



(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 201620941 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：104128448

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08B11/12 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/28 世界智慧財產權組織 PCT/JP2014/072525

(71)申請人：第一工業製藥股份有限公司 (日本) DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：佐貫淳 SANUKI, ATSUSHI (JP)；大崎正則 OHZAKI, MASANORI (JP)；芝田美穗 SHIBATA, MIHO (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法、非水系電解液二次電池用電極、及非水系電解液二次電池

(57)摘要

本發明有關一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其是在使鹼與纖維素進行反應的鹼纖維素化反應後，實行醚化反應，該非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：(1)鹼纖維素化反應步驟，其使用碳數 3 以下的醇類與水的混合比也就是質量比為 75：25~95：5 之混合溶劑，且鹼相對於水的濃度為 25~40 質量%；(2)醚化反應步驟，其在鹼過量下實行反應，該鹼過量，以前述纖維素的每一脫水葡萄糖單元計，為 0.2~0.5 莫耳；(3)中和步驟，其在醚化反應結束後，添加酸來將反應混合物的 pH 值調整成 6.0~8.0；及，(4)加熱步驟，其在前述中和步驟結束後，去除混合溶劑，並添加鹼來將反應混合物的 pH 值調整成 8.0~9.0，之後以 40~70℃ 實行加熱處理 30~120 分鐘。

201620941

【發明摘要】

【中文發明名稱】非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法、非水系電解液二次電池用電極、及非水系電解液二次電池

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明有關一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其是在使鹼與纖維素進行反應的鹼纖維素化反應後，實行醚化反應，該非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：(1)鹼纖維素化反應步驟，其使用碳數3以下的醇類與水的混合比也就是質量比為75：25～95：5之混合溶劑，且鹼相對於水的濃度為25～40質量%；(2)醚化反應步驟，其在鹼過量下實行反應，該鹼過量，以前述纖維素的每一脫水葡萄糖單元計，為0.2～0.5莫耳；(3)中和步驟，其在醚化反應結束後，添加酸來將反應混合物的pH值調整成6.0～8.0；及，(4)加熱步驟，其在前述中和步驟結束後，去除混合溶劑，並添加鹼來將反應混合物的pH值調整成8.0～9.0，之後以40～70℃實行加熱處理30～120分鐘。

【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】非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法、非水系電解液二次電池用電極、及非水系電解液二次電池

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，電子機器，尤其是行動電話、個人數位助理(personal digital assistant, PDA)、筆記型電腦等可攜式裝置進行小型化、輕量化、薄型化、高性能化，而可攜式裝置的普及正在進展。伴隨像這樣的可攜式裝置的利用範圍的多樣化，驅動這些可攜式裝置的電池已成為非常重要的零件。電池之中，以鋰離子二次電池為代表的非水電解質二次電池已被廣泛利用，該鋰離子二次電池具有高能量密度且為高容量。

【0003】 一般而言，非水電解質二次電池是以下述方式進行而製作。亦即，在作為集電基材(集電體)的金屬箔表面，負極與正極分別被形成為薄片狀，而獲得薄片狀正極和薄片狀負極，該負極含有由可吸附和放出鋰離子的碳材料等所構成的負極活性物質，而該正極含有由含鋰過渡金屬複合氧化物(例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等)

所構成的正極活性物質。並且，薄片狀正極和薄片狀負極，隔著同樣被形成為薄片狀的隔離膜，被卷繞或層合，而收納於殼體內。薄片狀正極和薄片狀負極，是具備金屬箔與合劑層之結構，且是在集電材料上將負極活性物質漿液(或糊漿)或是正極活性物質漿液(或糊漿)加以塗佈、乾燥而形成，該金屬箔是成為集電基材(集電體)，而該合劑層形成於該金屬箔表面且包含活性物質。

【0004】 有關前述負極，作為簡便地製造水系糊漿的方法，其不使該水系糊漿含有界面活性劑或分散劑，而只存在水溶性高分子粒子，藉此使水不溶性無機粒子在水中均勻地分散，且抑制凝膠產生，已揭示一種方法(專利文獻1)，是在將水不溶性無機粒子(尤其是石墨等碳材料粒子)與水溶性高分子粒子(尤其是羧甲基纖維素或其鹽的粒子)進行乾摻合(dry blend)後，與水混合而製造水系糊漿(尤其是鋰離子電池的負極材料用糊漿)，其中，將前述水不溶性無機粒子的平均粒徑與前述水溶性高分子粒子的平均粒徑的比例，調整成前者/後者 = $1/3 \sim 1/0.05$ (尤其是 $1/2 \sim 1/0.1$)。根據該文獻，已揭示藉由將水不溶性無機粒子的平均粒徑與水溶性高分子粒子的平均粒徑的比例設為 $1/3 \sim 1/0.05$ ，即便使用黏性較高的水溶性高分子粒子(尤其是羧甲基纖維素鹽粒子)，也能夠調配出一種抑制凝膠產生且粒子均勻地分散的水系糊漿；作為控制水溶性高分子粒子的平均粒徑的手段，已揭示一種方法，是使用下述粉碎機進行粉碎，例如：小型粉

碎機(sample mill)、鎚碎機(hammer mill)、渦輪粉碎機(turbo mill)、粉化器(atomizer)、切割式粉碎機(cutter mill)、珠磨機、球磨機、輥磨機(roll mill)、噴射流粉碎機(jet mill)等。

【0005】 又，在作為非水電解質二次電池的電極的黏合劑使用時，能夠預先防止在所獲得的電極中可能產生的條紋、針孔等缺陷，為了提供像這樣的羧甲基纖維素或其鹽，已揭示一種羧甲基纖維素或其鹽(專利文獻2)，先調配乾燥質量B的該羧甲基纖維素或其鹽的0.3質量%水溶液2公升，並在-200mmHg的減壓條件下，利用250網目的過濾器來將該水溶液全部過濾，當測定過濾後的前述過濾器上的殘渣的乾燥質量A時，前述乾燥質量A相對於前述乾燥質量B的比例小於50ppm。該文獻中已記載，若調配現有的羧甲基纖維素或其鹽的水溶液，則來自羧甲基纖維素或其鹽的膠體粒子會作為未溶解物而殘留於水溶液中，但是利用對羧甲基纖維素或其鹽進行機械性的乾式或濕式粉碎處理，在羧甲基纖維素或其鹽的機械性粉碎處理物的水溶液中，上述膠體粒子會被微細化，其結果，若使用該羧甲基纖維素或其鹽的機械性粉碎處理物的水溶液來形成電極，則能夠抑制粗大的未溶解物，該未溶解物會造成在電極表面產生的條紋狀缺陷(streak)或剝落、針孔等。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0006】

專利文獻1：日本特開2011-63673號公報

專利文獻2：日本特許第5514734號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0007】 一般而言，未溶解成分的大小是取決於該羧甲基纖維素或其鹽的粒徑，因此能夠藉由利用機械性粉碎進行微粉化來減少一定粒徑以上的未溶解成分。

【0008】 其中，粒徑較小的羧甲基纖維素或其鹽對於水的溶解速度會提升，因此在外觀上能夠以短時間使電極活性物質分散。

【0009】 然而，實際上無法完全碎解活性物質粒子的凝集，因此，在水中無法充分地分散活性物質而存在空隙，且此空隙部分可能會成為在將電極糊漿塗佈於銅箔或鋁箔上時的斑點(spot)的主要原因。

【0010】 又，若為了充分實行碎解而持續長時間分散步驟，則會產生下述問題：對於銅箔或鋁箔的電極的黏著強度或活性物質間的黏著強度下降，因而縮短電池壽命。

【0011】 因此，已期望一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽，其能夠兼具：防止電極塗佈表面的條紋或針孔等缺陷；及，優異的對於集電體的黏著強度或活性物質間的黏著強度。

[解決問題的技術手段]

【0012】 本發明人爲了解決上述問題，專心研究一種羧甲基纖維素鹽的製造方法，其不取決於羧甲基纖維素鹽的粒徑，而能夠使羧甲基纖維素鹽對於水的溶解性成爲固定，結果發現藉由在特定的條件下製造羧甲基纖維素鹽可解決上述問題，而完成本發明。

【0013】 亦即，本發明的第1要旨是一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其是在使鹼與纖維素進行反應的鹼纖維素化反應後，實行醚化反應，該非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：

(1) 鹼纖維素化反應步驟，其使用碳數3以下的醇類與水的混合比(質量比)爲75：25～95：5之混合溶劑，且鹼相對於水的濃度爲25～40質量%；

(2) 醚化反應步驟，其在鹼過量下實行反應，該鹼過量，以前述纖維素的每一脫水葡萄糖單元計，爲0.2～0.5莫耳；

(3) 中和步驟，其在醚化反應結束後，添加酸來將反應混合物的pH值調整成6.0～8.0；及，

(4) 加熱步驟，其在前述中和步驟結束後，去除混合溶劑，並添加鹼來將反應混合物的pH值調整成8.0～9.0，之後以40～70℃實行加熱處理30～120分鐘。

【0014】 本發明的製造方法，較佳是：前述碳數3以下的醇類與水的混合比(質量比)爲80：20；前述鹼相對於水的濃度爲27.3～35.5質量%；前述以每一脫水葡萄糖

單元計的過量鹼為0.24~0.34莫耳；在前述中和步驟中，將pH值調整成7.5；前述加熱步驟的處理溫度為50~60℃，處理時間為60分鐘~90分鐘；並且，前述加熱步驟中的pH值為8.0~8.5。

【0015】本發明的第2要旨是一種非水系電解液二次電池用電極，其是藉由下述方式形成：將藉由前述製造方法所獲得的羧甲基纖維素鹽與電極活性物質進行乾式混合，之後添加水，而將電極活性物質分散於水中，並添加黏結劑來調配電極糊漿，且將該電極糊漿塗佈於集電體上。

【0016】本發明的第3要旨是一種非水系電解液二次電池，其具備前述非水系電解液二次電池用電極。

[發明的功效]

【0017】根據本發明，能夠製造一種羧甲基纖維素鹽，其能夠防止電極塗佈表面的條紋或針孔等缺陷，且獲得優異的對於集電體的黏著強度和活性物質間的黏著強度。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0018】本發明是一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其是在使鹼與纖維素進行反應的鹼纖維素化反應後，實行醚化反應，該非水系電解

液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法包含下述反應步驟。以下詳細說明各反應步驟。

(1) 鹼纖維素化反應步驟，其使用碳數3以下的醇類與水的混合比(質量比)為75：25～95：5之混合溶劑，且鹼相對於水的濃度為25～40質量%；

(2) 醚化反應步驟，其在鹼過量下實行反應，該鹼過量，以前述纖維素的每一脫水葡萄糖單元計，為0.2～0.5莫耳；

(3) 中和步驟，其在醚化反應結束後，添加酸來將反應混合物的pH值調整成6.0～8.0；

(4) 加熱步驟，其在前述中和步驟結束後，去除混合溶劑，並添加鹼來將反應混合物的pH值調整成8.0～9.0，之後以40～70℃實行加熱處理30～120分鐘。

【0019】 (1) 鹼纖維素化反應步驟

藉由鹼纖維素化反應來獲得羧甲基纖維素鹽的製造方法，有水媒法和溶媒法，本發明中是使用溶媒法。

【0020】 作為反應溶劑，是使用碳數3以下的醇類與水之混合溶劑。

【0021】 作為前述碳數3以下的醇類，並無特別限制，具體而言，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等。這些醇類可單獨使用1種，亦可將2種以上混合使用。其中，從與水的互溶性的觀點而言，較佳是選自甲醇和異丙醇中的1種或2種以上。

【0022】 碳數3以下的醇類與水的混合比(質量比)是75:25~95:5,較佳是80:20。若碳數3以下的醇類小於75質量%,則反應系中的鹼濃度會過低,而醚化劑的提供用來羧甲基化的有效利用率會下降,因而不佳。另一方面,若碳數3以下的醇類超過95質量%,則反應系中的水分含量會不足,而鹼會無法完全溶解,容易引起不均勻反應,因而不佳。

【0023】 鹼纖維素化反應時的反應溶劑中的鹼,相對於水的濃度是25~40質量%,較佳是27.5~35.5質量%。若小於25質量%,鹼對於纖維素的接觸濃度較低,以致缺乏均勻反應性,若超過40質量%,會超過鹼溶解度的限度,以致發生鹼不溶解的情況,因而還是會欠缺均勻反應性。此處,鹼相對於水的濃度,表示反應溶劑中的鹼量相對於水與鹼的合計量的比例。

【0024】 反應溶劑,其使用量較佳是纖維素的質量的2.5~10倍,更佳是4~8倍。若小於2.5倍,會由於反應溶劑量的不足,以致無法使纖維素完全濕潤,並且,在固液反應時的漿液濃度會過高,以致使對於反應器的攪拌葉的負擔變大,因而不佳。另一方面,若超過10倍,在固液反應時的漿液濃度下降,以致無法獲得充分的揉合效果,因而昂貴的原料也就是一氯乙酸的有效利用率會下降,並且在反應結束後會導致回收反應溶劑時的運轉成本較高,因此不佳。

【0025】 本發明中，在使用上述反應溶劑來實行鹼纖維素化反應時，先提取反應溶劑總量中的 $1/10 \sim 2/3$ 倍的質量，並將該反應溶劑中的鹼量設為所使用的全部的鹼的2質量%以下的量，然後將纖維素浸漬於該反應溶劑中，較佳是進行攪拌而使其膨潤(也有呈現濕潤程度的外觀的情形，以下標示為膨潤)。如此一來，在進行鹼纖維素化反應前，能夠藉由以一定量的反應溶劑來預先使纖維素膨潤，而在添加鹼時可抑制不均勻反應，該不均勻反應是由於鹼接觸到纖維素而瞬間反應所導致。若使纖維素膨潤時的溶劑量的質量小於反應溶劑總量的 $1/10$ 倍，則溶劑量會過少，而難以使纖維素充分浸漬，因而不佳。另一方面，若溶劑量的質量超過 $2/3$ 倍，則會擔心剩餘的 $1/3$ 倍的溶劑的量所溶解的鹼濃度會明顯變高，以致在投入已溶解有鹼的溶劑中時會促進不均勻反應，因而不佳。再者，在使纖維素膨潤時的溶劑中，鹼並非必要，但是即使含有少量的鹼(所使用的全部的鹼量的2質量%以下)也不會造成妨礙。

【0026】 上述用來使纖維素膨潤的浸漬攪拌，較佳是在 $5 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 實行 $20 \sim 60$ 分鐘。若小於 5°C ，所溶解的鹼會析出，而阻礙均勻的鹼纖維素的生成。另一方面，若超過 25°C ，對於纖維素芯部的溶劑滲透無法充分實行，因而不佳。又，若時間小於 20 分鐘，時間會不充分，以致溶劑難以均勻地滲透至纖維素中。另一方面，雖然超過 60

分鐘也不會造成妨礙，但是一般認為經過60分鐘後幾乎已滲透完畢。

【0027】 繼而，將剩餘反應溶劑與鹼添加至反應系中，而實行鹼纖維素化反應。鹼纖維素化反應，較佳是在5~40℃實行20~60分鐘。若小於5℃或超過40℃，則無法充分實行反應。又，小於20分鐘時，則時間過短，因而會使反應不充分。另一方面，雖然超過60分鐘也不會造成妨礙，但是一般而言只要有60分鐘，就能反應完畢。

【0028】 作為纖維素，並無特別限定，該領域一般使用的纖維素皆可使用。作為像這樣的纖維素的例子，可列舉例如：粉碎紙漿、木漿(以針葉樹材為主的針葉樹材木漿(NBK P)、以闊葉樹材為主的闊葉樹材木漿(LBK P))、棉短絨紙漿(cotton linter pulp)、廢紙紙漿(waste paper pulp)等。這些原料纖維素可使用1種或2種以上。

【0029】 鹼可使用鹼金屬的氫氧化物。雖然並無特別限制，但具體而言，可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。這些鹼可溶解於反應溶劑後添加，或者，能夠在與添加反應溶劑同時或前後，以固體或液體的形態來加以添加，任一方式皆可。

【0030】 (2) 醚化反應步驟

在上述鹼纖維素化反應後，添加醚化劑來實行醚化反應，而使羧甲基化反應完成。

【0031】 此時，為了有效率地進行反應，在醚化反應時，將過量鹼莫耳數，以纖維素的每一脫水葡萄糖單元

計，設為0.2～0.5莫耳而實施。過量鹼莫耳數，較佳是0.24～0.34莫耳。若小於0.2莫耳，推測會有羧甲基化反應無法充分進行的情形。若超過0.5莫耳，在羧甲基化反應中，一氯乙酸會進行副分解，因此有效利用率會下降，進一步會使纖維素的聚合度下降，以致黏度下降加劇，因而不佳。

【0032】再者，上述鹼與一氯乙酸的使用量，是依據用來提高藥劑的有效利用率的莫耳平衡來決定。在該羧甲基化反應中的相對於醚化劑也就是一氯乙酸之過量的鹼的莫耳數，稱為「過量鹼莫耳數」。該過量鹼莫耳數，在使用氫氧化鈉作為鹼時，可藉由以下式(1)、(2)來進行計算。

過量鹼(g) = 氫氧化鈉(g) - 一氯乙酸(g) × 0.847 …
式(1)

(0.847 = 氫氧化鈉的分子量(2莫耳分)/一氯乙酸的分子量)

過量鹼莫耳 =
$$\frac{162 \times \text{過量鹼}(g)}{\text{紙漿}(g) \times 40} \dots \text{式}(2)$$

(40：氫氧化鈉的分子量)

【0033】作為用來使鹼纖維素進行羧甲基醚化之醚化劑，在此領域中一般使用的醚化劑皆可使用，作為像這樣的醚化劑，可列舉：一氯乙酸、一氯乙酸鈉、一氯乙酸甲酯、一氯乙酸乙酯、及一氯乙酸異丙酯等。其中，從原料

容易取得的程度的觀點而言，較佳是一氯乙酸、一氯乙酸鈉。

【0034】 醚化劑的使用量，可視羧甲基纖維素鹽的作為目標的醚化度來適當決定，醚化劑的使用量的具體較佳範圍，例如，相對於紙漿100質量份是36～166質量份，較佳是44～83質量份。若超過166質量份，會有超過目標的醚化度的傾向，若小於36質量份，則會有無法獲得目標的醚化度的傾向。

【0035】 醚化劑，一般而言，是作成溶解於溶劑而成的溶液，而添加於鹼纖維素中。作為此時所使用的溶劑，可適當使用上述在鹼纖維素化反應中所使用的碳數3以下的醇類與水之混合溶劑，此外，亦可單獨使用水或碳數3以下的醇類。

【0036】 該溶液中的醚化劑的濃度，一般而言，較佳是50～80質量%，更佳是55～65質量%。若小於50質量%，會使溶液量較多，因此不佳，另一方面，若超過80質量%，則會有下述發生問題的傾向：促進醚化劑的不均勻反應而無法達成均勻醚化、或醚化劑反應率下降等。

【0037】 添加醚化劑時的鹼纖維素的溫度，一般而言是在10～50℃的範圍內，較佳是20～40℃。要維持低於10℃，則需要冷卻，能量成本會提高，因此不佳，若超過50℃，會導致由於醚化劑的副分解所造成的醚化度下降，因此不佳。添加所需要的時間，一般而言是在30～120分鐘的範圍內，較佳是40～90分鐘。小於30分鐘

時，會有醚化劑的反應不會進行，而引起醚化度下降的傾向，若超過120分鐘，則會有徒然延長反應時間的傾向。

【0038】 醚化劑的添加，較佳是：在添加所需要的時間內，都以約略固定的速率來添加。在添加處於溶液狀態的醚化劑時，可進行滴入。

【0039】 (3) 中和步驟

在醚化反應結束後，以酸來中和過量剩餘的鹼，而使反應混合物的pH值變為中性($\text{pH}=6.0\sim 8.0$)。pH值較佳是7.5。又，在醚化反應結束後，較佳是將反應混合物冷卻至50℃以下的溫度。中和步驟所使用的酸，可以是乙酸、羥丁二酸、磺胺酸、甲酸、丙酸、檸檬酸等有機酸，或亦可以是鹽酸、硝酸、硫酸等無機酸。

【0040】 (4) 加熱步驟

本發明的製造方法包含下述步驟：在前述中和步驟結束後，去除反應溶劑，並添加鹼來將反應混合物的pH值調整成8.0～9.0，之後以40～70℃實行加熱處理30～120分鐘。較佳是：調整在反應溶劑去除後的羧甲基纖維素鹽中的揮發成分，以使該揮發成分相對於固形分的質量比為1～2倍。

【0041】 作為前述鹼，可使用與在(1)鹼纖維素化反應步驟和(2)醚化反應步驟中所使用的鹼相同的鹼。再者，鹼的添加方法並無特別限制，較佳是以水溶液的狀態添加。此時的鹼濃度較佳是20～50質量%。

【0042】 在前述步驟中，pH值是8.0～9.0，更佳是8.0～8.5。若pH值小於8.0，會使所獲得的羧甲基纖維素鹽的溶解性變差，而顯現取決於羧甲基纖維素鹽的粉末的粒徑的溶解性，若pH值超過9.0，則會產生引起黏度下降的不良情形。

【0043】 在前述步驟中，處理溫度是40～70℃，較佳是50～60℃。小於40℃時，所獲得的羧甲基纖維素鹽的溶解性較差，而顯現取決於羧甲基纖維素鹽的粉末的粒徑的溶解性，超過70℃時，則會產生引起黏度下降的問題。

【0044】 在前述步驟中，處理時間是30～120分鐘，更佳是60～90分鐘。小於30分鐘時，所獲得的羧甲基纖維素鹽的溶解性較差，而顯現取決於粒徑的溶解性，超過120分鐘時，則會產生引起黏度下降的不良情形。

【0045】 前述中和步驟或之後的加熱步驟結束後的反應混合物(以下稱為粗羧甲基纖維素鹽)，以甲醇等進行清洗，之後進行乾燥、粉碎，而能夠獲得目標物也就是羧甲基纖維素鹽。

【0046】 前述粉碎步驟，可藉由機械性衝擊式粉碎機來實施，該粉碎機是以細川密克朗股份有限公司製造的粉碎機(pulverizer)或角柱式粉碎機(pin mill)為代表。其他可例示：衝擊式微粉碎機(fine impact mill)、超微粉碎機(以上為細川密克朗股份有限公司製造)；小型粉碎機(sample mill)、非傾倒式粉碎機(bantam mill)、粉化器(以上為SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd.製

造)；旋風式粉碎機(tornado mill，日機裝股份有限公司製造)；渦輪粉碎機(turbo mill，渦輪工業股份有限公司製造)；直交軸超微粉碎機(bevel impactor，杉山重工股份有限公司製造)等。

【0047】 上述(1)鹼纖維素化反應步驟、(2)醚化反應步驟、及(3)中和步驟，可使用以往鹼纖維素化反應所使用的反應器來實行。爲了使投入反應器內的纖維素(紙漿)不會附著於反應器的機壁上、蓋等之上並在反應途中落下而成爲未反應成分，預先使反應器內濕潤，對於達成本發明的目的也是較佳的。

【0048】 使用本發明的製造方法所製作的羧甲基纖維素鹽，其以無水物換算爲1%的水溶液(1%溶液)在25℃時的黏度，較佳是超過1000 mPa·s的黏度。若黏度是1000 mPa·s以下，在使電極糊漿增稠並於集電體上塗佈糊漿時，會無法獲得足夠的糊漿黏度，而需要提高羧甲基纖維素鹽的濃度至能夠獲得糊漿黏度爲所希望的黏度爲止，此時對應於羧甲基纖維素鹽的濃度上升而導致內部電阻增加，因此可能對電池造成不良影響。

【0049】 使用本發明的製造方法所製作的羧甲基纖維素鈉鹽，其以異丙醇作爲分散介質且利用雷射繞射式粒度分佈計進行測定的體積累積50%粒徑(以下稱爲平均粒徑)，較佳是10 μ m以上且80 μ m以下，更佳是20 μ m以上且50 μ m以下。平均粒徑小於10 μ m時，在電極活性物質充分分散前，羧甲基纖維素鈉鹽會溶解，因此會有分

散不充分的疑慮。若爲了防止此情形而延長分散時間，會產生電極活性物質的糊漿的黏度下降，進一步黏著力也下降的問題。平均粒徑超過 $80\ \mu\text{m}$ 時，反而會有羧甲基纖維素鈉鹽溶解不充分的疑慮。若爲了防止此情形而延長分散時間，所完成的電極活性物質的糊漿的黏度會下降，進一步黏著力也會下降。使用本發明的製造方法所製作的羧甲基纖維素鈉鹽的醚化度，較佳是 $0.55\sim 0.85$ ，更佳是 $0.6\sim 0.8$ 。醚化度小於 0.55 時，會有水溶液中產生混濁的傾向。另一方面，醚化度超過 0.85 時，因爲不必要地使用了過量的醚化劑，所以代表成本增加，因而不佳。

【0050】 本發明的非水系電解液二次用電極是藉由下述方式形成：將藉由前述製造方法所獲得的羧甲基纖維素鹽與電極活性物質進行乾式混合，之後添加水，而將電極活性物質分散於水中，並添加黏結劑來調配電極糊漿，且將該電極糊漿塗佈於集電體上。

【0051】 前述電極糊漿的羧甲基纖維素鹽的含量，相對於電極糊漿固形分，較佳是 $0.1\sim 4.0$ 質量%。

【0052】 作爲前述電極活性物質，只要是一般非水性電解液二次電池用電極所使用的電極活性物質，可以無特別限制地使用。具體而言，作爲負極活性物質，可使用：石墨（天然石墨、人造石墨）、煤焦（coke）、碳纖維這樣的石墨材料；能夠與鋰形成合金之元素，亦即例如，鋁（Al）、矽（Si）、錫（Sn）、銀（Ag）、鉍（Bi）、鎂（Mg）、鋅（Zn）、銦（In）、鍺（Ge）、鉛（Pb）、鈦（Ti）等元素；

包含前述可與鋰形成合金之元素而成之化合物；一種複合化合物，其由前述可與鋰形成合金之元素和前述化合物、與碳及/或前述石墨材料所構成；包含鋰之氮化物。作為正極活性物質，較佳是 LiMe_xO_y (Me代表過渡金屬，其包含鎳(Ni)、鈷(Co)、錳(Mn)的至少1種；x、y代表任意數)系的正極活性物質。 LiMe_xO_y 系的正極活性物質並無特別限定，較佳是 LiMn_2O_4 系、 LiCoO_2 系、 LiNiO_2 系的正極活性物質。作為 LiMn_2O_4 系、 LiCoO_2 系、 LiNiO_2 系的正極活性物質，可例示例如：以 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 為主要骨架，並經各種金屬元素取代而成的化合物。

【0053】 前述電極糊漿固形分中的電極活性物質的含量，一般是90～98質量%，較佳是91～99質量%，更佳是92～99質量%。

【0054】 作為前述黏結劑，只要是一般非水性電解液二次電池用電極所使用的黏結劑，可以無特別限制地使用。具體而言，作為負極用的電極組成物時的黏合劑，可例示合成橡膠系黏合劑。作為合成橡膠系黏合劑，可使用由下述所構成的群組中的1種以上：苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、丙烯腈-丁二烯橡膠、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯橡膠、氯平橡膠、羧基改質苯乙烯-丁二烯橡膠、及這些合成橡膠的乳膠。其中，較佳是苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)。又，作為正極用的電極組成物時的黏合劑，除了前述作為負極用黏合劑而列舉的合成橡膠系黏合劑以

外，還可例示聚四氟乙烯(P T F E)，其中較佳是聚四氟乙烯(P T F E)。

【0055】 其中，黏結劑的含量，相對於電極糊漿固形分，一般是1～10質量%，較佳是1～6質量%，更佳是1～2質量%。

【0056】 若為正極用的電極糊漿，電極糊漿較佳是含有導電材料。電極糊漿含有導電材料，藉此能夠提升所製造的正極的特性。又，導電材料能夠確保正極的導電性。作為導電材料，可列舉例如：將碳黑、乙炔黑、石墨等碳物質的1種或2種以上混合而成的導電材料。其中較佳是碳黑。

【0057】 作為前述集電體，只要是一般非水性電解液二次電池用電極所使用的集電體，可以無特別限制地使用。具體而言，作為負極活性物質用的集電體，可利用：不鏽鋼、鎳、銅、鈦、碳、銅；或在前述不鏽鋼表面進行碳、鎳、鈦或銀附著處理而成的集電體等。

【0058】 作為正極用的集電體的材料，可例示鋁、不鏽鋼等金屬，較佳是鋁。作為集電基材的形狀，可使用網、經衝壓的金屬、發泡金屬(foam metal)、經加工成板狀的箔，較佳是經加工成板狀的箔。

【0059】 前述水，可添加能夠調整電極糊漿至適合於塗佈的黏度的量。前述電極糊漿的適合於塗佈的黏度(25℃，brookfield黏度計LV DVII+，轉子編號6，60rpm)，例如是1000～20000mPa·s，較佳是2000

~ 10000 mPa · s，進一步更佳是3000 ~ 8000 mPa · s左右。

【0060】 作為前述將羧甲基纖維素鹽與電極活性物質進行乾式混合的方法，並無特別限定，可以是慣用的方法，例如，利用混合機等機械性手段的方法，從簡便性的觀點而言，亦可藉由下述方法進行混合：在塑膠容器(例如聚乙烯製的袋子等)中填充該兩種粒子且進行振動的方法等。混合時間，可視混合方法來適當選擇，例如10秒 ~ 2小時，較佳是30秒 ~ 1小時，進一步更佳是1 ~ 30分鐘左右。

【0061】 所獲得的乾式混合物，可藉由與水混合來調配電極糊漿。乾式混合物與水的混合方法，可利用慣用的攪拌手段，例如，機械性攪拌手段(攪拌棒、攪拌子等)、超音波分散機等。

【0062】 這些攪拌手段之中，從能夠簡便地均勻攪拌的觀點而言，較佳是混合機(攪拌機)，其具有轉葉(rotary vane)作為攪拌子。作為像這樣的混合機，可列舉例如，均質混合機、均質分散機、漢塞混合機(Henschel mixer)、班布里混合機(Banbury mixer)、螺條混合機(ribbon mixer)、V型混合機等慣用的混合機，並且就揉合高黏度物質的觀點而言，亦可列舉雙軸揉合機或行星式混合機等。因為使用的羧甲基纖維素鹽較佳是1000 mPa · s以上，所以施予高速剪切的混合機會無法

使電極活性物質充分分散，因此較佳是能夠進行揉合的雙軸揉合機或行星式混合機等。

【0063】 作為將前述電極糊漿塗佈於集電體上的方法，並無特別限定，可列舉慣用的方法，例如：輥式塗佈機、氣刀式塗佈機 (air-knife coater)、刮刀塗佈機 (blade coater)、棒式塗佈機、逆轉式塗佈機 (reverse coater)、刮棒塗佈機 (bar coater)、缺角輪塗佈機 (comma coater)、浸漬-擠壓塗佈機、模具塗佈機、凹版塗佈機、微凹版塗佈機、絲網塗佈機法等。作為乾燥方法，並無特別限定，除了自然乾燥，也可以利用熱風、遠紅外線、微波等。

【0064】 本發明的非水系電解液二次電池，其具備本發明的非水系電解液二次電池用電極。

【0065】 本發明的非水系電解液二次電池的結構，只要具備有前述非水系電解液二次電池用電極，可援用慣用的結構，例如，能夠以非水系電解液二次電池用電極、隔離膜、及電解液來構成。

【0066】 前述隔離膜，可由聚烯烴系多孔質膜、碳質隔離膜等所構成，該聚烯烴系多孔質膜是多孔質聚丙烯製不織布、多孔質聚乙烯製不織布等。

【0067】 前述電解液，可以是將電解質 (LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiI 等鋰鹽) 溶解於有機溶劑 (碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯等) 中而成的非水系電解液等。

【0068】 [實施例]

以下，依據實施例來更詳細說明本發明，但是本發明並不限於這些實施例。

【0069】 1. 羧甲基纖維素鈉鹽的分析和測定方法
[測定水分(乾燥減量)]

精密地量取羧甲基纖維素鈉鹽的試樣1~2g至稱量瓶中，並在 $105 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恆溫烘箱中乾燥4小時，然後在乾燥器中冷卻，之後蓋上蓋子並測量重量，且根據其減少量，依據以下的式(3)來算出水分(乾燥減量)。

$$\text{乾燥減量}(\%) = \frac{\text{減量}(\text{g})}{\text{試樣}(\text{g})} \quad \cdots \text{式}(3)$$

【0070】 [測定鹽分]

精密地量取羧甲基纖維素鈉鹽的試樣(無水物)約1g至300ml燒杯中，且添加水約200ml而將其溶解。以0.1mol/l的硝酸銀，進行電位差滴定，根據其所需量，依據以下的式(4)來算出鹽分。

$$\text{鹽分}(\%) = 0.1 \text{ mol/l 硝酸銀}(\text{ml}) \times f \times 0.585 \div \text{試樣無水物}(\text{g}) \quad \cdots \text{式}(4)$$

(f: 0.1mol/l硝酸銀的力價)

【0071】 [測定醚化度]

精密地量取羧甲基纖維素鈉鹽的試樣(無水物)0.5~0.7g，且將其包覆於濾紙中，並在陶瓷製坩堝中進行灰化。冷卻後，將其轉移至500ml燒杯中，並添加水約

250 ml，進一步以吸量管 (pipette) 來添加 0.05 mol/l 的硫酸 35 ml，且煮沸 30 分鐘。將其冷卻，並添加酚酞指示劑，以 0.1 mol/l 的氫氧化鉀水溶液來對過量的酸進行反滴定，且依據以下的式 (5)、(6) 來算出醚化度 (取代度)。

$$\text{醚化度} = \frac{162 \times A}{10000 - 80A} \quad \cdots \text{式 (5)}$$

$$A = \frac{af - bf^1}{\text{試樣無水物 (g)}} - \text{鹼度 (或 + 酸度)} \quad \cdots \text{式 (6)}$$

(A：試料 1 g 中鍵結的鹼所消耗的 0.05 mol/l 硫酸的 ml 數；a：0.05 mol/l 硫酸的使用 ml 數；f：0.05 mol/l 硫酸的力價；b：0.1 mol/l 氫氧化鉀的滴定 ml 數、f¹：0.1 mol/l 氫氧化鉀的力價)

【0072】 [測定 0.5 % pH 值]

稱取羧甲基纖維素鈉鹽的試樣 (無水物換算) 1 g，添加水 199 ml 並均勻攪拌，且放置至成為均勻的糊狀為止，然後以具備玻璃電極之 pH 計來進行測量 (溫度設為 25℃)。

【0073】 在上述步驟中，使用的水是以離子交換法所製造的純水。並且，是使用下述水：為了驅除溶解於水中的 CO₂ 氣體，在使用前先在不溶出鹼的容器中煮沸 5 ~ 10

分鐘，再以不會吸收氣體的方式來進行冷卻，且電阻率為 $2 \times 10^4 \Omega \cdot m$ ($25^\circ C$) 以上的水。

【0074】 [測定黏度]

(調配溶液)

精密地稱量約 2.2 g 的羧甲基纖維素鈉鹽的試樣至附有栓塞的 300 ml 錐形瓶中，並依據式(7)來添加所需的水。

試樣(g) × (99 - 水分(%)) = 所需的水(g) … 式(7)

【0075】 (測定)

將羧甲基纖維素鈉鹽的上述水溶液放置一晚，之後以磁攪拌器攪拌約 5 分鐘，而使其為完全的溶液。之後，將該溶液轉移至口徑約 4.5 mm、高度約 145 mm 的附有蓋子的容器中，並投入 $25 \pm 0.2^\circ C$ 的恆溫槽中 30 分鐘。以玻棒將溶液溫度已成為 $25^\circ C$ 的溶液緩慢地加以攪拌。並且，安裝 BM 型黏度計的適當轉子和保護框，並使轉子旋轉，且讀取旋轉開始 3 分鐘後的刻度值(旋轉數為 60 rpm)。再者，依據轉子編號和轉子旋轉數來乘以表 1 的係數，並依據以下的式(8)來算出黏度值。

黏度 = 讀取的刻度值 × 係數 (mPa · s) … 式(8)

【0076】 [表 1]

轉子	60 轉 (rpm)
No. 1	1
No. 2	5
No. 3	20
No. 4	100

【0077】 [測定粒徑]

將分散介質設為異丙醇，且藉由雷射繞射式粒度分佈測定裝置(Malvern Instruments Ltd.製造的 Mastersizer 2000)來實施測定。

【0078】 [測定微膠體指數]

將羧甲基纖維素鈉鹽的試樣0.1g溶於蒸餾水1000ml中(3小時連續攪拌)，並在200網目的聚酯篩網上進行減壓過濾(-100mmHg)。進一步以蒸餾水稍微清洗，之後將篩網上殘留的含水膠體狀物與篩網一起稱量，並測定與僅以蒸餾水進行相同操作後的篩網的質量的差值，且依據以下的式(9)來算出微膠體指數。

$$\text{微膠體指數} = \frac{(\text{包含膠體狀物之篩網重量}) - (\text{濕潤篩網重量})}{\text{試樣(無水物)重量}} \times 100 \quad \dots \text{式 (9)}$$

【0079】 [測定固化時間]

在200ml的高型燒杯中投入85%甘油水溶液95g，且在利用攪拌裝置以150rpm進行攪拌下，投入羧甲基纖維素鈉鹽5g，該攪拌裝置是在螺旋槳攪拌機(three-one motor)上安裝錨型攪拌葉片而成。此時，測定羧甲基纖維素鈉鹽溶解而甘油水溶液固化的時間。

【0080】 2.製造羧甲基纖維素鈉鹽

[實施例1]

製作鹼溶液，該鹼溶液是在將異丙醇與水的摻合比調整成80：20(質量比)的溶劑1000g中，使氫氧化鈉110g溶解而成。將此鹼溶液投入容量5公升的雙軸揉合機型反應器中，且一面攪拌一面花費約5分鐘來添加片狀原料纖維素(棉絨紙漿：美國博凱技術公司製造的HVE(商品名))200g。在25℃攪拌50分鐘而實施鹼纖維素化反應。

【0081】 上述反應後，將反應混合物冷卻至30℃，並將一氯乙酸溶液調整至25℃，該一氯乙酸溶液是將一氯乙酸100g溶解於反應溶劑(異丙醇80g與水20g的混合物)中而成，之後花費10分鐘將該一氯乙酸溶液添加至反應器內的鹼纖維素中。之後，花費20分鐘逐漸提高溫度，使其成為78℃。在78℃放置90分鐘，藉此實施醚化反應。

【0082】 反應結束後，冷卻至50℃以下為止，並以50質量%乙酸水溶液來調整過量氫氧化鈉至pH7.5。

【0083】 之後，使用減壓過濾器來將反應混合物的反應溶劑進行汽化回收，而使粗羧甲基纖維素鈉鹽中的揮發成分減量至1～2倍量。再者，揮發成分約略成為33～50%。

【0084】 回收反應溶劑後，使用相同的揉合機，且在反應物中添加氫氧化鈉，而將粗羧甲基纖維素鈉鹽調整至pH8.1，之後以50～60℃實行加熱60分鐘。

【0085】 之後，取出粗羧甲基纖維素鈉鹽，並添加相對於粗羧甲基纖維素鈉鹽10倍量(質量比)的含水率20wt%的含水甲醇，來加以攪拌清洗30分鐘，而去除副產物鹽等。

【0086】 攪拌清洗後，以減壓過濾機將上述含水甲醇進行汽化回收，且回收粗羧甲基纖維素鈉鹽。重複進行此操作2次，之後將粗羧甲基纖維素鈉鹽進行乾燥、粉碎(細川密克朗股份有限公司製造的粉碎機)，並以80網目的標準篩網來獲得粉末的羧甲基纖維素鈉鹽。

【0087】 [實施例2]

將反應溶劑回收後的pH值設為8.5，加熱時間設為90分鐘，除此以外，利用與實施例1相同方式進行製造，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0088】 [實施例3]

將鹼纖維素化反應的異丙醇與水之混合溶劑的量變更為1400g，氫氧化鈉量變更為105g，反應溶劑回收後的pH值變更為8.4，除此以外，利用與實施例1相同方式進行製造，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0089】 [比較例1]

將鹼纖維素化反應的氫氧化鈉量變更為95g，反應溶劑回收後的pH值變更為7.5，加熱時間變更為15分鐘，除此以外，利用與實施例1相同方式進行製造，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0090】 [比較例2]

將鹼纖維素化反應的氫氧化鈉量變更為100g，反應溶劑回收後的pH值變更為8.5，加熱時間變更為90分鐘，除此以外，利用與實施例1相同方式進行製造，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0091】 [比較例3]

將鹼纖維素化反應的異丙醇與水之混合溶劑的量變更爲1400g，氫氧化鈉量變更爲105g，反應溶劑回收後的pH值變更爲8.2，加熱時間變更爲15分鐘，除此以外，利用與實施例1相同方式進行製造，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0092】 藉由上述方法所製造的羧甲基纖維素鈉鹽的製造條件和分析/測定結果表示於下述表2～表3。

【0093】 [表2]

	溶劑量	NaOH量	NaOH濃度	過量NaOH	回收後pH值	加熱時間
	g	g	%	莫耳		分鐘
實施例1	1000	110	35.5	0.34	8.1	60
實施例2	1000	110	35.5	0.34	8.5	90
實施例3	1400	105	27.3	0.24	8.4	60
比較例1	1000	95	32.2	0.04	7.5	15
比較例2	1000	100	33.3	0.14	8.5	90
比較例3	1400	105	27.3	0.24	8.2	15

【0094】 [表3]

	水分	鹽分	醚化度	0.5%pH 值	黏度	微膠體指數
	%	%			mPa·s	
實施例1	9.5	0.15	0.73	7.1	6960	18
實施例2	7.3	0.23	0.70	7.1	2210	36
實施例3	9.0	0.13	0.69	7.1	8100	76
比較例1	7.2	0.03	0.71	6.8	6920	470
比較例2	8.3	0.18	0.70	6.9	2400	120
比較例3	7.3	0.08	0.71	7.1	6760	318

【0095】 3. 羧甲基纖維素鈉鹽的分級

爲了確認平均粒徑對於溶解速度的影響，實施例 1 和比較例 1 所製造的羧甲基纖維素鈉鹽，是利用標準篩網進行篩分(sieving)，而獲得下述表 4 所記載的粒徑的羧甲基纖維素鈉鹽。

【0096】 實施例 2 和 3、比較例 2 和 3 所製造的羧甲基纖維素鈉鹽，是實行藉由氣流式粉碎機(counter jet mill，細川密克朗股份有限公司製造)所進行的粉碎，之後實行前述分級，而獲得下述表 4 所記載的粒徑的羧甲基纖維素鈉鹽。

【0097】 經實行分級的羧甲基纖維素鈉鹽，其經實行各種評估的結果表示於下述表 4。

【0098】 [表 4]

	分級	水分	黏度	粒徑	微膠體指數	固化時間
		%	mPa·s	μm		秒
實施例 1-①	80 網目過篩	9.5	6960	77.4	18	420
實施例 1-②	150 網目過篩	9.5	7140	53.8	18	345
實施例 1-③	200 網目過篩	9.5	7240	32.2	20	362
實施例 1-④	400 網目過篩	9.5	7080	22.7	19	337
實施例 1-⑤	500 網目過篩	9.5	6260	14.7	16	224
實施例 2-①	80 網目過篩	7.3	2210	80.2	36	405
實施例 2-②	噴射流粉碎機	7.3	2060	45.0	36	359
實施例 3-①	80 網目過篩	9.0	8100	78.8	76	440
實施例 3-②	噴射流粉碎機	6.2	6400	35.7	76	330
比較例 1-①	80 網目過篩	6.0	6920	79.8	470	1200
比較例 1-②	200 網目過篩	6.0	7060	34.9	376	345
比較例 1-③	400 網目過篩	6.0	6800	24.0	403	170
比較例 1-④	500 網目過篩	6.0	6220	17.7	446	80
比較例 2-①	80 網目過篩	7.1	2400	76.0	120	860
比較例 2-②	噴射流粉碎機	6.4	2130	36.3	129	350
比較例 3-①	80 網目過篩	8.3	6760	79.4	318	1080
比較例 3-②	噴射流粉碎機	5.6	5920	28.5	272	240

【 0 0 9 9 】 4 . 評 估 電 池 特 性

實施羧甲基纖維素鈉鹽的電池特性的評估。

【 0 1 0 0 】 [作 成 電 極]

將市售的石墨系的負極活性物質(粒徑：13.8 μm；比表面積：2.9 m²/g)98g、羧甲基纖維素鈉鹽1g投入行星式粉碎機(PRIMIX Corporation製造，商品型號：HIVIS MIX 2P-03型)中，並實行攪拌10分鐘。以電極糊漿的固形分成爲60%的方式來添加水，並實行攪拌30分鐘，進一步以最終固形分成爲50%的方式來追加水，且攪拌30分鐘，並且添加黏結劑2g(以固形分換算相

當於 1 g)，進一步在 -100 mmHg 下一面實行除氣一面攪拌 10 分鐘，而獲得電極糊漿。

【0101】 利用塗敷器 (applicator)，以成為 140 μm 的厚度的方式，將所獲得的電極糊漿塗佈在 10 μm 的銅箔上，並立即以 100 $^{\circ}\text{C}$ 進行預乾燥 10 分鐘，之後在減壓下以 130 $^{\circ}\text{C}$ 進行乾燥 8 小時。進一步將乾燥後的電極進行輥壓，而獲得 8 mg/cm^2 的負極，其電極密度為 1.50 g/cm^3 。

【0102】 [測定黏度]

前述電極糊漿，是利用布魯克菲爾德公司製造的黏度計來測定在 25 $^{\circ}\text{C}$ 時 60 rpm 的黏度。

【0103】 [電極表面狀態評估]

電極塗佈表面的條紋或針孔，能夠利用目視明顯看到時設為「C」，在數公尺的塗佈電極上確認到數個斑點時設為「B」，在數公尺的塗佈電極上完全未發現斑點時設為「A」。

【0104】 [測定黏著力]

將電極切割成 1.8 $\text{cm} \times 15 \text{ cm}$ 的條狀來作為試驗片，並將活性物質面朝上且加以固定。在試驗片的活性物質層表面貼附透明膠帶，之後自試驗片的其中一端，以 50 $\text{mm}/\text{分鐘}$ 的速度朝 180 度方向將透明膠帶拉起並剝離，而測定此時的應力。測定實行 3 次並求得其平均值，而作為黏著力。

【0105】 將評估結果表示於下述表 5 中。

【0106】 [表 5]

	分級	糊漿黏度	電極表面狀況	黏著力
		mPa·s		N/cm
實施例 1-①	80 網目過篩	8400	A	0.163
實施例 1-②	150 網目過篩	7340	A	0.158
實施例 1-③	200 網目過篩	7120	A	0.155
實施例 1-④	400 網目過篩	6600	A	0.156
實施例 1-⑤	500 網目過篩	5400	A	0.135
實施例 2-①	80 網目過篩	2900	A	0.115
實施例 2-②	噴射流粉碎機	2760	A	0.116
實施例 3-①	80 網目過篩	9100	A	0.162
實施例 3-②	噴射流粉碎機	6680	A	0.158
比較例 1-①	80 網目過篩	8370	C	0.162
比較例 1-②	200 網目過篩	7530	A~B	0.155
比較例 1-③	400 網目過篩	4860	A	0.122
比較例 1-④	500 網目過篩	4200	A	0.121
比較例 2-①	80 網目過篩	4000	C	0.133
比較例 2-②	噴射流粉碎機	2760	A~B	0.110
比較例 3-①	80 網目過篩	8800	C	0.174
比較例 3-②	噴射流粉碎機	6030	A~B	0.143

【0107】 實施例 1 ~ 3 的羧甲基纖維素鈉鹽，是在醚化度 0.6 ~ 0.8 的範圍內，且其 1 % 黏度為 1000 mPa·s 以上，如表 4、表 5 所示，可知已能夠製作一種電極糊漿，其即使粒徑不同，也顯現穩定的對於集電體面的黏著性。

【0108】 相對於此，比較例 1 和 2 在醚化反應時，以每一無水葡萄糖單元計的過量鹼分別是 0.04 和 0.14，而為 0.20 以下，因此，其結果是所獲得的羧甲基纖維素鈉鹽會隨著粒徑的不同，對溶解性產生影響，因而電極糊漿黏度產生差異，且黏著力亦產生差異。

【0109】 比較例 3 的加熱時間為 15 分鐘而較短，因此，其結果是所獲得的羧甲基纖維素鈉鹽會隨著粒徑的不

同，對溶解性產生影響，因而電極糊漿黏度產生差異，且黏著力亦產生差異。

[產業上的可利用性]

【0110】藉由本發明的製造方法所獲得的羧甲基纖維素鹽，作為使電極活性物質黏著於非水系電解液二次電池的電極上的黏著劑是有用的，該非水系電解液二次電池是使用於電子機器電子機器，尤其是行動電話、PDA、筆記型電腦等可攜式裝置中。

【0111】已詳細且參考特定的實施態樣來說明本發明，但是對於該發明所屬技術領域中具有通常知識者而言，明顯可知的是可在不偏離本發明的精神及範圍內施加各種變更或修正。

【0112】本申請案是基於2014年8月28日申請的國際專利申請案PCT/JP2014/072525，且將該申請案的內容作為參照而加入本申請案的內容中。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

【0113】國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0114】國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其是在使鹼與纖維素進行反應的鹼纖維素化反應後，實行醚化反應，該非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：

(1) 鹼纖維素化反應步驟，其使用碳數 3 以下的醇類與水的混合比也就是質量比為 75 : 25 ~ 95 : 5 之混合溶劑，且鹼相對於水的濃度為 25 ~ 40 質量%；

(2) 醚化反應步驟，其在鹼過量下實行反應，該鹼過量，以前述纖維素的每一脫水葡萄糖單元計，為 0.2 ~ 0.5 莫耳；

(3) 中和步驟，其在醚化反應結束後，添加酸來將反應混合物的 pH 值調整成 6.0 ~ 8.0；及，

(4) 加熱步驟，其在前述中和步驟結束後，去除混合溶劑，並添加鹼來將反應混合物的 pH 值調整成 8.0 ~ 9.0，之後以 40 ~ 70℃ 實行加熱處理 30 ~ 120 分鐘。

【第2項】 如請求項 1 所述的非水系電解液二次電池的電極用羧甲基纖維素鹽的製造方法，其中，

前述碳數 3 以下的醇類與水的混合比也就是質量比為 80 : 20；

前述鹼相對於水的濃度為 27.3 ~ 35.5 質量 % ；

前述以每一脫水葡萄糖單元計的過量鹼為 0.24 ~ 0.34 莫耳 ；

在前述中和步驟中，將 pH 值調整成 7.5 ；

前述加熱步驟的處理溫度為 50 ~ 60 °C，處理時間為 60 分鐘 ~ 90 分鐘 ；

並且，前述加熱步驟中的 pH 值為 8.0 ~ 8.5 。

【第3項】 一種非水系電解液二次電池用電極，其特徵在於，是藉由下述方式形成：將藉由如請求項 1 或 2 所述的製造方法所獲得的羧甲基纖維素鹽與電極活性物質進行乾式混合，之後添加水，而將電極活性物質分散於水中，並添加黏結劑來調配電極糊漿，且將該電極糊漿塗佈於集電體上。

【第4項】 一種非水系電解液二次電池，其特徵在於，具備如請求項 3 所述的非水系電解液二次電池用電極。