



(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 I668906 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：104131634

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 24 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/62 (2006.01)****H01M4/485 (2010.01)****H01M4/131 (2010.01)****C08F236/10 (2006.01)**

(30)優先權：2014/09/30 日本

2014-201467

2014/09/30 日本

2014-201468

(71)申請人：日商 J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：本多達朗 HONDA, TATSUAKI (JP)；宮內裕之 MIYAUCHI, HIROYUKI (JP)；前川真希 MAEGAWA, MAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103155248A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

正極用漿料、蓄電裝置正極及蓄電裝置

(57)摘要

一種正極用漿料，其係含有(A)聚合物粒子、(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及(C)液狀介質。前述(A)聚合物粒子含有二烯系聚合物，該二烯系聚合物具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及來自芳香族乙烯基的重複單元 Me。前述(A)聚合物粒子的平均粒徑為 90~170nm。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

正極用漿料、蓄電裝置正極及蓄電裝置

[關連申請的參考]

本國際申請基於在 2014 年 9 月 30 日對日本特許廳申請的日本特許出願第 2014-201467 號、以及在 2014 年 9 月 30 日對日本特許廳申請的日本特許出願第 2014-201468 號而主張優先權，將日本特許出願第 2014-201467 號、及日本特許出願第 2014-201468 號的全部內容援用於本國際申請。

【技術領域】

本發明關於一種正極用漿料、蓄電裝置正極、及蓄電裝置。

【先前技術】

具有橄欖石構造的含鋰磷酸化合物(橄欖石型含鋰磷酸化合物)為安全性高的正極活性物質，而正受到矚目。橄欖石型含鋰磷酸化合物由於磷與氧產生共價鍵，因此熱安定性高，即使在高溫下也不會放出氧。

橄欖石型含鋰磷酸化合物，其 Li 離子的吸收-放出電壓在 3.4V 附近，因此輸出電壓低。為了補足其缺點，嘗

試改良電極黏結劑或電解液等的周邊材料的特性(參考專利文獻 1~3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2007-294323 號公報

[專利文獻 2] WO2010/113940 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2012-216322 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

然而，專利文獻 1~3 所揭示的技術之中，具備以橄欖石型含鋰磷酸化合物作為正極活性物質的正極的蓄電裝置，其充放電特性難以充分提升。本說明書提供了一種可提升蓄電裝置的充放電特性的正極用漿料、蓄電裝置正極、及蓄電裝置。

[用於解決課題的手段]

本說明書中的一種正極用漿料，係含有(A)聚合物粒子、(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及(C)液狀介質，並且前述(A)聚合物粒子含有具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 與來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 的二烯系聚合物，前述(A)聚合物粒子的平均粒徑為 90~170nm。

只要使用本說明書的正極用漿料來製造蓄電裝置正極、及具備該蓄電裝置正極的蓄電裝置，即可表現出優異的充放電特性。

本說明書中另一種正極用漿料，係含有(A)聚合物、(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及(C)液狀介質，並且前述(A)聚合物含有具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 與來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 之二烯系聚合物，相對於前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物的含量 100 質量份，前述(A)聚合物的含量在 0.5~1.5 質量份的範圍。

只要使用本說明書中另一種正極用漿料來製造蓄電裝置正極、及具備該蓄電裝置正極的蓄電裝置，即可表現出優異的充放電特性。

本說明書中的一種蓄電裝置正極，可具備集電體、及在前述集電體的表面上塗佈上述任一種正極用漿料並使其乾燥所形成的層。只要使用本說明書這種蓄電裝置正極來製造蓄電裝置，即可表現出優異的充放電特性。

本說明書中另一種蓄電裝置正極，其係具備集電體、及形成於前述集電體的表面上的層，前述層含有(A)聚合物、及(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物，前述(A)聚合物含有具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 與來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 的二烯系聚合物，相對於前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物的含量 100 質量份，前述(A)聚合物的含量在 0.5~1.5 質

量份的範圍。

只要使用本說明書的另一種蓄電裝置正極來製造蓄電裝置，即可表現出優異的充放電特性。

本說明書之蓄電裝置亦可具備上述任一個蓄電裝置正極。

本說明書之蓄電裝置可表現出優異的充放電特性。

【實施方式】

以下對本說明書之實施形態作說明。此外，本說明書並不受下述記載的實施形態所侷限，可以理解在不變更本說明書的要旨的範圍下所實施的各種變形例也包括在內。

此外，本說明書中的「(甲基)丙烯酸～」包括了「丙烯酸～」及「甲基丙烯酸～」兩個概念。另外，「～(甲基)丙烯酸酯」包括了「～丙烯酸酯」及「～甲基丙烯酸酯」兩個概念。

另外，在經驗上可知正極活性物質彼此的結合能力(結著性)、及正極活性物質層與集電體的接著能力(接著性)，性能的優劣大致有比例關係。所以，在本說明書中，以下會有將這些性能一併使用「結著性」的用語來表示的情形。

1.正極用漿料

本實施形態所關連的正極用漿料，意指為了在集電體的表面上形成含有正極活性物質的層(正極活性物質層)所

使用的組成物。藉由將正極用漿料塗佈在例如集電體的表面並使其乾燥，可在集電體的表面形成正極活性物質層。

本實施形態所關連的正極用漿料含有(A)聚合物粒子(以下亦稱為「(A)成分」)、(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物(以下亦稱為「(B)成分」)、及(C)液狀介質(以下亦稱為「(C)成分」)。以下針對本實施形態所關連的正極用漿料詳細說明。

1.1.(A)成分

(A)成分含有具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 及、來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 的二烯系聚合物。

在正極用漿料之中，(A)成分例如以粒子的形式分散在(C)液狀介質中而呈乳膠狀。藉由分散成乳膠狀，可使正極用漿料的安定性良好，另外，正極用漿料在集電體的塗佈性會變得良好。

(A)成分的平均粒徑係以在 90~170nm 的範圍為佳，在 100~165nm 的範圍為較佳。(A)成分的平均粒徑在前述範圍，則(A)成分可充分吸附在(B)成分的表面。藉此，可抑制(A)成分的遷移，實現在正極構造內不均匀分布少的(A)成分最適分布。其結果，正極活性物質層與集電體充分表現出密著性，可抑制蓄電裝置中的電特性的劣化。

此外，(A)成分的平均粒徑，是指使用以光散射法作

為測定原理的粒度分布測定裝置來測定粒度分布，在該粒度分布之中，從小粒徑開始依序累積粒子數，粒子數的累積度數成為粒子的總數的 50%時的粒徑(數目平均粒徑、D50)之值。

這種粒度分布測定裝置可列舉例如 Coulter LS230、LS100、LS13 320(以上為 Beckman Coulter, Inc 製)、或 FPAR-1000(大塚電子股份有限公司製)等。另外，在前述測定方法之中，是以(A)成分的水系分散體(乳膠)作為試樣。

此外，這些粒度分布測定裝置並非只能以聚合物粒子的一次粒子作為評估對象，亦能夠以一次粒子凝集所形成的二次粒子作為評估對象。所以，藉由這些粒度分布測定裝置所測得的粒度分布，亦可作為正極用漿料中所含的(A)成分的分散狀態的指標。

(A)成分的含量，相對於(B)成分的含量 100 質量份，以在 0.5~1.5 質量份的範圍為佳，在 1~1.5 質量份的範圍為更佳。

在集電體的表面塗佈正極用漿料並使其乾燥而形成正極活性物質層的情況，該正極活性物質層含有(A)成分與(B)成分。此處，(A)成分與(B)成分相比，電子傳導性較低，因此(A)成分一般而言，容易成為阻礙電子由(B)成分流向集電體的電阻成分。若(A)成分的含量相對於(B)成分的含量 100 質量份在前述範圍，則不易損害集電體與正極活性物質層的密著性，可降低電阻。其結果，可製作出兼

顧良好的電特性與密著性的正極。

1.1.1.二烯系聚合物的構成

(A)成分含有二烯系聚合物。該二烯系聚合物具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及來自芳香族乙烯基的重複單元 Me。

1.1.1.1.來自不飽和羧酸的重複單元 Mc

藉由使二烯系聚合物具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc，正極用漿料的安定性提升。

不飽和羧酸的具體例子，可列舉選自丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸等的單或二羧酸的 1 種以上。尤其宜為選自丙烯酸、甲基丙烯酸、及伊康酸的 1 種以上。

來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 的含有比例，在將二烯系聚合物的全部的重複單元定為 100 質量份時，以 30 質量份以下為佳，0.3~25 質量份為較佳。若重複單元 Mc 的含有比例在前述範圍，則在正極用漿料調製時，(A)成分的分散安定性優異，因此不易產生凝集物。另外還可抑制漿料黏度逐時上昇。

1.1.1.2.來自共軛二烯化合物的重複單元 Md

藉由使二烯系聚合物具有來自共軛二烯化合物的重複單元 Md，二烯系聚合物的結著力變強。因此，正極活性

物質層與集電體的結著性提升。另外，藉由使二烯系聚合物具有來自共軛二烯化合物的重複單元 Md，可賦予二烯系聚合物橡膠彈性。因此，正極活性物質層可順應集電體的體積收縮或膨脹等的變化。其結果，可長期維持蓄電裝置的充放電特性。

共軛二烯化合物，可列舉例如選自 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯等的 1 種以上。共軛二烯化合物係以 1,3-丁二烯為特佳。

來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 的含有比例，在將全部的重複單元定為 100 質量份的情況，以 30~60 質量份為佳，40~55 質量份為較佳。若重複單元 Md 的含有比例在前述範圍，則正極活性物質層與集電體的結著性會進一步提升。

1.1.1.3.來自芳香族乙烯基的重複單元 Me

藉由使二烯系聚合物具有來自芳香族乙烯基的重複單元 Me，在正極用漿料含有導電性賦予劑的情況，可使(A)成分與導電性賦予劑的親和性更良好。

芳香族乙烯基的具體例子，可列舉選自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、二乙烯基苯等的 1 種以上。芳香族乙烯基係以前述具體例之中的苯乙烯為特佳。

來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 的含有比例，在將全部的重複單元定為 100 質量份時，以 10~55 質量份為

佳，15～50 質量份為較佳。若重複單元 Me 的含有比例在前述範圍，則(A)成分對於(B)成分具有適度的結著性。另外，所得到的正極活性物質層的柔軟性、或正極活性物質層對於集電體的結著性良好。

1.1.1.4.其他重複單元

二烯系聚合物亦可具有前述以外的重複單元。前述以外的重複單元可列舉例如來自不飽和羧酸酯的重複單元 Mb。

在二烯系聚合物具有來自不飽和羧酸酯的重複單元 Mb 的情況，二烯系聚合物與電解液的親和性較良好，在蓄電裝置之中，可抑制二烯系聚合物成為電阻成分而造成內部電阻上昇。另外還可更有效抑制二烯系聚合物過度吸收電解液造成正極活性物質層與集電體的結著性的降低。

前述不飽和羧酸酯係以(甲基)丙烯酸酯為佳。(甲基)丙烯酸酯的具體例子，可列舉選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯、(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸三

羥甲基丙烷、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、二(甲基)丙烯酸乙烯酯等的 1 種以上。

該等之中，以選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羥甲酯及(甲基)丙烯酸羥乙酯的 1 種以上為佳，選自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸羥甲基及(甲基)丙烯酸羥乙酯的 1 種以上為特佳。

二烯系聚合物中，來自不飽和羧酸酯的重複單元 Mb 的含有比例，在將全部的重複單元定為 100 質量份時，以 0~40 質量份為佳，10~30 質量份為較佳。

另外，其他重複單元可列舉例如來自 α, β -不飽和腈化合物的重複單元。

α, β -不飽和腈化合物的具體例子，可列舉選自丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙基丙烯腈、二氰亞乙烯等的 1 種以上。該等之中，以選自丙烯腈及甲基丙烯腈的 1 種以上為佳，丙烯腈為較佳。

另外，二烯系聚合物亦可進一步具有來自以下所揭示的化合物的重複單元。此化合物可列舉例如選自(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等的乙烯性不飽和羧酸之烷基醯胺；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等的羧酸乙烯酯酯；乙烯性不飽和二羧酸的酸酐；單烷基酯；單醯胺；胺乙基丙烯醯胺、二甲基胺基甲基甲基丙烯醯胺、甲基胺丙基甲基丙烯醯胺等的乙烯性不飽和羧酸之胺基烷基醯胺等的 1 種以

上。

1.1.2.二烯系聚合物的合成

二烯系聚合物的合成方法並不受特別限定，可藉由例如周知的乳化聚合步驟、或將其適當地組合成的步驟而輕易合成。例如藉由使用日本特許第 4957932 號公報所記載的方法等，可輕易合成二烯系聚合物。

1.1.3.二烯系聚合物的物性

1.1.3.1.對離子

為了提升正極用漿料的安定性，宜預先添加氨、鹼金屬(鋰、鈉、鉀、銣、鉍等)氫氧化物、無機銨化合物(氯化銨等)、有機胺化合物(乙醇胺、二乙胺等)等的水溶液，調整二烯系聚合物的 pH。

尤其宜使用選自銨離子或鈉離子的至少一種陽離子，將二烯系聚合物的構成單元的來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 中和，使其成為鹽。若預先將二烯系聚合物中和，將正極用漿料的 pH 調整在 5~13，宜為 6~12 的範圍，則可提升集電體與正極活性物質層的結著性。

1.1.3.2.四氫呋喃(THF)不溶成分

二烯系聚合物中的 THF 不溶成分，係以 80%以上為佳，90%以上為較佳。推測 THF 不溶成分與蓄電裝置所使用的電解液中的不溶成分的量大致成比例。因此，THF 不

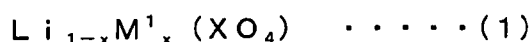
溶成分只要在前述範圍，所製作出的蓄電裝置，即使長期重複充放電的情況，也能夠抑制二烯系聚合物往電解液溶出。

1.1.3.3.轉移溫度

二烯系聚合物的轉移溫度，可藉由依據 JIS K7121 的示差掃描熱量測定(DSC)來測定。二烯系聚合物宜為在 $-50 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍只具有一個吸熱峰。

1.2.(B)成分

本實施形態所關連的正極用漿料中所含的(B)成分，可列舉例如選自下述一般式(1)所表示，且具有橄欖石型結晶構造的含鋰原子的氧化物(橄欖石型含鋰磷酸化合物)的 1 種以上。



(式(1)中， M^1 為選自 Mg、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Ge 及 Sn 所構成之群中的至少 1 種金屬之離子，X 為選自 Si、S、P 及 V 所構成之群中的至少 1 種，x 為滿足 $0 < x < 1$ 之關係的數)。

此外，前述一般式(1)中的 x 值可因應 M^1 及 X 的價數來選擇，以使前述一般式(1)全體的價數成為 0 價。

前述一般式(1)所表示的橄欖石型含鋰磷酸化合物，會依照金屬元素 M^1 的種類而有不同的電極電位。所以，藉由選擇金屬元素 M^1 的種類，可適當地設定電極電壓。

橄欖石型含鋰磷酸化合物的代表性的例子，可列舉 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$ 等。該等之中，尤其 LiFePO_4 (磷酸鐵鋰)由於原料的鐵化合物容易取得而且價格低，故為適合。

另外，將前述代表性的例子的化合物中的 Fe 離子取代為 Co 離子、Ni 離子或 Mn 離子而成的化合物，仍然具有與取代前的化合物相同結晶構造，因此同樣具有作為正極活性物質的效果。

在正極用漿料之中，(B)成分的粒子表面亦可具備各種物質，例如導電性物質等。典型的導電性物質的例子為碳。這種(B)成分可藉由日本特開 2009-09670 號公報等周知的方法來製造。

(B)成分的平均粒徑係以在 $1\sim 30\mu\text{m}$ 的範圍為佳，在 $1\sim 25\mu\text{m}$ 的範圍為更佳，在 $1\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍為特佳。

在集電體的表面塗佈正極用漿料並使其乾燥而形成塗膜(正極活性物質層)的步驟之中，由於受到表面張力的作用，(A)成分及/或(B)成分會沿著塗膜的厚度方向移動(以下亦稱為「遷移」)。具體而言，(A)成分及/或(B)成分在塗膜中會有往與集電體相反側的界面(氣固界面)移動的傾向。

其結果，在塗膜的厚度方向，(A)成分及/或(B)成分的分布變得不均勻，因此會有發生電極特性劣化，或損害集電體與正極活性物質層的結著性等問題的情形。

例如在具有黏結劑作用的(A)成分滲漏(轉移)至正極活

性物質層的氣固界面側，在集電體與正極活性物質層的界面(A)成分的量相對變少的情況，電解液往正極活性物質層的滲透受到阻礙，因此會有正極的電特性劣化的傾向。另外，此情況下，會有集電體與正極活性物質層的結著性降低，正極活性物質層容易由集電體剝離的傾向。此外，此情況下，由於(A)成分滲漏，而會有損害正極活性物質層表面的平滑性的傾向。

然而，若(A)成分的平均粒徑在上述範圍(90～170nm的範圍)，同時(B)成分的平均粒徑在上述範圍，則可製作出能夠抑制前述問題的發生、兼顧良好的電特性與結著性的正極。

另外，若(A)成分及(B)成分的平均粒徑在前述範圍，則(A)成分在(B)成分上的吸附變得堅固，後述的耐掉粉性提升。

此處，(B)成分的平均粒徑，是指使用以雷射繞射法作為測定原理的粒度分布測定裝置來測定粒度分布，在此粒度分布之中，從小粒徑開始依序累積粒子數，粒子數的累積度數成為粒子的總數的 50%時的粒徑(數目平均粒徑，D50)之值。

以這種雷射繞射法為測定原理的粒度分布測定裝置，可列舉例如 HORIBA LA-300 系列、HORIBA LA-920 系列(以上為堀場製作所股份有限公司製)等。另外，前述測定方法所使用的試樣，是將正極用漿料離心分離，使(B)成分沉降之後，除去其上清液的物體。

此外，前述粒度分布測定裝置並非只能以(B)成分的一次粒子作為評估對象，亦能夠以一次粒子凝集所形成的二次粒子作為評估對象。所以，藉由此粒度分布測定裝置所得到的平均粒徑，可作為正極用漿料中所含的(B)成分的分散狀態的指標。

1.3.(C)成分

本實施形態所關連的正極用漿料含有(C)液狀介質。(C)液狀介質宜為含有水的水系介質。水系介質可由水所構成，或可為含有水與水以外的非水系介質。此非水系介質可列舉例如選自醯胺化合物、烴、醇、酮、酯、胺化合物、內酯、亞砷、砷化合物等的 1 種以上。

在(C)液狀介質為含有水與水以外的非水系介質時，(C)液狀介質的總量 100 質量%中，90 質量%以上為水的情形為佳，98 質量%以上為水的情形為更佳。

另外，水系介質中所含的非水系介質的含有比例，係以相對於水系介質 100 質量份的 10 質量份以下為佳，5 質量份以下為較佳，實質上不含為特佳。

此處，「實質上不含」是指在(C)液狀介質中，在並非刻意添加非水系介質的程度下，亦可含有製作正極用漿料時無法避免而混入的非水系介質、或正極用漿料的製造後所產生的非水系介質。

藉由使用水系介質作為本實施形態所關連的正極用漿料的(C)液狀介質，對於環境不易造成不良影響，對於操

作使用的人員而言安全性也很高。

1.4.其他成分

本實施形態所關連的正極用漿料可因應必要含有前述成分以外的成分。這種成分可列舉例如導電性賦予劑、非水系介質、增黏劑、防腐劑等。

1.4.1.導電性賦予劑

前述導電性賦予劑的具體例子，可列舉碳等。碳適合於將正極用漿料使用於鋰離子二次電池(蓄電裝置的一例)的情況。碳可列舉例如石墨、活性碳、乙炔黑、爐黑、石墨、碳纖維、富樂烯等。該等之中，宜為乙炔黑、或爐黑。導電性賦予劑的使用比例，相對於(B)成分 100 質量份，宜為 20 質量份以下，較佳為 1~15 質量份，特佳為 2~10 質量份。

1.4.2.非水系介質

本實施形態所關連的正極用漿料，從例如改善其塗佈性的觀點看來，可含有標準沸點為 80~350℃ 的非水系介質。這種非水系介質的具體例子，可列舉選自 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等的醯胺化合物；甲苯、二甲苯、正十二烷、四氫萘等的烴；2-乙基-1-己醇、1-壬醇、月桂醇等的醇；甲基乙基酮、環己酮、佛耳酮、苯乙酮、異佛酮等的酮；醋酸苄酯、酪酸異戊酯、

乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等的酯；鄰甲苯胺、間甲苯胺、對甲苯胺等的胺化合物； γ -丁內酯、 δ -丁內酯等的內酯；二甲亞砜、環丁砜等的亞砜·砜化合物等的 1 種以上。該等之中，從(A)成分的安定性、塗佈正極用漿料時的操作性等的觀點看來，宜使用 N-甲基吡咯烷酮。

1.4.3.增黏劑

本實施形態所關連的正極用漿料，從改善其塗佈性的觀點看來，可含有增黏劑。增黏劑的具體例子，可列舉羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素等的纖維素化合物；前述纖維素化合物的銨鹽或鹼金屬鹽；聚(甲基)丙烯酸、變性聚(甲基)丙烯酸等的聚羧酸；前述聚羧酸之鹼金屬鹽；聚乙醇醇、變性聚乙醇醇、乙烯-乙醇醇共聚物等的聚乙醇醇系(共)聚合物；(甲基)丙烯酸、馬來酸及富馬酸等的不飽和羧酸與乙烯酯的共聚物的皂化物等的水溶性聚合物等。該等之中，尤其宜為羧甲基纖維素的鹼金屬鹽、聚(甲基)丙烯酸及其鹼金屬鹽。

增黏劑的市售品可列舉例如 CMC1120、CMC1150、CMC2200、CMC2280、CMC2450(以上為 Daicel 化學工業股份有限公司製)等的羧甲基纖維素的鹼金屬鹽。

在正極用漿料含有增黏劑的情況，將正極用漿料的總固體成分量定為 100 質量%時，增黏劑的使用比例宜為 20 質量%以下，較佳為 0.1~15 質量%，特佳為 0.5~10 質量%。

1.4.4.防腐劑

本實施形態所關連的正極用漿料可含有防腐劑。藉由含有防腐劑，在貯藏正極用漿料時，可抑制細菌或黴菌等的增殖產生的異物。另外，使用正極用漿料所製造出的蓄電裝置，在充放電時黏結劑的劣化會受到抑制，因此可抑制蓄電裝置的充放電特性的降低。尤其在含有異噻唑啉系化合物作為防腐劑的情況，上述效果更加顯著。

防腐劑的具體例子，可列舉選自 1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4,5-二亞甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、N-正丁基-1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、4,5-二氯-2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮等的 1 種以上。

該等之中，宜為選自 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮等的 1 種以上。

1.5.正極用漿料的製造方法

本實施形態所關連的正極用漿料，可藉由將前述(A)成分、前述(B)成分、前述(C)成分、及因應必要所使用的其他成分混合來製造。混合的順序可適當地設定。各成分的混合可藉由周知的攪拌方法來進行，例如可利用攪拌機、脫泡機、珠磨機、高壓均質機等進行混合。

正極用漿料的製造(各成分的混合操作)時的至少一部分的步驟宜在減壓下進行。此情況下，可抑制使用正極用

漿料所得到的正極內產生氣泡。減壓的程度，以絕對壓力而計，宜為 $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 左右。

在製造正極用漿料而進行的混合攪拌時，希望選擇可攪拌至正極用漿料中沒有(B)成分的凝集體殘留的程度的混合機、以及充分必要的分散條件。

分散的程度可藉由粒度計來測定。宜混合攪拌至正極用漿料中不存在至少大於 $100 \mu\text{m}$ 的凝集物。適合這種條件的混合機，可列舉例如球磨機、混砂機、顏料分散機、播潰機、超音波分散機、均質機、行星式攪拌機、霍巴特攪拌機(Hobart mixer)等。

本實施形態所關連的正極用漿料中的固體成分濃度(正極用漿料中溶劑以外的成分的合計質量相對於正極用漿料的總質量所占的比例)係以 20~80 質量%為佳，30~75 質量%為較佳。

1.6.正極用漿料的特性

本實施形態所關連的正極用漿料的牽絲性以 30~80% 為佳，33~79%為較佳。若牽絲性在前述範圍，則將正極用漿料塗佈在集電體上形成正極活性物質層時，容易得到充分的整平性。此情況下，可形成厚度均勻的正極活性物質層。若使用正極活性物質層的厚度均勻的正極，則可抑制充放電反應的面內變化，因此容易表現安定的蓄電裝置特性。

此外，前述「牽絲性」可如以下所述方式進行測定。

首先準備底部具有直徑 5.2mm 的開口部的黏度杯(太佑機材股份有限公司製，Zahn-Viscosity Cup No.5)。在將此黏度杯的開口部關閉的狀態下，使正極用漿料 40g 流進黏度杯中。然後，若將開口部打開，則正極用漿料會由開口部流出。此處，在將開口部打開的時刻定為 T_0 、正極用漿料的牽絲結束的時刻定為 T_A 、正極用漿料的流出結束的時刻定為 T_B 時，可由下述式(2)求得「牽絲性」。

$$\text{牽絲性 (\%)} = ((T_A - T_0) / (T_B - T_0)) \times 100 \quad \dots\dots(2)$$

2.蓄電裝置正極

本實施形態所關連的蓄電裝置正極具備集電體、及在前述集電體的表面上塗佈前述正極用漿料並使其乾燥所形成的層(正極活性物質層)。亦即，此蓄電裝置正極是含有前述(A)成分、前述(B)成分，進一步因應必要添加的其他成分的正極活性物質層結著在集電體上而成的裝置。

此蓄電裝置正極的集電體與正極活性物質層的結著性優異。另外，只要使用此蓄電裝置正極來製造蓄電裝置，則蓄電裝置特性的其中一個的充放電率特性良好。

集電體只要由導電性材料所構成，則並不受特別限制。在將蓄電裝置正極使用於鋰離子二次電池的情況，可使用例如鐵、銅、鋁、鎳、不銹鋼等的金屬製的集電體，尤其宜為鋁、銅製的集電體。

在將蓄電裝置正極使用於鎳氫二次電池的情況，可使用例如由衝孔金屬網板、金屬板網、金屬網、發泡金屬、

網狀金屬纖維燒結體、金屬鍍敷樹脂板等所構成的集電體。

集電體的形狀及厚度並不受特別限制，宜為例如厚度 $0.001\sim 0.5\text{mm}$ 左右的薄片狀集電體。

將正極用漿料塗佈在集電體的表面的方法並不受特別限制。塗佈方法可適當地使用例如刮刀法、浸漬法、逆輥法、直接輥塗法、凹版法、擠出法、浸漬法、刷塗法等。

正極用漿料的塗佈量並不受特別限制。塗佈正極用漿料的塗佈量，宜為使除去液狀介質(包括水及任意的所使用的非水系介質兩者的概念)之後所形成的正極活性物質層的厚度成為 $0.005\sim 5\text{mm}$ 的塗佈量，成為 $0.01\sim 2\text{mm}$ 的塗佈量為較佳。

藉由使正極活性物質層的厚度在前述範圍內，可有效地使電解液滲進正極活性物質層。其結果，隨著正極活性物質層中的正極活性物質與電解液的充放電的金屬離子授受容易發生，因此可使正極的內部電阻較為降低。

另外，藉由使正極活性物質層的厚度在前述範圍內，即使在對正極實施加工，例如折疊、纏繞等的情況，正極活性物質層與集電體的密著性依然良好，正極活性物質層不易由集電體剝離。亦即，可得到富柔軟性的蓄電裝置正極。

塗佈正極用漿料所形成的塗膜的乾燥方法(水及任意使用的非水系介質的除去方法)並不受特別限制。可使用例如利用溫風、熱風、低濕風進行的乾燥；真空乾燥；利

用(遠)紅外線、電子束等的照射進行的乾燥等的方法。

使塗佈正極用漿料所形成的塗膜乾燥時，乾燥速度可適當地設定成例如在不曾因為應力集中造成正極活性物質層龜裂或正極活性物質層由集電體剝離的條件下，能夠儘快除去液狀介質。

塗佈正極用漿料所形成的塗膜，在乾燥後，宜藉由對蓄電裝置正極實施壓延，來提高正極活性物質層的密度，將密度及正極活性物質層的孔隙率調整在以下所示的範圍。

壓延後的正極活性物質層的密度係以 $1.5 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 為佳， $1.6 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 為較佳， $1.7 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 為更佳， $1.8 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ 為特佳。

只要將正極活性物質層的密度定在前述範圍，即可得到集電體與正極活性物質層之間的結著性良好，耐掉粉性優異，且電特性亦優異的蓄電裝置正極。

壓延後正極活性物質層的孔隙率係以 $10 \sim 50\%$ 為佳， $15 \sim 45\%$ 為較佳， $20 \sim 40\%$ 為特佳。只要將正極活性物質層的孔隙率定在前述範圍，即可得到集電體與正極活性物質層之間的結著性良好，耐掉粉性優異，且電特性亦優異的蓄電裝置正極。

另外，只要正極活性物質層的孔隙率定在前述範圍，即可使電解液充分滲進正極活性物質層內部，正極活性物質表面與電解液充分接觸。其結果，在正極活性物質與電解液之間，鋰離子的授受容易發生，可表現出良好的充放

電特性。

壓延方法可列舉例如金屬模具壓延或輥壓延等的方法。壓延的條件可因應所使用的壓延機器的種類、或正極活性物質層的孔隙率及密度的所希望值等適當地設定。業界人士可藉由少數次的預備實驗輕易設定壓延的條件。

在使用輥壓延的方法的情況下的壓延條件可定為例如以下所述條件。

輥壓機的線壓力： $0.1 \sim 10(\text{t/cm})$ ，宜為 $0.5 \sim 5(\text{t/cm})$ 。

輥筒溫度： $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

蓄電裝置正極的輸送速度(輥筒的轉速)： $1 \sim 80\text{m/min}$ ，宜為 $5 \sim 50\text{m/min}$ 。

3.蓄電裝置

本實施形態所關連的蓄電裝置具備前述蓄電裝置正極，進一步含有例如電解液，並具備分隔件、蓄電裝置負極等的零件。蓄電裝置可列舉例如二次電池等。蓄電裝置可依據常法來製造。

具體的製造方法，可列舉例如使蓄電裝置負極與蓄電裝置正極隔著分隔件重疊，因應電池(蓄電裝置的一例)的形狀將其纏繞、折疊等，並置入電池容器，在電池容器注入電解液並且封口的的方法。電池的形狀，可適當地設定為硬幣型、鈕扣型、薄片型、圓筒型、方形、扁平型等。

電解液是使電解質溶解於適當的溶劑而成的溶液。電

解液可為液狀或可為膠體狀。電解液只要因應正極活性物質的種類，從蓄電裝置所使用的周知的電解液之中，選擇能夠有效發揮作為蓄電裝置的機能的物品即可。

前述電解質可由蓄電裝置的技術領域所周知的電解質之中適當地選擇。在蓄電裝置為鋰離子二次電池的情況，電解質可適當地選擇使用以往周知的鋰鹽，其具體例可列舉 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸羧酸鋰等。

電解液中所含的溶劑並不受特別限制。該溶劑可列舉例如選自碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯等的碳酸酯化合物； γ -丁內酯等的內酯化合物；三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等的醚化合物；二甲亞碲等的亞碲化合物等的 1 種以上。電解液中的電解質濃度宜為 0.5~3.0 莫耳/L，較佳為 0.7~2.0 莫耳/L。

具備本實施形態所關連的蓄電裝置的負極具備例如集電體、及形成於其表面上的負極活性物質層。負極活性物質層含有負極活性物質。上述負極，可藉由將例如含有負極活性物質使用於負極製造的負極用漿料塗佈在集電體的表面並使其乾燥，形成負極活性物質層而製造。

前述負極活性物質並不受特別限制，可依照目標蓄電

裝置的種類適當選擇合適的負極活性物質。負極活性物質可列舉例如碳材料、矽材料、含有鋰原子的氧化物、鉛化合物、錫化合物、砷化合物、銻化合物、鋁化合物等。

前述碳材料，可列舉例如無定形碳、石墨、天然石墨、中間相碳微球(MCMB)、瀝青系碳纖維等周知的負極活性物質。

前述矽材料，可列舉例如矽單體、矽氧化物、矽合金等周知的負極活性物質。另外，在活性物質採用矽材料的情況，宜併用矽材料以外的活性物質，從隨著鋰的吸收及放出的體積變化小的觀點看來，宜併用碳材料。

負極用漿料除了含有前述負極活性物質之外，還含有前述「1.正極用漿料」所敘述的黏結劑成分、液狀介質、導電性賦予劑、增黏劑、防腐劑等。

(實施例 1)

以下基於實施例對本說明書作具體說明，而本說明書並不受這些實施例所限定。實施例、比較例中的「份」及「%」只要沒有特別註明，則以質量為基準。

(1)水系分散體 S1 的調製

在具備攪拌機而且可調節溫度的高壓滅菌釜中，一併裝入水 200 質量份、十二烷基苯磺酸鈉 0.9 質量份、過硫酸鉀 1.0 質量份、亞硫酸氫鈉 0.5 質量份、 α -甲基苯乙烯二聚物 0.2 質量份、十二烷基硫醇 0.2 質量份、及表 1 中

的「S1」的欄位所示的第一段聚合成分，並且昇溫至 70℃使其進行聚合反應 2 小時。

[表1]

		水系分散體												
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
第一段 聚合成分	AN(份)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
	HEMA(份)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
	BD(份)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	38
	ST(份)	12.0	12.0	12.0	14.6	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	9.0	12.0	12.0	46
	MMA(份)	2.6	2.6	2.6	0.0	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	12
	AA(份)	0.59	1.00	1.00	0.50	0.59	0.59	0.59	0.50	1.00	3.50	0.59	0.59	2
	TA(份)	2.35	1.50	1.50	1.50	2.35	2.35	2.35	1.50	2.50	2.30	2.35	2.35	2
第一段合計		24.2	23.8	23.8	23.3	24.2	24.2	24.2	23.3	24.8	24.1	24.2	24.2	100
第二段 聚合成分	AN(份)	12.0	11.0	6.0	0.0	12.0	12.0	12.0	7.0	10.0	12.0	12.0	12.0	0
	HEMA(份)	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
	BD(份)	42.3	42.3	42.3	42.3	42.3	35.3	27.3	42.3	42.3	27.3	42.3	42.3	0
	ST(份)	11.0	16.0	19.0	33.4	8.0	15.0	23.0	20.0	13.0	14.0	11.0	11.0	0
	MMA(份)	9.6	4.4	7.4	0.0	9.6	9.6	9.6	6.4	8.4	9.6	9.6	9.6	0
	AA(份)	0.36	2.00	1.00	0.50	0.36	0.36	0.36	0.50	1.00	10.00	0.36	0.36	0
	TA(份)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	3.00	0.50	0.50	0
第二段合計		75.8	76.2	76.2	76.7	75.8	75.8	75.8	76.7	75.2	75.9	75.8	75.8	0
第一段+ 第二段 聚合成分 合計	AN(份)	12.0	11.0	6.0	0.0	12.0	12.0	12.0	7.0	10.0	12.0	12.0	12.0	0
	HEMA(份)	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
	BD(份)	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	42.0	34.0	49.0	49.0	34.0	49.0	49.0	38
	ST(份)	23.0	28.0	31.0	48.0	20.0	27.0	35.0	32.0	25.0	23.0	23.0	23.0	46
	MMA(份)	12.2	7.0	10.0	0.0	12.2	12.2	12.2	9.0	11.0	12.2	12.2	12.2	12
	AA(份)	0.95	3.00	2.00	1.00	0.95	0.95	0.95	1.00	2.00	13.50	0.95	0.95	2
	TA(份)	2.85	2.00	2.00	2.00	2.85	2.85	2.85	2.00	3.00	5.30	2.85	2.85	2
第一段+第二段合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100

此外，表 1 及後述表 2 中的各成分的簡稱分別具有以下的意思。

- MMA：甲基丙烯酸甲酯
- HEMA：甲基丙烯酸 2-羥乙酯
- AA：丙烯酸
- TA：伊康酸

- AN：丙烯腈
- BD：1,3-丁二烯
- ST：苯乙烯

此處，AA、及 TA 為來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 的一例，BD 為來自共軛二烯化合物的重複單元 Md 的一例，ST 為來自芳香族乙烯基的重複單元 Me 的一例。MMA、HEMA、及 AN 為其他重複單元的一例。

確認聚合添加率為 80%以上之後，將反應溫度維持在 70℃，花費 6 小時添加表 1 中的「S1」的欄位所示的第二段聚合成分。在由開始添加第二段聚合成分經過 3 小時的時間點，添加 α -甲基苯乙烯二聚物 1.0 質量份及十二烷基硫醇 0.3 質量份。

第二段聚合成分添加結束後，使溫度昇溫至 80℃，進一步使其反應 2 小時。在聚合反應結束後，添加三聚磷酸鈉 5 質量份(固體成分換算)，並將乳膠的 pH 調節在 7.5。此時，丙烯酸及伊康酸(來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 的一例)為鈉鹽。

然後，對殘留單體實施蒸氣蒸餾處理，在減壓下濃縮至固體成分 50%，而得到含有(A)聚合物粒子 50%的水系分散體 S1。水系分散體 S1 所含的(A)聚合物粒子具有表 2 中的 S1 的欄位所示的組成。

[表2]

		水系分散體												
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
(A)聚合物組成	MMA(質量份)	12	7	10	-	12	12	12	9	11	12	12	12	12
	HEMA(質量份)	-	-	-	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-
	AA(質量份)	1	3	2	1	1	1	1	1	2	14	1	1	2
	TA(質量份)	3	2	2	2	3	3	3	2	3	5	3	3	2
	AN(質量份)	12	11	6	-	12	12	12	7	10	12	12	12	-
	BD(質量份)	49	49	49	49	49	42	34	49	49	34	49	49	38
	ST(質量份)	23	28	31	48	20	27	35	32	25	23	23	23	46
(A)聚合物物性	平均粒徑(nm)	90	100	130	165	170	140	90	110	200	200	200	200	180
	THF不溶成分(%)	90	90	90	90	91	90	90	90	90	90	90	90	90
	T _g (°C)	-20	-20	-20	-20	-21	-1	16	-20	-20	16	-20	-20	2
	中和離子	Na	Na	Na	Na	Na	Na	Na	K	Na	Na	Na	NH ₄	Na

對於水系分散體 S1 中所含的(A)聚合物粒子測定平均粒徑、THF 不溶成分、及轉移溫度(T_g)。在平均粒徑的測定之中，以水系分散體 S1 為測定試樣。將測定結果揭示於表 2。

(2)正極用漿料的調製與蓄電裝置正極的製作

在雙軸型行星式攪拌機(Primix 股份有限公司製，商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」)中加入增黏劑(商品名「CMC1120」、Daicel 化學工業股份有限公司製)1 質量份(固體成分換算)、寶泉股份有限公司製磷酸鐵鋰(LiFePO₄)100 質量份、乙炔黑 5 質量份、及水 68 質量份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時。前述磷酸鐵鋰以瑪瑙研鉢粉碎，使用篩網分級，將平均粒徑(D50 值)定在 10μm。另外，前述磷酸鐵鋰為正極活性物質的一例。

接下來，加入分散體 S1、及作為防腐劑的 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮。分散體 S1 的加入量為含有(A)聚合物粒子 1 質量份的量。另外，防腐劑的加入量為正極用漿料總量中防腐劑的濃度成為 100ppm 的量。

然後攪拌 1 小時，而得到糊劑。藉由在所得到的糊劑中加水，將固體成分濃度調整成 50%之後，使用攪拌脫泡機(Thinky 股份有限公司製，商品名「除泡練太郎」)，以 200rpm 攪拌混合 2 分鐘、以 1,800rpm 攪拌混合 5 分鐘，進一步在真空下(約 $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$)以 1,800rpm 攪拌混合 1.5 分鐘，調製出正極用漿料。此正極用漿料具有表 3 中的「實施例 1」的欄位所示的組成。

[表3]

		實施例												比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
(A)成分	水系分散體	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S5	S7	S13	S13	S9	S10	S11	S12
	添加量(質量份)	1	0.6	1	0.9	1.3	1.4	1	1	2	3	1	1	2	5	7	0.4
(B)成分	(B)成分種類	LiFePO ₄															
	平均粒徑(μm)	10	10	1	1	20	20	30	30	0.5	40	10	10	0.5	0.5	40	0.1
	添加量(質量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(C)成分		水	水	水	水	水	水	水	水	水	水	NMP	NMP	水	水	水	水
其他成分	* 1	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	* 2	—	50	—	—	—	900	—	—	—	—	—	—	40	1700	—	—
	* 3	100	—	—	190	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	200
	* 4	—	—	—	—	130	—	—	500	130	—	—	—	—	—	500	—
牽絲性 (%)		70	50	78	35	65	60	75	70	68	70	65	60	70	90	25	10
正極特性	塗佈性(平滑性)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	耐掉粉性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	結著性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
蓄電裝置特性	充放電率特性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
	容量維持率(%)	98	96	96	94	96	86	88	89	80	80	84	82	72	76	73	76

* 1: 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮(ppm)
* 2: 2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮(ppm)
* 3: 5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮(ppm)
* 4: 1,2-苯并異噻唑啉-3-酮(ppm)

接下來，在厚度 30μm 且由鋁箔所構成的集電體表面，藉由刮刀法，均勻塗佈如前述方式調製出的正極用漿料，使乾燥後的膜厚成為 100μm，並在 120℃ 下乾燥 20 分鐘。然後，藉由使用輥壓機進行壓延加工，使所形成的膜(正極活性物質層)的密度成為 1.9g/cm³，得到蓄電裝置正極。

(3)負極用漿料的調製與蓄電裝置負極的製作

在雙軸型行星式攪拌機(Primix 股份有限公司製，商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」)中加入增黏劑(商品名「CMC2200」、Daicel 化學工業股份有限公司製)1 質量份

(固體成分換算)、作為負極活性物質的石墨 100 質量份(固體成分換算)、及水 68 質量份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時。

接下來，添加 2 質量份(固體成分換算)的水系分散體 S1，進一步攪拌 1 小時，而得到糊劑。藉由在所得到的糊劑中加入水，將固體成分調整成 50%之後，使用攪拌脫泡機(Thinky 股份有限公司製，商品名「除泡練太郎」)，以 200rpm 攪拌混合 2 分鐘，以 1800rpm 攪拌混合 5 分鐘，進一步在真空下以 1800rpm 攪拌混合 1.5 分鐘，而調製出負極用漿料。

接下來，藉由刮刀法，將如上述方式所調製出的負極用漿料均勻塗佈在由厚度 $20\mu\text{m}$ 的銅箔所構成的集電體的表面，使乾燥後的膜厚成為 $80\mu\text{m}$ ，並在 120°C 下乾燥處理 20 分鐘。然後，藉由使用輥壓機進行壓延加工，使所形成的膜(負極活性物質層)的密度成為 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，而得到蓄電裝置負極。

(4) 鋰離子電池的組裝

在經過 Ar 置換而使露點成為 -80°C 以下的套手工作箱內，如前述般，將所製造出的蓄電裝置負極衝壓成型為直徑 15.95mm 圓形，並將其載置於兩極式硬幣電池(寶泉股份有限公司製，商品名「HS Flat Cell」)上。

接下來，將由衝壓成直徑 24mm 圓形的聚丙稀製多孔膜所構成的分隔件(Celgard 股份有限公司製，商品名

「Celgard#2400」)重疊載置於蓄電裝置負極上。

然後，注意不使空氣進入並注入電解液 500 μ L 之後，藉由將如前述方式所製造出蓄電裝置正極衝壓成型為直徑 16.16mm 的圓形的物體重疊載置於分隔件上，並將前述兩極式硬幣電池的外殼以螺絲鎖緊密封，而組裝成鋰離子電池(蓄電裝置的一例)。此處所使用的電解液是在碳酸乙烯酯/碳酸乙基甲基酯 = 1/1(質量比)的溶劑中使 LiPF_6 以 1 莫耳/L 的濃度溶解而成的溶液。

(5)評估

(5-1)塗佈性(平滑性)的評估

由前述(2)所製作出的蓄電裝置正極切取寬度 12cm $\times$ 長度 12cm 的測試片。將此測試片以各格子的尺寸為 2cm $\times$ 2cm 分成 36 個格子，使用膜厚計(Mitutoyo 公司製，DIGIMATIC MICROMETER IP65)測定各格子的正極活性物質層的膜厚，計算出其膜厚的標準偏差相對於平均值的比例(平滑性)。

此外，在標準偏差相對於平均值的比例超過 2%的情況，意指正極用漿料並未均勻塗佈。這樣的情況下，大面積塗佈正極用漿料所製作出的正極，形成於集電體的表面的正極活性物質層的平滑性受到損害。因此，正極表面的電特性不均勻，尤其在大量生產的情況，無法表現出安定的電特性。

另一方面，在標準偏差相對於平均值的比例為 2%以

下的情況，意指正極用漿料被均勻塗佈。這樣的情況，大面積塗佈正極用漿料所製作出的正極，形成於集電體表面的正極活性物質層的平滑性良好。因此，正極表面的電特性均勻，尤其在大量生產的情況，可表現出安定的電特性。由這樣的理由來考量，將正極用漿料的塗佈性的評估基準定為如以下所述。將此依照評估基準得到的平滑性的評估結果揭示於表 3。

○：平滑性在 2% 以下，而為良好。

x：平滑性超過 2%，而為不良。

(5-2)耐掉粉性的評估

由前述(2)所製作出的蓄電裝置正極切取 10cm×5cm 的樣品 5 枚，將該等重疊。在實驗台上放置市售的高級紙，於其上放置 100 mesh 的不銹鋼網。將 5 枚重疊的樣品，在網的上方，使用剪刀切斷。切斷是沿著樣品的短邊方向進行，以 1cm 間隔切斷 9 次。然後觀察在切斷時通過不銹鋼網並且掉落在高級紙上的正極活性物質粉末的狀態。依照其觀察結果，如以下所述般評估耐掉粉性。將評估結果揭示於表 3。

○：完全沒有掉粉，或觀察到極少的掉粉。良好。

x：觀察到大量的掉粉。不良。

(5-3)結著性的評估

由前述(2)所製作出的蓄電裝置正極切取 10cm 見方的

樣品 5 枚，以 120℃ 的熱壓延壓縮 5 分鐘而成型。在各樣品的表面使用刀片劃出割痕，而且深度到達集電體。該割痕是以 2mm 的間隔縱橫分別劃出 6 條。其結果，在各樣品上因為割痕而形成了區劃成棋盤格狀的 25 格子。

在各樣品的表面上劃出割痕的部分貼上黏著膠帶，並立刻撕開，統計出正極活性物質層由銅箔剝離的格子數目。對於一個樣品(單面)實施前述步驟 1 次，統計出 5 枚樣品合計 125 個格子之中，正極活性物質層剝離的格子個數，藉由此個數，依照以下所述方式評估結著性。將其評估結果揭示於表 3。

○：正極活性物質層脫落的格子為 0 個～20 個，結著性良好。

×：正極活性物質層脫落的格子為 21 個以上，結著性不良。

(5-4)容量維持率的評估

對於前述(4)所組裝的鋰離子二次電池，以定電流(1C)開始充電，持續到電壓成為 4.2V。在電壓成為 4.2 的時間點以後，以定電壓(4.2V)繼續進行充電，在電流值成為 0.01C 的時間點結束充電(Cut-off)。

然後，以定電流(1C)開始放電，在電壓成為 3.0V 的時間點結束放電(Cut-off)，計算出第 1 次循環的放電容量。以這種方式重複充放電 50 次，計算出第 50 次循環的放電容量。將以這種方式測得的第 50 次循環的放電容量

除以第 1 次循環的放電容量，將此值定為放電容量維持率(%)，並揭示於表 3。在放電容量維持率為 80%以上的情況，可判斷為良好。

(5-5)充放電率特性的評估

對於前述(4)所組裝的鋰離子二次電池，以定電流(0.2C)開始充電，持續到電壓成為 4.2V。在電壓成為 4.2V 的時間點以後，以定電壓(4.2V)繼續進行充電，在電流值成為 0.01C 的時間點結束充電(Cut-off)，測定 0.2C 時的充電容量。然後，以定電流(0.2C)開始放電，在電壓成為 2.7V 的時間點結束放電(Cut-off)，測定 0.2C 時的放電容量。

接下來，對於相同的鋰離子二次電池，以定電流(3C)開始充電，持續到電壓成為 4.2V。電壓成為 4.2V 的時間點以後，以定電壓(4.2V)繼續進行充電，在電流值成為 0.01C 的時間點結束充電(Cut-off)，測定出 3C 時的充電容量。然後，以定電流(3C)開始放電，在電壓成為 2.7V 的時間點結束放電(Cut-off)，測定出 3C 時的放電容量。

然後，計算 3C 時的放電容量相對於 0.2C 時的放電容量的比例(%)，而計算出放電率特性(%)。另外，計算 3C 時的充電容量相對於 0.2C 時的充電容量的比例(%)，並計算充電率特性(%)。

對於放電率特性及充電率特性，依照以下的基準進行評估。將評估結果揭示於表 3。

○：放電率特性及充電率特性為 80%以上而為良好。

x：放電率特性或充電率特性未滿 80%而為不良。

此外，在本實施例的測定條件之中，「1C」表示使具有某一定電容量的電池定電流放電，1 小時結束放電的電流值。例如「0.1C」是指花費 10 小時結束放電的電流值，「10C」是指花費 0.1 小時結束放電的電流值。

(5-6)牽絲性的評估

對於前述(2)所調製的正極用漿料評估牽絲性。將其評估結果揭示於表 3。

(實施例 2～12、比較例 1～4)

基本上，與前述實施例 1 中的水系分散體 S1 同樣地調製出水系分散體 S2～S13。但是，在水系分散體 S2～S13 的調製時，第一段聚合性分的種類與裝填量、及第二段聚合性分的種類與裝填量如表 1 所示，(A)成分中所含的單體種類與裝填量如表 2 所示。

另外，在調製表 2 中的「中和離子」的欄位記載為「K」的水系分散體時，將三聚磷酸鈉 5 質量份改成添加同量的氫氧化鉀，並且將乳膠的 pH 調節成 7.5。此情況下，(A)成分中所含的來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 為鉀鹽。

另外，在調製表 2 中的「中和離子」的欄位記載為

「 NH_4 」的水系分散體時，將三聚磷酸鈉 5 質量份改成添加同量的氨，並將乳膠的 pH 調節成 7.5。此情況下，(A)成分中所含的來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 為銨鹽。

對於水系分散體 S2～S13 所含的(A)聚合物粒子測定平均粒徑、THF 不溶成分、轉移溫度(T_g)。將其結果揭示於表 2。

另外，基本上，前述與實施例 1 同樣地製作出正極用漿料、蓄電裝置正極、負極用漿料、及蓄電裝置負極，並且組裝成鋰離子電池。

但是，在實施例 2～12、比較例 1～4 中，將正極用漿料中的(A)成分的種類與添加量、(B)成分的種類與添加量、(B)成分的平均粒徑、(C)成分的種類、其他成分的種類與添加量定為表 3 所記載的值。另外，在實施例 2～12、比較例 1～4 中，將負極用漿料中的(A)成分定為表 3 所記載的值。亦即，在實施例 2～12、比較例 1～4 的各例之中，正極用漿料與負極用漿料所使用的(A)成分相同。

另外，在實施例 11 中，正極用漿料的調製方法採用以下的方法。

在水系分散體 S13 之中，將殘留的單體藉由蒸氣蒸餾除去，並以氫氧化鈉將 pH 調整成 7。接下來，添加所得到的乳膠的重量的 3 倍量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，以蒸發器使水分蒸發，而得到固體成分濃度 8 質量%的 NMP 分散體黏結劑組成物。

接下來，在雙軸型行星式攪拌機(Primix 股份有限公司製，商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」)中加入黏結劑固體成分為 1 質量份(固體成分換算)的量的 NMP 分散體黏結劑組成物、寶泉股份有限公司製的磷酸鐵鋰(LiFePO_4)100 質量份、乙炔黑 3 質量份、及 NMP68 質量份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時，而得到糊劑。

此外，前述磷酸鐵鋰預先以瑪瑙研鉢粉碎，並使用篩網分級，將平均粒徑(D50 值)定在 $10\mu\text{m}$ 。另外，前述磷酸鐵鋰為正極活性物質的一例。

然後，藉由在所得到的糊劑中加入 NMP，將固體成分濃度調整成 50 質量%之後，使用攪拌脫泡機(Thinky 股份有限公司製，商品名「除泡練太郎」)，以 200rpm 攪拌混合 2 分鐘、以 1,800rpm 攪拌混合 5 分鐘，進一步在真空下(約 $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$)以 1,800rpm 攪拌混合 1.5 分鐘，而調製出正極用漿料。

另外，在實施例 12 中，正極用漿料的調製方法採用以下的方法。

藉由在水系分散體 S13 中徐緩加入 10%碳酸鈉水溶液 400 份，使聚合物析出。將析出的聚合物以甲醇洗淨之後，進一步以水洗淨，直到洗淨水的 pH 成為 8.0 以下。使洗淨後的聚合物在 50°C 下真空乾燥 1 天，而得到乾燥聚合物。在可分離式燒瓶中裝入所得到的乾燥聚合物 80 質量份、及 NMP920 質量份，並在 50°C 下攪拌 2 小時，使乾燥聚合物溶解，而得到聚合物溶液。

接下來，在雙軸型行星式攪拌機(Primix 股份有限公司製，商品名「TK HIVIS MIX 2P-03」)中加入聚合物固體成分為 1 質量份的量的聚合物溶液、寶泉股份有限公司製的磷酸鐵鋰(LiFePO_4)100 質量份、乙炔黑 3 質量份、及 NMP68 質量份，以 60rpm 進行攪拌 1 小時，得到糊劑。此外，前述磷酸鐵鋰預先以瑪瑙研鉢粉碎，並使用篩網進行分級，將平均粒徑(D50 值)定在 $10\mu\text{m}$ 。另外，前述磷酸鐵鋰為正極活性物質的一例。

然後，藉由在所得到的糊劑中加入 NMP，將固體成分濃度調整成 50%之後，使用攪拌脫泡機(Thinky 股份有限公司製，商品名「除泡練太郎」)，以 200rpm 攪拌混合 2 分鐘、以 1,800rpm 攪拌混合 5 分鐘、進一步在真空下(約 $5.0 \times 10^3 \text{Pa}$)以 1,800rpm 攪拌混合 1.5 分鐘，而調製出正極用漿料。

對於實施例 2~12、比較例 1~4 也與實施例 1 同樣地進行評估。將其結果揭示於表 3。

(各實施例及各比較例的評估結果)

由前述表 3 的記載內容可明顯判斷，在使用實施例 1~12 的正極用漿料的情況，牽絲性、正極特性(塗佈性、耐掉粉性、結著性)、及蓄電裝置特性優異。

另一方面判斷，在使用比較例 1~4 的正極用漿料的情況，牽絲性、正極特性、及蓄電裝置特性之中的至少任一者，比使用實施例 1~12 的正極用漿料的情況還差。

I668906

發明摘要

※申請案號：104131634

※申請日：104年9月24日

※IPC 分類：

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
C08F 236/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

正極用漿料、蓄電裝置正極及蓄電裝置

【中文】

一種正極用漿料，其係含有(A)聚合物粒子、(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及(C)液狀介質。前述(A)聚合物粒子含有二烯系聚合物，該二烯系聚合物具有來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及來自芳香族乙烯基的重複單元 Me。前述(A)聚合物粒子的平均粒徑為 90~170nm。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1.一種正極用漿料，其係含有：

(A)聚合物粒子、

(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及

(C)液狀介質，

前述(A)聚合物粒子含有二烯系聚合物，

該二烯系聚合物具有：

來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、

來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及

來自芳香族乙烯基的重複單元 Me，

前述來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 為選自鈉離子及鉀離子的至少一種陽離子的鹽，

前述(A)聚合物粒子的平均粒徑為 90~170nm。

2.如申請專利範圍第 1 項之正極用漿料，其中前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物的平均粒徑為 1~30 μ m。

3.一種正極用漿料，其係含有：

(A)聚合物、

(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物、及

(C)液狀介質，

前述(A)聚合物含有二烯系聚合物，

該二烯系聚合物具有：

來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、

來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及

來自芳香族乙烯基的重複單元 Me，

前述來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 為選自鈉離子及鉀離子的至少一種陽離子的鹽，

相對於前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物的含量 100 質量份，前述(A)聚合物的含量在 0.5～1.5 質量份的範圍。

4.如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之正極用漿料，其中前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物為磷酸鐵鋰。

5.一種蓄電裝置正極，其係具備集電體、及在前述集電體的表面上塗佈如申請專利範圍第 1～4 項中任一項之正極用漿料並使其乾燥所形成的層。

6.一種蓄電裝置正極，其係具備集電體、及形成於前述集電體的表面上的層，

前述層含有(A)聚合物、及(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物，

前述(A)聚合物含有二烯系聚合物，

該二烯系聚合物具有：

來自不飽和羧酸的重複單元 Mc、

來自共軛二烯化合物的重複單元 Md、及

來自芳香族乙烯基的重複單元 Me，

前述來自不飽和羧酸的重複單元 Mc 為選自鈉離子及鉀離子的至少一種陽離子的鹽，

相對於前述(B)橄欖石型含鋰磷酸化合物的含量 100 質量份，前述(A)聚合物的含量為 0.5～1.5 質量份的範圍。

7.一種蓄電裝置，其係具備如申請專利範圍第 5 或 6 項之蓄電裝置正極。