



(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 I830995 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：110111913

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 31 日

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

H01M4/139 (2010.01)

(30) 優先權：2020/04/02 日本

JP2020-067031

(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：福島寬太 FUKUSHIMA, KANTA (JP)；市瀨佑磨 ICHINOSE, YUMA (JP)；篠田千
紘 SHINODA, CHIHIRO (JP)；山崎穰輝 YAMAZAKI, SHIGEAKI (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

TW 201923003A

審查人員：鍾文正

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 45 頁

(54) 名稱

電極合劑、電極及二次電池

(57) 摘要

本發明提供一種電極合劑，其含有含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑、黏合劑及有機溶劑，且上述導電助劑含有選自由複數層奈米碳管、碳奈米角、奈米碳纖、富勒烯及石墨烯所組成之群中至少一種奈米碳材料，上述黏合劑含有含氟共聚物，該含氟共聚物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量相對於所有單體單位超過 50 莫耳%且為 99 莫耳%以下。

無



I830995

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極合劑、電極及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種電極合劑，其含有含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑、黏合劑及有機溶劑，且上述導電助劑含有選自由複數層奈米碳管、碳奈米角、奈米碳纖、富勒烯及石墨烯所組成之群中至少一種奈米碳材料，上述黏合劑含有含氟共聚物，該含氟共聚物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量相對於所有單體單位超過50莫耳%且為99莫耳%以下。

【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】 電極合劑、電極及二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電極合劑、電極及二次電池。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池等非水系電解液二次電池因高電壓、高能量密度、低自放電、低記憶效果、可超輕量化等原因，用於筆記型電腦、行動電話、智慧型手機、平板個人電腦、超薄筆電（ultrabook）等小型且適合攜帶之電氣、電子機器等，並且進而實用化範圍逐漸擴大至汽車用等之驅動用車載電源或定置用大型電源等廣泛之電源。

【0003】 作為用於形成此種非水系電解液二次電池所具備之電極之電極合劑，例如，專利文獻1中記載有一種正極合劑漿料，其含有：溶劑、含有正極活性物質及覆蓋上述正極活性物質之表面且不溶於上述溶劑之第1黏合劑的複合化正極活性物質、平均纖維直徑為40 nm以下且平均縱橫比為500以上之纖維狀碳材料、及可溶於上述溶劑之第2黏合劑；上述第1黏合劑相對於上述複合化正極活性物質之總質量之質量%為0.2~1.5質量%，上述纖維狀碳材料相對於所有固形物成分之總質量之質量%為0.01~0.5質量%，上述第2黏合劑相對於所有固形物成分之總質量之質量%為0.1~0.5質量%，將上述正極活性物質之比表面積設為a（m²/g），將上述第1黏合劑相對於上述複合化正極活性物質之總質量之質量%設為b（質量%）時，b/a為5.0以下。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本特開2017-182989號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明之目的在於提供一種電極合劑，其可形成柔軟性及對集電體之密合性優異的電極合劑層，且可形成電池特性優異之二次電池。

[解決課題之技術手段]

【0006】 根據本發明，提供一種電極合劑，其含有含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑、黏合劑及有機溶劑，且上述導電助劑含有選自由複數層奈米碳管、碳奈米角、奈米碳纖、富勒烯及石墨烯所組成之群中至少一種奈米碳材料，上述黏合劑含有含氟共聚物，該含氟共聚物含有偏二氟乙烯單位及氟化單體單位（其中，不包括偏二氟乙烯單位），上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量相對於所有單體單位超過50莫耳%且為99莫耳%以下。

【0007】 上述奈米碳材料較佳為選自由複數層奈米碳管及石墨烯所組成之群中至少一種。

上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量較佳為相對於所有單體單位為57.0莫耳%以上且97.0莫耳%以下。

上述氟化單體單位較佳為四氟乙烯單位。

上述黏合劑之含量較佳為相對於上述含鋰過渡金屬氧化物、上述導電助劑及上述黏合劑之合計質量為0.3~3.0質量%。

上述導電助劑之含量較佳為相對於上述含鋰過渡金屬氧化物、上述導電助劑及上述黏合劑之合計質量為0.3~3.0質量%。

上述黏合劑較佳為進而含有聚偏二氟乙烯。

【0008】 又，根據本發明，提供一種電極，其具備集電體、及設置於上述集電體之單面或雙面且由上述電極合劑所形成之電極合劑層。

【0009】 又，根據本發明，提供一種二次電池，其具備上述電極。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明，可提供一種電極合劑，其可形成柔軟性及對集電體之密合性優異之電極合劑層，且可形成電池特性優異之二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明之具體實施方式詳細地進行說明，但本發明並不限於以下之實施方式。

【0012】 <電極合劑>

本發明之電極合劑含有含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑、黏合劑及有機溶劑。

【0013】 <含鋰過渡金屬氧化物>

本發明之電極合劑含有含鋰過渡金屬氧化物。含鋰過渡金屬氧化物於電極合劑層內作為正極活性物質或負極活性物質發揮功能。

【0014】 本發明之電極合劑於含有作為正極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物之情形時，可用作正極合劑，於含有作為負極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物之情形時，可用作負極合劑。尤其是本發明之電極合劑較佳為正極合劑。即，本發明之電極合劑較佳為含有含鋰過渡金屬氧化物作為正極活性物質。

【0015】 作為含鋰過渡金屬氧化物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等。

【0016】 作為正極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物例如可列舉：LiCoO₂等鋰-鈷複合氧化物；LiNiO₂等鋰-鎳複合氧化物；LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等鋰-錳複合氧化物；作為該等含鋰過渡金屬氧化物之主體的過渡金屬原子之一部分被取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬所得者等。作為被取代後所得者之具體例，可列舉LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、Li₄Ti₅O₁₂等。

【0017】 又，作為正極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物亦可使用含鋰過渡金屬磷酸化合物。作為含鋰過渡金屬磷酸化合物之具體例，可列舉：LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸鐵類；LiCoPO₄等磷酸鈷類；作為該等含鋰過渡金屬磷酸化合物之主體的過渡金屬原子之一部分被取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金屬所得者等。

【0018】 作為正極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物，其中較佳為鋰-鎳系複合氧化物，更佳為通式(1)所表示之鋰-鎳系複合氧化物，



(式中，x為 $0.01 \leq x \leq 0.5$ ，y為 $0.9 \leq y \leq 1.2$ ，M表示金屬原子(其中不包括Li及Ni))。

含有如此大量Ni之含鋰過渡金屬氧化物有利於二次電池之高電容化。

【0019】 於通式(1)中，x係滿足 $0.01 \leq x \leq 0.5$ 之係數，進而為了可獲得高電容之二次電池，較佳為 $0.05 \leq x \leq 0.4$ ，進而較佳為 $0.10 \leq x \leq 0.3$ 。

【0020】 於通式(1)中，作為M之金屬原子，可列舉V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Al、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等。作為M之金屬原子，較佳為V、Ti、Cr、

Mn、Fe、Co、Cu等過渡金屬、或上述過渡金屬與Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬之組合。

【0021】 作為正極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬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 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 所組成之群中至少1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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 所組成之群中至少1種。

【0022】 通式(1)所表示之鋰-鎳系複合氧化物可與不同於其之正極活性物質組合使用。作為不同之正極活性物質，具體而言，可列舉 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 等。

【0023】 作為負極活性物質發揮功能之含鋰過渡金屬氧化物例如可列舉具有尖晶石結構之 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)、或具有直錳礦結構之 $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 3$)等鈦酸鋰。

【0024】 作為含鋰過渡金屬氧化物，亦可使用含鋰過渡金屬氧化物之表面附著有與含鋰過渡金屬氧化物不同之組成的物質者。作為表面附著物質，可列舉：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。

【0025】 該等表面附著物質可藉由例如以下之方法等附著於含鋰過渡金屬氧化物表面：使該等表面附著物質溶解或懸浮於溶劑，含浸添加於含鋰過渡金屬氧化物中，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，含浸添加於含鋰過渡金屬氧化物中後，藉由加熱等使其反應之方法；將該等表面附著物質添加至含鋰過渡金屬氧化物前驅物中，同時進行煅燒之方法。

【0026】 表面附著物質之量按以下量使用，即相對於含鋰過渡金屬氧化物以質量計，較佳為0.1 ppm以上，更佳為1 ppm以上，進而較佳為10 ppm以上，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，可抑制含鋰過渡金屬氧化物表面之非水電解液之氧化反應，提高電池壽命，然而，於其附著量過少之情形時，其效果無法充分表現，於其附著量過多之情形時，由於阻礙鋰離子之出入，故而存在電阻增加之情形。

【0027】 含鋰過渡金屬氧化物粒子之形狀使用習知使用之塊狀、多面體狀、球狀、橢圓球狀、板狀、針狀、柱狀等，其中，較佳為一次粒子凝聚而形成二次粒子、該二次粒子之形狀為球狀或橢圓球狀者。通常，電化學元件隨著其充放電，電極中之活性物質發生膨脹收縮，因此，易發生其應力所導致之活性物質之破壞或導電路徑切斷等劣化。由此，比起僅為一次粒子之單一粒子活性物質，一次粒子凝聚而形成二次粒子者由於可緩和膨脹收縮之應力、防止劣化，故而較佳。又，比起板狀等軸配向性之粒子，球狀或橢圓球狀之粒子由於因電極之成形時之配向較少故充放電時之電極之膨脹收縮亦較少，且製作電極時與導電助劑混合時亦容易均勻混合，故而較佳。

【0028】 含鋰過渡金屬氧化物之振實密度通常為1.3 g/cm³以上，較佳為1.5 g/cm³以上，進而較佳為1.6 g/cm³以上，最佳為1.7 g/cm³以上。若含鋰過渡金屬氧化物之振實密度低於上述下限，則存在以下情形，即電極合劑層形成時，所需之分散介質量增加，並且導電助劑或黏合劑之所需量增加，含鋰過渡金屬氧化物向電極合劑層之填充率受到限制，電池電容受到限制。藉由使用振實密度較高之含鋰過渡金屬氧化物，可形成高密度之電極合劑層。振實密度一般越大越好，並無特別上限，然而，若振實密度過大，則存在以電極合劑層內之非水電解液為介質的鋰離子之擴散有速率限制、易使負載特性降低之情形，因此，通常為2.5 g/cm³以下，較佳為2.4 g/cm³以下。

【0029】 含鋰過渡金屬氧化物之振實密度係使試樣通過網眼為300 μm 之篩下落至20 cm^3 之振實池並充滿池容積後，使用粉體密度測定器（例如，Seishin Enterprise公司製造之Tap Denser），進行1000次衝程長10 mm之振實，將自此時之體積及試樣之重量求出之密度定義為振實密度。

【0030】 含鋰過渡金屬氧化物之粒子之中值粒徑d50（一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時為二次粒徑）通常為0.1 μm 以上，較佳為0.5 μm 以上，更佳為1 μm 以上，最佳為3 μm 以上，且通常為20 μm 以下，較佳為18 μm 以下，更佳為16 μm 以下，最佳為15 μm 以下。藉由使含鋰過渡金屬氧化物之粒子之中值粒徑d50為上述範圍內，本發明之電極合劑之塗佈性優異。其中，本發明之電極合劑藉由將2種以上具有不同之中值粒徑d50之含鋰過渡金屬氧化物併用，可形成高密度之電極合劑層。

【0031】 再者，本發明中之中值粒徑d50可藉由公知之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置進行測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分佈計之情形時，中值粒徑d50以下述方法測定，即，使用0.1質量%六偏磷酸鈉水溶液作為測定時使用之分散介質，進行5分鐘超音波分散後，將測定折射率設定為1.24，進行測定。

【0032】 於一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時，作為含鋰過渡金屬氧化物之平均一次粒徑，通常為0.01 μm 以上，較佳為0.05 μm 以上，進而較佳為0.08 μm 以上，最佳為0.1 μm 以上，且通常為3 μm 以下，較佳為2 μm 以下，進而較佳為1 μm 以下，最佳為0.6 μm 以下。藉由使含鋰過渡金屬氧化物之平均一次粒徑為上述範圍內，易形成球狀之二次粒子，粉體填充性優異，結晶性亦優異，因此，本發明之電極合劑可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池。再者，一次粒徑係使用掃描電子顯微鏡（SEM）藉由觀察進行測定。具體而言，一次粒徑係於10000倍之倍率之

照片中，對於任意50個一次粒子，求出利用一次粒子相對於水平方向之直線之左右邊界線所得之切片之最長值，取平均值，藉此而求出。

【0033】 含鋰過渡金屬氧化物之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，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。藉由使含鋰過渡金屬氧化物之BET比表面積為上述範圍內，本發明之電極合劑之塗佈性優異，本發明之電極合劑可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池。

【0034】 BET比表面積係使用表面積計（例如，大倉理研公司製造之全自動表面積測定裝置），於氮流通下於 150°C 對試樣進行30分鐘預乾燥後，使用氮相對於大氣壓之相對壓力之值準確調整為0.3之氮氮混合氣體，藉由使用氣體流動法之氮吸附BET1點法進行測定，將所得之值定義為BET比表面積。

【0035】 作為含鋰過渡金屬氧化物之製造方法，使用一般方法作為無機化合物之製造方法。尤其是考慮各種方法來製作球狀或橢圓球狀之含鋰過渡金屬氧化物，例如，可列舉以下方法等：使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽等過渡金屬原料物質、及視需要使用之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，一面攪拌一面調節pH，製作回收球狀之前驅物，視需要對其進行乾燥後，添加LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源，於高溫煅燒，獲得含鋰過渡金屬氧化物之方法；使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、及視需要使用之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，使用噴霧乾燥器等對其進行乾燥成型，製成球狀或橢圓球狀之前驅物，於其中添加LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源，於高溫煅燒，獲得含鋰過渡金屬氧化物之方法；及，使過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源、及視需要使用之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，使用噴霧

乾燥器等對其進行乾燥成型，製成球狀或橢圓球狀之前驅物，於高溫對其進行煅燒，獲得含鋰過渡金屬氧化物之方法。

【0036】 再者，含鋰過渡金屬氧化物可單獨使用1種，亦可按任意之組合及比率併用2種以上不同之組成或不同之粉體物性的含鋰過渡金屬氧化物。

【0037】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為電極合劑中之含鋰過渡金屬氧化物之含量，相對於含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑及黏合劑之合計質量，較佳為95.0~99.8質量%，更佳為96.0~99.4質量%，進而較佳為96.5~99.0質量%。

【0038】 <導電助劑>

本發明之電極合劑所含有之導電助劑至少含有選自由複數層奈米碳管、碳奈米角、奈米碳纖、富勒烯及石墨烯所組成之群中至少一種奈米碳材料。本發明之電極合劑由於含有特定之奈米碳材料作為導電助劑，故而可藉由使用本發明之電極合劑形成二次電池之電極之電極合劑層，而獲得不損傷柔軟性且對集電體之密合性優異之電極合劑層。進而，具備此種電極合劑層之二次電池呈現較高之高溫保存電容維持率、較低之電阻增加率及較低之氣體量變化率，電池特性優異。

【0039】 奈米碳材料係具有奈米尺寸之大小之、由碳原子所形成之材料。奈米碳材料之形狀可為筒狀、中空針狀、中空棒狀、中空粒子狀或片狀。又，奈米碳材料較佳為具有導電性。

【0040】 作為奈米碳材料，為選自由複數層奈米碳管、碳奈米角、奈米碳纖、富勒烯及石墨烯所組成之群中至少一種即可，並無特別限定，為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，較佳為選自由複數層奈米碳管、碳奈米角及石墨烯所組成之群中至少一種，更佳為選自由複數層奈米碳管及石墨烯所組成之群中至少一種，進

而較佳為複數層奈米碳管。奈米碳材料可單獨使用1種，亦可按任意之組合及比率併用2種以上。

【0041】 石墨烯係二維材料，與作為一維材料所知之奈米碳管有所區別。又，奈米碳管具有將石墨烯之片卷成筒狀所得之形狀。奈米碳管之中，將單層之奈米碳管稱為單層奈米碳管（SWNTs），將複數層之奈米碳管稱為複數層奈米碳管（MWNTs）。

【0042】 本發明之電極合劑所含有之導電助劑亦適宜含有除奈米碳材料以外之其他導電助劑。作為除奈米碳材料以外之其他導電助劑，例如，可列舉：乙炔黑、科琴黑等碳黑；天然石墨；鎳、鋁等金屬粉末等。

【0043】 作為除奈米碳材料以外之導電助劑，較佳為碳黑，更佳為乙炔黑。

【0044】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為電極合劑中之導電助劑之含量，相對於含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑及黏合劑之合計質量，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.3質量%以上，特佳為0.5質量%以上，且較佳為3.0質量%以下，更佳為2.5質量%以下，進而較佳為2.0質量%以下，特佳為1.6質量%以下。

【0045】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為電極合劑中之奈米碳材料之含量，相對於含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑及黏合劑之合計質量，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.2質量%以上，進而更佳為0.3質量%以上，特佳為0.5質量%以上，且較佳為3.0質量%以下，更佳為2.5質量%以下，進而較佳為2.0質量%以下，特佳為1.6質量%以下。

【0046】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為本發明之電極合劑含有奈米

碳材料及除奈米碳材料以外之其他導電助劑作為導電助劑之情形時，奈米碳材料與其他導電助劑之含有比率，以質量比(除奈米碳材料以外之導電助劑之質量/奈米碳材料之質量)計，較佳為1/99~99/1，更佳為10/90~95/5，進而較佳為20/80~90/10。

【0047】 <黏合劑>

本發明之電極合劑所含有之黏合劑含有含氟共聚物，該含氟共聚物含有偏二氟乙烯單位(VdF單位)及氟化單體單位(其中，不包括VdF單位)。

【0048】 作為氟化單體(其中，不包括VdF)，例如，可列舉四氟乙烯(TFE)、氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯(CTFE)、氟烷基乙烯基醚、六氟丙烯(HFP)、(全氟烷基)乙烯、2,3,3,3-四氟丙烯及反式-1,3,3,3-四氟丙烯。其中，為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，較佳為選自由TFE、CTFE及HFP所組成之群中至少1種，更佳為選自由TFE及HFP所組成之群中至少1種，特佳為TFE。

【0049】 氟化單體單位(其中，不包括VdF單位)可具有極性基，亦可不具有極性基。

【0050】 含氟共聚物中VdF單位之含量相對於所有單體單位超過50莫耳%且為99莫耳%以下。藉由使VdF單位之含量為上述範圍內，可形成柔軟性及對集電體之密合性優異之電極合劑層，且可形成電池特性優異之二次電池。若含氟共聚物中VdF單位之含量過少，則無法獲得電極合劑層對集電體之充分之密合性，無法獲得二次電池之優異之電池特性。

【0051】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為含氟共聚物中之VdF單位之含量，相對於所有單體單位，較佳為57.0莫耳%以上，更佳為60.0莫耳%以上，進而較佳為63.0莫耳%以上，且較佳為99.0莫耳%以下，更佳為97.0莫耳%以下，進

而較佳為95.0莫耳%以下，特佳為90.0莫耳%以下，最佳為85.0莫耳%以下。

【0052】 含氟共聚物中氟化單體單位（其中，不包括VdF單位）之含量未達50莫耳%即可，並無特別限定，相對於所有單體單位，較佳為1.0莫耳%以上，更佳為3.0莫耳%以上，進而較佳為5.0莫耳%以上，特佳為10.0莫耳%以上，最佳為15.0莫耳%以上，且較佳為43.0莫耳%以下，更佳為40.0莫耳%以下，進而較佳為37.0莫耳%以下。本發明之電極合劑藉由含有氟化單體單位（其中，不包括VdF單位）之含量為上述範圍內之含氟共聚物，可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池。

【0053】 於本發明中，含氟共聚物之組成例如可藉由¹⁹F-NMR測定進行測定。

【0054】 含氟共聚物可進而含有非氟化單體單位。作為上述非氟化單體，可列舉：乙烯、丙烯等不具有極性基之非氟化單體；具有極性基之非氟化單體（以下，有時稱為含極性基單體）等。

【0055】 若使用具有極性基之非氟化單體作為非氟化單體，則含氟共聚物中導入有極性基，藉此，可獲得正極合劑層與集電體之進而更優異之密合性。作為含氟共聚物可具有之極性基，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至少1種，更佳為選自由含羰基之基、環氧基及羥基所組成之群中至少1種，進而較佳為含羰基之基。上述羥基不包括構成上述含羰基之基之一部分之羥基。又，上述胺基係自氨、一級或二級胺去除氫所得之一價官能基。

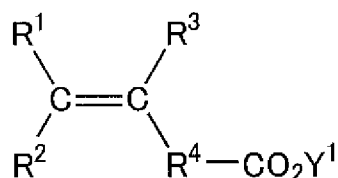
【0056】 上述含羰基之基係具有羰基（-C(=O)-）之官能基。作為上述含羰基之基，較佳為通式：-COOR（R表示氫原子、烷基或羥基烷基）所表示之基或羧酸酐基。作為烷基及羥基烷基之碳數，較佳為1~16，更佳為1~6，進而較佳為1~3。作為通式：-COOR所表示之基，具體而言，可列舉-COOCH₂CH₂OH、

-COOCH₂CH(CH₃)OH、-COOCH(CH₃)CH₂OH、-COOH、-COOCH₃、-COOC₂H₅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。

【0057】 又，作為上述含羰基之基，可為通式：-X-COOR（X之主鏈由原子數2~15所構成，X所表示之原子團之分子量較佳為350以下，R表示氫原子、烷基或羥基烷基）所表示之基。作為烷基及羥基烷基之碳數，較佳為1~16，更佳為1~6，進而較佳為1~3。

【0058】 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。

【0059】 作為上述含極性基單體，可列舉下述等：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；乙烯基羧甲基醚、乙烯基羧乙基醚等乙烯基羧烷基醚；丙烯酸2-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯；琥珀酸丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸丙烯醯氧基丙酯、琥珀酸甲基丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸甲基丙烯醯氧基乙酯等二羧酸(甲基)丙烯醯氧基烷基酯；馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯等不飽和二元酸之單酯；
通式(2)：



(式中，R¹~R³獨立地表示氫原子或碳數1~8之烴基，R⁴表示單鍵或碳數1~8之烴基，Y¹表示無機陽離子及/或有機陽離子)所表示之單體(2)。

【0060】 作為含氟共聚物可含有之上述含極性基單體單位，較佳為基於通

式(2)所表示之單體(2)之單位。

【0061】 於通式(2)中， Y^1 表示無機陽離子及/或有機陽離子。作為無機陽離子，可列舉H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等陽離子。作為有機陽離子，可列舉 NH_4 、 NH_3R^5 、 $NH_2R^5_2$ 、 NHR^5_3 、 NR^5_4 (R^5 獨立地表示碳數1~4之烷基)等陽離子。作為 Y^1 ，較佳為H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 NH_4 ，更佳為H、Li、Na、K、Mg、Al、 NH_4 ，進而較佳為H、Li、Al、 NH_4 ，特佳為H。再者，為了方便，無機陽離子及有機陽離子之具體例記載時省略了符號及價數。

【0062】 於通式(2)中， R^1 ~ R^3 獨立地表示氫原子或碳數1~8之烴基。上述烴基係一價烴基。上述烴基之碳數較佳為4以下。作為上述烴基，可列舉上述碳數之烷基、烯基、炔基等，較佳為甲基或乙基。 R^1 及 R^2 較佳為獨立地為氫原子、甲基或乙基， R^3 較佳為氫原子或甲基。

【0063】 於通式(2)中， R^4 表示單鍵或碳數1~8之烴基。上述烴基係二價烴基。上述烴基之碳數較佳為4以下。作為上述烴基，可列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1種，更佳為亞甲基。

【0064】 作為單體(2)，較佳為選自由(甲基)丙烯酸及其鹽、乙烯基乙酸(3-丁烯酸)及其鹽、3-戊烯酸及其鹽、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至少1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至少1種。

【0065】 於含氟共聚物含有上述含極性基單體單位之情形時，含氟共聚物中之上述含極性基單體單位之含量相對於所有單體單位，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，特佳為0.40莫耳%以上，且更佳為1.5莫耳%以下。

【0066】 於本發明中，含氟共聚物中之含極性基單體單位之含量於例如極

性基為羧酸等之酸基之情形時，可藉由酸基之酸-鹼滴定進行測定。

【0067】 作為含氟共聚物，例如，可列舉VdF/TFE共聚物、VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/TFE/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物、VdF/TFE/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/CTFE共聚物、VdF/TFE/4-戊烯酸共聚物、VdF/TFE/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/4-戊烯酸共聚物、VdF/TFE/HFP/3-丁烯酸共聚物、VdF/TFE/丙烯酸2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/HFP/丙烯酸2-羧基乙酯共聚物、VdF/TFE/琥珀酸丙烯醯氧基乙酯共聚物、VdF/TFE/HFP/琥珀酸丙烯醯氧基乙酯共聚物等。

【0068】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，含氟共聚物中，較佳為僅由VdF單位、TFE單位、及任意之非氟化單體單位所構成之含氟共聚物。

【0069】 含氟共聚物含有VdF單位及TFE單位之情形時VdF單位與TFE單位之莫耳比（VdF單位/TFE單位）較佳為超過50/50且為99/1以下，更佳為57/43～97/3，進而較佳為60/40～95/5，特佳為63/37～90/10，最佳為63/37～85/15。

【0070】 含氟共聚物之重量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為50000～3000000，更佳為80000以上，進而較佳為100000以上，特佳為200000以上，且更佳為2400000以下，進而較佳為2200000以下，特佳為2000000以下。上述重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）使用二甲基甲醯胺作為溶劑進行測定。

【0071】 含氟共聚物之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為20000～1500000，更佳為40000以上，進而較佳為70000以上，特佳為140000以上，且更佳為1400000以下，進而較佳為1200000以下，特佳為1100000以下。上述數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）使用二甲基甲醯胺作為溶劑進行測定。

【0072】 含氟共聚物之熔點較佳為100～170°C，更佳為110～165°C，進而較佳為120～163°C。上述熔點係使用示差掃描熱量測定（DSC）裝置，求出以10

°C/分速度自30°C升溫至220°C、其後以10°C/分降溫至30°C、再次以10°C/分速度升溫至220°C時之熔解熱曲線之極大值對應之溫度。

【0073】 含氟共聚物之斷裂伸長率較佳為100%以上。上述斷裂伸長率更佳為200%以上，進而較佳為300%以上。

【0074】 上述斷裂伸長率可藉由以下方法進行測定。即，將使含氟共聚物以濃度成為10~20質量%之方式溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）所得之含氟共聚物溶液流延於玻璃板上，於100°C乾燥12小時，進而於真空下、100°C乾燥12小時，獲得厚度為50~100 μm之膜。將該膜衝壓成啞鈴型，使用自動立體測圖儀對25°C時之斷裂伸長率進行測定。

【0075】 含氟共聚物較佳為30°C時之儲存模數為1100 MPa以下，且60°C時之儲存模數為500 MPa以下。

含氟共聚物之30°C時之儲存模數更佳為800 MPa以下，進而較佳為600 MPa以下。

含氟共聚物之60°C時之儲存模數更佳為350 MPa以下。

含氟共聚物之30°C時之儲存模數較佳為100 MPa以上，更佳為150 MPa以上，進而較佳為200 MPa以上。

含氟共聚物之60°C時之儲存模數較佳為50 MPa以上，更佳為80 MPa以上，進而較佳為130 MPa以上。

【0076】 儲存模數係對於長度30 mm、寬度5 mm、厚度50~100 μm之樣品，使用IT Meter. and Control公司製造之動態黏彈性裝置DVA220藉由動態黏彈性測定，於拉伸模式、夾具寬度20 mm、測定溫度-30°C~160°C、升溫速度2°C/min、頻率1 Hz之條件測定時，30°C及60°C時之測定值。

【0077】 測定樣品例如可藉由將厚度為50~100 μm之膜切成長度30 mm、寬度5 mm而製作，該厚度為50~100 μm之膜係將使含氟共聚物以濃度成為10~

20質量%之方式溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）所得之含氟共聚物溶液流延於玻璃板上，於100°C乾燥12小時，進而於真空下、100°C乾燥12小時，而獲得。

【0078】 含氟共聚物之浸漬於60°C之電解液1週後之重量增加率較佳為250質量%以下，更佳為200質量%以下。作為浸漬於60°C之電解液1週後之含氟共聚物之重量增加率，進而較佳為180質量%以下，特佳為160質量%以下，且可為105質量%以上。

【0079】 上述重量增加率可藉由以下方法而求出。

將含氟共聚物之NMP溶液（8質量%）流延於玻璃製培養皿上，於100°C進行12小時真空乾燥，藉此，製作含氟共聚物之厚度為200 μm之膜。將所得之膜衝壓成6 mmΦ之尺寸，放入內有電解液（使LiPF₆以1 M濃度溶解於碳酸仲乙酯/碳酸甲乙酯為3/7（體積比）之溶劑中所得之溶液）之樣品瓶中，於60°C靜置1週後，求出重量增加率。

【0080】 本發明之電極合劑所含有之黏合劑進而含有聚偏二氟乙烯（PVdF）亦適宜。藉由使用含氟共聚物及PVdF作為黏合劑，可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池。

【0081】 聚偏二氟乙烯（PVdF）係含有基於偏二氟乙烯（VdF）之單位（以下稱為VdF單位）之聚合物，可為僅由VdF單位所構成之VdF均聚物，亦可為含有VdF單位及基於可與VdF共聚之單體之單體的聚合物。

【0082】 於上述PVdF中，作為可與VdF共聚之單體，較佳為與四氟乙烯（TFE）不同之單體。即，PVdF較佳為不含有TFE單位。

【0083】 於上述PVdF中，作為可與VdF共聚之單體，可列舉氟化單體、非氟化單體等，較佳為氟化單體。作為上述氟化單體，可列舉氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯（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、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。作為上述非氟化單體，可列舉乙烯、丙烯等。

【0084】 於上述PVdF中，作為可與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至少1種氟化單體，更佳為選自由CTFE、HFP及氟烷基乙烯基醚所組成之群中至少1種氟化單體。

【0085】 於上述PVdF中，可與VdF共聚之單體單位之含量相對於所有單體單位，較佳為0~5.0莫耳%，更佳為0~3.0莫耳%。於上述PVdF中，可與VdF共聚之氟化單體單位之含量相對於所有單體單位，較佳為未達5.0莫耳%，更佳為未達3.0莫耳%，進而較佳為未達1.0莫耳%。

【0086】 於本發明中，PVdF之組成例如可藉由 ^{19}F -NMR測定進行測定。

【0087】 上述PVdF可具有極性基。藉由使用含氟共聚物及具有極性基之PVdF作為黏合劑，可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池。

【0088】 作為上述極性基，只要為具有極性之官能基即可，無特別限定，為了可保持形成之電極合劑層之優異之柔軟性、及形成之二次電池之優異之電池特性，且使形成之電極合劑層對集電體之密合性進而更優異，較佳為選自由含羰基之基、環氧基、羥基、磺酸基、硫酸基、磷酸基、胺基、醯胺基及烷氧基所組成之群中至少1種，更佳為選自由含羰基之基、環氧基及羥基所組成之群中至少1種，進而較佳為含羰基之基。上述羥基不包括構成上述含羰基之基之一部分之羥基。又，上述胺基係自氨、一級或二級胺去除氫所得之一價官能基。

【0089】 上述含羰基之基係具有羰基($-\text{C}(=\text{O})-$)之官能基。為了可保持形成之電極合劑層之優異之柔軟性、及形成之二次電池之優異之電池特性，且使形成之電極合劑層對集電體之密合性進而更優異，作為上述含羰基之基，較佳為通式： $-\text{COOR}$ （R表示氫原子、烷基或羥基烷基）所表示之基或羧酸酐基，更佳為

通式： $-\text{COOR}$ 所表示之基。作為烷基及羥基烷基之碳數，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，可列舉 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 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。

【0090】 又，作為上述含羰基之基，可為通式： $-\text{X-COOR}$ （ X 之主鏈由原子數2~15所構成， X 所表示之原子團之分子量較佳為350以下， R 表示氫原子、烷基或羥基烷基）所表示之基。作為烷基及羥基烷基之碳數，較佳為1~16，更佳為1~6，進而較佳為1~3。

【0091】 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。

【0092】 上述極性基可藉由使VdF與具有上述極性基之單體（以下稱為含極性基單體）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反應而導入至PVdF，就生產性之觀點而言，較佳為使VdF與上述含極性基單體聚合。

【0093】 若使VdF與上述含極性基單體聚合，則可獲得含有VdF單位及含極性基單體單位之PVdF。即，為了可保持形成之電極合劑層之優異之柔軟性、及形成之二次電池之優異之電池特性，且使形成之電極合劑層對集電體之密合性進而更優異，PVdF較佳為含有上述含極性基單體單位。上述含極性基單體單位之含量相對於所有單體單位，較佳為0.001~5.0莫耳%，更佳為0.01~3.0莫耳%，進而較佳為0.10~1.5莫耳%。

【0094】 於本發明中，PVdF中之含極性基單體單位之含量於例如極性基為羧酸等之酸基之情形時，可藉由酸基之酸-鹼滴定進行測定。

【0095】 作為上述含極性基單體，可列舉下述等：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、丁烯酸、乙基乙酸(3-丁烯酸)、3-戊烯酸、4-戊烯酸、3-己烯酸、4-庚烯酸等不飽和一元酸；馬來酸、馬來酸酐、檸康酸、檸康酸酐等不飽和二元酸；亞甲基丙二酸二甲酯等亞烷基丙二酸酯；乙基羧甲基醚、乙基羧乙基醚等乙基羧烷基醚；丙烯酸2-羧基乙酯、甲基丙烯酸2-羧基乙酯等(甲基)丙烯酸羧基烷基酯；琥珀酸丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸甲基丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸丙烯醯氧基丙酯、鄰苯二甲酸甲基丙烯醯氧基乙酯等二羧酸(甲基)丙烯醯氧基烷基酯；馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯等不飽和二元酸之單酯。

【0096】 於使PVdF與具有上述極性基之化合物反應而將上述極性基導入至PVdF之情形時，作為具有上述極性基之化合物，可使用上述含極性基單體、或者具有與PVdF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。作為上述水解性基，較佳為烷氧基。於使用偶合劑之情形時，偶合劑可藉由與溶解或膨潤於溶劑之PVdF反應，而加成於PVdF。

【0097】 作為PVdF，亦可使用藉由鹼對PVdF進行部分脫氟化氫處理後、使經部分脫氟化氫處理之PVdF與氧化劑進而發生反應所得者。作為上述氧化劑，可列舉過氧化氫、次氯酸鹽、鹵化鈹、鹵化鉻、過錳酸鹼金屬鹽、過氧化物、過氧化烷基酯、過硫酸烷基酯等。

【0098】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，PVdF中VdF單位之含量相對於所有單體單位，較佳為超過95.0莫耳%，更佳為超過97.0莫耳%，進而較佳為超過99.0莫耳%。

又，為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可

形成電池特性進而更優異之二次電池，PVdF中VdF單位之含量相對於所有單體單位，較佳為95.0~99.999莫耳%，更佳為97.0莫耳%以上，進而較佳為98.5莫耳%以上，更佳為99.99莫耳%以下，進而較佳為99.90莫耳%以下。

【0099】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，PVdF之重量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為50000~3000000，更佳為80000以上，進而較佳為100000以上，特佳為200000以上，且更佳為2400000以下，進而較佳為2200000以下，特佳為2000000以下。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）使用N,N-二甲基甲醯胺作為溶劑進行測定。又，為了可形成柔軟性及對集電體之密合性非常優異之電極合劑層，且可形成電池特性非常優異之二次電池，PVdF（A）之重量平均分子量可為1000000以上，亦可為1500000以上。

【0100】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，PVdF之數量平均分子量（聚苯乙烯換算）較佳為20000~1500000，更佳為40000以上，進而較佳為70000以上，特佳為140000以上，且更佳為1400000以下，進而較佳為1200000以下，特佳為1100000以下。數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）使用二甲基甲醯胺作為溶劑進行測定。

【0101】 PVdF之熔點較佳為100~240°C。上述熔點係使用示差掃描熱量測定（DSC）裝置，求出以10°C/分之速度升溫時之熔解熱曲線之極大值對應之溫度。

【0102】 PVdF例如可藉由將VdF及上述含極性基單體、或聚合起始劑等添加劑適當混合、進行溶液聚合或懸浮聚合等先前公知之方法而製造。

【0103】 PVdF之30°C時之儲存模數較佳為2000 MPa以下，更佳為1800 MPa以下。

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

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

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

PVdF之儲存模數可藉由與含氟共聚物之儲存模數相同之方法進行測定。

【0104】 於黏合劑除含氟共聚物以外含有PVdF之情形時，為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，黏合劑中PVdF與含氟共聚物之質量比（PVdF/含氟共聚物）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，特佳為85/15~15/85，最佳為80/20~40/60。

【0105】 黏合劑除PVdF及含氟共聚物以外，可包含其他聚合物。作為其他聚合物，可列舉聚甲基丙烯酸酯、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。

【0106】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為黏合劑中含氟共聚物之含量，相對於黏合劑之質量，較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上，進而較佳為5質量%以上，特佳為10質量%以上，最佳為15質量%以上，且可為100質量%以下。

【0107】 為了可形成柔軟性及對集電體之密合性進而更優異之電極合劑層，且可形成電池特性進而更優異之二次電池，作為電極合劑中黏合劑之含量，相對於含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑及黏合劑之合計質量，較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為0.3質量%以上，特佳為0.5質量%以上，且較佳為3.0質量%以下，更佳為2.5質量%以下，進而較佳為2.0質量%以下。

【0108】 <有機溶劑>

本發明之電極合劑進而含有有機溶劑。作為有機溶劑，例如，可列舉：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； β -甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、 β -正丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、 β -正己氧基-N,N-二甲基丙醯胺等 β -烷氧基丙醯胺類；以及，該等之混合溶劑等低沸點之通用有機溶劑。其中，作為溶劑，就塗佈性優異之觀點而言，較佳為選自由N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮及 β -烷氧基丙醯胺類所組成之群中至少1種，更佳為選自由N-甲基-2-吡咯啉酮及N,N-二甲基乙醯胺所組成之群中至少1種。

【0109】 本發明之電極合劑中含鋰過渡金屬氧化物、黏合劑及奈米碳材料之含量係考慮於集電體上之塗佈性、乾燥後之薄膜形成性等而決定。電極合劑中含鋰過渡金屬氧化物、黏合劑及奈米碳材料之合計含量較佳為50~90質量%，更佳為60~80質量%。

【0110】 本發明之電極合劑可藉由將含鋰過渡金屬氧化物、黏合劑、奈米碳材料、有機溶劑、及視需要使用之其他成分加以混合而製備。此時，將各成分加以混合之順序並無特別限定。例如，可將黏合劑、奈米碳材料、及有機溶劑加以混合後，將含鋰過渡金屬氧化物及其他成分加以混合。又，亦可藉由例如將黏合劑之溶液或分散液噴霧於含鋰過渡金屬氧化物並進行乾燥等方法，獲得黏合劑與含鋰過渡金屬氧化物之複合材料後，將所得之複合材料、奈米碳材料、有機溶劑及其他成分加以混合。

【0111】 為了可快速溶解於有機溶劑，黏合劑較理想為以平均粒徑為1000 μm 以下、尤其是50~350 μm 之小粒徑供使用。

【0112】 <電極>

本發明之電極具備集電體及電極合劑層。電極合劑層係使用本發明之電極合劑所形成，可設置於集電體之單面，亦可設置於集電體之雙面。

【0113】 本發明之電極由於具備使用本發明之電極合劑所形成之電極合材層，故而柔軟性優異，集電體與電極合劑層充分密合，且可形成電池特性優異之二次電池。

【0114】 電極合劑層之密度較佳為 $2.0\sim 5.0\text{ g/cm}^3$ ，更佳為 $2.5\sim 5.0\text{ g/cm}^3$ 。

【0115】 電極合劑層之密度可由電極合劑層之質量及體積而算出。

【0116】 為了可獲得進而更高之電池特性，電極合劑層之厚度較佳為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $55\text{ }\mu\text{m}$ 以上，特佳為 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上，且較佳為 $170\text{ }\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下。又，電極合劑層之厚度可為 $85\text{ }\mu\text{m}$ 以下，亦可未達 $69\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0117】 電極合劑層之厚度可藉由測微計進行測定。本發明中之電極合劑層之厚度於電極合劑層設置於集電體之雙面之情形時，係指各單面之厚度。

【0118】 作為本發明之電極所具備之集電體，例如，可列舉鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鎳、鈦等之金屬箔或金屬網等，其中，較佳為鋁箔。

【0119】 本發明之電極可藉由將本發明之電極合劑塗佈於集電體之製造方法，而較佳地製造。塗佈電極合劑後，可進而使塗膜乾燥，對所得之乾燥塗膜進行加壓。

【0120】 作為電極合劑於集電體上之塗佈量，較佳為 15 mg/cm^2 以上，更佳為 17.5 mg/cm^2 以上，且較佳為 60 mg/cm^2 以下，更佳為 50 mg/cm^2 以下。電極合劑之塗佈量係每單位面積之電極合劑之乾燥重量。

【0121】 <二次電池>

又，根據本發明，提供一種具備上述電極之二次電池。

【0122】 本發明之二次電池由於具備使用本發明之電極合劑所形成之電極，故而呈現較高之高溫保存電容維持率、較低之電阻增加率及較低之氣體量變化率，電池特性優異。

【0123】 本發明之二次電池具備正極、負極、及非水電解液，正極及負極之一者或兩者較佳為上述電極。又，本發明之二次電池具備正極、負極、及非水電解液，正極較佳為上述電極。

【0124】 非水電解液並無特別限定，可使用碳酸丙烯酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯 (butylene carbonate)、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等公知之溶劑之1種或2種以上。電解質同樣如此，先前公知之電解質均可使用，可使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、碳酸銻等。

【0125】 本發明之電極由於柔軟性優異，集電體與電極合劑層充分密合，且可形成電池特性優異之二次電池，故而可適宜用作捲繞型二次電池用電極。又，本發明之二次電池可為捲繞型二次電池。

【0126】 本發明之電極用於非水電解液二次電池時，不僅可用於以上所說明之使用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。

【0127】 以上，對實施方式進行了說明，然而，應理解於不脫離申請專利範圍之主旨及範圍之前提下，可對形態或細節加以多種變更。

[實施例]

【0128】 以下，列舉實施例對本發明之實施方式進行說明，然而，本發明並未僅限於該等實施例。

【0129】 實施例之各數值係藉由以下方法進行測定。

【0130】 <PVdF中丙烯酸單位之含量>

PVdF中丙烯酸單位之含量係藉由羧酸基之酸-鹼滴定進行測定。具體而言，使約0.5 g之PVdF於70~80°C之溫度溶解於丙酮。為了避免PVdF之凝固，一面劇烈攪拌一面滴加5 ml水。藉由於約-270 mV之中性轉變，實施利用具有0.1 N之濃

度之NaOH水溶液之滴定，直至酸性度完全中和。由測定結果求出1 g之PVdF中所含之丙烯酸單位之含有物質量，算出丙烯酸單位之含量。

【0131】 <含氟共聚物中VdF單位與TFE單位之比率>

含氟共聚物中VdF單位與TFE單位之比率係使用NMR分析裝置(安捷倫科技公司製造，VNS400MHz)，藉由¹⁹F-NMR測定於聚合物之DMF-d₇溶液狀態進行測定。

【0132】 藉由¹⁹F-NMR測定，求出下述峰之面積(A、B、C、D)，計算VdF單位與TFE單位之比率。

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

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

【0133】 <重量平均分子量>

重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測定。使用東曹公司製造之AS-8010、CO-8020、管柱(3根GMHHR-H串聯連接)、及島津製作所公司製造之RID-10A，以流速1.0 ml/分流入作為溶劑之二甲基甲醯胺(DMF)進行測定，獲得數據，由所得之數據(參考：聚苯乙烯)算出重量平均分子量。

【0134】 <熔點>

使用示差掃描熱量測定(DSC)裝置，求出以10°C/分之速度自30°C升溫至220°C、其後以10°C/分降溫至30°C、再次以10°C/分之速度升溫至220°C時之熔解熱曲線之極大值對應之溫度，來作為熔點。

【0135】 <正極合劑層之厚度>

使用 $\Phi 13$ mm之手力衝床對實施例及比較例中製作之正極進行衝壓，藉此製作試驗片，使用最小刻度為 $1\ \mu\text{m}$ 之測微計對試驗片之總厚進行測定，正極合劑層之厚度係自該等測定值減去正極集電體之厚度所得之值。

【0136】 <正極合劑層之密度>

使用 $\Phi 13$ mm之手力衝床對實施例及比較例中製作之正極進行衝壓，藉此製作試驗片，對試驗片之質量及面積進行測定。繼而，由試驗片及正極集電體之質量、試驗片之面積、以及藉由上述方法求出之正極合劑層之厚度，算出正極合劑層之密度。

【0137】 <正極合劑層與集電體之密合性>

切取實施例及比較例中製作之正極，藉此製作 $1.2\ \text{cm}\times 7.0\ \text{cm}$ 之試驗片。使用雙面膠帶將試驗片之正極合劑層側固定於可動式夾具後，於正極集電體之表面黏貼膠帶，藉由自動立體測圖儀對以 $100\ \text{mm}/\text{分}$ 之速度向 90 度拉伸膠帶時之應力（ N/cm ）進行測定。自動立體測圖儀之荷重元使用 $1\ \text{N}$ 。

【0138】 <正極柔軟性>

將實施例及比較例中所得之正極合劑均勻塗佈於正極集電體（厚度為 $20\ \mu\text{m}$ 之鋁箔）之單面，使NMP完全揮發，製作加壓前之正極。切取所製作之加壓前之正極，藉此製作 $2\ \text{cm}\times 10\ \text{cm}$ 之試驗片。對試驗片進行加壓，製作正極合劑層之密度為 $3.6\ \text{g}/\text{cc}$ 之密度調整後試驗片。將密度調整後試驗片捲繞於直徑為 $5\ \text{mm}$ 、 $3\ \text{mm}$ 之各尺寸之圓桿，藉由目視對正極合劑層進行確認，根據以下基準進行評價。

○：未觀察到裂紋。

△：雖觀察到裂紋，但未觀察到正極合劑層及正極集電體之斷裂。

×：正極合劑層及正極集電體斷裂。

【0139】 於實施例及比較例中，使用具有以下物性之聚合物。

<PVdF>

A：VdF均聚物

重量平均分子量為900000

熔點為171°C

B：VdF均聚物

重量平均分子量為1800000

熔點為171°C

C：含有丙烯酸單位之PVdF

丙烯酸單位之含量為1.0莫耳%

重量平均分子量為1100000

熔點為161°C

【0140】 <含氟共聚物>

a：含有VdF單位及TFE單位之含氟共聚物

VdF/TFE = 83/17 (莫耳%)

重量平均分子量為1230000

熔點為131°C

b：含有VdF單位及TFE單位之含氟共聚物

VdF/TFE = 63/37 (莫耳%)

重量平均分子量為1130000

熔點為160°C

c：含有VdF單位及TFE單位之含氟共聚物

VdF/TFE = 50/50 (莫耳%)

【0141】 又，於實施例及比較例中，使用以下正極活性物質及導電助劑。

NMC622：LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂

NMC811：LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂

NCA : $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$

AB : 乙炔黑

CNT : 複數層奈米碳管，Cnano公司製造，商品名為LB136-43

石墨烯：三順中科公司製造，商品名為GNP-N

【0142】 <實施例1>

(正極合劑之製備)

使作為黏合劑之含氟共聚物 (a) 溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)，製備濃度為8質量%之含氟共聚物 (a) 溶液。使用攪拌機將含氟共聚物 (a) 溶液、作為正極活性物質之NMC622、作為導電助劑之乙炔黑 (AB) 及複數層奈米碳管 (CNT) 加以混合，獲得具有表1中記載之組成比率 (活性物質/導電助劑/黏合劑) 之混合液。於所得之混合液中進而添加NMP並混合，製備固形物成分濃度為71質量%之正極合劑。

【0143】 (正極之製作)

將所得之正極合劑均勻塗佈於正極集電體 (厚度為20 μm 之鋁箔) 之單面，使NMP完全揮發後，使用輥式加壓機施加10t之壓力進行加壓，藉此製作具備正極合劑層及正極集電體之正極。

將各單面之正極合劑之塗佈量、正極中之正極合劑層之各單面之厚度、正極合劑層之密度、及正極合劑層對正極集電體之密合性表示於表1。

【0144】 (NMC622層壓電池之製作)

將製作之正極切成500 mm×700 mm (帶正極端子)，且將帶狀之負極切成502 mm×702 mm (帶負極端子)，將引線體焊接於各端子。又，將厚度為20 μm 之聚丙烯膜分隔件切成504 mm×800 mm之大小，以夾著分隔件之方式捲繞正極與負極，放入包裝材內。接著，於包裝材中放入5 g電解液 (於以體積比3/7將碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯加以混合而成之溶劑中使 LiPF_6 以1莫耳/公升之濃度溶解所得

者)並密封，製作捲繞型層壓電池。

【0145】 <電池特性之評價>

藉由以下方法對實施例1中製作之捲繞型層壓電池之高溫保存電容維持率、電阻增加率及氣體量變化率進行測定。將結果表示於表1。

【0146】 [初期特性評價]

對於捲繞型層壓電池，於藉由板夾著加壓之狀態，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。將此進行2個循環而使電池穩定，於第3個循環中，以0.2 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為0.05 C，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。其後，於第4個循環中，以0.2 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為0.05 C，以0.2 C之定電流放電至3.0 V，求出初期放電電容。其後，以0.2 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為0.05 C，測定初期電阻。

其中，1 C表示1小時內對電池之基準電容進行放電之電流值，5 C表示其5倍之電流值，0.1 C表示其1/10之電流值，且0.2 C表示其1/5之電流值。

【0147】 [高溫保存試驗]

將初期特性評價結束之捲繞型層壓電池於85°C 高溫保存36小時。使電池充分冷卻後，藉由阿基米德法對電池之體積進行測定，由高溫保存前後之體積變化，基於下述式求出氣體量變化率。

其次，於25°C以0.5 C放電至3 V，求出高溫保存後之殘存電容，基於下述式求出高溫保存電容維持率(%)。進而以0.2 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為0.05 C後，以0.5 C放電至3 V。其後，以0.2 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為0.05 C，對高溫保存後之電阻進行測定，基於下述式求出電阻增加率(%)。

高溫保存電容維持率 (%) = (殘存電容) / (初期放電電容) × 100

電阻增加率 (%) = (高溫保存後之電阻 (Ω)) / (初期電阻 (Ω)) × 100

氣體量變化率 (%) = (高溫保存後之體積 (ml)) / (高溫保存前之體積 (ml))
× 100

【0148】 <實施例2~13及比較例1~4>

以黏合劑溶液濃度成為5~8質量%之方式使黏合劑適當溶解，按照各表中之記載變更黏合劑之種類、導電助劑之種類、組成比率等，除此以外，與實施例1同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例1同樣地進行評價。將結果表示於表1、2。

<比較例5>

將含氟共聚物(c)之水分散體噴霧於NMC622並進行乾燥，藉此製作複合化NMC622。使用該複合化NMC622作為正極活性物質，與實施例1同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例1同樣地進行評價。將評價之結果表示於表2。

【0149】 各表中之「AB+CNT」之記載表示使用乙炔黑及複數層奈米碳管作為導電助劑。又，「AB+石墨烯」之記載表示使用乙炔黑及石墨烯作為導電助劑。

【0150】 各表中之「活性物質/導電助劑/黏合劑 (wt%)」之欄中，記載正極合劑中之正極活性物質、導電助劑及黏合劑相對於正極活性物質、導電助劑及黏合劑之合計質量之含有比率。又，於正極合劑含有2種導電助劑之情形時，分別記載正極合劑中之各導電助劑之含有比率。例如，實施例1中之「96.9/1.2/0.4/1.5」之記載意指正極合劑含有相對於正極活性物質、導電助劑及黏合劑之合計質量為96.9質量%之正極活性物質、1.2質量%之乙炔黑、0.4質量%之複數層奈米碳管、及1.5質量%之黏合劑。

【0151】 <實施例14>

(正極合劑之製備)

使作為黏合劑之含氟共聚物(a)溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP),製備濃度為8質量%之含氟共聚物(a)溶液。使用攪拌機將含氟共聚物(a)溶液、作為正極活性物質之NMC811、作為導電助劑之乙炔黑(AB)及複數層奈米碳管(CNT)加以混合,獲得具有表3中記載之組成比率(活性物質/導電助劑/黏合劑)之混合液。於所得之混合液中進而添加NMP並混合,製備固形物成分濃度為71質量%之正極合劑。

【0152】 (正極之製作)

將所得之正極合劑均勻塗佈於正極集電體(厚度為20 μm之鋁箔)之單面,使NMP完全揮發後,使用輥式加壓機施加10t之壓力進行加壓,藉此製作具備正極合劑層及正極集電體之正極。

將各單面之正極合劑之塗佈量、正極中之正極合劑層之各單面之厚度、正極合劑層之密度、及正極合劑層對正極集電體之密合性表示於表3。

【0153】 (NMC811層壓電池之製作)

將製作之正極切成500 mm×700 mm(帶正極端子),且將帶狀之負極切成502 mm×702 mm(帶負極端子),將引線體焊接於各端子。又,將厚度為20 μm之聚丙稀膜分隔件切成504 mm×800 mm之大小,以夾著分隔件之方式捲繞正極與負極,放入包裝材內。接著,於包裝材中放入5 g電解液(於以體積比3/7將碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯加以混合而成之溶劑中使LiPF₆以1莫耳/公升之濃度溶解所得者)並密封,製作捲繞型層壓電池。

【0154】 <電池特性之評價>

藉由以下方法對實施例14中製作之捲繞型層壓電池之高溫保存電容維持率、電阻增加率及氣體量變化率進行測定。將結果表示於表3。

【0155】 [初期特性評價]

對於捲繞型層壓電池，於藉由板夾著加壓之狀態，於25°C，以相當於0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。將此進行2個循環而使電池穩定，於第3個循環中，以0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以4.1 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。其後，於第4個循環中，以0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以4.1 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C，以0.2 C之定電流放電至3.0 V，求出初期放電電容。其後，以0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以4.1 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C，測定初期電阻。

其中，1 C表示1小時內對電池之基準電容進行放電之電流值，5 C表示其5倍之電流值，0.1 C表示其1/10之電流值，且0.2 C表示其1/5之電流值。

【0156】 [高溫保存試驗]

將初期特性評價結束之捲繞型層壓電池於70°C 高溫保存96小時。使電池充分冷卻後，藉由阿基米德法對電池之體積進行測定，由高溫保存前後之體積變化，基於下述式求出氣體量變化率。

其次，於25°C以0.5 C放電至3 V，求出高溫保存後之殘存電容，基於下述式求出高溫保存電容維持率(%)。進而以0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以4.1 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C後，以0.5 C放電至3 V。其後，以0.2 C之定電流充電至4.1 V後，以4.1 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C，對高溫保存後之電阻進行測定，基於下述式求出電阻增加率(%)。

$$\text{高溫保存電容維持率}(\%) = (\text{殘存電容}) / (\text{初期放電電容}) \times 100$$

$$\text{電阻增加率}(\%) = (\text{高溫保存後之電阻}(\Omega)) / (\text{初期電阻}(\Omega)) \times 100$$

$$\text{氣體量變化率}(\%) = (\text{高溫保存後之體積}(\text{ml})) / (\text{高溫保存前之體積}(\text{ml})) \times 100$$

【0157】 <實施例15~26及比較例6~9>

以黏合劑溶液濃度成為5~8質量%之方式使黏合劑適當溶解，按照各表中之記載變更黏合劑之種類、導電助劑之種類、組成比率等，除此以外，與實施例14同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例14同樣地進行評價。將結果表示於表3、4。

<比較例10>

將含氟共聚物(c)之水分散體噴霧於NMC811並進行乾燥，藉此製作複合化NMC811。使用該複合化NMC811作為正極活性物質，與實施例14同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例14同樣地進行評價。將評價之結果表示於表4。

<實施例27>

(正極合劑之製備)

使作為黏合劑之含氟共聚物(a)溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)，製備濃度為8質量%之含氟共聚物(a)溶液。使用攪拌機將含氟共聚物(a)溶液、作為正極活性物質之NCA、作為導電助劑之乙炔黑(AB)及複數層奈米碳管(CNT)加以混合，獲得具有表5中記載之組成比率(活性物質/導電助劑/黏合劑)之混合液。於所得之混合液中進而添加NMP並混合，製備固形物成分濃度為71質量%之正極合劑。

【0158】 (正極之製作)

將所得之正極合劑均勻塗佈於正極集電體(厚度為20 μm之鋁箔)之單面，使NMP完全揮發後，使用輥式加壓機施加10t之壓力進行加壓，藉此製作具備正極合劑層及正極集電體之正極。

將各單面之正極合劑之塗佈量、正極中之正極合劑層之各單面之厚度、正極合劑層之密度、及正極合劑層對正極集電體之密合性表示於表5。

【0159】 (NCA層壓電池之製作)

將製作之正極切成500 mm×700 mm(帶正極端子),且將帶狀之負極切成502 mm×702 mm(帶負極端子),將引線體焊接於各端子。又,將厚度為20 μm之聚丙烯膜分隔件切成504 mm×800 mm之大小,以夾著分隔件之方式捲繞正極與負極,放入包裝材內。接著,於包裝材中放入5 g電解液(於以體積比3/7將碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯加以混合而成之溶劑中使LiPF₆以1莫耳/公升之濃度溶解所得者)並密封,製作捲繞型層壓電池。

【0160】 <電池特性之評價>

藉由以下方法對實施例27中製作之捲繞型層壓電池之高溫保存電容維持率、電阻增加率及氣體量變化率進行測定。將結果表示於表5。

【0161】 [初期特性評價]

對於捲繞型層壓電池,於藉由板夾著加壓之狀態,於25°C,以相當於0.2 C之定電流充電至4.0 V後,以0.2 C之定電流放電至3.0 V。將此進行2個循環而使電池穩定,於第3個循環中,以0.2 C之定電流充電至4.0 V後,以4.0 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C,以0.2 C之定電流放電至3.0 V。其後,於第4個循環中,以0.2 C之定電流充電至4.0 V後,以4.0 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C,以0.2 C之定電流放電至3.0 V,求出初期放電電容。其後,以0.2 C之定電流充電至4.0 V後,以4.0 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C,測定初期電阻。

其中,1 C表示1小時內對電池之基準電容進行放電之電流值,5 C表示其5倍之電流值,0.1 C表示其1/10之電流值,且0.2 C表示其1/5之電流值。

【0162】 [高溫保存試驗]

將初期特性評價結束之捲繞型層壓電池於60°C高溫保存720小時。使電池充分冷卻後,藉由阿基米德法對電池之體積進行測定,由高溫保存前後之體積變

化，基於下述式求出氣體量變化率。

其次，於25°C以0.5 C放電至3 V，求出高溫保存後之殘存電容，基於下述式求出高溫保存電容維持率(%)。進而以0.2 C之定電流充電至4.0 V後，以4.0 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C後，以0.5 C放電至3 V。其後，以0.2 C之定電流充電至4.0 V後，以4.0 V之定電壓實施充電直至電流值為0.05 C，對高溫保存後之電阻進行測定，基於下述式求出電阻增加率(%)。

$$\text{高溫保存電容維持率}(\%) = (\text{殘存電容}) / (\text{初期放電電容}) \times 100$$

$$\text{電阻增加率}(\%) = (\text{高溫保存後之電阻}(\Omega)) / (\text{初期電阻}(\Omega)) \times 100$$

$$\text{氣體量變化率}(\%) = (\text{高溫保存後之體積}(\text{ml})) / (\text{高溫保存前之體積}(\text{ml})) \times 100$$

【0163】 <實施例28~39及比較例11~14>

以黏合劑溶液濃度成為5~8質量%之方式使黏合劑適當溶解，按照各表中之記載變更黏合劑之種類、導電助劑之種類、組成比率等，除此以外，與實施例27同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例27同樣地進行評價。將結果表示於表5、6。

<比較例15>

將含氟共聚物(c)之水分散體噴霧於NCA並進行乾燥，藉此製作複合化NCA。使用該複合化NCA作為正極活性物質，與實施例27同樣地操作，製備正極合劑。繼而，使用所得之正極合劑製作正極，與實施例27同樣地進行評價。將評價之結果表示於表6。

【0164】 [表I]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9
黏合劑	-	A	B	C	C	B	B	A	C
	a	a	a	a	b	a	a	a	a
PVDF/含氟共聚物之質量比	0/100	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	60/40
	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622
正極活性物質 導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + 石墨烯	AB + CNT
	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.8/0.8/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5
正極合劑層	塗佈量 (mg/cm ²)	22.5	22.7	22.5	22.1	23.0	22.0	22.5	22.5
	正極合劑層之厚度 (μm)	80	81	79	80	83	77	79	80
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	正極合劑層之密度 (g/cc)	2.81	2.80	2.85	2.76	2.77	2.86	2.85	2.81
	正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	0.13	0.21	0.24	0.48	0.30	0.32	0.14	0.30
電池特性	正極柔軟性 Φ5 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
	正極柔軟性 Φ3 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
	高溫保存電容維持率 (%)	77	83	86	86	83	90	82	88
	電阻增加率 (%)	162	153	151	158	161	147	142	148
氣體量變化率 (%)	103	102	102	102	102	101	101	102	103

【0165】 [表2]

	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
黏合劑	PVDF	C	C	C	-	A	B	C	C
	含氟共聚物	a	b	a	a	a	a	a	c
PVDF/含氟共聚物之質量比	90/10	70/30	70/30	22/78	0/100	80/20	80/20	80/20	22/78
	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622	NMC622
正極活性物質 導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB	AB	AB	AB	AB + CNT
	96.9/0.4/1.2/1.5	96.9/0.4/1.2/1.5	96.9/0.4/1.2/1.5	98.4/0.6/0.1/0.9	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5	98.4/0.6/0.1/0.9
塗佈量 (mg/cm ²)	22.5	18.0	25.0	22.5	22.2	23.0	23.1	22.2	22.4
	80	64	89	80	77	80	81	77	80
正極合劑層之厚度 (μm)	2.81	2.81	2.81	2.81	2.88	2.88	2.85	2.88	2.80
正極合劑層之密度 (g/cc)	0.52	0.50	0.42	0.10	0.04	0.13	0.15	0.32	0.06
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	正極柔軟性 Φ5 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
正極柔軟性 Φ3 mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高溫保存電容維持率 (%)	88	87	85	81	72	76	78	78	61
	152	145	154	158	173	161	160	170	168
電池特性	101	102	102	103	105	104	104	103	108
	電阻增加率 (%)								
氣體量變化率 (%)									

【0166】 [表3]

	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22
黏合劑	-	A	B	C	C	B	B	A	C
	a	a	a	a	b	a	a	a	a
PVDF/含氟共聚物之質量比	0/100	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	60/40
	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811
正極活性物質 導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + 石墨烯	AB + CNT
	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.8/0.8/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5
正極合劑	22.2	22.0	22.9	22.6	22.1	22.2	22.8	22.5	23.0
	77	80	83	81	79	79	82	81	81
正極合劑層之厚度 (μm)	2.88	2.75	2.76	2.79	2.80	2.81	2.78	2.78	2.84
	0.12	0.19	0.22	0.43	0.41	0.27	0.29	0.13	0.27
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○
正極柔軟性 Φ5 mm	75	82	87	82	80	87	88	83	84
	164	155	151	158	160	149	144	154	152
電池特性	103	102	103	105	105	103	103	102	105
高溫保存電容維持率 (%)									
電阻增加率 (%)									
氣體量變化率 (%)									

【0167】 [表4]

	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
黏合劑	PVDF	C	C	C	-	A	B	C	C
	含氟共聚物	a	b	a	a	a	a	a	c
PVDF/含氟共聚物之質量比	90/10	70/30	70/30	22/78	0/100	80/20	80/20	80/20	22/78
	正極活性物質	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811	NMC811
正極合劑	導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB	AB	AB	AB	AB + CNT
	活性物質/導電助劑/黏合劑 (wt%)	96.9/0.4/1.2/1.5	96.9/0.4/1.2/1.5	96.9/0.4/1.2/1.5	98.4/0.6/0.1/0.9	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5	96.9/1.6/1.5
正極合劑層	塗佈量 (mg/cm ²)	22.5	17.9	25.3	22.6	22.4	21.9	23.0	22.6
	正極合劑層之厚度 (μm)	80	63	92	79	80	79	82	80
	正極合劑層之密度 (g/cc)	2.81	2.84	2.75	2.86	2.80	2.77	2.80	2.83
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	0.47	0.45	0.38	0.09	0.04	0.12	0.14	0.29	0.05
	正極柔軟性 Φ5 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
	正極柔軟性 Φ3 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
電池特性	高溫保存電容維持率 (%)	85	83	82	70	76	78	75	59
	電阻增加率 (%)	155	147	152	178	165	163	174	170
	氣體量變化率 (%)	104	104	104	105	105	105	104	109

【0168】 [表5]

	實施例27	實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32	實施例33	實施例34	實施例35
黏合劑	-	A	B	C	C	B	B	A	C
	a	a	a	a	b	a	a	a	a
PVDF/含氟共聚物之質量比	0/100	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	60/40
	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA
正極活性物質 導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB + 石墨烯	AB + CNT
	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.8/0.8/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5	96.9/1.2/0.4/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5
塗佈量 (mg/cm ²)	22.5	22.4	22.2	22.4	22.8	22.4	22.5	22.8	22.2
	80	79	79	80	81	80	80	81	79
正極合劑層之厚度 (μm)	2.81	2.84	2.81	2.80	2.81	2.80	2.81	2.81	2.81
	0.10	0.16	0.18	0.36	0.35	0.23	0.24	0.11	0.23
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	○	○	○	○	○	○	○	○	○
正極柔軟性 Φ5 mm	75	82	87	82	80	87	88	83	84
	161	150	148	153	155	143	141	150	144
電池特性 電阻增加率 (%)	102	103	104	105	103	103	104	103	103
電池特性 氣體量變化率 (%)									

【0169】 [表6]

	實施例36	實施例37	實施例38	實施例39	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
黏合劑	PVDF	C	C	C	-	A	B	C	C
	含氟共聚物	a	b	b	a	a	a	a	c
正極合劑	PVDF/含氟共聚物之質量比	90/10	70/30	70/30	0/100	80/20	80/20	80/20	22/78
	正極活性物質	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA	NCA
	導電助劑	AB + CNT	AB + CNT	AB + CNT	AB	AB	AB	AB	AB + CNT
正極合劑層	活性物質/導電助劑/黏合劑 (wt%)	96.9/0.4/1.2/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5	96.9/0.4/1.2/ 1.5	98.4/0.6/0.1/ 0.9	96.9/1.6/1 .5	96.9/1.6/1 .5	96.9/1.6/1 .5	98.4/0.6/0.1/ 0.9
	塗佈量 (mg/cm ²)	22.8	17.7	25.1	22.6	22.1	22.8	22.0	22.6
	正極合劑層之厚度 (μm)	82	63	90	81	80	83	79	82
正極合劑層與集電體之密合性 (N/cm)	正極合劑層之密度 (g/cc)	2.78	2.81	2.79	2.79	2.76	2.75	2.78	2.76
	正極合劑層與集電體之密合性	0.39	0.38	0.32	0.08	0.03	0.11	0.24	0.05
	正極柔軟性 Φ5 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
電池特性	正極柔軟性 Φ3 mm	○	○	○	○	○	○	○	○
	高溫保存電容維持率 (%)	85	83	82	80	70	78	75	59
	電阻增加率 (%)	147	141	152	158	171	160	169	168
	氣體量變化率 (%)	102	102	104	102	105	104	104	109

【符號說明】

無

112年6月13日 替換本

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種電極合劑，其含有含鋰過渡金屬氧化物、導電助劑、黏合劑及有機溶劑，且

上述導電助劑含有選自由複數層奈米碳管及石墨烯所組成之群中至少一種奈米碳材料，

上述黏合劑含有含氟共聚物，該含氟共聚物含有偏二氟乙烯單位及不包括偏二氟乙烯單位之氟化單體單位，上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量相對於所有單體單位超過50莫耳%且為99莫耳%以下。

【請求項2】如請求項1之電極合劑，其中，上述含氟共聚物中偏二氟乙烯單位之含量相對於所有單體單位為57.0莫耳%以上且97.0莫耳%以下。

【請求項3】如請求項1或2之電極合劑，其中，上述氟化單體單位為四氟乙烯單位。

【請求項4】如請求項1或2之電極合劑，其中，上述黏合劑之含量相對於上述含鋰過渡金屬氧化物、上述導電助劑及上述黏合劑之合計質量為0.3~3.0質量%。

【請求項5】如請求項1或2之電極合劑，其中，上述導電助劑之含量相對於上述含鋰過渡金屬氧化物、上述導電助劑及上述黏合劑之合計質量為0.3~3.0質量%。

【請求項6】如請求項1或2之電極合劑，其中，上述黏合劑進而含有聚偏二氟乙烯。

【請求項7】一種電極，其具備集電體、及設置於上述集電體之單面或雙面且由請求項1至6中任一項之電極合劑所形成之電極合劑層。

【請求項8】一種二次電池，其具備請求項7之電極。