。繼而，將所獲得之電極合劑均勻地塗佈於金屬箔、金屬網等集電體並進行乾

燥，視需要進行加壓而於集電體上形成較薄之電極材料層，從而製成薄膜狀電極。

【0158】 除此以外，亦可先將PVdF或黏結劑之粉末與電極材料之粉末混合後，添加上述液體而製作電極合劑。又，亦可對PVdF或黏結劑之粉末與電極材料之粉末進行加熱熔融，藉由擠出機擠出而事先製作薄膜之電極合劑，貼合於塗佈有導電性接著劑及通用有機溶劑之集電體上從而製作電極片材。進而，亦可於預先進行預成形之電極材料塗佈PVdF或黏結劑之粉末與電極材料之粉末之溶液或分散液。如上所述，PVdF或黏結劑之應用方法並無特別限定。

【0159】 本發明之電極含有上述PVdF或黏結劑。本發明之電極含有上述PVdF或黏結劑，因此，即便厚塗粉末電極材料並進行捲繞、加壓，電極亦因高密度化而不會破裂，且粉末電極材料不會脫落或自集電體剝離。進而，本發明之電極之耐電解液膨潤性亦優異。又，藉由使用上述電極，可製作即便於高溫保存，電阻值亦不易增加，且即便反覆充放電，亦維持充分之放電容量的二次電池。

【0160】 上述電極較佳為具備：集電體；及電極材料層，其形成於該集電體上且含有上述粉末電極材料及上述PVdF或黏結劑。上述電極可為正極，亦可為負極，但較佳為正極。

【0161】 作為集電體（正極集電體及負極集電體），例如可例舉：鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鎳、鈦等金屬箔或金屬網等。其中，作為正極集電體，較佳為鋁箔等，作為負極集電體，較佳為銅箔等。

【0162】 本發明之電極例如可藉由上述方法進行製造。上述電極合劑由於塗佈性優異，故藉由使用上述電極合劑製作本發明之電極，可容易地製作具備平滑且厚度均勻之電極材料層之電極。

【0163】 本發明之二次電池具備上述電極。於本發明之二次電池中，只要正極及負極中之至少一者為上述電極即可，較佳為正極為上述電極。二次電池較

佳為鋰離子二次電池。本發明之二次電池顯示較低之電阻上升率及較高之容量維持率。

【0164】 本發明之二次電池較佳為進而具備非水系電解液。上述非水系電解液並無特別限定，可使用碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、 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；碳酸氟乙二酯、氟醚、氟化碳酸酯等氟系溶劑之1種或2種以上。關於電解質，習知公知者均可使用，可使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、碳酸銨等。

【0165】 又，亦可於正極與負極之間介置隔離膜。作為隔離膜，可使用以往公知者，亦可使用將上述PVdF或黏結劑用於塗層所得之隔離膜。

【0166】 二次電池（較佳為鋰離子二次電池）之正極、負極及隔離膜之至少一者亦較佳為使用上述PVdF或黏結劑。

【0167】 由上述PVdF或黏結劑所構成之二次電池用膜亦為本發明之一個適宜形態。

【0168】 具有基材、及形成於該基材上之由上述PVdF或黏結劑所構成之層的二次電池用積層體亦為本發明之一個適宜形態。作為上述基材，可例舉作為上述集電體所例示者、及二次電池之隔離膜所使用之公知基材（多孔膜等）等。

【0169】 以上，對實施方式進行了說明，但可以理解為能夠於不脫離發明申請專利範圍之主旨及範圍之情況下對形態及詳情進行各種變更。

[實施例]

【0170】 接下來，例舉實施例對本發明之實施方式進行說明，但本發明並不僅限於該實施例。

【0171】 實施例之各數值係藉由以下方法所測得。

【0172】 （聚合物組成）

PVdF中之戊烯酸單元之含量係藉由下述方式測得：將戊烯酸單元之羧基進行酯化而使之轉化成酯基後，使用 $^1\text{H-NMR}$ 對經酯化之PVdF進行分析。具體而言，使400 mg之PVdF、10 mg之三甲基矽烷基重氮甲烷及3 mg之甲醇於 25°C 反應12小時，利用甲醇將所獲得之聚合物洗淨，以 70°C 進行24小時真空乾燥後，使用 $^1\text{H-NMR}$ 對經乾燥之聚合物進行分析，根據 $^1\text{H-NMR}$ 之3.7 ppm之光譜求出PVdF中之戊烯酸單元之含量。

【0173】 （溶液黏度）

製備PVdF（黏結劑）之NMP溶液（5質量%）。使用B型黏度計（東機產業公司製造，TV-10M），於 25°C 、轉子No.M4、轉速6 rpm之條件，對測定開始後經過10分鐘後之NMP溶液之黏度進行測定。

【0174】 （重量平均分子量）

藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。使用東曹公司製造之AS-8010、CO-8020、管柱（將3根GMHHR-H串聯連接）及島津製作所公司製造之RID-10A，使作為溶劑之二甲基甲醯胺（DMF）以流速1.0 ml/分鐘流過，根據所測得之資料（參考：聚苯乙烯）而算出重量平均分子量。

【0175】 （熔點）

使用示差掃描熱測定（DSC）裝置以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度自 30°C 升溫至 220°C ，其後以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 降低至 30°C ，再次以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速度升溫至 220°C ，求出此時之熔解熱曲線中之極大值所對應之溫度作為熔點。

【0176】 （耐電解液膨潤性）

將PVdF（黏結劑）之NMP溶液（8質量%）流延於玻璃製培養皿上，以 100°C 進行6小時真空乾燥，製作厚 $200\ \mu\text{m}$ 之膜。將所獲得之膜切取成 $10\ \text{mm}\Phi$ 之尺寸，放入裝有電解液（使 LiPF_6 以1 M之濃度溶解於碳酸乙二酯與碳酸甲酯乙酯之3/7（體積比）之溶劑中所得之溶液）之樣品瓶中，於 60°C 靜置1週後，根據下述式

求出重量增加率，藉此評價耐電解液膨潤性。

重量增加率(%) = (電解液浸漬後之膜重量/電解液浸漬前之膜重量) × 100

【0177】 (正極合劑之黏度)

製備正極合劑後，迅速測定正極合劑之黏度。使用B型黏度計(東機產業公司製造，TV-10M)，於25℃、轉子No.M4、轉速6 rpm之條件，對測定開始後經過10分鐘後之正極合劑之黏度進行測定。

【0178】 (正極材料層之密度)

測定正極材料層之面積、膜厚及重量，根據該等值算出正極材料層之密度。

【0179】 (正極之正極材料層與正極集電體之剝離強度)

藉由切取正極而製作1.2 cm×7.0 cm之試驗片。利用雙面膠帶將試驗片之正極材料層側固定於活動治具後，於正極集電體之表面張貼膠帶，藉由自動立體測圖儀測定以100 mm/分鐘之速度90度拉伸膠帶時之應力(N/cm)。自動立體測圖儀之荷重元使用1 N。

【0180】 (正極之柔軟性)

藉由切取正極而製作2 cm×10 cm之試驗片，捲繞於直徑3.0 mm之圓桿，並以目視確認正極，按照以下基準進行評價。

○：未觀察到裂紋及斷裂。

△：於正極材料層觀察到裂紋，但未觀察到正極材料層及集電體之斷裂。

×：正極材料層及集電體斷裂。

【0181】 (循環容量維持率)

使用實驗例中所製作之鋁層壓電池(二次電池)，測定循環容量維持率。將二次電池於25℃以與0.5 C相當之定電流充電至4.2 V後，以4.2 V之定電壓實施充電直至電流值成為0.1 C，以0.5 C之定電流放電至3.0 V。將上述操作進行3個循環而使電池穩定。其後，將二次電池以0.5 C之定電流充電至4.2 V後，以4.2 V之

定電壓實施充電直至電流值成為0.1 C，以0.5 C之定電流放電至3.0 V，求出初始放電容量。以相同之方法進行充放電，測定300個循環後之放電容量。基於下述式，求出300個循環後之放電容量相對於初始放電容量之比率，並將其設為循環容量維持率（%）。將結果示於表2。

$$(\text{300個循環後之放電容量}) / (\text{初始放電容量}) \times 100 = \text{循環容量維持率}(\%)$$

【0182】 實施例1

於內容積2.5升之高壓釜中添加純水1,546 g、甲基纖維素1.5 g、4-戊烯酸1 ml、甲醇2 ml、及過氧化二碳酸二正丙酯1 g、以及VdF 668 g，歷經1.5小時升溫至31℃後，維持31℃9小時。此期間之最高極限壓力為7 MPaG。

【0183】 於升溫至31℃完成9小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，而獲得PVdF之粉末。

【0184】 實施例2

於內容積2.5升之高壓釜中添加純水1,700 g、甲基纖維素1.7 g、4-戊烯酸2 ml、甲醇2 ml、及過氧化二碳酸二正丙酯1 g、以及VdF 520 g，歷經1.5小時升溫至36℃後，維持36℃30小時。此期間之最高極限壓力為7 MPaG。

【0185】 於升溫至36℃完成30小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，獲得PVdF之粉末。

【0186】 實施例3

於內容積2.5升之高壓釜中添加純水1,700 g、甲基纖維素1.7 g、4-戊烯酸2 ml、甲醇2 ml、及過氧化二碳酸二正丙酯1 g、以及VdF 520 g，歷經1.5小時升溫至36℃後，維持36℃37小時。此期間之最高極限壓力為7 MPaG。

【0187】 於升溫至36℃完成37小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，獲得PVdF之粉末。

【0188】 實施例4

於內容積2.5升之高壓釜中添加純水1,700 g、甲基纖維素1.7 g、4-戊烯酸2 ml、甲醇2 ml、及過氧化二碳酸二正丙酯1 g、以及VdF520 g，歷經1.5小時升溫至36℃後，維持36℃39小時。此期間之最高極限壓力為7 MPaG。

【0189】 於升溫至36℃完成39小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，獲得PVdF之粉末。

【0190】 實施例5

於內容積2升之高壓釜中添加純水700 g、甲基纖維素0.35 g、4-戊烯酸0.8 ml、甲醇1.0 ml、及過氧化2-乙基己酸第三丁酯2.0 g、以及VdF 357 g，歷經1.5小時升溫至72℃後，維持72℃18小時。此期間之最高極限壓力為7.9 MPaG。

【0191】 於升溫至72℃完成18小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，獲得PVdF之粉末。

【0192】 比較例1

於內容積2.5升之高壓釜中添加純水839 g、甲基纖維素0.84 g、甲醇2 ml、及過氧化二碳酸二正丙酯1 g、以及VdF 1173 g，歷經1.5小時升溫至31℃後，維持31℃3小時。此期間之最高極限壓力為7 MPaG。

【0193】 於升溫至31℃完成3小時後結束聚合。聚合結束後，回收所獲得之聚合物漿料，進行脫水及水洗，進而以118℃乾燥12小時，獲得PVdF之粉末。

【0194】 實驗例

(正極合劑之製備)

以NMP溶液中之PVdF(黏結劑)之濃度成為8質量%之方式，使實施例及比較例中獲得之PVdF(黏結劑)溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中而製備NMP溶液。於所獲得之NMP溶液中加入正極活性物質(NMC(811)($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$))及導電劑(乙炔黑(AB))，藉由攪拌器充分地進行混合，製備正極合劑。正極合劑中之正極活性物質、導電劑及PVdF(黏結劑)之質量

比為96/2/2。又，正極合劑之固形物成分濃度如表1所記載。

【0195】 （正極之製作）

將所獲得之正極合劑以塗佈量成為22.5 mg/cm²之方式均勻地塗佈於正極集電體（厚20 μm之鋁箔）之單面，使NMP完全揮發後，使用滾筒壓機施加10 t之壓力來進行加壓，藉此，製作具備正極材料層及正極集電體之正極。正極材料層之密度為2.75 g/cc。

【0196】 （電解液之製備）

將作為高介電常數溶劑之碳酸乙二酯及作為低黏度溶劑之碳酸甲酯乙酯以體積比成為30比70之方式進行混合，並將LiPF₆以成為1.0莫耳/升之濃度之方式添加於其中，之後向其中添加2質量%碳酸伸乙烯酯，藉此獲得非水電解液。

【0197】 （鋰離子二次電池之製作）

將上述中獲得之正極切成具有寬50 mm、長30 mm之塗佈部（正極材料層）、及寬5 mm、長9 mm之未塗佈部之形狀。

【0198】 於人造石墨98質量份中添加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質量份作為增黏劑及黏結劑，藉由分散器進行混合而進行漿化。將所獲得之漿料塗佈於厚20 μm之銅箔並進行乾燥，藉由加壓機進行壓延，將所得者切成具有寬52 mm、長32 mm之塗佈部（負極材料層）、及寬5 mm、長9 mm之未塗佈部之形狀而製成負極。

【0199】 針對上述正極與負極，隔著厚20 μm之微孔性聚乙烯膜（隔離膜）使正極與負極對向，注入上述中所獲得之非水電解液，於上述非水電解液充分地浸透至隔離膜等中後，進行密封並進行預充電、老化，而製作鋁層壓電池（鋰離子二次電池）。

【0200】 將評價結果示於表1。

【0201】 [表1]

	PVdF					正極合劑		正極		二次電池
	戊烯酸單元之含量 (莫耳%)	溶液黏度 (mPa·s)	重量平均 分子量 (×10 ⁴)	熔點 (℃)	耐電解液 膨潤性 (%)	固形物成分濃度 (質量%)	黏度 (mPa·s)	剝離強度 (N/cm)	柔軟性 Φ3.0 mm	300 個循環之 容量維持率 (%)
實施例 1	0.09	712	116	173	122	71.5	20500	0.62	○	70
實施例 2	0.17	1335	132	165	123	69.0	21600	0.59	○	68
實施例 3	0.40	600	100	168	124	71.0	18000	0.57	○	63
實施例 4	0.79	69	46	170	127	74.0	23200	0.30	○	61
實施例 5	0.21	321	70	161	126	72.5	20825	0.51	○	66
比較例 1	0	2400	188	168	128	65.0	19800	0.19	×	70

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚偏二氟乙烯，其含有偏二氟乙烯單元、及式（1）：

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH})_2-\text{COOY}$ （式中，Y表示選自由無機陽離子及有機陽離子所組成之群中至少1種）所表示之戊烯酸單元，且

偏二氟乙烯單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為95.0～99.99莫耳%，

上述戊烯酸單元之含量相對於上述聚偏二氟乙烯之全部單體單元為0.01～5.0莫耳%。

【請求項2】如請求項1之聚偏二氟乙烯，其中，Y表示選自由H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al及 NH_4 所組成之群中至少1種。

【請求項3】如請求項1或2之聚偏二氟乙烯，其重量平均分子量為50000～2000000。

【請求項4】一種黏結劑，其含有請求項1至3中任一項之聚偏二氟乙烯。

【請求項5】一種電極合劑，其含有請求項1至3中任一項之聚偏二氟乙烯或請求項4之黏結劑、粉末電極材料、及水或非水溶劑。

【請求項6】一種電極，其含有請求項1至3中任一項之聚偏二氟乙烯或請求項4之黏結劑。

【請求項7】一種二次電池，其具備請求項6之電極。