



(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 201620185 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104132558

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/62 (2006.01)**C08F20/06 (2006.01)**C08F222/02 (2006.01)**C08F220/06 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**H01M10/05 (2010.01)*

(30)優先權：2014/10/03 日本

2014-204667

2015/04/03 日本

2015-076652

(71)申請人：凸版印刷股份有限公司 (日本) TOPPAN PRINTING CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：栗原均 KURIHARA, HITOSHI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 38 頁

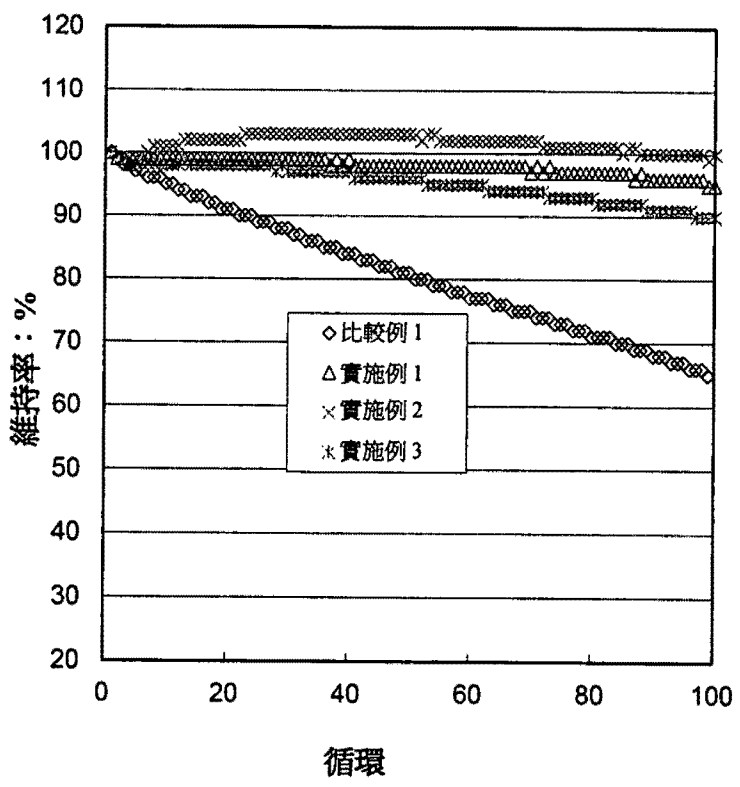
(54)名稱

非水電解質二次電池用負極劑、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池

(57)摘要

本發明提供一種壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極、使用於其之非水電解質二次電池用負極劑、及具備非水電解質二次電池用負極之非水電解質二次電池。本實施形態的非水電解質二次電池用負極劑至少含有活性物質與黏結劑，該黏結劑含有直鏈的聚羧酸鹽的第一水溶性高分子與直鏈的聚羧酸的第二水溶性高分子。第一水溶性高分子為高分子量的交聯結構，第二水溶性高分子為低分子量。

指定代表圖：



第 2 圖

201620185

發明摘要

※ 申請案號：104132538

※ 申請日：104.10.2

※ IPC 分類：

H01M4/62(2006.01)
C08F20/06(2006.01)
C08F222/02(2006.01)
C08F220/06(2006.01)
C08J3/24(2006.01)
H01M10/05(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用負極劑、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池

【中文】

本發明提供一種壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極、使用於其之非水電解質二次電池用負極劑、及具備非水電解質二次電池用負極之非水電解質二次電池。本實施形態的非水電解質二次電池用負極劑至少含有活性物質與黏結劑，該黏結劑含有直鏈的聚羧酸鹽的第一水溶性高分子與直鏈的聚羧酸的第二水溶性高分子。第一水溶性高分子為高分子量的交聯結構，第二水溶性高分子為低分子量。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 2 圖。

【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。

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)

非水電解質二次電池用負極劑、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池

【技術領域】

【0001】本發明關於一種非水電解質二次電池用負極劑、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池。

【先前技術】

【0002】關於非水電解質二次電池(例如 Li 離子二次電池)的技術，已知有例如專利文獻 1 或專利文獻 2 所記載的技術。在該專利文獻 1 中，揭示了藉由將非水電解質二次電池用負極的活性物質層所含的金屬活性物質的表面以含有氧化伸烷基的重複單元的物質包覆來抑制容量降低的發明。另外，專利文獻 2 揭示了藉由使用交聯聚丙烯酸作為非水電解質二次電池用負極之活性物質層所含的黏結劑，與無交聯的聚丙烯酸相比，較不易破壞電極構造的發明。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】

專利文獻 1 日本特開 2007-157709 號公報

專利文獻 2 國際公開第 2014/065407 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0004】然而，專利文獻 1 記載的技術無法解決活性物質層的體積變化所造成之伴隨電極導電路徑的切斷或微粉化之自電極的脫離、及集電體與活性物質層的剝離等問題，因此會有無法得到充足的壽命特性的情形。另外，專利文獻 2 所記載的技術，在使用交聯聚丙烯酸作為黏結劑的情況，黏結劑所造成之 Si 系活性物質表面的微細凹凸或孔內的被覆率降低，隨著 Li 離子的消耗容易發生電解液分解，作為電池所須的維持率會降低，因此會有無法得到充足的壽命特性的情形。

本發明著眼於上述問題點，因此目的為提供一種壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極、使用於其之非水電解質二次電池用負極劑、以及具備非水電解質二次電池用負極之非水電解質二次電池。

[用於解決課題的手段]

【0005】為了解決上述課題，本發明的一個態樣為至少含有活性物質與黏結劑的非水電解質二次電池用負極劑，其特徵為：前述黏結劑含有直鏈的第一水溶性高分子與直鏈的第二水溶性高分子，前述第一水溶性高分子經過交聯處理。

[發明之效果]

【0006】依據本發明的一個態樣，藉由將經交聯之高分子量的黏結劑(第一水溶性高分子)與未交聯之低分子量黏結劑(第二水溶性高分子)組合，可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層，同時可抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI(Solid

Electrolyte Interphase，固體電解質層)的破壞與生成。藉此可提供壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極、使用於其之非水電解質二次電池用負極劑、以及具備非水電解質二次電池用負極之非水電解質二次電池。

【圖式簡單說明】

【0007】

第 1 圖係概要地表示非水電解質二次電池用負極之主要部位剖面之說明圖。

第 2 圖係使用經交聯的高分子量黏結劑與未交聯的低分子量黏結劑之混合黏結劑的負極之循環測試結果。

【實施方式】

【0008】以下參考圖式，針對本發明之實施形態進行說明。此外，在以下的詳細說明中，爲了使本發明之實施形態能夠完全被理解，而記載了許多特定細部。然而應該能明白即使沒有這些特定細部，也能夠實施一個以上的實施形態。此外爲了使圖式簡潔，以略圖來表示周知的構造及裝置。

[非水電解質二次電池用負極 1 的全體構成]

第 1 圖係概要地表示本實施形態之非水電解質二次電池用負極 1(以下亦簡稱爲「負極 1」)的主要部位剖面之說明圖。

如第 1 圖所示，負極 1 係在集電體 2 上積層有活性物質層 3 的構造。在表 1 中，雖舉例表示活性物質層 3 爲 1 層的情況，但亦可爲 2 層以上。以下針對活性物質層 3 的構成進一步詳細說明。

< 活性物質層 3 >

【0009】本發明之一態樣的非水電解質二次電池用負極劑(以下亦簡稱為「負極劑」)，至少含有黏結劑(結著劑)、負極活性物質(以下亦簡稱為「活性物質」)、及導電助劑作為主劑。本實施形態的活性物質層 3，藉由將這些材料，亦即負極劑，與溶劑混合而形成負極形成用塗液(負極形成用漿料)，將其塗布於集電體上並進行乾燥而形成。

(黏結劑)

【0010】本實施形態的黏結劑含有經施行交聯處理的第一水溶性高分子與未經施行交聯處理的第二水溶性高分子之兩種的水溶性高分子。此處，第一水溶性高分子或第二水溶性高分子係例如可形成聚合物的水溶性高分子。以下亦將第一水溶性高分子稱為「高分子量黏結劑」，亦將與第一水溶性高分子相比為低分子量的第二水溶性高分子稱為「低分子量黏結劑」。

第一水溶性高分子與第二水溶性高分子之兩種的水溶性高分子含有羧基。在本實施形態中，作為水溶性高分子，可使用例如海藻酸或羧甲基纖維素、幾丁聚醣衍生物(一部分羥基經乙醯氧基化者)、玻尿酸、松香酸系聚合物、聚丙烯酸、馬來酸與丙烯酸之共聚物，或該等的鹽等。尤其，因為含有許多羧基，較佳為丙烯酸及其鹽。

這被認為是因為本實施形態的第一水溶性高分子及第二水溶性高分子含有許多羧基，能夠提升 Li 離子的傳

導性，同時抑制電解液的膨潤，藉此能夠抑制電解液的還原分解。

此外，第一水溶性高分子與第二水溶性高分子皆為直鏈的水溶性高分子。另外，直鏈的第二水溶性高分子可侵入直鏈的第一水溶性高分子交聯後的網眼中，可形成互穿聚合物網路(Interpenetrating Polymer Network)。藉此，可適當地控制拉伸強度與延展性，可製作出硬且不易破裂的黏結劑。亦即，可兼具體積變化的抑制與龜裂的抑制。

另外，藉由使用直鏈的聚羧酸鹽作為第一水溶性高分子，由於其對水的溶解性高，作為第一水溶性高分子，可使一般不易得到溶解性的高分子量水溶性高分子溶解於水而作為塗液來使用。因此，可提高對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性。

此外，第一水溶性高分子與第二水溶性高分子之兩種的水溶性高分子含有羧基。第一水溶性高分子與第二水溶性高分子因具有充足的高極性的羧基而可溶於水，第一水溶性高分子與第二水溶性高分子在形成互穿聚合物網路時，會分別形成氫鍵，甚至還可在活性物質表面形成氫鍵。因此，對於充放電時的膨脹與收縮的循環造成的破裂可獲得充分的耐性。

以下針對此第一水溶性高分子及第二水溶性高分子進一步詳細說明。

【0011】活性物質層 3 中的第二水溶性高分子，較佳為使用分子量低於第一水溶性高分子的物質，例如具有

包含作為第一水溶性高分子而且分子量為 100 萬以上 500 萬以下(高分子量)的聚羧酸鹽、以及作為第二水溶性高分子而且分子量為 1,000 以上 1 萬以下(相較於聚羧酸鹽為低分子量)的聚羧酸之黏結劑。第一水溶性高分子只要是分子量 100 萬以上，則容易得到活性物質層 3 對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性，只要是 500 萬以下，則容易得到對水的溶解性，而為較佳。第二水溶性高分子的分子量只要為 1,000 以上，則第二水溶性高分子在塗布後的乾燥時不易揮發，只要在 1 萬以下，則容易吸附於活性物質表面，而為較佳。聚羧酸鹽(第一水溶性高分子)藉由羧基的脫水縮合而交聯。

另外，上述分子量可使用平均分子量，可藉由 GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析術)來測定。另外，藉由其他測定方法，也可比較第二水溶性高分子的分子量與第一水溶性高分子的分子量。

【0012】以這種方式，在本實施形態中，活性物質層 3 具有交聯的聚羧酸鹽的黏結劑作為第一水溶性高分子，因此可提升活性物質層 3 對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性，可抑制活性物質層 3 發生龜裂。另外，藉由交聯結構，彈性提高，可提升耐蠕變特性，可抑制對於充電時的體積膨脹時的內部應力之應力緩和所造成的形變，藉由放電時的體積收縮，可使活性物質層恢復原本的體積(狀態)。其結果，導電路徑的切斷受到抑制，電池的充放電的循環特性提升。亦即，可改善電池的壽命特性。

【0013】另外，第二水溶性高分子藉由與第一水溶性高分子形成互穿聚合物網路，可提高活性物質層 3 對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性，因此可使用無法得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性的低分子量物質，藉由降低第二水溶性高分子的分子量，第二水溶性高分子容易附著在活性物質表面，抑制活性物質與電解液接觸，同時，即使活性物質體積變化，也能夠賦予穩定的膜。可期待此膜作為 SEI 的作用。其結果，可抑制重覆充放電時的持續性的 SEI 的破壞與生成，而提升壽命特性。此外，藉由混合第一水溶性高分子的聚羧酸鹽與第二水溶性高分子的聚羧酸，使其脫水縮合，聚羧酸鹽與聚羧酸產生共價鍵，而能夠提升活性物質層 3 對於體積變動的耐性。

【0014】另外，就黏結劑中被使用作為第一水溶性高分子的聚羧酸鹽而言，最好為海藻酸鹽、聚丙烯酸鹽、丙烯酸馬來酸共聚物、羧甲基纖維素等的鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽、鎂鹽、鈣鹽等。尤其從提升壽命特性的觀點而言，聚丙烯酸鹽因為含有許多羧基而較佳，聚丙烯酸鹽之中，最好為聚丙烯酸鈉。

另外，就黏結劑中被使用作為第二水溶性高分子的聚羧酸而言，最好為海藻酸、聚丙烯酸、丙烯酸馬來酸共聚物、羧甲基纖維素等。尤其，最好為含有許多羧基的丙烯酸馬來酸共聚物。此外，第二水溶性高分子的含量設為相對於黏結劑全體所含的水溶性高分子的總重量為 0.1 質量%以上 50 質量%以下。在第二水溶性高分子

的含量為 0.1 質量 % 以上的情況，活性物質表面附著有充足的第二水溶性高分子。另外，第二水溶性高分子的含量只要在 50 質量 % 以下，則藉由交聯後的第一水溶性高分子，可得到充分的活性物質層 3 對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性。另外，第二水溶性高分子的含量只要在 30 質量 % 以下，則容易得到第二水溶性高分子對活性物質表面的附著、以及交聯的第一水溶性高分子所產生的活性物質層 3 的對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性的平衡。因此，能夠確保第二水溶性高分子對活性物質表面的附著所產生的充電容量，並且抑制交聯的第一水溶性高分子所致之充電時的體積膨脹時的內部應力造成之活性物質層 3 發生龜裂，容易得到優異的電池特性。

(交聯劑)

【0015】將本實施形態之活性物質層 3 的黏結劑所含的第一水溶性高分子設定為聚羧酸鹽，將第二水溶性高分子設定為聚羧酸，針對本實施形態的交聯處理及使用於其之交聯劑說明。

聚羧酸鹽的交聯反應可使用交聯劑來進行。作為交聯劑，例如可使用與羧酸進行反應而形成交聯的物質。換言之，本實施形態的交聯劑，可使用與羧基進行交聯反應而形成交聯結構的物質。負極形成用漿料，通常在含有聚羧酸的高分子水溶液中滴入交聯劑，進一步混合導電助劑或活性物質而製作。聚羧酸的交聯反應的反應速度取決於高分子水溶液的 pH，因此若在未中和的聚羧

酸的酸性高分子溶液中滴入交聯劑，則反應太快而無法形成均勻的交聯。於此，藉由在如聚羧酸鹽般經完全中和的高分子量之高分子水溶液(含有聚丙烯酸鈉的水溶液等)中滴入交聯劑，使反應緩慢，能夠均勻地使交聯反應進行。接下來，藉由加入如聚羧酸般的酸性高分子溶液(含有聚丙烯酸的水溶液等)，可使反應完全結束而調製出高分子水溶液。以這樣的方式，在本實施形態中，藉由使用完全中和的水溶性高分子作為第一水溶性高分子，且使用酸性的水溶性高分子作為第二水溶性高分子，而形成均勻的交聯結構，且使交聯反應完全結束，能夠抑制經時變化。

【0016】另外，交聯劑的添加量最好設定為相對於聚羧酸鹽的羧基，交聯劑中交聯鍵結的官能基成為0.1mol%以上 3.0mol%以下的量。如果在0.1mol%以上，則容易得到充分的交聯，另外，如果在3.0mol%以下，則能夠充分分散導電助劑或活性物質。

作為交聯劑，只要是與羧酸進行反應的水系交聯劑，亦即水溶性交聯劑，則無特別限制，可使用周知的交聯劑，但最好使用與水分的反應性低而且能夠在室溫下以數分鐘實行交聯反應的碳二亞胺衍生物或吡環丙烷衍生物。另外，亦可使用異氰酸酯系交聯劑作為交聯劑。上述材料之中，尤其最好為吡環丙烷衍生物。更具體而言，以 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridiny)propionate 為特佳。

(活性物質)

【0017】作為本實施形態的活性物質，只要是能夠可逆性地吸收及放出 Li 的物質，則無特別限制，可使用周知的物質，但最好使用與 Li 合金化的材料。尤其，只要是電荷貯存容量比石墨還大的材料，即可顯著得到本實施形態的效果。

作為與 Li 合金化的材料，可使用例如選自包含 Si、Ge、Sn、Pb、Al、Ag、Zn、Hg、及 Au 之群組中的一種以上的金屬、合金或該等的氧化物。作為合金，例如有 Si 與 Cu 的合金、Si 與 Ni 的合金等。這些金屬、合金或該等的氧化物，由於表面被氧化物覆蓋，第二水溶性高分子的羧基容易吸附，而為較佳。

上述材料之中，較佳為 SiO_x ，更佳的情況為 x 為 0 以上 1.5 以下。 x 只要為 1.5 以下，即可確保充分的 Li 的吸收及放出量。另外，不僅這種活性物質，亦可添加石墨作為活性物質。藉由添加石墨，可製作出比單獨使用 SiO_x 的電極更能減低不可逆容量的電極。

(導電助劑)

【0018】作為本實施形態的導電助劑，可使用例如碳黑或天然石墨、人造石墨，甚至氧化鈦或氧化釷等的金屬氧化物、金屬纖維等。其中尤以為呈構造結構的碳黑為較佳，特別最好為其一種的爐黑或科琴黑 (Ketjenblack)、乙炔黑 (AB)。此外，碳黑與其他導電助劑，例如氣相成長碳纖維 (VGCF) 的混合系列亦為適合。

(電解液)

【0019】作為本實施形態的非水電解質二次電池所使用的電解液的溶劑，可列舉例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等的低黏度鏈狀碳酸酯；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯等的高介電率環狀碳酸酯； γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環(1,3-dioxolane)、醋酸甲酯、丙酸甲酯、碳酸伸乙烯酯、二甲基甲醯胺、環丁砜、及該等的混合溶劑等。

作為上述電解液所含的電解質，並無特別限制，可使用周知的電解質，例如可使用 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 等及該等的混合物等。較佳為 LiBF_4 、 LiPF_6 之中的 1 種或混合 2 種以上的鋰鹽。

[非水電解質二次電池的全體構成]

【0020】以下針對本實施形態的非水電解質二次電池進行簡單說明。

本實施形態的非水電解質二次電池具備正極、負極與電解液。並且，該負極係使用上述非水電解質二次電池用負極劑所形成的非水電解質二次電池用負極。

(本實施形態的效果)

【0021】本實施形態的發明可發揮以下的功效。

(1)本實施形態的非水電解質二次電池用負極劑，至少具備活性物質與黏結劑，該黏結劑含有直鏈的第一水溶性高分子與直鏈的第二水溶性高分子，直鏈的第一水溶性高分子經施行交聯處理。

若依據這種構成，直鏈的第一水溶性高分子經施行交聯處理，因此可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層 3，同時可抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI 的破壞與生成。藉此可提供一種可形成壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極 1 之非水電解質二次電池用負極劑。

【0022】(2)又，本實施形態的黏結劑所含的第二水溶性高分子的含量，可設為相對於第一水溶性高分子與第二水溶性高分子的總重量為 0.1 重量%以上 50 重量%以下的範圍內。

若依據這種構成，則可附著於活性物質表面，而抑制活性物質與電解液的接觸，能夠更確實地抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI 的破壞與生成。

【0023】(3)另外，本實施形態的黏結劑所含的第一水溶性高分子與第二水溶性高分子亦可含有羧基。

若依據這種構成，則藉由組合第一水溶性高分子與第二水溶性高分子，使其脫水縮合，可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層 3。

【0024】(4)另外，亦可使用交聯劑來進行本實施形態的交聯處理。而且，可將該交聯劑的添加量設為相對於高分子量黏結劑的羧基，該交聯劑的交聯鍵結的官能基為 0.1mol%以上 3.0mol%以下的範圍內的量。

若依據這種構成，可使導電助劑或活性物質充分地分散，同時可促進交聯。

【0025】(5)又，亦可將本實施形態的第一水溶性高分子設定為聚羧酸鹽，將本實施形態的第二水溶性高分子設定為聚羧酸，同時藉由羧基的脫水縮合，使該第一水溶性高分子與第二水溶性高分子鍵結。

依據這種構成，將第一水溶性高分子的聚羧酸鹽與第二水溶性高分子的聚羧酸混合，藉由脫水縮合，在聚羧酸鹽與聚羧酸之間形成共價鍵。因此，可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層 3，同時可抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI 的破壞與生成。藉此可提供一種能夠形成壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極 1 之非水電解質二次電池用負極劑。

【0026】(6)另外，亦可將本實施形態的第二水溶性高分子設定為聚羧酸。

依據這種構成，可更適當地形成黏結劑。

【0027】(7)另外，亦可將本實施形態的第一水溶性高分子設定為聚羧酸鹽。

依據這種構成，由於聚羧酸鹽容易溶於水，因此可使用直鏈長而且分子量高的第一水溶性高分子，所以容易提高活性物質層 3 之對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性，可更適當地形成黏結劑。

【0028】(8)另外，亦可將本實施形態的第二水溶性高分子設定為丙烯酸馬來酸共聚物。

依據這種構成，可提高活性物質的分散性，更提升壽命特性。

【0029】(9)另外，亦可將本實施形態的第一水溶性高分子設定為完全中和的水溶性高分子，將本實施形態的第二水溶性高分子設定為酸性的水溶性高分子。

依據這種構成，可更提升壽命特性。

【0030】(10)另外，亦可使用交聯劑來施行本實施形態的交聯處理。而且，亦可將該交聯劑設定為含有碳二亞胺衍生物、異氰酸酯衍生物及吡環丙烷衍生物的至少一種。

以這種方式，尤其藉由使用具備對水分穩定的化學結構的交聯劑，則能夠使用水作為溶劑，因此在製造步驟上為合適。

另外，依據這種構成，即使在室溫下，也能夠提高確實性，使交聯反應進行。

【0031】(11)另外，亦可將本實施形態的交聯劑設定為吡環丙烷衍生物。

依據這種構成，能夠在室溫下以數分鐘進行交聯反應。

【0032】(12)另外，亦可將本實施形態的交聯劑設定為碳二亞胺衍生物。

依據這種構成，毒性低而可減少環境負荷。

【0033】(13)另外，本實施形態的活性物質，只要其表面被氧化物覆蓋，則容易吸附羧基，而為較佳。尤其表面被氧化物覆蓋的物質之中，亦可為 SiO_x ($0 \leq x \leq 1.5$)。

只要採用 SiO_x ($0 \leq x \leq 1.5$) 的構成，即可充分確保 Li 的吸收及放出量。

【0034】(14)另外，本實施形態的非水電解質二次電池用負極 1 具備集電體 2 與形成於集電體 2 上的活性物質層 3，活性物質層 3 含有上述非水電解質二次電池用負極劑。

依據這種構成，第一水溶性高分子經施行交聯處理，因此可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層 3，同時可抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI 的破壞與生成。藉此，可提供壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極 1。

【0035】(15)另外，本實施形態的非水電解質二次電池具備正極、負極 1、及電解液，負極 1 為上述非水電解質二次電池用負極。

依據這種構成，第一水溶性高分子經施行交聯處理，因此可得到對於充放電時的體積膨脹收縮時的內部應力之耐久性高的活性物質層 3，同時可抑制伴隨重覆充放電之持續性的 SEI 的破壞與生成。藉此，可提供具備壽命特性優異的非水電解質二次電池用負極 1 之非水電解質二次電池。

[第 1 實施例]

【0036】以下藉由第 1 實施例進一步詳細說明本發明，然而本發明完全不受第 1 實施例所限定。

(實施例 1-1)

< 正極 >

【0037】在聚偏二氟乙烯(PVDF)之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)溶液(Kureha 公司製，#7208)120g 中加入乙炔黑

(電化學工業公司製，HS-100)24g、及 NMP 41g，使用 HIVIS MIX 攪拌機攪拌 10 分鐘。

接下來加入鎳·鈷·錳酸鋰(NCM)(日本化學產業)144g、及錳酸鋰(LMO)(三井金屬鑛業，Type-F)337g，並攪拌 10 分鐘。確認墨水呈濃稠狀態，進一步混練 10 分鐘。

然後加入 NMP 溶液，稀釋成固體成分濃度(NV)60%。以這樣的方式得到實施例 1-1 的正極形成用漿料。

【0038】將所得到的正極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 15 μ m 的鋁(Al)箔。正極形成用漿料是以 18.8mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 120℃下預備乾燥 30 分鐘。然後將其壓延成密度 2.5g/cm³。最後在 120℃下減壓乾燥 10 小時，而得到實施例 1-1 的正極。

< 負極 >

【0039】在水 36.00g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.56g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)0.01g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的聚丙烯酸(日本觸媒公司製)0.14g，並且攪拌，使其溶於水。進一步，加入粒徑 D50 為 6.6 μ m 的氧化矽(SiO_x)(大阪鈦科技公司製)2.35g、乙炔黑(AB)0.47g、及氣相成長碳纖維(VGCF)0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 1-1 的負極形成用漿料。

【0040】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 $12\mu\text{m}$ 的銅箔。負極形成用漿料是以 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80°C 下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。最後在 105°C 下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 1-1 的負極。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，並且進行循環測試。

(實施例 1-2)

< 正極 >

【0041】以與實施例 1-1 同樣的步驟製作出實施例 1-2 的正極。

< 負極 >

【0042】在水 36.00g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.55g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)0.02g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的聚丙烯酸(日本觸媒公司製)0.14g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入粒徑 D50 為 $6.6\mu\text{m}$ 的 SiO_x (大阪鈦科技公司製)2.35g、AB 0.47g、及 VGCF 0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 1-2 的負極形成用漿料。

【0043】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 $12\mu\text{m}$ 的銅箔。負極形成用漿料是以 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度 1.0g/cm^3 。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 1-2 的負極。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 1-1 同樣的循環評估。

(實施例 1-3)

< 正極 >

【0044】以與實施例 1-1 同樣的步驟製作出實施例 1-3 的正極。

【0045】 < 負極 >

在水 36.00g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.54g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中，加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)0.03g，在室溫下攪拌 20 分鐘，使其溶於水。

接下來，加入直鏈的聚丙烯酸(日本觸媒公司製)0.14g，並且攪拌。進一步加入粒徑 D50 為 $6.6\mu\text{m}$ 的 SiO_x (大阪鈦科技公司製)2.35g、AB 0.47g、及 VGCF 0.47g，並且攪拌。接下來，以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 1-3 的負極形成用漿料。

【0046】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 $12\mu\text{m}$ 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm^2 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm^3 。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 1-3 的負極。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 1-1 同樣的循環評估。

(比較例 1-1)

< 正極 >

【0047】以與實施例 1-1 同樣的步驟製作出比較例 1-1 的正極。

< 負極 >

【0048】在水 52.89g 中加入海藻酸鈉(KikkomanBiochemifa 公司製)1.26g，以分散機攪拌。接下來加入 SiOx(大阪鈦科技公司製)4.22g、AB 0.85g、及 VGCF 0.84g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，得到比較例 1-1 的負極形成用漿料。

【0049】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm³。最後，在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到比較例 1-1 的負極。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 1-1 同樣的循環評估。

(電池製作與評估)

【0050】使用所得到的負極 1 與正極，製作出硬幣型電池，並且進行實施例 1-1、1-2、1-3 及比較例 1-1 的充放電評估。以充電 508mA/g、放電 2560mA/g 而且在 3V ~ 4.25V 的電壓範圍重覆充放電 100 次或重覆 300 次，

進行循環評估。維持率是以(第 100 循環或第 300 循環的放電容量)/(第 1 循環目的放電容量) $\times 100$ 來計算。硬幣型電池是使用 2032 型(型號 CR2032：直徑 20.0mm、高度 3.2mm)。負極 1 為衝壓成直徑 15mm 的圓板，正極為衝壓成直徑 13.5mm 的圓板而進行評估。硬幣型電池基本構造為負極 1 及正極、分隔件(旭化成公司，HiporeND525)。電解液是使用在將含有氟乙烯碳酸酯(FEC)5 質量%的乙烯碳酸酯(EC)與二乙基碳酸酯(DEC)為 3：7(v/v)的混合溶液中添加 LiPF_6 使其成為 1M 而成者。

【0051】第 2 圖為使用經交聯的高分子量黏結劑(第一水溶性高分子)與低分子量黏結劑(第二水溶性高分子)的混合黏結劑之負極的循環測試結果。將該第 2 圖所示的結果整理於表 1。與比較例 1-1 相比，實施例 1-1 及實施例 1-2 的循環特性係維持率良好。另一方面，與比較例 1-1 相比，經過交聯劑 3.4 mol%處理的實施例 1-3 係維持率稍低。

由以上的結果可稱，藉由以適當的量組合由經交聯的水溶性高分子材料構成的高分子量黏結劑與由未交聯的水溶性高分子材料構成的低分子量黏結劑，可提升非水電解質二次電池用負極的維持率。

【0052】表 1

Sample	交聯劑 (mol%)	循環前容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	維持率 (%)
比較例 1-1	0	982	637	65
實施例 1-1	0.7	1038	989	95
實施例 1-2	2.0	920	915	99
實施例 1-3	3.4	954	860	90

[第 2 實施例]

【0053】以下藉由第 2 實施例進一步詳細說明本發明，然而本發明完全不受第 2 實施例所限定。

(實施例 2-1)

< 正極 >

在聚偏二氟乙烯(PVDF)之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)溶液(Kureha 公司製，#7208)120g 中加入乙炔黑(電化學工業公司製，HS-100)24g 及 NMP 41g，以 HIVIS MIX 攪拌機攪拌 10 分鐘。

接下來加入鎳・鈷・錳酸鋰(NCM)(日本化學產業)144g、及錳酸鋰(LMO)(三井金屬鑛業，Type-F)337g，並攪拌 10 分鐘。確認墨水呈濃稠狀態，進一步混練 10 分鐘。

然後加入 NMP 溶液，稀釋成固體成分濃度(NV)60%。以這樣的方式得到實施例 2-1 的正極形成用漿料。

將所得到的正極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 使用厚度 15μm 的鋁(Al)箔。正極形成用漿料是以 18.8mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 120℃ 下預備乾燥 30 分鐘。接著將其壓延成密度為 2.5g/cm^3 。最後在 120℃ 下減壓乾燥 10 小時，而得到實施例 2-1 的正極。

< 負極 >

【0054】在水 36.00g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製，分子量 500 萬)0.56g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)0.01g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來，加入直鏈的聚丙烯酸(日本觸媒公司製)0.14g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入氧化矽(SiO_x)(大阪鈦科技公司製)2.35g、乙炔黑(AB)0.47g、及氣相成長碳纖維(VGCF)0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-1 的負極形成用漿料。

【0055】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 $12\mu\text{m}$ 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm^2 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃ 下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm^3 。最後在 105℃ 下進行減壓乾燥 5 小時，在集電體 2 上形成具有黏結劑的活性物質層 3，該黏結劑含有經施行交聯處理而且分子量 100 萬以上 500 萬以下的聚羧酸鹽與未經施行交聯處理的聚羧酸。活性物質層 3 的黏結劑係聚羧酸鹽與前述聚羧酸藉由脫水縮合而鍵結者。藉此得到實施例 2-1 的負極 1。

使用所得到的電極(正極、負極)製作出硬幣型電池，並且進行循環評估。

(實施例 2-2)

< 負極 >

【0056】在水 35.95g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製，分子量 500 萬)0.56g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)的 10%水溶液 0.08g，在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的聚丙烯酸(和光純藥工業公司製，分子量 5,000)0.14g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入 SiO_x(大阪鈦科技公司製)2.36g、AB 0.47g、及 VGCF 0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-2 的負極形成用漿料。

【0057】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度 1.0g/cm³。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，在集電體 2 上形成具有黏結劑的活性物質層 3，該黏結劑含有經施行交聯處理而且分子量 100 萬以上 500 萬以下的聚羧酸鹽與未經施行交聯處理而且分子量 1000 以上 1 萬以下的聚羧酸。活性物質層 3 的黏結劑係聚羧酸鹽與前述聚羧酸藉由脫水縮合而鍵結者。藉此得到實施例 2-2 的負極 1。

< 正極 >

【0058】此外，實施例 2-2 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。

(實施例 2-3)

< 負極 >

【0059】在水 35.81g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.56g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)的 10%水溶液 0.07g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的丙烯酸馬來酸共聚物(Aldrich 公司製，分子量 3,000)50%水溶液 0.28g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入 SiO_x(大阪鈦科技公司製)2.35g、AB 0.47g、及 VGCF 0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-3 的負極形成用漿料。

【0060】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm³。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，在集電體 2 上形成具有黏結劑的活性物質層 3，該黏結劑含有經施行交聯處理而且分子量 100 萬以上 500 萬以下的聚羧酸鹽與未經施行交聯處理而且分子量 1000 以上 1 萬

以下的聚羧酸。活性物質層 3 的黏結劑係聚羧酸鹽與前述聚羧酸藉由脫水縮合而鍵結者。藉此得到實施例 2-3 的負極 1。

< 正極 >

【0061】此外，實施例 2-3 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。

(實施例 2-4)

< 負極 >

【0062】在水 35.96g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.57g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)的 10%水溶液 0.08g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的聚丙烯酸(和光純藥工業公司製，分子量 250,000)0.14g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入 SiO_x(大阪鈦科技公司製)2.35g、AB 0.47g、及 VGCF 0.46g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-4 的負極形成用漿料。

【0063】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來，在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm³。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 2-4 的負極 1。

< 正極 >

【0064】此外，實施例 2-4 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。

(實施例 2-5)

< 負極 >

【0065】在水 35.96g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.56g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)的 10%水溶液 0.06g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的聚丙烯酸(和光純藥工業公司製，分子量 1,000,000)0.15g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入 SiO_x(大阪鈦科技公司製)2.36g、AB 0.48g、及 VGCF 0.49g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-5 的負極形成用漿料。

【0066】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度 1.0g/cm³。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 2-5 的負極 1。

< 正極 >

【0067】此外，實施例 2-5 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。

< 正極 >

【0068】此外，實施例 2-6 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。

(實施例 2-6)

< 負極 >

【0069】在水 35.76g 中加入直鏈的聚丙烯酸鈉(日本觸媒公司製)0.57g，並以分散機攪拌，使其溶於水。接下來在此高分子溶液中加入吡環丙烷衍生物(日本觸媒公司製，PZ-33)的 10%水溶液 0.07g，並在室溫下攪拌 20 分鐘。

接下來加入直鏈的丙烯酸馬來酸共聚物的鈉鹽(日本觸媒公司製，分子量 50,000)40%水溶液 0.37g，並且攪拌，使其溶於水。進一步加入 SiO_x(大阪鈦科技公司製)2.37g、AB 0.47g、及 VGCF 0.47g，並且攪拌。接下來以 FILMIX 攪拌機主分散，而得到實施例 2-6 的負極形成用漿料。

【0070】將所得到的負極形成用漿料塗布於集電體 2。集電體 2 採用厚度 12 μ m 的銅箔。負極形成用漿料是以 1.2mg/cm² 的塗布量並使用刮刀進行塗布。

接下來在 80℃下預備乾燥 30 分鐘。將其壓延成密度為 1.0g/cm³。最後在 105℃下進行減壓乾燥 5 小時，而得到實施例 2-6 的負極 1。

< 正極 >

【0071】此外，實施例 2-6 的正極是以與實施例 2-1 同樣的步驟製作。

使用所得到的電極(正極、負極)，製作出硬幣型電池，進行與實施例 2-1 同樣的循環評估。
(電池製作與評估)

【0072】使用所得到的負極 1 與正極，製作出硬幣型電池，進行實施例 2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6 的充放電評估。此外，電池製作與評估與上述第 1 實施例的情況相同。所以此處省略其記載。

【0073】將評估結果揭示於表 2、表 3、表 4。

表 2

	循環前容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	維持率 (100 循環後)(%)
實施例 2-1	1038	989	95
比較例 2-1	982	637	65

【0074】表 3

	循環前容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	100 循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	300 循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	維持率 (100 循環後)(%)	維持率 (300 循環後)(%)
實施例 2-2	1057	967	793	92	75
實施例 2-4	1091	1015	810	93	74
實施例 2-5	1096	967	761	88	69

【0075】表 4

	循環前容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	100 循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	300 循環後容量 mAhg ⁻¹ (活性物質)	維持率 (100 循環後)(%)	維持率 (300 循環後)(%)
實施例 2-3	1083	1037	857	96	79
實施例 2-6	1085	983	796	91	73

【0076】在表 2 中，將實施例 2-1 與比較例 1-1 進行比較。不同點在於，實施例 2-1 具有第一水溶性高分子與第二水溶性高分子的混合黏結劑，第一水溶性高分子呈現交聯，但比較例 1-1 只有第一水溶性高分子，而且並非第一水溶性高分子經交聯的黏結劑。由表 2 可知實施例 2-1 的維持率提升，壽命特性提升。

這被認為是因為實施例 2-1 中，直鏈的第一水溶性高分子發生交聯，與直鏈的第二水溶性高分子形成互穿聚合物網路，而強化了電極構造。

【0077】另外，在表 3 中，將實施例 2-2、實施例 2-4 與實施 2-5 進行比較。相同點在於，實施例 2-2、實施例 2-4、實施 2-5 各自具有交聯黏結劑的第一水溶性高分子與無交聯黏結劑的第二水溶性高分子的混合黏結劑，但不同點在於，實施例 2-2 的第二水溶性高分子的分子量為 5,000，實施例 2-4 的第二水溶性高分子的分子量為 25 萬，實施例 2-5 的第二水溶性高分子的分子量為 100 萬。因此，由表 3 可知，在含有分子量 1,000 以上 1 萬以下的第二水溶性高分子(聚羧酸)的實施例 2-2 之中，藉由降低第二水溶性高分子的無交聯黏結劑的分子量，黏結劑被覆在活性物質的被覆率提升，而提升壽命特性。

【0078】另外，在表 4 中，將實施例 2-3 與實施例 2-6 進行比較。相同點在於，實施例 2-3、實施例 2-6 各自具有交聯黏結劑的第一水溶性高分子與無交聯黏結劑的第二水溶性高分子的混合黏結劑，但不同點在於，實施例 2-3 的第二水溶性高分子的聚羧酸為丙烯酸馬來酸共聚物，實施例 2-6 的第二水溶性高分子的聚羧酸為丙烯酸馬來酸共聚物的鈉鹽。丙烯酸馬來酸共聚物與聚丙烯酸相比，羧基較多，黏結劑被覆在活性物質的被覆率良好。實施例 2-3 與實施例 2-6 的不同在於將第一水溶性高分子的交聯黏結劑混合經中和的黏結劑，或混合酸性黏結劑(丙烯酸馬來酸共聚物)。由表 4 可知，混合酸性黏結劑(丙烯酸馬來酸共聚物)的實施例 2-3 的維持率提升，壽命特性提升。這被認為是因為 2 種黏結劑藉由脫水縮合而產生共價鍵。

【0079】此外，將交聯反應後分子量為 100 萬的聚羧酸鹽、交聯反應後分子量在 500 萬以下的聚羧酸鹽、未經交聯反應且分子量為 1,000 的聚羧酸、及未經交聯反應且分子量在 1 萬以下的聚羧酸依照本發明的範圍加以組合，除此之外，藉由與實施例 2-1 同樣的步驟，嘗試製作出負極 1 的結果，得到與實施例 2-1 同樣的效果。

【0080】以上參考特定實施形態對本發明進行說明，然而並不會意圖藉由這些說明而限定本發明。藉由參考本發明之說明，本發明所屬技術領域中具有通常知識者可知道所揭示的實施形態以及本發明另一個實施形態。所以應當理解申請專利範圍亦包括本發明之範圍及要旨所包含的這些變形例或實施形態。

【0081】以下針對不具備本實施形態的黏結劑的非水電解質二次電池用負極作為比較例簡單說明。

近年來，以減少石油使用量或溫室效應氣體、能源基礎技術進一步多樣化或效率化為目標，將非水電解質二次電池(例如 Li 離子二次電池)作為可重覆充放電的二次電池正受到矚目。尤其有希望朝電動車或混合動力車、燃料電池車的用途發展。電動車需要提升續航距離，日後還會進一步要求 Li 離子二次電池的高能量密度化。

【0082】若注意到目前的 Li 離子二次電池的負極，則一般是使用石墨電極。石墨的理論容量為 372mAhg^{-1} (活性物質)。相對於此，作為表現出高於石墨的容量的活性物質，Si 或 Sn 在近年來正受到矚目。Si 的理論容量為 4200mAhg^{-1} (活性物質)，Sn 為 990mAhg^{-1} (活性物質)。然而，Si 具有石墨的約 11 倍容量，因此伴隨 Li 吸收或放出的體積變化也變大。例如因為 Li 吸收，體積會增加約 4 倍。使用與石墨相比具有較大容量的活性物質(Si、Sn)的電極，由於伴隨充放電而體積大幅變化，因此會有伴隨電極導電路徑的切斷或微粉化之自電極的脫離、集電體與活性物質層的剝離等的顧慮。這可能成為使 Li 離子二次電池的壽命特性降低的主要因素。

另外，作為使 Li 離子二次電池的壽命特性降低的其他主要因素，可列舉伴隨來自電解液的 SEI 形成之 Li 的消耗等。隨著充放電而產生體積大幅變化的 Si 系活性物質，SEI 的破壞與 SEI 的生成會重覆發生，因此亦無法忽視伴隨 SEI 形成之 Li 的消耗。

【0083】相對於此，在專利文獻 1 中揭示了藉由將金屬活性物質的表面以含有氧化伸烷基的重複單元的物質包覆來抑制容量降低的發明。這推測是因覆蓋金屬活性物質的表面而抑制電解液的還原分解。然而，無法解決因活性物質層的體積變化而產生之伴隨電極導電路徑的切斷或微粉化之自電極的脫離、以及集電體與活性物質層的剝離等，因此無法得到充分的壽命特性。

【0084】另外，在專利文獻 2 中，揭示了藉由使用交聯聚丙烯酸作為黏結劑，與無交聯的聚丙烯酸相比，電極構造較不易被破壞的發明。然而，在使用交聯聚丙烯酸作為黏結劑的情況，黏結劑所造成之 Si 系活性物質表面的微細凹凸或孔內的被覆率降低，隨著 Li 離子的消耗，容易發生電解液分解，作為電池所需的維持率降低，因此無法得到足夠的壽命特性。

[產業上的可利用性]

【0085】本發明的非水電解質二次電池用負極可使用於各種攜帶型電器的電源，另外還可使用於需要高能量密度的電動車等的驅動用蓄電池，甚至太陽能或風力發電等的各種能量的蓄電裝置、或家庭用電器用品的蓄電源等的電極。

【符號說明】

【0086】

- 1 非水電解質二次電池用負極
- 2 集電體
- 3 活性物質層

申請專利範圍

- 1.一種非水電解質二次電池用負極劑，其係至少含有活性物質與黏結劑之非水電解質二次電池用負極劑，其特徵為：

該黏結劑含有直鏈的第一水溶性高分子與直鏈的第二水溶性高分子，

該第一水溶性高分子經過交聯處理。

- 2.如請求項 1 之非水電解質二次電池用負極劑，其中相對於該黏結劑所含的水溶性高分子的總重量，該第二水溶性高分子的含量為 0.1 重量%以上 50 重量%以下的範圍內的量。

- 3.如請求項 1 或 2 之非水電解質二次電池用負極劑，其中該黏結劑所含的水溶性高分子含有羧基。

- 4.如請求項 3 之非水電解質二次電池用負極劑，其中該交聯處理是使用交聯劑來進行，

該交聯劑的添加量，係相對於該第一水溶性高分子的羧基，該交聯劑的交聯鍵結的官能基成為 0.1mol% 以上 3.0mol% 以下的範圍內的量。

- 5.如請求項 1 至 4 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該第一水溶性高分子為聚羧酸鹽，

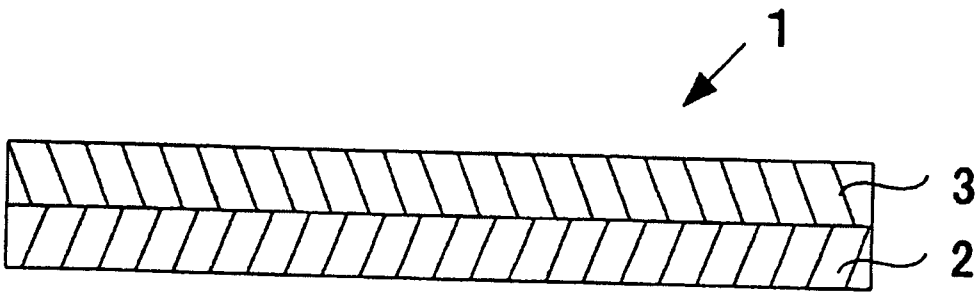
該第二水溶性高分子為聚羧酸，

該第一水溶性高分子與該第二水溶性高分子藉由羧基的脫水縮合而鍵結。

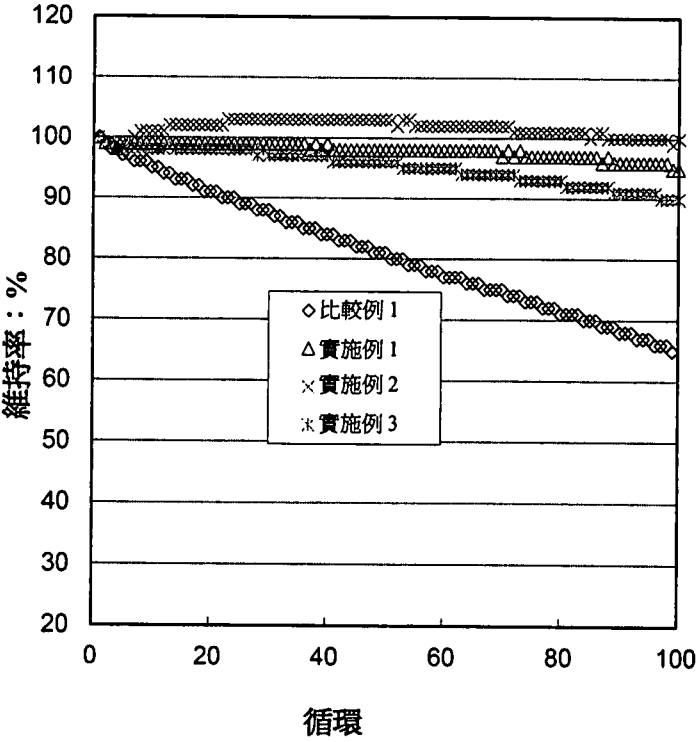
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該第二水溶性高分子為聚丙烯酸。

- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該第一水溶性高分子為聚丙烯酸鈉。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該第二水溶性高分子為丙烯酸馬來酸共聚物。
- 9.如請求項 1 至 8 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該第一水溶性高分子為完全中和，
該第二水溶性高分子為酸性。
- 10.如請求項 1 至 9 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該交聯處理是使用交聯劑來進行，
該交聯劑含有碳二亞胺衍生物、異氰酸酯系交聯劑及吡環丙烷衍生物的至少一種。
- 11.如請求項 10 之非水電解質二次電池用負極劑，其中該交聯劑含有吡環丙烷衍生物。
- 12.如請求項 1 至 11 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑，其中該活性物質含有 $\text{SiO}_x (0 \leq x \leq 1.5)$ 。
- 13.一種非水電解質二次電池用負極，其特徵為：具備集電體與形成於該集電體上之活性物質層，
該活性物質層含有如請求項 1 至 12 中任一項之非水電解質二次電池用負極劑。
- 14.一種非水電解質二次電池，其係具備正極、負極與電解液之非水電解質二次電池，其特徵為：
該負極為如請求項 13 之非水電解質二次電池用負極。

圖式



第 1 圖



第 2 圖