



(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 I874769 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：111116581

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01M4/62 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C09J127/16 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

(30)優先權：2021/05/07 日本

2021-079032

(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：市瀨佑磨 ICHINOSE, YUMA (JP)；山崎穰輝 YAMAZAKI, SHIGEAKI (JP)；細田千紘 HOSODA, CHIHIRO (JP)；新井佳奈子 ARAI, KANAKO (JP)；下岡俊晴 SHIMOOKA, TOSHIHARU (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2012-48917A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

正極合劑、正極及二次電池

(57)摘要

本發明提供一種正極合劑，其含有聚偏二氟乙烯(A)、含有偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元之含氟共聚物(B)、通式(C)： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (式中，x 為  $0.01 \leq x \leq 0.7$ ，y 為  $0.9 \leq y \leq 2.0$ ，M 表示金屬原子(其中，不包括 Li 及 Ni)) 所表示之正極活性物質(C)、以及添加劑(D)。

無



公告本

I874769

【發明摘要】

【中文發明名稱】 正極合劑、正極及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種正極合劑，其含有聚偏二氟乙烯（A）、含有偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元之含氟共聚物（B）、通式（C）： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （式中， $x$ 為 $0.01 \leq x \leq 0.7$ ， $y$ 為 $0.9 \leq y \leq 2.0$ ， $M$ 表示金屬原子（其中，不包括Li及Ni））所表示之正極活性物質（C）、以及添加劑（D）。

【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】 正極合劑、正極及二次電池

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種正極合劑、正極及二次電池。

### 【先前技術】

【0002】 對於用於形成二次電池之正極之正極合劑，就正極之生產性之觀點而言，要求其具有製備後之黏度變化較小之特性。例如，於專利文獻1中，作為即便在製備合劑後經過24小時，黏度變化仍較小之電極合劑，提出了一種電極合劑，其係包含粉末電極材料、黏結劑、及有機溶劑者，且特徵在於：上述黏結劑含有由基於偏二氟乙烯之聚合單元及基於四氟乙烯之聚合單元構成之含氟聚合物、以及聚偏二氟乙烯，上述含氟聚合物係相對於總聚合單元而包含80.0～90.0莫耳%之基於偏二氟乙烯之聚合單元，上述聚偏二氟乙烯之數量平均分子量為150000～1400000。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻1]國際公開第2013/176093號

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 然而，業界期待一種正極合劑，其係即便為了二次電池之高容量化、高電壓化，而使用以較高之比率含有Ni之正極活性物質，且即便自製備起經

過長時間後，黏度仍更不易發生變化者，並且，上述正極合劑可獲得初始正極放電容量利用率較高、低溫輸出特性優異之電池。

【0005】 本發明之目的在於：提供一種正極合劑，其係不論是否包含以較高之比率含有Ni之正極活性物質，即便自製備起經過長時間後，黏度亦不易上升，可形成密度較高之正極，可獲得初始正極放電容量利用率較高、低溫輸出特性優異之電池。

[解決課題之技術手段]

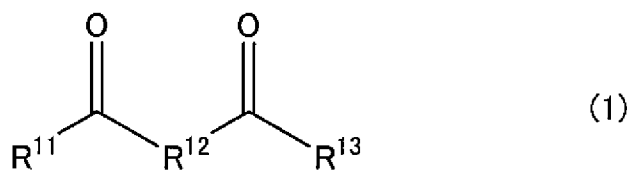
【0006】 根據本發明，而提供一種正極合劑，其係含有聚偏二氟乙烯(A)、含有偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元之含氟共聚物(B)、

通式(C)： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

(式中， $x$ 為 $0.01 \leq x \leq 0.7$ ， $y$ 為 $0.9 \leq y \leq 2.0$ ，M表示金屬原子(其中，不包括Li及Ni))所表示之正極活性物質(C)、以及添加劑(D)者，且特徵在於：

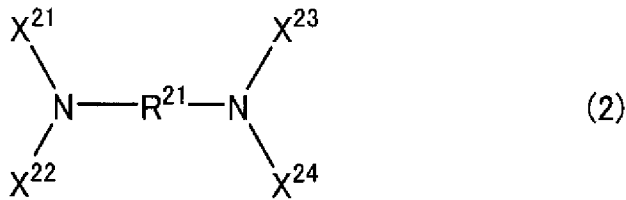
上述添加劑(D)為選自由下述化合物所組成之群中之至少一種：通式(1)所表示之二酮化合物(1)、通式(2)所表示之胺化合物(2)、有機磷化合物(3)、含硫化合物(4)、通式(5)所表示之胺基碳酸酯化合物(5)、羧酸(6)(其中，不包括胺基碳酸酯化合物(5))、及草酸鹽錯合物化合物(7)。

【0007】 通式(1)：



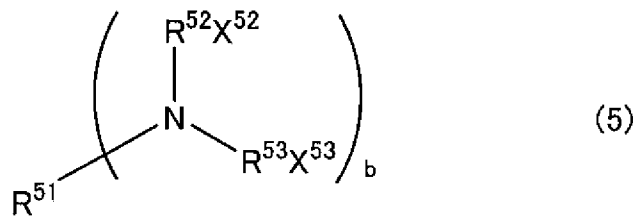
(式中， $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 獨立地表示可包含雜原子或羰基之一價烴基， $\text{R}^{12}$ 表示二價烴基或二價雜原子， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13}$ 可各自鍵結而形成環)。

【0008】 通式(2)：



(式中， $R^{21}$ 表示單鍵或二價有機基； $X^{21} \sim X^{24}$ 獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、或可經由磺醯基而與氮原子鍵結之芳基； $X^{21}$ 及 $X^{23}$ 可各自鍵結而形成環， $X^{22}$ 及 $X^{24}$ 可各自鍵結而形成環)。

【0009】 通式(5)：



(式中， $R^{51}$ 表示有機基， $R^{52}$ 表示單鍵或伸烷基， $X^{52}$ 表示-OH或-COOZ<sup>52</sup>(Z<sup>52</sup>為氫原子或鹼金屬)， $R^{53}$ 表示單鍵或伸烷基， $X^{53}$ 表示-H、-OH或-COOZ<sup>53</sup>(Z<sup>53</sup>為氫原子或鹼金屬)，b表示1或2)。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，可提供下述正極合劑，其不論是否包含以較高之比率含有Ni之正極活性物質，即便自製備起經過長時間後，黏度亦不易上升，可形成密度較高之正極，可獲得初始正極放電容量利用率較高、低溫輸出特性優異之電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明之具體實施形態進行詳細說明，但本發明並不限於以下實施形態。

【0012】 本發明之正極合劑含有聚偏二氟乙烯 (A)、含氟共聚物 (B)、正極活性物質 (C)、及添加劑 (D)。

【0013】 聚偏二氟乙烯 (A)

聚偏二氟乙烯 (PVdF) (A) 係含有基於偏二氟乙烯 (VdF) 之單元 (以下，稱為VdF單元) 之聚合物，可為僅由VdF單元構成之VdF均聚物，亦可為含有VdF單元及基於能夠與VdF共聚之單體之單元者。

【0014】 作為能夠與VdF共聚之單體，可例舉氟化單體、非氟化單體等，較佳為氟化單體。作為上述氟化單體，可例舉：氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯 (CTFE)、氟烷基乙烯基醚、六氟丙烯 (HFP)、(全氟烷基) 乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、反-1,3,3,3-四氟丙烯等。作為上述非氟化單體，可例舉乙烯、丙烯等。

【0015】 作為上述氟化單體及上述非氟化單體，較佳為不具極性基之單體。又，作為能夠與VdF共聚之單體，較佳為與四氟乙烯 (TFE) 不同之單體。即，PVdF (A) 較佳為不含有TFE單元。進而，作為能夠與VdF共聚之單體，較佳為選自由CTFE、氟烷基乙烯基醚、HFP及2,3,3,3-四氟丙烯所組成之群中之至少一種氟化單體，更佳為選自由HFP及氟烷基乙烯基醚所組成之群中之至少一種氟化單體。

【0016】 能夠與VdF共聚之單體單元之含量相對於全部單體單元，較佳為0.10~8.0莫耳%，更佳為0.50~5.0莫耳%。又，上述氟化單體單元之含量相對於全部單體單元，較佳為0.10~8.0莫耳%，更佳為0.50~5.0莫耳%。

【0017】 本說明書中，PVdF (A) 之組成例如可藉由<sup>19</sup>F-NMR測定而測定。

【0018】 PVdF (A) 可具有極性基，藉此可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性。作為上述極性基，只要為具有極性之官能基，便無特別限定，自獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，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

之群中之至少一種，更佳為選自由含羰基之基、環氧基及羥基所組成之群中之至少一種，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的羥基。又，上述胺基係指自氨、一級或二級胺去除氫後之一價官能基。

**【0019】** 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，自獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，較佳為通式： $-\text{COOR}$ （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： $-\text{COOR}$ 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，具體而言，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， $-\text{COOH}$ 可為羧酸金屬鹽、羧酸銨鹽等羧酸鹽。

**【0020】** 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。

**【0021】** 上述極性基亦可藉由使VdF與具有上述極性基之單體（以下，稱為含極性基之單體）進行聚合而導入至PVdF，亦可藉由使PVdF與具有上述極性基之化合物進行反應而導入至PVdF，但就生產性之觀點而言，較佳為使VdF與上述含極性基之單體進行聚合。

**【0022】** 若使VdF與上述含極性基之單體進行聚合，則可獲得含有VdF單元及含極性基之單體單元之PVdF。即，作為PVdF（A），自獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，較佳為含有上述含極性基之單體單元。上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元，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%。

**【0023】** 本說明書中，關於PVdF（A）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。

【0024】 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）丙烯酸羥基烷基酯；（甲基）丙烯酸；亞甲基丙二酸二甲酯等亞烷基丙二酸酯；乙烯基羧基甲基醚、乙烯基羧基乙基醚等乙烯基羧基烷基醚；丙烯酸-2-羧基乙酯、甲基丙烯酸-2-羧基乙酯等（甲基）丙烯酸羧基烷基酯；丙烯醯氧基乙基琥珀酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸酯、丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯等（甲基）丙烯醯氧基烷基二羧酸酯；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等。再者，本發明中，「（甲基）丙烯酸」意指丙烯酸及甲基丙烯酸之任一者，亦可為丙烯酸及甲基丙烯酸之混合物。其他化合物名中之「（甲基）」亦同樣解釋。

【0025】 於使PVdF與具有上述極性基之化合物進行反應而將上述極性基導入至PVdF之情形時，可使用上述含極性基之單體、或者具有與PVdF具有反應性之基及水解性基之矽烷系偶合劑或鈦酸酯系偶合劑作為具有上述極性基之化合物。作為上述水解性基，較佳為烷氧基。於使用偶合劑之情形時，可藉由與在溶劑溶解或膨潤之PVdF進行反應，而加成至PVdF。

【0026】 又，作為PVdF（A），亦可使用利用鹼對PVdF部分地進行脫氟化氫處理後，使部分地進行了脫氟化氫處理之PVdF進而與氧化劑進行反應而獲得者。作為上述氧化劑，可例舉：過氧化氫、次氯酸鹽、鹵化鈮、鹵化鉻、過錳酸鹼金屬、過氧化合物、過氧化烷基化合物、過硫酸烷基酯等。

【0027】 自可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，PVdF（A）之VdF單元之含量相對於全部單體單元，較佳為84.0~99.999莫耳%，更佳為90.0莫耳%以上，進而較佳為92.0莫耳%以上，尤佳為95.0莫耳%以上，最佳為97.0莫耳%以上。較佳之上限依序為99.99莫耳%以下、99.90莫耳%以下、

99.899莫耳%以下、99.70莫耳%以下、99.50莫耳%以下、99.49莫耳%以下、99.20莫耳%以下。

**【0028】** 作為PVdF (A)，自可提高分散性之方面而言，較佳為選自由下述聚合物所組成之群中之至少一種：

(A1) 僅含有VdF單元之聚合物、

(A2) 含有VdF單元及氟化單體單元（其中，不包括VdF單元及TFE單元）之聚合物、

(A3) 含有VdF單元及含極性基之單體單元之聚合物、以及

(A4) 含有VdF單元、氟化單體單元（其中，不包括VdF單元及TFE單元）及含極性基之單體單元的聚合物。

**【0029】** PVdF (A1) 係僅含有VdF單元作為單體單元之聚合物，但PVdF (A1) 亦包括在主鏈末端具有源自聚合起始劑、鏈轉移劑等之結構之聚合物。

**【0030】** PVdF (A2) 及PVdF (A4) 所含有之上述氟化單體單元係與VdF單元及TFE單元不同之氟化單體單元，較佳為不具極性基之單體單元。作為上述氟化單體，可例舉氟乙烯、三氟乙烯、CTFE、氟烷基乙烯基醚、HFP、(全氟烷基)乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、反-1,3,3,3-四氟丙烯等，其中，較佳為選自由CTFE、氟烷基乙烯基醚、HFP及2,3,3,3-四氟丙烯所組成之群中之至少一種，更佳為選自由HFP及氟烷基乙烯基醚所組成之群中之至少一種。

**【0031】** 作為氟烷基乙烯基醚，可例舉： $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^1$ （式中， $\text{Rf}^1$ 為碳數1~8之全氟烷基）所表示之全氟(烷基乙烯基醚) (PAVE)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^2$ （式中， $\text{Rf}^2$ 為碳數1~5之全氟烷基）所表示之烷基全氟乙烯基醚衍生物等。其中，較佳為PAVE，更佳為選自由全氟(甲基乙烯基醚) (PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚) (PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚) (PPVE) 及全氟(丁基乙烯基醚)所組成之群中之至少一種。

【0032】 PVdF (A2) 及PVdF (A4) 中之上述氟化單體單元之含量相對於全部單體單元，較佳為0.10~8.0莫耳%，更佳為0.50~5.0莫耳%。

【0033】 作為PVdF (A3) 及PVdF (A4) 所含有之上述含極性基之單體單元，可例舉上文所述者，其中，自獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，較佳為選自由(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、(甲基)丙烯酸、亞烷基丙二酸酯、乙烯基羧基烷基醚、(甲基)丙烯酸羧基烷基酯、(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸酯及不飽和二元酸之單酯所組成之群中之至少一種，更佳為選自由(甲基)丙烯酸、亞烷基丙二酸酯、(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸酯及不飽和二元酸之單酯所組成之群中之至少一種。

【0034】 PVdF (A3) 及PVdF (A4) 中之上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元，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%。

【0035】 於PVdF (A2) 中，VdF單元及氟化單體單元之含有比率以莫耳比計，較佳為(92.00~99.90)/(0.10~8.00)，更佳為(94.00~99.50)/(0.50~6.00)。

【0036】 於PVdF (A3) 中，VdF單元及上述含極性基之單體單元之含有比率以莫耳比計，較佳為(92.00~99.999)/(0.001~8.00)，更佳為(95.00~99.99)/(0.01~5.00)，進而較佳為(97.00~99.70)/(0.30~3.00)。

【0037】 於PVdF (A4) 中，VdF單元、上述氟化單體單元及上述含極性基之單體單元之含有比率以莫耳比計，較佳為(84.00~99.899)/(0.10~8.00)/(0.001~8.00)，更佳為(90.00~99.49)/(0.50~5.00)/(0.01~5.00)，進而較佳為(92.00~99.20)/(0.50~5.00)/(0.30~3.00)。

【0038】 PVdF (A) 之重量平均分子量(聚苯乙烯換算)較佳為200000~2400000，更佳為400000以上，進而較佳為600000以上，並且更佳為2200000以下，

進而較佳為2000000以下。上述重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）並使用二甲基甲醯胺作為溶劑而測定。

**【0039】** PVdF（A）之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為70000～120000，更佳為140000以上，並且更佳為1100000以下。上述數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）並使用二甲基甲醯胺作為溶劑而測定。

**【0040】** PVdF（A）之熔點較佳為100～240℃。上述熔點可使用示差掃描熱測定（DSC）裝置，求出與以10℃/分鐘之速度進行升溫時之溶解熱曲線中之極大值所對應之溫度。

**【0041】** PVdF（A）例如可藉由將VdF及上述含極性基之單體、以及聚合起始劑等添加劑進行適當混合，進行溶液聚合或懸浮聚合等先前公知之方法進行製造。

#### **【0042】 含氟共聚物（B）**

含氟共聚物（B）含有VdF單元及TFE單元。

**【0043】** 關於含氟共聚物（B）之VdF單元之含量，自可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，該VdF單元之含量相對於全部單體單元，較佳為50.0～99.5莫耳%，更佳為50.0～95.0莫耳%，進而較佳為58.0～90.0莫耳%。

**【0044】** 關於含氟共聚物（B）之TFE單元之含量，自可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，該TFE單元之含量相對於全部單體單元，較佳為0.5～50.0莫耳%，更佳為5.0～50.0莫耳%，進而較佳為10.0～42.0莫耳%。

**【0045】** 於本說明書中，含氟共聚物（B）之組成例如可藉由<sup>19</sup>F-NMR測定進行測定。

**【0046】** 含氟共聚物（B）亦可進而含有氟化單體單元（其中，不包括VdF

單元及TFE單元)。作為上述氟化單體，較佳為不具極性基之氟化單體。其中，自可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，較佳為選自由氟乙烯、三氟乙烯、CTFE、氟烷基乙烯基醚、HFP、(全氟烷基)乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯及反-1,3,3,3-四氟丙烯所組成之群中之至少一種，更佳為選自由CTFE及HFP所組成之群中之至少一種。

【0047】 含氟共聚物(B)亦可進而含有非氟化單體單元。作為上述非氟化單體，較佳為不具極性基之非氟化單體，可例舉乙烯、丙烯等。

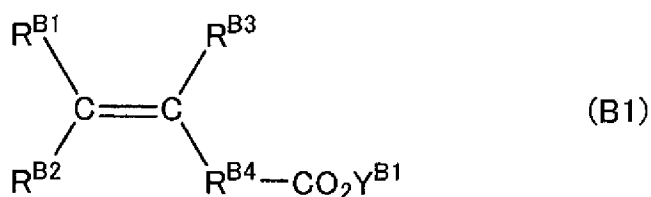
【0048】 含氟共聚物(B)亦可具有極性基，藉此可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性。作為含氟共聚物(B)可具有之極性基，較佳為選自由含羰基之基、環氧基、羥基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、胺基、醯胺基及烷氧基所組成之群中之至少一種，更佳為選自由含羰基之基、環氧基及羥基所組成之群中之至少一種，進而較佳為含羰基之基。上述羥基不包括構成上述含羰基之基之一部分之羥基。又，上述胺基係指自氨、一級或二級胺去除氫後之一價官能基。

【0049】 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，自獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，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：-COOR所表示之基，具體而言，可例舉：-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、-COOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)OH、-COOCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>OH、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等。於通式：-COOR所表示之基為-COOH、或包含-COOH之情形時，-COOH可為羧酸金屬鹽、羧酸銨鹽等羧酸鹽。

【0050】 作為上述醯胺基，較佳為通式：-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：-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。

【0051】 於含氟共聚物(B)具有極性基之情形時，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升，可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性之方面而言，含氟共聚物(B)較佳為含有含極性基之單體單元。

【0052】 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)丙烯酸羥基烷基酯；亞甲基丙二酸二甲酯等亞烷基丙二酸酯；乙烯基羧基甲基醚、乙烯基羧基乙基醚等乙烯基羧基烷基醚；丙烯酸-2-羧基乙酯、甲基丙烯酸-2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯；丙烯醯氧基乙基琥珀酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸酯、丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯等(甲基)丙烯醯氧基烷基二羧酸酯；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；通式(B1)所表示之單體(B1)等；



(式中， $\text{R}^{\text{B1}} \sim \text{R}^{\text{B3}}$ 獨立地表示氫原子或碳數1~8之烴基； $\text{R}^{\text{B4}}$ 表示單鍵或碳數1~8之烴基； $\text{Y}^{\text{B1}}$ 表示無機陽離子及/或有機陽離子)。

【0053】 含氟共聚物(B)較佳為含有基於通式(B1)所表示之單體(B1)之單元作為上述含極性基之單體。

【0054】 於通式(B1)中， $\text{Y}^{\text{B1}}$ 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 $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{R}^{\text{B5}}$ 、 $\text{NH}_2\text{R}^{\text{B5}_2}$ 、 $\text{NHR}^{\text{B5}_3}$ 、 $\text{NR}^{\text{B5}_4}$ ( $\text{R}^{\text{B5}}$ 獨立地表示碳數1~4之烷基)等陽離子。作為 $\text{Y}^{\text{B1}}$ ，較佳為H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 $\text{NH}_4$ ，更佳為H、Li、Na、K、Mg、Al、 $\text{NH}_4$ ，進而較佳為H、Li、Al、 $\text{NH}_4$ ，尤佳為H。再者，關於無機陽離子及有機陽離子之具體例，為了方便，而省略符號及價數進行記載。

【0055】 於通式(B1)中， $\text{R}^{\text{B1}} \sim \text{R}^{\text{B3}}$ 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。 $R^{B1}$ 及 $R^{B2}$ 獨立地較佳為氫原子、甲基或乙基， $R^{B3}$ 較佳為氫原子或甲基。

【0056】 於通式(B1)中， $R^{B4}$ 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之至少一種，更佳為選自由亞甲基及伸乙基所組成之群中之至少一種。

【0057】 作為單體(B1)，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、4-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之至少一種，更佳為選自由3-丁烯酸及其鹽、以及4-戊烯酸及其鹽所組成之群中之至少一種。

【0058】 關於含氟共聚物(B)之上述含極性基之單體單元之含量，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升，可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性，可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元，較佳為0.05~2.0莫耳%，更佳為0.10莫耳%以上，進而較佳為0.25莫耳%以上，尤佳為0.40莫耳%以上，並且更佳為1.5莫耳%以下。

【0059】 於本說明書中，例如於極性基為羧酸等酸基之情形時，含氟共聚物(B)中之含極性基之單體單元之含量可藉由酸基之酸鹼滴定進行測定。

【0060】 自可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性，可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，含氟共聚物(B)較佳為含有VdF單元、TFE單元及上述含極性基之單體單元之共聚物。於該共聚物中，VdF單元、TFE單元及上述含極性基之單體單元之含有比率以莫耳

比計，較佳為 $(50.00\sim99.45)/(0.50\sim48.00)/(0.05\sim2.00)$ ，更佳為 $(50.50\sim94.90)/(5.00\sim48.00)/(0.10\sim1.50)$ ，進而較佳為 $(58.0\sim89.75)/(10.00\sim40.50)/(0.25\sim1.50)$ ，尤佳為 $(58.0\sim89.60)/(10.0\sim40.50)/(0.40\sim1.50)$ 。

【0061】 含氟共聚物(B)之重量平均分子量(聚苯乙烯換算)較佳為200000~2400000，更佳為400000~2200000，進而較佳為600000~2000000。上述重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)並使用二甲基甲醯胺作為溶劑而測定。

【0062】 含氟共聚物(B)之數量平均分子量(聚苯乙烯換算)較佳為70000~1200000，更佳為140000~1100000。上述數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)並使用二甲基甲醯胺作為溶劑而測定。

【0063】 含氟共聚物(B)之熔點較佳為100~240°C。上述熔點可使用示差掃描熱測定(DSC)裝置，求出與以10°C/分鐘之速度進行升溫時之溶解熱曲線中之極大值所對應之溫度。

【0064】 本發明之正極合劑中，關於PVdF(A)與含氟共聚物(B)之質量比(A)/(B)，自正極合劑具有優異之分散性，可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，上述質量比(A)/(B)較佳為99/1~1/99，更佳為97/3~3/97，進而較佳為95/5~5/95，尤佳為90/10~10/90，最佳為85/15~15/85。

【0065】 本發明之正極合劑中，PVdF(A)及含氟共聚物(B)之合計含量相對於上述正極合劑，較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為5質量%以下，並且較佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上。藉由使PVdF(A)及含氟共聚物(B)之合計含量處於上述範圍，可獲得正極合劑層與集電體之更優異之密接性，可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池。

【0066】 本發明之正極合劑除PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 以外，亦可含有其他聚合物。作為其他聚合物，可例舉：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。

【0067】 正極活性物質 (C)

正極活性物質 (C) 由通式 (C) :  $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

(式中， $x$  為  $0.01 \leq x \leq 0.7$ ， $y$  為  $0.9 \leq y \leq 2.0$ ， $M$  表示金屬原子 (其中，不包括  $\text{Li}$  及  $\text{Ni}$ )) 表示。本發明之正極合劑如此含有「大量含有  $\text{Ni}$  之正極活性物質」，故有益於二次電池之高容量化。於習知技術中，若使用大量地含有  $\text{Ni}$  之正極合劑，則無法充分地抑制正極合劑之黏度上升，但根據本發明，可充分地抑制正極合劑之黏度上升，因此可兼顧二次電池之高容量化、及二次電池之生產性之提高。

【0068】 通式 (C) 中，作為  $M$  之金屬原子，可例舉： $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Si}$  等。作為  $M$  之金屬原子，較佳為  $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$  等過渡金屬、或上述過渡金屬、與  $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Si}$  等其他金屬之組合。

【0069】 作為正極活性物質 (C)，可例舉鋰過渡金屬複合氧化物，較佳為選自由  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、及  $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  所組成之群中之至少一種，更佳為選自由  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、及  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  所組成之群中之至少一種。

【0070】 亦可除正極活性物質 (C) 以外還組合使用不同之正極活性物質。作為不同之正極活性物質，具體而言，可例舉： $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiFeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 等。

【0071】 又，作為正極活性物質 (C)，亦可使用在正極活性物質 (C) 之表面附著有與構成主體正極活性物質 (C) 之物質不同之組成之物質而獲得者。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、碳酸鎂等碳酸鹽等。

【0072】 該等表面附著物質例如可藉由下述方法而附著於正極活性物質 (C) 表面：使其溶解或懸浮於溶劑，含浸添加至正極活性物質 (C) 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，含浸添加至正極活性物質 (C) 後，藉由加熱等而進行反應之方法；添加至正極活性物質前驅物並同時進行焙燒之方法等。

【0073】 作為表面附著物質之量，相對於正極活性物質 (C)，以質量計較佳為0.1 ppm以上，更佳為1 ppm以上，進而較佳為10 ppm以上，並且較佳為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，可抑制正極活性物質 (C) 表面之非水電解液之氧化反應，可提高電池壽命，但於其附著量過少之情形時，該效果表現不充分，於過多之情形時，會阻礙鋰離子之出入，因此可能導致電阻增加。

【0074】 關於正極活性物質 (C) 粒子之形狀，可使用如以往使用之塊狀、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，且該二次粒子之形狀為球狀或橢球狀者。一般在電化學元件中，隨著其充放電，電極中之活性物質會膨脹收縮，因此容易因其壓力而發生活性物質之破壞或導電路徑斷開等劣化。因此，較僅存在一次粒子之單一粒子活性物質而言，一次粒子凝集而形成有二次粒子者更能緩和膨脹收縮之壓力，防止劣化，

故較佳。又，較板狀等軸配向性之粒子而言，球狀或橢球狀粒子在電極成形時之配向更少，因此充放電時之電極之膨脹收縮亦較少，又，於製作電極時與導電劑混合之情形時，亦容易均勻地混合，故較佳。

【0075】 正極活性物質 (C) 之振實密度通常為 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 以上，較佳為 $1.5 \text{ g/cm}^3$ 以上，進而較佳為 $1.6 \text{ g/cm}^3$ 以上，最佳為 $1.7 \text{ g/cm}^3$ 以上。若正極活性物質 (C) 之振實密度低於上述下限，則可能導致以下情況，即，於正極活性物質 (C) 層之形成時，所需之分散介質之量增加，並且導電劑或PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 之所需量增加，正極活性物質 (C) 向正極合劑層中之填充率受限，電池容量受限。藉由使用振實密度較高之正極活性物質 (C)，可形成高密度之正極合劑層。一般而言，振實密度越大越佳，並無特別之上限，但若過大，則可能導致正極合劑層內之以非水電解液作為介質之鋰離子之擴散速率受到限制，負荷特性容易降低，因此通常為 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以下，較佳為 $2.4 \text{ g/cm}^3$ 以下。

【0076】 正極活性物質 (C) 之振實密度係將以下所求出之密度定義為振實密度：使其通過網眼 $300 \mu\text{m}$ 之篩，使試樣落下至 $20 \text{ cm}^3$ 之振實槽並填滿槽容積後，使用粉體密度測定器 (例如清新企業公司製造之Tap Denser)，進行1000次衝程長度為 $10 \text{ mm}$ 之振實，根據此時之體積及試樣之重量而求出密度。

【0077】 正極活性物質 (C) 之粒子之中值粒徑 $d_{50}$  (於一次粒子凝集而形成了二次粒子之情形時為二次粒徑) 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，並且通常為 $20 \mu\text{m}$ 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，則可能無法獲得高鬆密度 (bulk density) 品，若超過上限，則粒子內之鋰之擴散耗費時間，因此可能招致電池性能降低，或者於製作電池之正極，也就是利用溶劑將正極活性物質 (C) 與導電劑或PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 等進行漿料化並塗布成薄膜狀時，產生形成條紋等問題。此處，亦可藉由將具有不同之中值粒徑 $d_{50}$ 之正極活

性物質 (C) 之兩種以上混合，而進一步提高製作正極時之填充性。

【0078】 再者，本發明中之中值粒徑 $d_{50}$ 係利用公知之雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置而測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分布儀之情形時，可使用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，於5分鐘之超音波分散後將測定折射率設定為1.24而測定。

【0079】 於一次粒子凝集而形成了二次粒子之情形時，作為正極活性物質 (C) 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，並且通常為 $3\ \mu\text{m}$ 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，則難以形成球狀之二次粒子，對粉體填充性造成不良影響，或者導致比表面積大幅度降低，因此存在輸出特性等電池性能降低之可能性變高之情況。反之，若低於上述下限，則通常而言晶體不發達，因此有可能產生充放電之可逆性較差等問題。再者，一次粒徑係藉由使用掃描電子顯微鏡 (SEM) 之觀察而測定。具體而言，在10000倍之倍率之照片中，針對任意50個一次粒子，求出一次粒子之左右邊界線相對於水平方向之直線之截距之最長值，並取其平均值，藉此求出一次粒徑。

【0080】 正極活性物質 (C) 之BET比表面積通常為 $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ 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，並且通常為 $4.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 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，則振實密度難以提高，正極合劑之塗布性有時容易產生問題。

【0081】 BET比表面積係定義為以下所獲得之值：使用表面積計 (例如大倉理研 (股) 製造之全自動表面積測定裝置)，於氮氣流通下以 $150^\circ\text{C}$ 對試樣進行30分鐘預乾燥後，使用精確地調整至氮氣相對於大氣壓之相對壓力值為0.3之氮氦混合氣體，藉由基於氣體流動法之氮吸附BET單點法進行測定，從而獲得上述

值。

**【0082】** 作為正極活性物質 (C) 之製造法，可使用作為無機化合物之製造法之一般之方法。尤其於製作球狀或橢球狀之活性物質時，可考慮各種方法，例如可例舉下述方法：將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽等過渡金屬原料物質、及視需要而定之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，攪拌並同時調節 pH 值而製作球狀前驅物並進行回收，視需要使其乾燥後，加入 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源並於高溫進行焙燒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、及視需要而定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之前驅物，向其中加入 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源並於高溫進行焙燒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、及 LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub> 等 Li 源、以及視需要而定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之前驅物，於高溫對其進行焙燒而獲得活性物質之方法等。

**【0083】** 再者，正極活性物質 (C) 可單獨使用一種，亦可將不同之組成或不同之粉體物性之兩種以上之正極活性物質，以任意之組合及比率進行併用。

**【0084】** 本發明之正極合劑中，關於 PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 之合計質量與正極活性物質 (C) 之質量之比，自可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池之方面而言，較佳為 0.01/99.99~10/90，更佳為 0.5/99.5~4/96，進而較佳為 1/99~3/97。

#### **【0085】 添加劑 (D)**

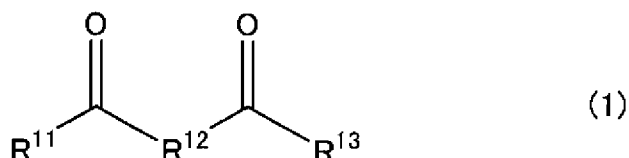
本發明之正極合劑含有選自由二酮化合物 (1)、胺化合物 (2)、有機磷化合物 (3)、含硫化合物 (4)、胺基碳酸酯化合物 (5)、羧酸 (6)、及草酸鹽錯合物

化合物(7)所組成之群中之至少一種添加劑(D)。

**【0086】 二酮化合物(1)**

二酮化合物(1)由通式(1)表示。

通式(1)：



(式中， $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 獨立地表示可包含雜原子或羰基之一價烴基， $\text{R}^{12}$ 表示二價烴基或二價雜原子， $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 及 $\text{R}^{13}$ 可各自鍵結而形成環)。

**【0087】** 通式(1)中，作為 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 之烴基可包含之雜原子，較佳為氧原子、硫原子或鹵素原子。作為 $\text{R}^{12}$ 可包含之二價雜原子，較佳為氧原子。

**【0088】** 通式(1)中，作為 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ ，獨立地較佳為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之非氟化烷基、碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基、芳基、噻吩基、呋喃基、 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 鍵結而形成之伸乙烯基、或者 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 鍵結而形成之碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀之非氟化伸烷基，更佳為碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之非氟化烷基或者碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基。

**【0089】** 通式(1)中，作為 $\text{R}^{12}$ ，較佳為碳數1~4之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基或者氧原子。

**【0090】** 又，通式(1)中， $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 可各自鍵結而形成環。作為此種環，較佳為由 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 、以及與其等鍵結之羰基共同形成之碳數3~7之脂肪族環，或者由 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 、以及與其等鍵結之羰基共同形成，且進而含有其他羰基之經取代或未經取代之含氧雜環。

**【0091】** 作為二酮化合物(1)，可例舉：乙醯丙酮、2-乙醯基環戊酮、2-乙醯基環己酮、1,3-雙(4-甲氧基苯基)-1,3-丙二酮、3-甲基-2,4-戊二酮、1-(4-第三丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)-1,3-丙二酮、1-(4-溴苯基)-1,3-丁二酮、3-氯乙醯丙

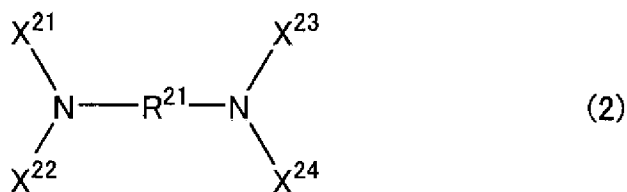
酮、6-甲基-2,4-庚二酮、1-(4-氯苯基)-4,4,4-三氟-1,3-丁二酮、脫氫乙酸、1,3-二苯基-1,3-丙二酮、3,5-庚二酮、二(三甲基乙醯基)甲烷、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮、2,6-二甲基-3,5-庚二酮、4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-1,3-丁二酮、六氟乙醯丙酮、三氟乙醯丙酮、1-(4-氟苯基)-4,4,4-三氟-1,3-丁二酮、2-呋喃甲醯基三氟丙酮、馬來酸酐、琥珀酸酐等。

【0092】 作為二酮化合物(1)，其中，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言，較佳為選自由3-甲基-2,4-戊二酮、乙醯丙酮、3,5-庚二酮、六氟乙醯丙酮及三氟乙醯丙酮所組成之群中之至少一種。

### 【0093】 胺化合物(2)

胺化合物(2)由通式(2)表示。

通式(2)：



(式中， $\text{R}^{21}$ 表示單鍵或二價有機基； $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之胺烷基、或者可經由磺醯基而與氮原子鍵結之芳基； $\text{X}^{21}$ 及 $\text{X}^{23}$ 可各自鍵結而形成環， $\text{X}^{22}$ 及 $\text{X}^{24}$ 可各自鍵結而形成環)。

【0094】 通式(2)中，作為二價有機基，較佳為氫原子之一部分可被取代為芳基之碳數1~4之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、或者碳數5~8之伸環烷基。

【0095】 通式(2)中，作為 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 之烷基，較佳為碳數1~8之直鏈狀或支鏈狀之烷基。作為 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 之胺烷基，較佳為碳數1~8之直鏈狀或支鏈狀之胺烷基。作為 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ 之芳基，較佳為可經由磺醯基而與氮原子鍵結之羥基苯基、甲基苯基或三甲基苯基。

【0096】 作為通式(2)中之 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ ，較佳為氫原子或者經取代或未經取代之胺烷基，更佳為氫原子或者碳數1~8之胺烷基。

【0097】 又，通式(2)中， $X^{21}$ 及 $X^{23}$ 可各自鍵結而形成環， $X^{22}$ 及 $X^{24}$ 可各自鍵結而形成環。作為此種環，較佳為和與其等鍵結之2個氮原子及 $R^{21}$ 共同形成之含氮雜環。

【0098】 作為胺化合物(2)，可例舉： $(R,R)$ - $N$ -(2-胺基-1,2-二苯基乙基)對甲苯磺醯胺、 $(S,S)$ - $N$ -(2-胺基-1,2-二苯基乙基)對甲苯磺醯胺、 $(1R,2R)$ -1,2-雙(2,4,6-三甲基苯基)乙二胺、 $(1S,2S)$ -1,2-雙(2,4,6-三甲基苯基)乙二胺、 $(1R,2R)$ -1,2-雙(2-羥基苯基)乙二胺、 $(1S,2S)$ -1,2-雙(2-羥基苯基)乙二胺、 $N,N',N''$ -三甲基二伸乙三胺、 $(1R,2R)$ -(-)-1,2-環己烷二胺、 $(1S,2S)$ -(+)-1,2-環己烷二胺、1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷、二伸乙三胺、 $N,N'$ -二甲基乙二胺、 $N,N'$ -二苯基乙二胺、 $(1S,2S)$ -(-)-1,2-二苯基乙二胺、 $(1R,2R)$ -(+)-1,2-二苯基乙二胺、 $(R,R)$ -(-)-2,3-二甲氧基-1,4-雙(二甲基胺基)丁烷、 $(S,S)$ -(+)-2,3-二甲氧基-1,4-雙(二甲基胺基)丁烷、 $(1R,2R)$ -(-)- $N,N'$ -二甲基環己烷-1,2-二胺、 $(1S,2S)$ -(+)- $N,N'$ -二甲基環己烷-1,2-二胺、 $N,N'$ -二第三丁基乙二胺、 $(1R,2R)$ - $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -雙(3,3-二甲基丁基)環己烷-1,2-二胺、 $(1S,2S)$ - $N,N'$ -二甲基- $N,N'$ -雙(3,3-二甲基丁基)環己烷-1,2-二胺、乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、三伸乙四胺等。

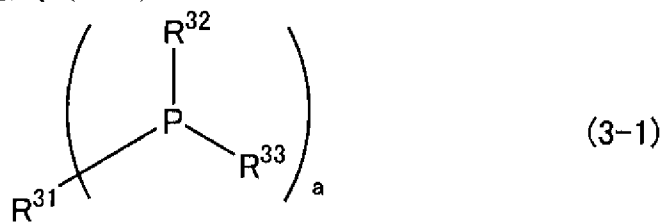
【0099】 作為胺化合物(2)，其中，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言，較佳為選自由乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、二伸乙三胺及三伸乙四胺所組成之群中之至少一種。

### 【0100】 有機磷化合物(3)

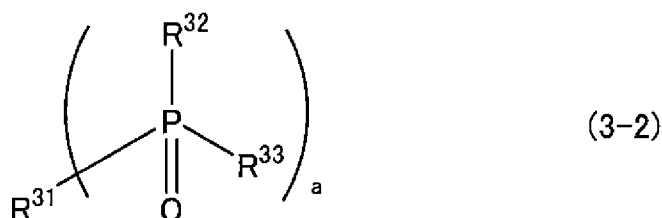
有機磷化合物(3)係包含至少1個碳原子-磷原子鍵之化合物。作為有機磷化合物(3)，較佳為有機磷化合物(3)(其中，不包括草酸鹽錯合物化合物(7))，更佳為磷化合物。

【0101】 作為有機磷化合物(3)，可例舉通式(3-1)或通式(3-2)所表示之化合物。

通式 (3-1) :



【0102】 通式 (3-2) :



(式 (3-1) 及式 (3-2) 中,  $a$  表示 1 或 2;  $R^{31}$  表示氫原子、直鏈狀、支鏈狀或環狀之經取代或未經取代之烴基、經取代或未經取代之金屬茂基 (metallocenyl)、或者經取代或未經取代之雜環基;  $R^{32}$  及  $R^{33}$  獨立地表示烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之雜環基、或者芳基; 於  $a$  為 2 之情形時, 各存在 2 個之  $R^{32}$  及  $R^{33}$  可相同亦可不同)。

【0103】 通式 (3-1) 或通式 (3-2) 所表示之化合物亦可與鹵化物陰離子、四氟硼酸陰離子等陰離子一起形成鹽。

【0104】 於通式 (3-1) 及通式 (3-2) 中, 烴基亦可包含氧原子、氮原子等雜原子。上述烴基之碳數可為 1~40。

【0105】 於通式 (3-1) 及通式 (3-2) 中, 烷基之碳數可為 1~30。環烷基之碳數可為 3~8。作為芳基, 較佳為可經烷基、胺基、鹵素原子、腈基、烷氧基或磺基取代之苯基。

【0106】 作為具有 1 個磷原子之有機磷化合物 (3), 可例舉: 1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)-1,3,2-二氮磷啶 2-氧化物 (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaphospholidine 2-oxide)、(2-溴苯基)二苯基磷、雙(五氟苯基)苯基磷、2-丁烯基(二第三丁基)磷、環己基二苯基磷、二第三丁基(1-甲基-2,2-二苯基環丙基)磷、二環己基(1-甲基-2,2-二苯基環丙基)磷、二環己基(1,1-二苯基-1-丙烯-2-基)磷、二

乙基苯基膦、二苯基膦基苯-3-磺酸鈉、二環己基苯基膦、甲基(二苯基)氧化膦、二苯基-2-吡啶基膦、4-(二甲基胺基)苯基二苯基膦、(R)-N,N-二甲基-1-[(S)-2-(二苯基膦基)二茂鐵基]乙基胺、(S)-N,N-二甲基-1-[(R)-2-(二苯基膦基)二茂鐵基]乙基胺、二苯基丙基膦、(R)-(+)-2-二苯基膦基-2'-甲氧基-1,1'-聯萘、2-(二苯基膦基)苯甲酸、4-(二苯基膦基)苯甲酸、(S)-1-(二苯基膦基)-2-[(S)-4-異丙基嘔啉-2-基]二茂鐵、1-[2-(二第三丁基膦基)苯基]-3,5-二苯基-1H-吡啶、二第三丁基苯基膦、2-二苯基膦基-2'-(N,N-二甲基胺基)聯苯、2-(二苯基膦基)苯甲醛、(4-二甲基胺基苯基)二第三丁基膦、二第三丁基(3-甲基-2-丁烯基)膦、2-(二苯基膦基)聯苯、二-1-金剛烷基膦、3-(二苯基膦基)-1-丙基胺、2-(二苯基膦基)苯甲腈、2-二環己基膦基-2'-甲基聯苯、2-二環己基膦基-2',6'-二甲氧基聯苯、2-二環己基膦基-2',6'-二異丙氧基聯苯、2-二第三丁基膦基-2',4',6'-三異丙基聯苯、二環己基(2,4,6-三異丙基苯基)膦、乙基二苯基膦、異丙基二苯基膦、甲氧基甲基(二苯基)氧化膦、甲氧二苯基膦、1-甲基-1-[4-(二苯基膦基)苄基]吡咯啉鎊溴化物、(五氟苯基)二苯基膦、1,2,3,4,5-五苯基-1'-(二第三丁基膦基)二茂鐵、三丁基膦、三正辛基膦、三正辛基氧化膦、三苯基膦、三苯基氧化膦、參(4-甲氧基苯基)膦、三(對甲苯基)膦、三丁基氧化膦、三己基膦、三(鄰甲苯基)膦、三(間甲苯基)膦、三環己基膦、參(2,6-二甲氧基苯基)膦、三(2-呋喃基)膦、參(2-羧基乙基)膦鹽酸鹽、三(2-噻吩基)膦、三第三丁基膦、三苯基膦-3,3',3''-三磺酸三鈉鹽、三環戊基膦、參(五氟苯基)膦、參[3,5-雙(三氟甲基)苯基]膦、三第三丁基磷四氟硼酸鹽、三環己基磷四氟硼酸鹽、參(4-氟苯基)膦、參(2-甲氧基苯基)膦、三甲基膦、三乙基膦、二第三丁基(1,1-二苯基-1-丙烯-2-基)膦等。

【0107】 作為具有2個磷原子之有機磷化合物(3)，可例舉：(2S,3S)-(+)-1,4-雙(二苯基膦基)-2,3-O-亞異丙基-2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-1,4-雙(二苯基膦基)-2,3-O-亞異丙基-2,3-丁二醇、雙(二苯基膦基)甲烷、1,2-雙(二苯基膦基)乙烷、1,3-

雙(二苯基膦基)丙烷、1,2-雙(二甲基膦基)乙烷、1,4-雙(二苯基膦基)丁烷、(S)-(-)-2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘、(R)-(+)-2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘、1,6-雙(二苯基膦基)己烷、1,5-雙(二苯基膦基)戊烷、雙(二苯基膦基)甲烷、反-1,2-雙(二苯基膦基)乙烯、1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵、(S,S)-1,2-雙[(第三丁基)甲基膦基]乙烷雙(硼烷)、(±)-2,2'-雙(二苯基膦基)-1,1'-聯萘、2,2'-雙(二苯基膦基)聯苯、(2S,3S)-(-)-雙(二苯基膦基)丁烷、4,5-雙(二苯基膦基)-9,9-二甲基吡啶、1,1'-雙(二異丙基膦基)二茂鐵、1,1'-雙(二第三丁基膦基)二茂鐵、4,6-雙(二苯基膦基)啡啶、雙[2-(二苯基膦基)苯基]醚、(R,R)-1,2-雙[(2-甲氧基苯基)苯基膦基]乙烷、(S,S)-1,2-雙[(2-甲氧基苯基)苯基膦基]乙烷、(R,R')-2,2''-雙(二苯基膦基)-1,1''-二茂鐵、1,2-雙(二苯基膦基)苯、1,2-雙[雙(五氟苯基)膦基]乙烷、(2R,3R)-(-)-2,3-雙(二苯基膦基)二環[2.2.1]庚-5-烯、(2S,3S)-(+)-2,3-雙(二苯基膦基)二環[2.2.1]庚-5-烯、1,8-雙(二苯基膦基)萘、1,3-雙[(二第三丁基膦基)氧基]苯、4,5-雙(二環己基膦基)-9,9-二甲基吡啶、(R,R)-(-)-2,3-雙(第三丁基甲基膦基)喹啉、(S,S)-(+)-2,3-雙(第三丁基甲基膦基)喹啉、N,N-雙[(二苯基膦基)甲基]-3-(三乙氧基矽基)丙基胺、(R)-N,N-二甲基-1-[(S)-1',2-雙(二苯基膦基)二茂鐵基]乙基胺、(S)-N,N-二甲基-1-[(R)-1',2-雙(二苯基膦基)二茂鐵基]乙基胺等。

【0108】 又，作為有機磷化合物(3)，較佳為通式(3-1)所表示之化合物。進而，通式(3-1)更佳為選自由下述化合物所組成之群中之至少一種：a為1，且 $R^{31} \sim R^{33}$ 獨立地為碳數1~4之烷基或者經取代或未經取代之苯基的化合物；以及a為2， $R^{31}$ 為碳數1~4之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，且 $R^{32} \sim R^{33}$ 獨立地為經取代或未經取代之苯基的化合物。

【0109】 作為有機磷化合物(3)，其中，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言，進而較佳為選自由三苯基膦、三甲基膦、三乙基膦、及通式： $Ph_2-P-R^{31}-P-Ph_2$  (式中， $R^{31}$ 表示碳數1~4之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基，Ph表示苯

基) 所表示之二磷化合物所組成之群中之至少一種。

**【0110】 含硫化合物 (4)**

作為含硫化合物(4), 只要為含有硫原子之化合物, 便無特別限定, 較佳為有機硫化合物, 例如可例舉: 含硫雜環化合物、磺酸酯化合物、硫酸酯化合物等。作為含硫化合物(4), 較佳為選自由含硫雜環化合物及磺酸酯化合物所組成之群中之至少一種, 更佳為含硫雜環化合物。

**【0111】** 作為磺酸酯化合物, 可例舉甲磺酸乙酯等。

**【0112】** 含硫雜環化合物係含有硫原子之經取代或未經取代之雜環式化合物, 可為非芳香族化合物, 亦可為芳香族化合物。又, 可為單環化合物, 亦可為多環化合物, 亦可為稠環化合物。含硫雜環化合物之碳數較佳為1~12。

**【0113】** 作為含硫雜環化合物, 可例舉: 環硫乙烷、硫化環丙烷(trimethylene sulfide)、四氫噻吩、硫化環戊烷、噻吩、2-噻吩羧酸、2,5-二甲基噻吩、2-甲基四氫噻吩、2,2'-聯噻吩、1,3-丙烷磺內酯(1,3-propanesultone)等。

**【0114】** 作為含硫雜環化合物, 較佳為選自由碳數2~6之含硫雜環式飽和單環化合物、碳數4~6之含硫雜環式不飽和單環化合物及碳數8~12之含硫雜環式不飽和多環化合物所組成之群中之至少一種。

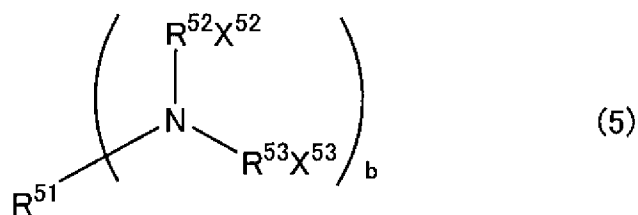
**【0115】** 作為含硫雜環化合物, 其中, 自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言, 較佳為選自由環硫乙烷、硫化環丙烷、四氫噻吩、硫化環戊烷、噻吩、2,2'-聯噻吩及1,3-丙烷磺內酯所組成之群中之至少一種。

**【0116】 胺基碳酸酯化合物 (5)**

胺基碳酸酯化合物(5) 係具有羧基之胺化合物, 上述具有羧基之胺化合物亦可為羧基之一部分或全部被取代為羥基之羥基胺基碳酸酯化合物。又, 胺基碳酸酯化合物(5) 亦可為水合物。

**【0117】** 胺基碳酸酯化合物(5) 由通式(5) 表示。

通式 (5) :



(式中,  $\text{R}^{51}$  表示有機基,  $\text{R}^{52}$  表示單鍵或伸烷基,  $\text{X}^{52}$  表示  $-\text{OH}$  或  $-\text{COOZ}^{52}$  ( $\text{Z}^{52}$  為氫原子或鹼金屬),  $\text{R}^{53}$  表示單鍵或伸烷基,  $\text{X}^{53}$  表示  $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$  或  $-\text{COOZ}^{53}$  ( $\text{Z}^{53}$  為氫原子或鹼金屬),  $b$  表示 1 或 2)。

**【0118】** 通式 (5) 中, 作為有機基, 較佳為碳數 1~4 之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、碳數 4~6 之經取代或未經取代之伸環烷基、包含氧原子、氮原子或伸芳基之經取代或未經取代之伸烷基、或者  $-\text{R}^{54}\text{COOZ}^{54}$  ( $\text{R}^{54}$  表示單鍵或伸烷基,  $\text{Z}^{54}$  為氫原子或鹼金屬)。

**【0119】** 作為胺基碳酸酯化合物 (5), 可例舉: 1,2-雙(2-胺基苯氧基)乙烷-N,N,N',N'-四乙酸、反-1,2-環己烷二胺四乙酸一水合物、二伸乙三胺五乙酸 (DTPA)、1,2-丙二胺-N,N,N',N'-四乙酸、1,3-二胺基-2-丙醇-N,N,N',N'-四乙酸、1,6-二胺基己烷-N,N,N',N'-四乙酸、乙二胺四乙酸二銨一水合物、乙二胺四乙酸二氫二鈉二水合物、乙二胺四乙酸二氫二鉀二水合物、乙二胺四乙酸 (EDTA)、乙二胺四乙酸銅(II)二鈉四水合物、乙二胺四乙酸鎂二鈉水合物、乙二胺四乙酸四鈉二水合物、乙二醇雙(2-胺基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸 (GEDTA)、乙二胺-N,N'-二乙酸、乙二胺-N,N'-二乙酸-N,N'-二丙酸水合物、乙二胺四乙酸氫三鈉水合物、N-(2-羥基乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸 (HEDTA)、氨基三乙酸 (NTA)、1,3-丙二胺-N,N,N',N'-四乙酸、N,N,N',N'-肆(2-羥基乙基)乙二胺、三伸乙四胺-N,N,N',N'',N''',N''''-六乙酸 (TTHA)、N,N-雙(羧基甲基)-L-麩胺酸四鈉 (GLDA)、羥乙基亞胺基二乙酸 (HIDA)、二羥乙基甘胺酸 (DHEG) 等。

**【0120】** 作為胺基碳酸酯化合物 (5), 其中, 自進一步抑制正極合劑之黏

度之上升之方面而言，較佳為選自由乙二胺四乙酸(EDTA)、氨基三乙酸(NTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、N,N-雙(羧基甲基)-L-麩胺酸四鈉(GLDA)、N-(2-羥基乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸(HEDTA)、乙二醇雙(2-胺基乙基醚)-N,N,N',N'-四乙酸(GEDTA)、三伸乙四胺-N,N,N',N'',N''',N''''-六乙酸(TTHA)、羥乙基亞胺基二乙酸(HIDA)、及二羥乙基甘胺酸(DHEG)所組成之群中之至少一種。

### 【0121】 羧酸(6)

羧酸(6)(其中，不包括胺基碳酸酯化合物(5))係具有 $-\text{COOZ}^{64}$ ( $Z^{64}$ 為氫原子或鹼金屬)之有機酸。可為1分子中具有1個 $-\text{COOZ}^{64}$ 之單羧酸，亦可為1分子中具有2個以上 $-\text{COOZ}^{64}$ 之多元羧酸。

【0122】 作為羧酸(6)之碳數，包括構成 $-\text{COOZ}^{64}$ 之碳原子之數量在內，較佳為1~12，更佳為1~6。羧酸(6)較佳為不含有氮原子者。

【0123】 作為羧酸(6)，可例舉：乙酸、丙烯酸、甲酸、檸檬酸、草酸、乳酸、丙酮酸、丙二酸、丙酸、馬來酸、丁酸、檸康酸、酒石酸、蘋果酸、三(羧乙)胺等。

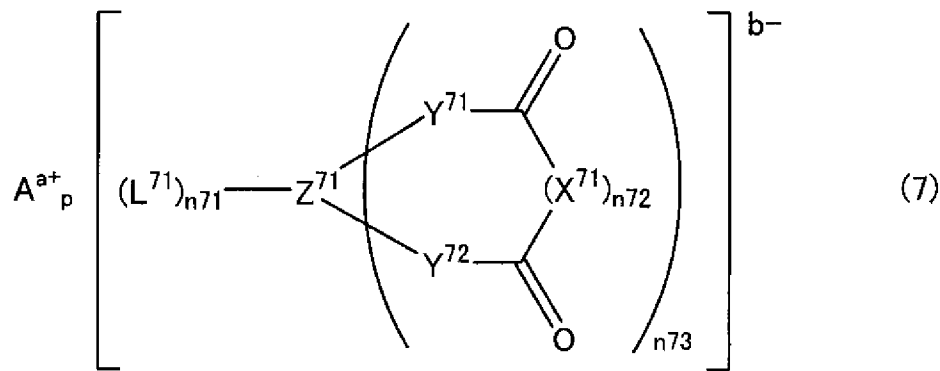
【0124】 作為羧酸(6)，其中，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言，較佳為選自由乙酸、馬來酸、丙酮酸、甲酸、丙二酸、丙烯酸、檸康酸、酒石酸、蘋果酸及三(羧乙)胺所組成之群中之至少一種。

### 【0125】 草酸鹽錯合物化合物(7)

作為草酸鹽錯合物化合物(7)，較佳為至少一個草酸離子與配位原子進行配位鍵結而形成之錯合物化合物。

【0126】 作為草酸鹽錯合物化合物(7)，可例舉通式(7)所表示之化合物。

通式(7)：



式中， $A^{a+}$ 為金屬離子、氫離子或鎊離子。 $a$ 為1~3之整數， $b$ 為1~3之整數， $p$ 為 $b/a$ ， $n73$ 為1~4之整數， $n71$ 為0~8之整數， $n72$ 為0或1， $Z^{71}$ 為過渡金屬、週期表之III族、IV族或V族之元素。

$X^{71}$ 為O、S、碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之鹵化伸烷基、碳數6~20之伸芳基或碳數6~20之鹵化伸芳基（伸烷基、鹵化伸烷基、伸芳基、及鹵化伸芳基可於其結構中具有取代基、雜原子，又，於 $n72$ 為1且 $n73$ 為2~4時， $n73$ 個 $X^{71}$ 可各自鍵結）。

$L^{71}$ 為鹵素原子、氰基、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之鹵化芳基（烷基、鹵化烷基、芳基、及鹵化芳基可於其結構中具有取代基、雜原子，又，於 $n71$ 為2~8時， $n71$ 個 $L^{71}$ 可各自鍵結而形成環）或 $-Z^{73}Y^{73}$ 。

$Y^{71}$ 、 $Y^{72}$ 及 $Z^{73}$ 分別獨立地為O、S、 $NY^{74}$ 、烴基或氟化烴基。 $Y^{73}$ 及 $Y^{74}$ 分別獨立地為H、F、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基或碳數6~20之鹵化芳基（烷基、鹵化烷基、芳基及鹵化芳基可於其結構中具有取代基、雜原子，於存在多個 $Y^{73}$ 或 $Y^{74}$ 之情形時，可各自鍵結而形成環）。

【0127】 作為 $A^{a+}$ ，可例舉：鋰離子、鈉離子、鉀離子、鎂離子、鈣離子、鋇離子、銻離子、銀離子、鋅離子、銅離子、鈷離子、鐵離子、鎳離子、錳離子、鈦離子、鉛離子、鉻離子、釩離子、鈮離子、釷離子、釷離子、鐳系元素離子、錒系離子、四丁基銨離子、四乙基銨離子、四甲基銨離子、三乙基甲基銨離子、三乙基銨離

子、吡啶鎘離子、咪唑鎘離子、氫離子、四乙基鎘離子、四甲基鎘離子、四苯基鎘離子、三苯基銻離子、三乙基銻離子等。

【0128】 在用於電化學裝置等用途之情形時， $A^{a+}$ 較佳為鋰離子、鈉離子、鎂離子、四烷基銨離子、氫離子，尤佳為鋰離子。 $A^{a+}$ 之陽離子之價數 $a$ 為1~3之整數。在大於3之情形時，晶格能變大，因此會引起難以溶解於溶劑之問題。因此，於需要溶解度之情形時，更佳為1。陰離子之價數 $b$ 亦同樣地為1~3之整數，尤佳為1。表示陽離子與陰離子之比之常數 $p$ 必然取決於兩者之價數之比 $b/a$ 。

【0129】 繼而，對通式(7)之配位體部分進行說明。本說明書中，將通式(7)中之與 $Z^{71}$ 鍵結之有機或無機部分稱為配位體。

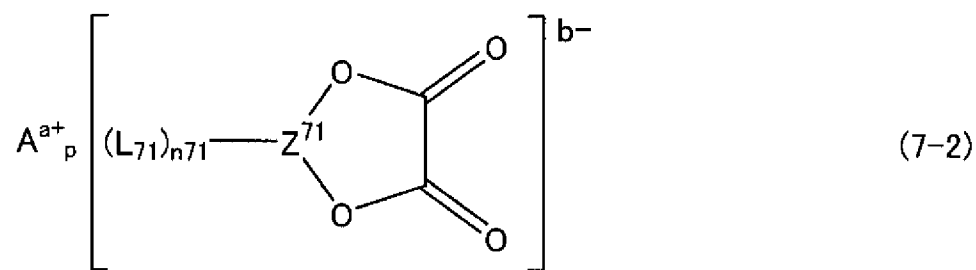
【0130】  $Z^{71}$ 較佳為Al、B、V、Ti、Si、Zr、Ge、Sn、Cu、Y、Zn、Ga、Nb、Ta、Bi、P、As、Sc、Hf或Sb，更佳為Al、B或P。

【0131】  $X^{71}$ 表示O、S、碳數1~10之伸烷基、碳數1~10之鹵化伸烷基、碳數6~20之伸芳基或碳數6~20之鹵化伸芳基。該等伸烷基及伸芳基可於其結構中具有取代基、雜原子。具體而言，可具有鹵素原子、鏈狀或環狀之烷基、芳基、烯基、烷氧基、芳氧基、磺醯基、胺基、氰基、羰基、醯基、醯胺基、羥基作為取代基來代替伸烷基及伸芳基上之氫，亦可為導入氮、硫、氧來代替伸烷基及伸芳基上之碳而成之結構。又，於 $n_{72}$ 為1且 $n_{73}$ 為2~4時， $n_{73}$ 個 $X^{71}$ 可各自鍵結。作為此種例，可例舉如乙二胺四乙酸之配位體。

【0132】  $L^{71}$ 表示鹵素原子、氰基、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數6~20之芳基、碳數6~20之鹵化芳基或 $-Z^{73}Y^{73}$  ( $Z^{73}$ 、 $Y^{73}$ 將於下文敘述)。此處之烷基及芳基亦與 $X^{71}$ 同樣地，可於其結構中具有取代基、雜原子，又，於 $n_{71}$ 為2~8時， $n_{71}$ 個 $L^{71}$ 可各自鍵結而形成環。作為 $L^{71}$ ，較佳為氟原子或氰基。

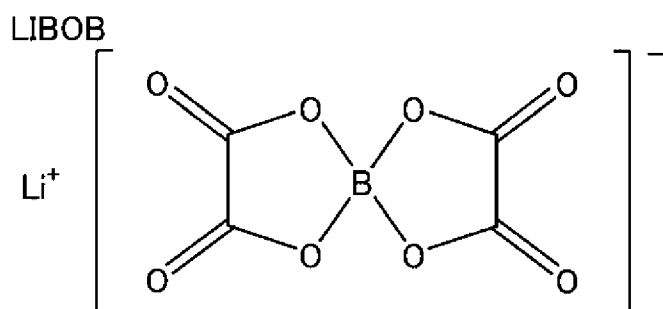
【0133】  $Y^{71}$ 、 $Y^{72}$ 及 $Z^{73}$ 分別獨立地表示O、S、 $NY^{74}$ 、烴基或氟化烴基。 $Y^{71}$ 及 $Y^{72}$ 較佳為O、S或 $NY^{74}$ ，更佳為O。草酸鹽錯合物化合物(7)之特徵在於：在



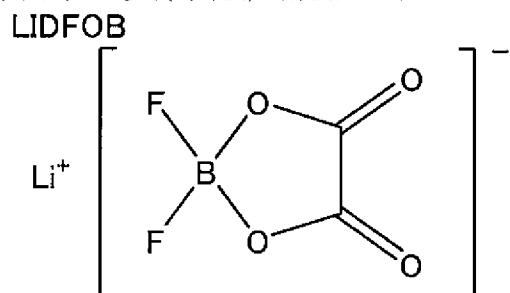


(式中， $A^{a+}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $p$ 、 $n71$ 、 $Z^{71}$ 及 $L^{71}$ 如上所述)。

【0138】 作為草酸鹽錯合物化合物(7)，可例舉草酸硼酸鋰類，可例舉下述式：

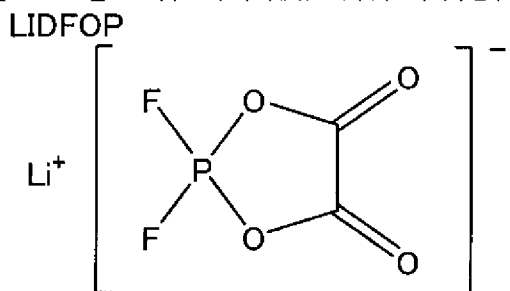


所表示之雙(草酸)硼酸鋰 (lithium bis(oxalato)borate, LIBOB)、下述式：

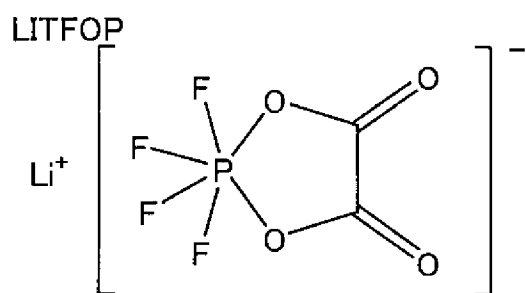


所表示之二氟草酸硼酸鋰 (LIDFOB) 等。

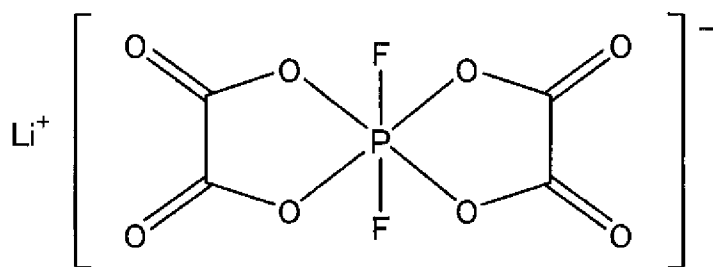
【0139】 作為草酸鹽錯合物化合物(7)，又，可例舉下述式：



所表示之二氟草酸磷酸鋰 (LIDFOP)、下述式：



所表示之四氟草酸磷酸鋰（LITFOP）、下述式：



所表示之雙(草酸)二氟磷酸鋰等。

【0140】 此外，作為錯合物中心元素為硼之二羧酸錯合物鹽之具體例，可例舉：雙(丙二酸)硼酸鋰（lithium bis(malonato)borate）、二氟(丙二酸)硼酸鋰、雙(甲基丙二酸)硼酸鋰、二氟(甲基丙二酸)硼酸鋰、雙(二甲基丙二酸)硼酸鋰、二氟(二甲基丙二酸)硼酸鋰等。

【0141】 作為錯合物中心元素為磷之二羧酸錯合物鹽之具體例，可例舉：參(草酸)磷酸鋰、參(丙二酸)磷酸鋰、二氟雙(丙二酸)磷酸鋰、四氟(丙二酸)磷酸鋰、參(甲基丙二酸)磷酸鋰、二氟雙(甲基丙二酸)磷酸鋰、四氟(甲基丙二酸)磷酸鋰、參(二甲基丙二酸)磷酸鋰、二氟雙(二甲基丙二酸)磷酸鋰、四氟(二甲基丙二酸)磷酸鋰等。

【0142】 作為錯合物中心元素為鋁之二羧酸錯合物鹽之具體例，可例舉：LiAl(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiAlF<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等。

【0143】 其中，自可進一步抑制正極合劑之黏度之上升之方面而言，可更佳地使用：雙(草酸)硼酸鋰、二氟(草酸)硼酸鋰、參(草酸)磷酸鋰、二氟雙(草酸)磷酸鋰、四氟(草酸)磷酸鋰。

作為草酸鹽錯合物化合物（7），尤佳為雙(草酸)硼酸鋰。

【0144】 於本發明之正極合劑中，添加劑（D）之含量相對於PVdF（A）、含氟共聚物（B）及正極活性物質（C）之合計質量，較佳為0.001~5質量%，更佳為0.005質量%以上，進而較佳為0.01質量%以上，並且更佳為3.0質量%以下，進而較佳為2.5質量%以下，尤佳為2.0質量%以下。藉由使添加劑（D）之含量處於上述範圍，可進一步抑制正極合劑之黏度之上升，可獲得初始正極放電容量利用率更高、低溫輸出特性更優異之電池。

#### 【0145】 有機溶劑

本發明之正極合劑較佳為包含有機溶劑。作為上述有機溶劑，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；以及其等之混合溶劑等低沸點通用有機溶劑。其中，作為上述有機溶劑，就塗布性優異之方面而言，較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮、及/或N,N-二甲基乙醯胺。

【0146】 於本發明之正極合劑中，上述有機溶劑之含量係考慮對集電體之塗布性、乾燥後之薄膜形成性等而決定。於本發明之正極合劑中，PVdF（A）、含氟共聚物（B）及正極活性物質（C）之合計含量較佳為50~90質量%，更佳為60~85質量%，進而較佳為65~80質量%。又，於本發明之正極合劑中，添加劑（D）及有機溶劑之合計含量較佳為10~50質量%，更佳為15~40質量%，進而較佳為20~35質量%。

【0147】 又，關於PVdF（A）及含氟共聚物（B），為了能夠使其等迅速地溶解於上述有機溶劑，較理想為以平均粒徑1000  $\mu\text{m}$ 以下，尤其是350  $\mu\text{m}$ 以下之小粒徑提供而使用。

#### 【0148】 導電劑

本發明之正極合劑較佳為包含導電劑。作為上述導電劑，可例舉：乙炔黑、

科琴黑 (Ketjenblack) 等碳黑類或石墨等碳材料、碳纖維、奈米碳管、奈米碳角等。

【0149】 於本發明之正極合劑中，PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 與導電劑之含有比率以質量比計為5/95~90/10。

【0150】 作為製備本發明之正極合劑之方法，例如可例舉下述之方法：使PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 溶解於有機溶劑而獲得溶液，使正極活性物質 (C)、添加劑 (D) 及視需要而定之導電劑分散並混合於該溶液。又，亦可藉由下述方法來製備正極合劑：將PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 與正極活性物質 (C) 預先混合後，添加有機溶劑、添加劑 (D) 及視需要而定之導電劑，藉此製備正極合劑；或者，使PVdF (A) 及含氟共聚物 (B) 溶解於有機溶劑而獲得溶液，將添加劑 (D) 及視需要而定之導電劑添加至該溶液並進行混合後，進而添加正極活性物質 (C) 並進行混合，藉此製備正極合劑。

【0151】 自容易進行塗布，亦容易獲得具有所需厚度之正極合劑層之方面而言，本發明之正極合劑之黏度較佳為1000~80000 mPa·s，更佳為3000~70000 mPa·s，進而較佳為5000~60000 mPa·s。上述黏度可利用B型黏度計，於25°C進行測定。

### 【0152】 正極

本發明之正極由上述正極合劑所形成。作為使用上述正極合劑來形成正極之方法，例如可例舉下述方法：將上述正極合劑塗布於集電體，進行乾燥、加壓，藉此於集電體上形成較薄之正極合劑層，而製成薄膜狀電極。即，本發明之正極之較佳之一實施態樣為具備集電體、及上述集電體上之由上述正極合劑所形成之正極合劑層者。

【0153】 作為上述集電體，例如可例舉：鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鎳、鈦等金屬箔或金屬網等，其中，較佳為鋁箔。

### 【0154】 二次電池

本發明之二次電池具備上述正極。本發明之二次電池較佳為除上述正極以外還具備負極及非水電解液。

【0155】 上述非水電解液並無特別限定，可使用碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸丁烯酯、 $\gamma$ -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、碳酸甲乙酯等公知溶劑之一種或兩種以上。電解質亦可使用先前公知者之任一種，可使用 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、碳酸銻等。

【0156】 本發明之正極合劑用於非水電解液二次電池，不僅可用於使用以上所說明之液狀電解質之鋰離子二次電池，亦可用於聚合物電解質鋰二次電池。又，亦可用於電雙層電容器。

【0157】 以上，對實施形態進行了說明，但應理解為可在不脫離發明申請專利範圍之主旨及範圍之情況下對形態或詳情進行各種變更。

【0158】 <1> 根據本發明之第1觀點，提供一種正極合劑，其係含有聚偏二氟乙烯 (A)、

含有偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元之含氟共聚物 (B)、

通式 (C)： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

(式中， $x$ 為 $0.01 \leq x \leq 0.7$ ， $y$ 為 $0.9 \leq y \leq 2.0$ ， $M$ 表示金屬原子(其中，不包括 $\text{Li}$ 及 $\text{Ni}$ ))所表示之正極活性物質 (C)、及

添加劑 (D) 者，且特徵在於：

上述添加劑 (D) 為選自由下述化合物所組成之群中之至少一種：

通式 (1) 所表示之二酮化合物 (1)、

通式 (2) 所表示之胺化合物 (2)、

有機磷化合物 (3)、



聚偏二氟乙烯 (A) 為選自由下述聚合物所組成之群中之至少一種：

(A1) 僅含有偏二氟乙烯單元之聚合物、

(A2) 含有偏二氟乙烯單元及氟化單體單元 (其中, 不包括偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元) 之聚合物、

(A3) 含有偏二氟乙烯單元及含極性基之單體單元之聚合物、以及

(A4) 含有偏二氟乙烯單元、氟化單體單元 (其中, 不包括偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元) 及含極性基之單體單元的聚合物。

<3> 根據本發明之第3觀點, 提供第1觀點之正極合劑, 其中,

聚偏二氟乙烯 (A) 所含有之上述氟化單體單元為選自由六氟丙烯單元、氟烷基乙烯基醚單元、三氟氯乙烯單元及2,3,3,3-四氟丙烯單元所組成之群中之至少一種。

<4> 根據本發明之第4觀點, 提供第1至第3中任一觀點之正極合劑, 其中, 聚偏二氟乙烯 (A) 含有含極性基之單體單元。

<5> 根據本發明之第5觀點, 提供第1至第4中任一觀點之正極合劑, 其中, 聚偏二氟乙烯 (A) 進而含有含極性基之單體單元, 且上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元為0.001~8.0莫耳%。

<6> 根據本發明之第6觀點, 提供第1至第5中任一觀點之正極合劑, 其中, 含氟共聚物 (B) 之四氟乙烯單元之含量相對於全部單體單元為0.5~50.0莫耳%。

<7> 根據本發明之第7觀點, 提供第1至第6中任一觀點之正極合劑, 其中, 含氟共聚物 (B) 進而含有含極性基之單體單元。

<8> 根據本發明之第8觀點, 提供第1至第7中任一觀點之正極合劑, 其中, 含氟共聚物 (B) 含有含極性基之單體單元, 且上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元為0.05~2.0莫耳%。

<9>根據本發明之第9觀點，提供第1至第8中任一觀點之正極合劑，其中，相對於聚偏二氟乙烯（A）、含氟共聚物（B）及正極活性物質（C）之合計質量，添加劑（D）之含量為0.001~5質量%。

<10>根據本發明之第10觀點，提供第1至第9中任一觀點之正極合劑，其中，

聚偏二氟乙烯（A）與含氟共聚物（B）之質量比（A/B）為95/5~5/95。

<11>根據本發明之第11觀點，提供第1至第10中任一觀點之正極合劑，其進而包含有機溶劑。

<12>根據本發明之第12觀點，提供一種正極，其由第1至第11中任一觀點之正極合劑所形成。

<13>根據本發明之第13觀點，提供一種二次電池，其具備第12觀點之正極。

#### [實施例]

【0159】 繼而，列舉實施例對本發明之實施形態進行說明，但本發明並不僅限於所述實施例。

【0160】 實施例之各數值係藉由以下方法而測定。

【0161】 <PVdF（A-I）之組成>

PVdF（A-I）中之丙烯酸單元之含量係藉由羧酸基之酸鹼滴定而測定。具體而言，於70~80°C之溫度使約0.5 g之PVdF（A-I）溶解於丙酮。在激烈攪拌下逐滴加入5 ml之水，以免PVdF（A-I）發生凝固。於約-270 mV之中性轉變中，利用具有0.1 N之濃度之水性NaOH實施滴定直至酸度完全中和為止。基於所測定之酸當量，根據測定結果求出PVdF（A-I）1 g中所含之丙烯酸之含有物質量，算出丙烯酸單元之含量。

【0162】 <PVdF（A-II）之組成>

關於VdF與HFP之比率，使用NMR分析裝置（安捷倫科技公司製造，VNS400MHz），藉由 $^{19}\text{F}$ -NMR測定並於聚合物之DMF- $d_7$ 溶液狀態下進行測定。

【0163】 於 $^{19}\text{F}$ -NMR測定中，求出下述之峰之面積（A、B、C），計算VdF與HFP之比率。

A：-69 ppm～-78 ppm之峰之面積

B：-86 ppm～-98 ppm之峰之面積

C：-101 ppm～-122 ppm之峰之面積

VdF之比率： $(3B + 3C - 2A) / (3B + 3C) \times 100$ [莫耳%]

HFP之比率： $(2A) / (3B + 3C) \times 100$ [莫耳%]

【0164】 關於丙烯酸之含量，藉由羧基之酸鹼滴定進行測定。於70～80°C之溫度使約0.5 g之PVdF（A-II）溶解於丙酮。以PVdF（A-II）不發生凝固之方式加入5 ml之水。於約-270 mV之中性轉變中，繼而利用具有0.1 N之濃度之水性NaOH實施滴定直至酸度完全中和為止。自測定結果求出PVdF（A-II）1 g中所含之丙烯酸之含有物質量，算出丙烯酸單元之含量。

【0165】 <PVdF（A-III）之組成>

關於VdF與HFP之比率，使用NMR分析裝置（安捷倫科技公司製造，VNS400MHz），藉由 $^{19}\text{F}$ -NMR測定並於聚合物之DMF- $d_7$ 溶液狀態下進行測定。

【0166】 於 $^{19}\text{F}$ -NMR測定中，求出下述之峰之面積（A、B、C），計算VdF與HFP之比率。

A：-69 ppm～-78 ppm之峰之面積

B：-86 ppm～-98 ppm之峰之面積

C：-101 ppm～-122 ppm之峰之面積

VdF之比率： $(3B + 3C - 2A) / (3B + 3C) \times 100$ [莫耳%]

HFP之比率： $(2A) / (3B + 3C) \times 100$ [莫耳%]

**【0167】** <含氟共聚物 (B-I) 及 (B-II) 之組成>

使用NMR分析裝置(安捷倫科技公司製造, VNS400MHz), 藉由<sup>19</sup>F-NMR測定並於聚合物之DMF-d<sub>7</sub>溶液狀態下進行測定。於<sup>19</sup>F-NMR測定中, 求出下述之峰之面積 (A、B、C、D), 計算VdF與TFE之比率。

A : -86 ppm ~ -98 ppm之峰之面積

B : -105 ppm ~ -118 ppm之峰之面積

C : -119 ppm ~ -122 ppm之峰之面積

D : -122 ppm ~ -126 ppm之峰之面積

VdF之比率 :  $(4A + 2B) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [莫耳%]

TFE之比率 :  $(B + 2C + 2D) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [莫耳%]

**【0168】** <含氟共聚物 (B-III) 之組成>

關於VdF與TFE之比率, 使用NMR分析裝置(安捷倫科技公司製造, VNS400MHz), 藉由<sup>19</sup>F-NMR測定並於聚合物之DMF-d<sub>7</sub>溶液狀態下進行測定。

**【0169】** 於<sup>19</sup>F-NMR測定中, 求出下述之峰之面積 (A、B、C、D), 計算VdF與TFE之比率。

A : -86 ppm ~ -98 ppm之峰之面積

B : -105 ppm ~ -118 ppm之峰之面積

C : -119 ppm ~ -122 ppm之峰之面積

D : -122 ppm ~ -126 ppm之峰之面積

VdF之比率 :  $(4A + 2B) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [莫耳%]

TFE之比率 :  $(B + 2C + 2D) / (4A + 3B + 2C + 2D) \times 100$ [莫耳%]

**【0170】** 關於4-戊烯酸之含量, 藉由羧基之酸鹼滴定進行測定。於70~80℃之溫度使約0.5 g之含氟共聚物 (B-III) 溶解於丙酮。以含氟共聚物 (B-III) 不發生凝固之方式加入5 ml之水。於約-270 mV之中性轉變中, 繼而利用具有0.1 N

之濃度之水性NaOH實施滴定直至酸度完全中和為止。自測定結果求出含氟共聚物（B-III）1 g中所含之4-戊烯酸之含有物質量，算出4-戊烯酸單元之含量。

**【0171】** <重量平均分子量>

藉由凝膠滲透層析法（GPC）而測定。使用Tosoh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，將作為溶劑之二甲基甲醯胺（DMF）以1.0 ml/分鐘之流速流入並進行測定，根據所測得之資料（參考：聚苯乙烯）而算出。

**【0172】** <熔點>

使用示差掃描熱測定（DSC）裝置，求出以10°C/分鐘之速度進行升溫時之熔解熱曲線中之極大值所對應之溫度。

**【0173】** <黏度>

正極合劑之黏度係使用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之條件下進行測定，將自測定開始起經過10分鐘後之測定值作為黏度。

**【0174】** <黏度變化率>

分別測定合劑製備時之黏度（ $\eta_0$ ）、自合劑製備起經過n小時後之黏度（ $\eta_n$ ），根據下述式求出黏度變化率（Xn）。

$$X_n = \eta_n / \eta_0 \times 100[\%]$$

若使用黏度變化率（X）為200%以下之正極合劑，則可製作表現出良好之特性之正極。若使用黏度變化率（X）超過200%且為300%以下之正極合劑，則產生下述缺陷：無法形成具有平滑表面之正極合劑層等。黏度變化率（X）超過300%之正極合劑難以進行塗布。

**【0175】** （鋰離子二次電池之製作）

將實施例及比較例中所製作之在單面具備正極合劑層之正極切成具有寬度

50 mm、長度30 mm之塗布部（正極合劑層）、及寬度5 mm、長度9 mm之未塗布部之形狀。

**【0176】** 向人造石墨98質量份添加羧甲基纖維素鈉之水性分散體（羧甲基纖維素鈉之濃度為1質量%）1質量份及苯乙烯丁二烯橡膠之水性分散體（苯乙烯丁二烯橡膠之濃度為50質量%）1質量份作為增黏劑及黏結劑，利用分散器進行混合而漿料化。將所獲得之漿料塗布於厚度20  $\mu\text{m}$ 之銅箔並進行乾燥，利用壓製機進行壓延，將由此所獲得者切成具有寬度52 mm、長度32 mm之塗布部（負極材料層）、及寬度5 mm、長度9 mm之未塗布部之形狀而製成負極。

**【0177】** （鋁層壓電池之製作）

對於上述正極與負極，介隔厚度20  $\mu\text{m}$ 之微孔性聚乙烯膜（隔離膜）使正極與負極對向，注入上述所獲得之非水電解液，於上述非水電解液充分地浸透至隔離膜等後，進行密封、老化，而製作鋰離子二次電池（鋁層壓電池）。

**【0178】** （使用NMC811之鋰離子二次電池之電池特性之測定）

對於所獲得之鋁層壓電池，如下所述調查初始正極放電容量利用率及低溫輸出特性。

**【0179】** （使用NMC811之鋰離子二次電池之初始正極放電容量利用率之測定）

將上述所製造之二次電池於25°C，以相當於0.2 C之定電流充電至4.2 V後，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。將上述操作進行2個循環而使電池變得穩定。其後，以1 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0.05 C，以1 C之定電流放電至3.0 V，求出初始放電容量（mAh）。此處，藉由將初始放電容量（mAh）除以正極中之活性物質之重量而求出初始正極放電容量利用率（mAh/g）。

初始正極放電容量利用率（mAh/g）= 初始放電容量（mAh）/正極中之活性

物質之重量 (g)

【0180】 (使用NMC811之鋰離子二次電池之低溫輸出特性之測定)

將上述所製造之二次電池於25°C，以1 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0.05 C，於0°C以1 C之定電流放電至3.0 V，求出0°C時之放電容量 (mAh)。

低溫輸出特性 (%) = 0°C時之放電容量 (mAh) / 初始放電容量 (mAh) × 100

【0181】 (使用NCA之鋰離子二次電池之電池特性之測定)

對於所獲得之鋁層壓電池，如下所述調查初始正極放電容量利用率及低溫輸出特性。

【0182】 (使用NCA之鋰離子二次電池之初始正極放電容量利用率之測定)

將上述所製造之二次電池於25°C，以相當於0.2 C之定電流充電至4.3 V後，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。將上述操作進行2個循環而使電池變得穩定。其後，將上述所製造之二次電池以1 C之定電流充電至4.3 V後，以4.3 V之定電壓實施充電直至電流值成為0.05 C，以1 C之定電流放電至3.0 V，求出初始放電容量 (mAh)。此處，藉由將初始放電容量 (mAh) 除以正極中之活性物質之重量而求出初始正極放電容量利用率 (mAh/g)。

初始正極放電容量利用率 (mAh/g) = 初始放電容量 (mAh) / 正極中之活性物質之重量 (g)

【0183】 (使用NCA之鋰離子二次電池之低溫輸出特性之測定)

將上述所製造之二次電池於25°C，以1 C之定電流充電至4.3 V後，以4.3 V之定電壓實施充電直至電流值成為0.05 C，於-10°C以1 C之定電流放電至3.0 V，求出-10°C時之放電容量 (mAh)。

低溫輸出特性 (%) = -10°C時之放電容量 (mAh) / 初始放電容量 (mAh)

×100

【0184】 實施例及比較例中，使用下述聚合物。

<PVdF (A)>

A-I：含有丙烯酸單元之PVdF

丙烯酸單元之含量為1.0莫耳%

重量平均分子量為1100000

熔點為165°C

A-II：含有HFP單元及丙烯酸單元之PVdF

VdF/HFP=97.5/2.5 (莫耳%)

丙烯酸單元之含量為1.0莫耳%

重量平均分子量為1110000

熔點為152°C

A-III：含有HFP單元之PVdF

VdF/HFP=94.5/5.5 (莫耳%)

重量平均分子量為600000

熔點為132°C

【0185】 <含氟共聚物 (B)>

B-I：含有VdF單元及TFE單元之含氟共聚物

VdF/TFE=81/19 (莫耳%)

重量平均分子量為980000

熔點為128°C

B-II：含有VdF單元及TFE單元之含氟共聚物

VdF/TFE=65/35 (莫耳%)

重量平均分子量為1130000

熔點為147°C

B-III：含有VdF單元、TFE單元及4-戊烯酸單元之含氟共聚物

VdF/TFE = 82/18 (莫耳%)

4-戊烯酸之含量為0.5莫耳%

重量平均分子量為820000

熔點為121°C

### 【0186】 實施例1

使PVdF (A-I) 及含氟共聚物 (B-I) 分別溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)，而製備濃度為8質量%之PVdF (A-I) 溶液及含氟共聚物 (B-I) 溶液。使用攪拌機將所獲得之PVdF (A-I) 溶液23.25 g、含氟共聚物 (B-I) 溶液1.75 g、作為添加劑 (D) 之乙醯丙酮0.025 g及作為導電劑之乙炔黑2 g混合而獲得混合液。向所獲得之混合液加入正極活性物質 (C) ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (NMC811)) 96 g，以固形物成分濃度成為71質量%之方式進而加入NMP，使用攪拌機進行混合而獲得正極合劑。將所獲得之正極合劑全量移至聚乙烯瓶，藉由上述方法而測定黏度。對於所獲得之正極合劑，每經過特定時間便測定一次黏度，算出黏度變化率。將所製備之正極合劑均勻地塗布於寬度10 cm、長度45 cm、厚度20  $\mu\text{m}$ 之由鋁箔構成之電極集電體，使NMP完全揮發而製作正極。使用所獲得之正極，藉由上述方法來製作鋰離子二次電池，評價初始正極放電容量利用率及低溫輸出特性。將結果示於表1。

### 【0187】 實施例2~17、比較例1~4

除了將PVdF (A)、含氟共聚物 (B) 及添加劑 (D) 變更為表1及表2所記載之種類及添加量以外，以與實施例1相同之方式獲得正極合劑、正極及鋰離子二次電池。對於所獲得之正極合劑及鋰離子二次電池，藉由上述方法進行評價。將結果示於表1及表2。

【0188】 [表1]

		實施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
PVdF (A)	A-I (g)	1.86	1.80	1.60	1.00	0.40	1.20	1.60	0.40	1.50	1.86	1.60	1.60	1.60
	A-II (g)													
	A-III (g)													
含氟共聚 物(B)	B-I (g)	0.14	0.20	0.40	1.00	1.60	0.80	0.40	1.60	0.50	0.14	0.40		
	B-II (g)												0.40	
	B-III (g)													0.40
正極活性 物質(C)	NMC811 (g)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
添加劑 (D)	乙醯丙酮 (g)	0.025		0.025	0.05								0.05	
	1,3-丙烷磺 內酯 (g)						0.05							0.05
	乙二胺 (g)							0.25						
	三苯基膦 (g)		0.25						0.25					
	氨基三乙酸 (g)									0.05				
	酒石酸 (g)										0.025			
	LiBOB (g)					0.25							0.25	
導電劑	乙炔黑 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
合劑製備 時之黏度	$\eta_0$ (mPa · s)	25300	24900	23000	21300	17600	22100	23500	17200	23000	25500	28500	24100	25900
黏度變化 率	X24 (%)	99	121	98	100	124	101	131	103	99	89	113	101	100
	X96 (%)	102	134	104	102	151	105	145	130	105	107	137	103	106
	X168 (%)	108	168	110	105	178	110	143	148	112	114	176	109	112
初始正極放電容量利用率 (mAh/g)		156	148	155	155	146	156	160	149	161	160	146	155	155
0°C 低溫輸出特性 (%)		95.3	90.1	94.8	95.1	89.8	94.8	90.3	88.9	90.1	91.2	90.2	95.4	95.6

【0189】 [表2]

		實施例				比較例			
		14	15	16	17	1	2	3	4
PVdF (A)	A-I (g)					0.40	1.60		
	A-II (g)	1.60	0.40	1.60				1.00	1.60
	A-III (g)				1.60				
含氟共聚物 (B)	B-I (g)	0.40				1.60		1.00	
	B-II (g)		1.60				0.40		0.40
	B-III (g)			0.40	0.40				
正極活性物質 (C)	NMC811 (g)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
添加劑 (D)	乙醯丙酮 (g)								
	1,3-丙烷磺內酯 (g)								
	乙二胺 (g)								
	三苯基膦 (g)	0.25							
	氨基三乙酸 (g)				0.05				
	酒石酸 (g)		0.05						
	LiBOB (g)			0.25					
導電劑	乙炔黑 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
合劑製備時之黏度	$\eta_0$ (mPa·s)	21600	16300	24100	23900	27500	29100	24100	23900
黏度變化率	X24 (%)	109	91	121	100	221	233	>300	>300
	X96 (%)	138	105	134	104	>300	>300	>300	>300
	X168 (%)	167	111	165	111	>300	>300	>300	>300
初始正極放電容量利用率 (mAh/g)		160	159	148	159	128	130	120	131
0°C低溫輸出特性 (%)		90.3	89.4	89.7	89.3	84.3	84.6	83.9	85.0

【0190】 實施例18~30、比較例5~8

將PVdF (A)、含氟共聚物 (B) 及添加劑 (D) 變更為表3所記載之種類及添加量，將正極活性物質 (C) 變更為 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  (NCA)，除此之外，以與實施例1相同之方式獲得正極合劑、正極及鋰離子二次電池。對於所獲得之正極合劑及鋰離子二次電池，藉由上述方法進行評價。將結果示於表3。

【0191】 [表3]

		實施例												比較例				
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	5	6	7	8
PVdF (A)	A-I (g)	1.60	1.20	1.40	1.80	1.50	0.40	1.90	1.86	1.60					1.60	0.40		
	A-II (g)										1.60	1.60	1.60				1.60	1.60
	A-III (g)													1.60				
含氟 共聚 物 (B)	B-I (g)	0.40	0.80	0.60	0.20	0.50	1.60	0.10			0.40				0.40		0.40	
	B-II (g)								0.14			0.40				1.60		0.40
	B-III (g)									0.40			0.40	0.40				
正極 活性 物質 (C)	NCA (g)	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0	96.0
添加 劑 (D)	乙醯 丙酮 (g)	1.0							1.0				1.0					
	1,3-丙 烷磺 內酯 (g)		1.0															
	乙二 胺 (g)			1.0						1.0								
	三苯 基磷 (g)				1.5							1.5						
	氨基 三乙 酸 (g)					1.0												
	酒石 酸 (g)						1.0					1.0						
	LiBOB (g)							1.0							1.0			
導電 劑	乙炔 黑 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
合劑 製備 時之 黏度	$\eta_0$ (mPa · s)	21500	23100	22100	23000	22000	20700	22900	21000	26500	23500	25100	22100	14800	29700	23900	28900	32400
黏度 變化 率	X24 (%)	102	102	132	128	102	91	121	103	135	101	103	99	101	286	279	>300	>300
	X96 (%)	109	113	143	143	112	108	153	112	155	103	134	109	110	>300	>300	>300	>300
	X168 (%)	123	133	146	178	119	125	186	126	167	126	177	121	127	>300	>300	>300	>300
初始正極放電容量 利用率 (mAh/g)		186	185	191	180	190	180	179	185	190	180	179	185	181	161	156	164	159
-10℃低溫輸出特性 (%)		80.5	80.1	75.4	74.6	75.2	75.1	74.9	80.3	75.2	74.3	75.7	80.0	75.2	69.4	68.9	69.8	68.8

## 【符號說明】

無

**【發明申請專利範圍】**

【請求項1】一種正極合劑，其係含有聚偏二氟乙烯（A）、

含有偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元之含氟共聚物（B）、

通式（C）： $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

（式中， $x$ 為 $0.01 \leq x \leq 0.7$ ， $y$ 為 $0.9 \leq y \leq 2.0$ ， $M$ 表示金屬原子（其中，不包括Li及Ni）所表示之正極活性物質（C）、以及

添加劑（D）者，且特徵在於：

上述添加劑（D）為選自由下述化合物所組成之群中之至少一種：

通式（1）所表示之二酮化合物（1）、

通式（2）所表示之胺化合物（2）、

有機磷化合物（3）、

含硫化合物（4）、

胺基碳酸酯化合物（5）、

羧酸（6）（其中，不包括胺基碳酸酯化合物（5））、及

草酸鹽錯合物化合物（7），

上述有機磷化合物（3）為選自由三苯基膦、三甲基膦及三乙基膦所組成之群中之至少一種，

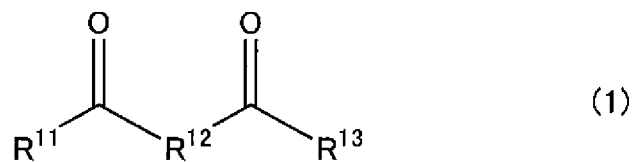
上述含硫化合物（4）為1,3-丙烷磺內酯，

上述胺基碳酸酯化合物（5）為選自由乙二胺四乙酸（EDTA）、氨基三乙酸（NTA）及二伸乙三胺五乙酸（DTPA）所組成之群中之至少一種，

上述羧酸（6）為酒石酸或蘋果酸，

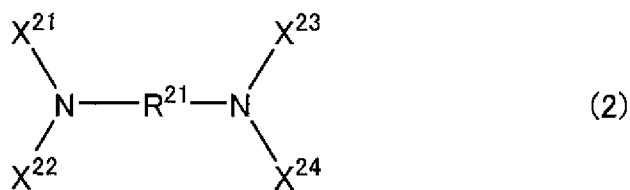
上述草酸鹽錯合物化合物（7）為草酸硼酸鋰類，

通式（1）：



(式中， $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{13}$ 獨立地表示碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之非氟化烷基、或碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀之氟化烷基， $\text{R}^{12}$ 表示碳數1~4之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基)；

通式(2)：



(式中， $\text{R}^{21}$ 表示單鍵或二價有機基； $\text{X}^{21}$ ~ $\text{X}^{24}$ 表示氫原子)。

**【請求項2】**如請求項1之正極合劑，其中，聚偏二氟乙烯(A)為選自由下述聚合物所組成之群中之至少一種：

(A1) 僅含有偏二氟乙烯單元之聚合物、

(A2) 含有偏二氟乙烯單元及氟化單體單元(其中，不包括偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元)之聚合物、

(A3) 含有偏二氟乙烯單元及含極性基之單體單元之聚合物、以及

(A4) 含有偏二氟乙烯單元、氟化單體單元(其中，不包括偏二氟乙烯單元及四氟乙烯單元)及含極性基之單體單元的聚合物。

**【請求項3】**如請求項2之正極合劑，其中，聚偏二氟乙烯(A)所含有之上述氟化單體單元為選自由六氟丙烯單元、氟烷基乙烯基醚單元、三氟氯乙烯單元及2,3,3,3-四氟丙烯單元所組成之群中之至少一種。

**【請求項4】**如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，聚偏二氟乙烯(A)含有含極性基之單體單元。

**【請求項5】**如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，聚偏二氟乙烯(A)進而含有含極性基之單體單元，且上述含極性基之單體單元之含量相對於全部

單體單元為0.001~8.0莫耳%。

【請求項6】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，含氟共聚物(B)之四氟乙烯單元之含量相對於全部單體單元為0.5~50.0莫耳%。

【請求項7】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，含氟共聚物(B)進而含有含極性基之單體單元。

【請求項8】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，含氟共聚物(B)含有含極性基之單體單元，且上述含極性基之單體單元之含量相對於全部單體單元為0.05~2.0莫耳%。

【請求項9】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，相對於聚偏二氟乙烯(A)、含氟共聚物(B)及正極活性物質(C)之合計質量，添加劑(D)之含量為0.001~5質量%。

【請求項10】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其中，聚偏二氟乙烯(A)與含氟共聚物(B)之質量比(A/B)為95/5~5/95。

【請求項11】如請求項1至3中任一項之正極合劑，其進而包含有機溶劑。

【請求項12】一種正極，其由請求項1至11中任一項之正極合劑所形成。

【請求項13】一種二次電池，其具備請求項12之正極。