

【發明說明書】

【中文發明名稱】能源裝置電極形成用組成物、能源裝置用正極及能源裝置

【英文發明名稱】COMPOSITION FOR FORMING ENERGY DEVICE

ELECTRODE, POSITIVE ELECTRODE FOR ENERGY DEVICE, AND
ENERGY DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種能源裝置電極形成用組成物、能源裝置用正極及能源裝置。

【先前技術】

【0002】 作為筆記型電腦、行動電話、個人數位助理 (Personal Digital Assistant, PDA) 等攜帶式資訊終端機 (portable information terminal) 的電源，已廣泛使用一種具有高能源密度的非水電解液系能源裝置也就是鋰離子二次電池。

【0003】 鋰離子二次電池中，作為負極的活性物質，主要使用具有多層結構之碳材料，該碳材料能夠讓鋰離子插入多層結構之間 (形成鋰層間化合物) 和使鋰離子從各層之間脫離。又，作為正極的活性物質，主要使用含鋰之金屬複合氧化物。鋰離子二次電池的電極，是藉由下述方式製作：將這些活性物質、黏結劑樹脂、溶劑 (N-甲基-2-吡咯啉酮、水等) 等加以揉合，來製備漿料，繼而，以轉印輥等來將該漿料塗佈在集電體也就是金屬箔的單面或

雙面，並藉由乾燥去除溶劑來形成混合劑層後，以輥壓機等進行壓縮成形。

【0004】 作為含鋰之金屬複合氧化物，大多使用鈷酸鋰 (LiCoO_2)、錳酸鋰 (LiMn_2O_4)、鎳錳鈷酸鋰 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)、磷酸鋰鐵 (LiFePO_4) 等，且能夠根據目的而使用單獨1種或將2種以上組合使用。

【0005】 作為黏結劑樹脂，從電化學的穩定性、對電解液的耐溶性等觀點而言，大多使用聚偏二氟乙烯(以下稱為PVDF)。

【0006】 又，近年來，要求鋰離子二次電池的進一步高能源密度化，因而已提案一種容量密度大的正極活性物質。作為這種活性物質，已提案一種增加了鎳的比例之鎳錳鈷酸鋰、鎳鈷鋁酸鋰等(例如參照專利文獻1)。

【0007】 在增加了鎳的比例的含鋰之金屬複合氧化物中，有時殘留有製造含鋰之金屬複合氧化物時所使用的LiOH等鹼金屬氫氧化物(鹼性物質)。另一方面，已知如果經常作為黏結劑樹脂使用的PVDF與鹼性物質接觸，則會因HF的脫去反應(elimination reaction)導致變質(例如參照專利文獻1)。通常是將包含了含鋰之金屬複合氧化物和PVDF之正極漿料塗佈在集電體上，來製作非水電解液系能源裝置用電極。然而，如果水分混入正極漿料中，則會使正極漿料顯示鹼性。此情形被認為原因在於，含鋰之金屬複合氧化物中包含的LiOH等鹼金屬氫氧化物逐漸溶析至包含水之溶劑中。由於正極漿料顯示鹼性，

以致 P V D F 有時會變質。由於 P V D F 變質，以致有正極漿料膠化的傾向。

【0008】 因此，作為能夠防止正極漿料膠化的正極活性物質的製造方法，已揭示一種正極活性物質的製造方法，是製造由特定層狀化合物所組成之正極活性物質的方法，該製造方法的特徵在於，僅選擇下述正極活性物質：將合成後的正極活性物質粉末在純水中攪拌混合後，當測定靜置而獲得的上清液的 pH 值時，該 pH 值在特定範圍內的正極活性物質（例如參照專利文獻 2）。

[先前技術文獻]

（專利文獻）

【0009】

專利文獻 1：日本特開 2008-235147 號公報

專利文獻 2：日本專利第 4951823 號公報

（非專利文獻）

【0010】

非專利文獻 1：電極黏結劑的各種分析 The TRC News No.117 (Sep.2013)

【發明內容】

【0011】 [發明所欲解決的問題]

然而，專利文獻 2 中所記載的技術，可能發生容量密度下降或循環特性下降的情形。

【0012】 本發明是有鑑於上述事由而完成，其目的在於提供一種能源裝置電極形成用組成物、以及使用了該能源裝置電極形成用組成物而得之能源裝置用正極及能源裝置，該能源裝置電極形成用組成物在使用鎳含率高之含鋰之金屬複合氧化物作為正極活性物質的情況下能夠抑制漿料膠化和漿料沉澱。

[解決問題的技術手段]

【0013】 本發明的其中一態樣，有關例如以下技術。

< 1 > 一種能源裝置電極形成用組成物，其含有：正極活性物質，其包含了含鋰之金屬複合氧化物，該含鋰之金屬複合氧化物具有鋰與鎳，且鎳在鋰除外之金屬中所占的比例為50莫耳%以上；包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂；及，氟樹脂；

並且，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和前述氟樹脂的以質量基準計的混合比（包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂）為90：10～50：50。

< 2 > 如< 1 >所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，進一步包含源自由下述式(II)表示的單體的結構單元。

【0014】



【0015】 式(II)中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子或一價烴基， n 表示1～50的整數。

<3> 如<2>所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，相對於前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中含有的前述源自含腈基單體的結構單元1莫耳，前述源自由式(II)表示的單體的結構單元的比率為0.001莫耳～0.2莫耳。

<4> 如<1>～<3>中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，進一步包含源自由下述式(III)表示的單體的結構單元。

【0016】



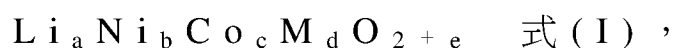
【0017】 式(III)中， R_3 表示氫原子或甲基， R_4 表示碳數為4～30的烷基。

<5> 如<4>所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，相對於前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中含有的前述源自含腈基單體的結構單元1莫耳，前述源自由式(III)表示的單體的結構單元的比率為0.001莫耳～0.2莫耳。

< 6 > 如 < 1 > ~ < 5 > 中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述含腈基單體包含丙烯腈。

< 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述氟樹脂包含聚偏二氟乙烯 (P V D F)。

< 8 > 如 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述含鋰之金屬複合氧化物包含由下述式(I)表示的化合物：



式(I)中，M是選自由鋁(Al)、錳(Mn)、鎂(Mg)及鈣(Ca)所組成之群組中的至少1種，a、b、c、d及e各自滿足 $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.2$ 及 $b + c + d = 1$ 。

< 9 > 一種能源裝置用正極，其具有：

正極集電體；及，

正極混合劑層，其設置在前述正極集電體的至少一表面上，且包含 < 1 > ~ < 8 > 中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物。

< 10 > 一種能源裝置，其包含 < 9 > 所述之能源裝置用正極。

< 11 > 如 < 10 > 所述之能源裝置，其中，前述能源裝置是鋰離子二次電池。

[發明的功效]

【0018】 根據本發明，能夠提供一種能源裝置電極形成用組成物、以及使用了該能源裝置電極形成用組成物而得之能源裝置用正極及能源裝置，該能源裝置電極形成用組成物在使用鎳含率高之含鋰之金屬複合氧化物作為正極活性物質的情況下能夠抑制漿料膠化和漿料沉澱。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0019】 以下，說明本發明的較佳實施形態。再者，本說明書中特別提及的事項以外且為實施本發明時所必要之事物，可視為本發明所屬技術領域中具有通常知識者能夠依據能源裝置領域中的先前技術來設計的事項。本發明，能夠依據本說明書中所揭示的內容與能源裝置領域中的技術常識來實施。

【0020】 在本說明書中，所謂「步驟」的用語，除了自其他步驟獨立出來的步驟以外，即便無法明確與其他步驟區分時，只要能夠達成該步驟的目的，該步驟亦包含在內。

在本說明書中使用「～」來表示的數值範圍中，包含「～」前後所述的數值，來分別作為最小值和最大值。

在本說明書中以階段性記載的數值範圍中，由一個數值範圍所記載的上限值或下限值，可置換為另一階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。又，本說明書中所記載

的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值，可置換為實施例所示的數值。

在本說明書中，組成物中的各成分的含率，當組成物中存在有複數種符合各成分的物質時，只要未特別說明，意指存在於組成物中的該複數種物質的合計含率。

在本說明書中，組成物中的各成分的粒徑，當組成物中存在有複數種符合各成分的粒子時，只要未特別說明，意指關於存在於組成物中的該複數種粒子的混合物的數值。

在本說明書中，所謂「層」或「膜」的用語，當觀察存在有該層或膜之區域時，除了形成於該區域整體的情況以外，亦包含僅形成於一部份的該區域的情況。

在本說明書中，「(甲基)丙烯酸」意指丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少1種，「(甲基)丙烯酸酯」意指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少1種。

在本說明書中，「黏結劑樹脂」，是指具有能夠使活性物質等的粒子彼此黏結的功能之樹脂。

【0021】 < 能源裝置電極用複合樹脂 >

本揭示的能源裝置電極用複合樹脂，其含有：包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂、及氟樹脂。本揭示的能源裝置電極用複合樹脂，可用於形成含有正極活性物質之正極混合劑層，該正極活性物質包含了含鋰之金屬複合氧化物(以下，有時稱為特定金屬氧化物)，該含鋰之金屬複

合氧化物具有鋰與鎳，且鎳在鋰除外之金屬中所占的比例為50莫耳%以上。

【0022】 當將本揭示的能源裝置電極用複合樹脂用於形成含有正極活性物質之正極混合劑層，該正極活性物質包含特定金屬氧化物時，能夠抑制漿料膠化和漿料沉澱。雖然其理由並不明確，但推測如下所述。

再者，在本揭示中，「漿料沉澱」，是指下述現象：在將正極活性物質、導電性材料、黏結劑樹脂等混合於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等溶劑中而得之漿料內，正極活性物質沉澱。當使用正極活性物質沉澱後之漿料來在集電箔上形成正極混合劑層時，有時會損及正極混合劑層的均質性，根據情況而有可能引起塗佈機故障。

【0023】 PVDF等氟樹脂，如果與LiOH等鹼性物質接觸，則有因HF的脫去反應導致變質的傾向。因此，當使用PVDF等氟樹脂來形成混合劑層時，有包含PVDF等氟樹脂之漿料膠化的傾向。尤其，當使用了包含特定金屬氧化物之正極活性物質時，漿料容易膠化。

另一方面，相較於氟原子，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的腈基，在與鹼性物質接觸時不易產生脫去反應。因此，相較於氟樹脂，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，在與鹼性物質接觸時有不易變質的傾向。

【0024】 又，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，容易吸附在粒子狀導電性材料上，而有使粒子狀導電性材料在漿料中過度分散的傾向。如果是粒子狀導電性材料過

度分散的狀態，則不易形成導電性材料的高次結構，從而變得不易將正極活性物質保持在導電性材料的高次結構內。因此，當使用包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂來形成混合劑層時，有使用了包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂而得之漿料發生沉澱的傾向。尤其是當導電性材料在混合劑層中所占的含率為1.5質量%以下時，漿料容易沉澱。

另一方面，P V D F等氟樹脂，由於氟樹脂中包含氟原子，因此不易使粒子狀導電性材料分散，因而容易形成導電性材料的高次結構。因此，變得容易將正極活性物質保持在導電性材料的高次結構內，而有漿料不易沉澱的傾向。

【0025】 由於本揭示的能源裝置電極用複合樹脂，含有包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂，因此推測能夠發揮包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂所具有的抑制漿料膠化的功效、及氟樹脂所具有的抑制漿料沉澱的功效，因而能夠抑制漿料膠化和漿料沉澱。

尤其，即便在使用了包含特定金屬氧化物之正極活性物質的情況下，漿料仍不易膠化。進一步，即便是導電性材料在混合劑層中所占的含率為1.5質量%以下之漿料，仍不易發生漿料沉澱。

【0026】 在本揭示中，氟樹脂是指在主鏈中包含下述結構單元之樹脂：將聚乙烯骨架中的一部分或全部氫原子取代成氟原子而成之結構單元。

進一步，在本揭示中，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，是指下述樹脂：在主鏈中包含源自含腈基單體的結構單元，並且在主鏈中不含將聚乙烯骨架中的一部分或全部氫原子取代成氟原子而成的結構單元之樹脂。

【0027】 以下，詳細說明用以構成本揭示的能源裝置電極用複合樹脂的成分。再者，關於正極活性物質，將於後面敘述。

【0028】 (包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂)

本揭示的能源裝置電極用複合樹脂，含有包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂。

【0029】 — 含腈基單體 —

作為本揭示中使用的含腈基單體，並無特別限制。作為含腈基單體，可列舉：丙烯腈、甲基丙烯腈等丙烯酸系含腈基單體； α -氰基丙烯酸酯、二氰亞乙烯(vinylidene cyanide)等氰系含腈基單體；反丁烯二腈(fumaronitrile)等反丁烯二酸系含腈基單體等。

其中，從進行聚合的容易程度、性價比、電極的柔軟性、可撓性、耐氧化性、對於電解液的耐膨潤性等觀點而言，較佳是丙烯腈。丙烯腈在含腈基單體中所占的比率，例如，較佳是5質量%~100質量%，更佳是50質量%~100質量%，進一步更佳是70質量%~100質量%。這些含腈基單體，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

作為含腈基單體，當合併使用丙烯腈與甲基丙烯腈時，相對於含腈基單體的總量，丙烯腈的含率，例如，較佳是5質量%～95質量%，更佳是50質量%～95質量%。

【0030】 一由式(II)表示的單體－

從電極的柔軟性的觀點而言，本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，較佳是進一步包含源自由式(II)表示的單體的結構單元。

【0031】



【0032】 此處， R_1 表示氫原子或甲基。

n 表示1～50的整數，在其中一態樣中，較佳是2～30的整數，更佳是2～15的整數，進一步更佳是2～10的整數。又，在另一態樣中， n 較佳是1～30的整數，更佳是1～15的整數，進一步更佳是1～10的整數。

R_2 表示氫原子或一價烴基，例如，較佳是碳數為1～30的一價烴基，更佳是碳數為1～25的一價烴基，進一步更佳是碳數為1～12的一價烴基。再者，當一價烴基具有取代基時，設為該一價烴基的碳數中不包含取代基中包含的碳數。

若 R_2 是氫原子或碳數為1～30的一價烴基，則有能夠獲得對於電解液的充分的耐膨潤性的傾向。此處，作為一價烴基，可列舉例如烷基和苯基。 R_2 ，較佳是碳數為1

～12的烷基或苯基。烷基，可以是直鏈，亦可以是支鏈，亦可以是環狀。

由 R_2 表示的烷基或苯基的一部分氫原子可被取代基取代。作為 R_2 為烷基時的取代基，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；包含氮原子之取代基、包含磷原子之取代基、芳香環等。作為 R_2 為苯基時的取代基，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；包含氮原子之取代基、包含磷原子之取代基、芳香環、碳數為3～10的直鏈、支鏈或環狀的烷基等。

【0033】 作為由式(II)表示的單體，可使用市售品，亦可使用合成品。作為能夠以市售品方式取得的由式(II)表示的單體，具體而言，可列舉例如：丙烯酸2-甲氧基乙酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造，商品名：LIGHT ACRYLATE EC-A)、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造，商品名：LIGHT ACRYLATE MTG-A；及，新中村化學工業股份有限公司製造，商品名：NK ESTER AM-30G)、甲氧基聚($n=9$)乙二醇丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造，商品名：LIGHT ACRYLATE 130-A；及，新中村化學工業股份有限公司製造，商品名：NK ESTER AM-90G)、甲氧基聚($n=13$)乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造，商品名：NK ESTER AM-130G)、甲氧基聚($n=23$)乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造，商品名：NK

ESTER AM-230G)、辛氧基聚($n = 18$)乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER A-OC-18E)、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ACRYLATE P-200A; 及, 新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER AMP-20GY)、苯氧基聚($n = 6$)乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER AMP-60G)、壬基酚EO加成物($n = 4$)的丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ACRYLATE NP-4EA)、壬基酚EO加成物($n = 8$)的丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ACRYLATE NP-8EA)、甲氧基二乙二醇甲基丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ESTER MC; 及, 新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER M-20G)、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ESTER MTG)、甲氧基聚($n = 9$)乙二醇甲基丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製造, 商品名: LIGHT ESTER 130MA; 及, 新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER M-90G)、甲氧基聚($n = 23$)乙二醇甲基丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造, 商品名: NK ESTER M-230G)、以及甲氧基聚($n = 30$)乙二醇甲基丙烯酸酯

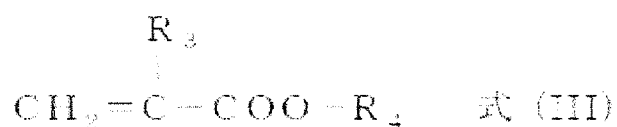
(共榮社化學股份有限公司製造，商品名：LIGHT ESTER 041MA)。

其中，從與丙烯腈等含腈基單體進行共聚合時的反應性等觀點而言，更佳是甲氧基三乙二醇丙烯酸酯(通式(II)的 R_1 為H， R_2 為 CH_3 ， n 為3)。這些由式(II)表示的單體，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0034】 — 由式(III)表示的單體 —

從電極的柔軟性的觀點而言，本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，較佳是進一步包含源自由式(III)表示的單體的結構單元。

【0035】



【0036】 此處， R_3 表示氫原子或甲基。 R_4 表示碳數為4～30的烷基，較佳是碳數為5～25的烷基，更佳是碳數為6～20的烷基，進一步更佳是碳數為8～16的烷基。若由 R_4 表示的烷基的碳數為4以上，則有能夠獲得充分的可撓性的傾向。若由 R_4 表示的烷基的碳數為30以下，則有能夠獲得對於電解液的充分的耐膨潤性的傾向。此處，當由 R_4 表示的烷基具有取代基時，設為該烷基的碳數中不包含取代基中包含的碳數。

由 R_4 表示的烷基，可以是直鏈狀，亦可以是支鏈狀，亦可以是環狀。

由 R_4 表示的烷基的一部分氫原子可被取代基取代。作為取代基，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；包含氮原子之取代基、包含磷原子之取代基、芳香環、碳數為 3 ~ 10 的環烷基等。作為由 R_4 表示的烷基，除了直鏈狀、支鏈狀或環狀的烷基以外，還可列舉：氟烷基、氯烷基、溴烷基、碘烷基等鹵化烷基等。

【0037】 作為由式(III)表示的單體，可使用市售品，亦可使用合成品。作為能夠以市售品方式取得的由式(III)表示的單體，具體而言，可列舉下述包含碳數為 4 ~ 30 的烷基之(甲基)丙烯酸酯類等：(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸異十八烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異莰酯等。

又，當 R_4 為氟烷基時，可列舉：丙烯酸 1,1-雙(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙烯酸九氟異丁酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一氟己酯、丙烯酸

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 - 十五氟辛酯、丙烯酸 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 - 十七氟癸酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10 - 十九氟癸酯等丙烯酸酯化合物；甲基丙烯酸九氟三級丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4 - 七氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5 - 八氟戊酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7 - 十二氟庚酯、甲基丙烯酸十七氟辛酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8 - 十五氟辛酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9 - 十六氟壬酯等甲基丙烯酸酯化合物等。

由式(III)表示的這些單體，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0038】 — 含羧基單體 —

從集電體與混合劑層的密合性的觀點而言，本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，可包含源自含羧基單體並含羧基之結構單元。

作為含羧基單體，並無特別限制，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸等丙烯酸系含羧基單體；巴豆酸等巴豆酸系含羧基單體；馬來酸及其酸酐等馬來酸系含羧基單體；伊康酸及其酸酐等伊康酸系含羧基單體；檸康酸及其酸酐等檸康酸系含羧基單體等。

其中，從進行聚合的容易程度、性價比、電極的柔軟性、可撓性等觀點而言，較佳是丙烯酸。含羧基單體，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂合併使用作為含羧基單體的丙烯酸與甲基丙烯酸時，相對於含羧基單體的總量，丙烯酸的含率，例如，較佳是5質量%～95質量%，更佳是50質量%～95質量%。

【0039】 — 其他單體 —

本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，除了源自含腈基的結構單元、根據需要而包含的源自由式(II)表示的單體的結構單元、源自由式(III)表示的單體的結構單元及源自含羧基單體並含羧基之結構單元以外，亦可適當組合源自與這些單體不同的其他單體的結構單元。

作為其他單體，並無特別限定，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯等短鏈(甲基)丙烯酸酯類；氯乙烯、溴乙烯、偏二氯乙烯等鹵化乙烯類；馬來醯亞胺、苯基馬來醯亞胺、(甲基)丙烯醯胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、(甲基)烯丙基磺酸鈉、(甲基)烯丙氧基苯磺酸鈉、苯乙烯磺酸鈉、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙磺酸鈉及其鹽等。這些其他單體，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0040】 — 源自各單體的結構單元的比率 —

當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂包含選自由源自由式(II)表示的單體的結構單元、源自由式(III)表示的單體的結構單元及源自含羧基單體並含羧基之結構單元所組成之群組中的至少1種時，相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳的比率，較佳是以下莫耳比。

【0041】 當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂包含源自由式(II)表示的單體的結構單元時，相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自由式(II)表示的單體的結構單元的比率，較佳是0.001莫耳～0.2莫耳，更佳是0.003莫耳～0.05莫耳，進一步更佳是0.005莫耳～0.02莫耳。

如果相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自由式(II)表示的單體的結構單元的比率在0.001莫耳～0.2莫耳的範圍內，則有下述傾向：在不損及與正極集電體的黏合性、尤其是與使用了鋁箔的正極集電體的黏合性及對於電解液的耐膨潤性的情況下，電極的柔軟性和可撓性變良好。

【0042】 當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂包含源自由式(III)表示的單體的結構單元時，相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自由式(III)表示的單體的結構單元的比率，較佳是0.001莫耳～0.2莫耳，更佳是0.003莫耳～0.05莫耳，進一步更佳是0.005莫耳～0.02莫耳。

如果相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自由式(III)表示的單體的結構單元的比率在0.001莫耳～0.2莫耳的範圍內，則有下述傾向：在不損及與正極集電體的黏合性、尤其是與使用了鋁箔的正極集電體的黏合性及對於電解液的耐膨潤性的情況下，電極的柔軟性和可撓性變良好。

【0043】 當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂包含源自含羧基單體並含羧基之結構單元時，相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自含羧基單體並含羧基之結構單元的比率，較佳是0.01莫耳～0.2莫耳，更佳是0.02莫耳～0.1莫耳，進一步更佳是0.03莫耳～0.06莫耳。

如果相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自含羧基單體並含羧基之結構單元的比率在0.01莫耳～0.2莫耳的範圍內，則有下述傾向：在不損及電極的柔軟性和可撓性的情況下，與正極集電體的黏合性、尤其是與使用了鋁箔的正極集電體的黏合性及對於電解液的耐膨潤性優異。

在其中一態樣中，於包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中，相對於源自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自含羧基單體並含羧基之結構單元的比率可以小於0.01莫耳，亦可以是0.005莫耳以下，亦可以是0莫耳。

【0044】 當本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂包含源自其他單體的結構單元時，相對於源

自含腈基單體的結構單元1莫耳，源自其他單體的結構單元的比率，較佳是0.005莫耳～0.1莫耳，更佳是0.01莫耳～0.06莫耳，進一步更佳是0.03莫耳～0.05莫耳。

【0045】 又，以包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的總量作為基準計，本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中的源自含腈基單體的結構單元的含率，較佳是80莫耳%以上，更佳是90莫耳%以上。

【0046】 本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，可包含源自交聯成分的結構單元、源自橡膠成分的結構單元等，該源自交聯成分的結構單元是用以補充對於電解液的耐膨潤性，該源自橡膠成分的結構單元是用以補充電極的柔軟性和可撓性。

【0047】 一包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的製造方法－

作為用以合成本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的聚合方式，可列舉：沉澱聚合、整體聚合(bulk polymerization)、懸浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等；並無特別限制。從進行合成的容易程度、進行回收、精製等後處理的容易程度等觀點而言，較佳是水中沉澱聚合。

以下，詳細說明水中沉澱聚合。

【0048】 一聚合起始劑－

從聚合起始效率等觀點而言，作為實行水中沉澱聚合時的聚合起始劑，較佳是水溶性聚合起始劑。

作為水溶性聚合起始劑，可列舉：過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鈉等過硫酸鹽、過氧化氫等水溶性過氧化物；2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽等水溶性偶氮化合物；氧化還原型(Redox型)聚合起始劑，其是將過硫酸鹽等氧化劑、亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫銨、硫代硫酸鈉、亞硫酸氫鹽(hydrosulfite)等還原劑、及硫酸、硫酸鐵、硫酸銅等聚合促進劑加以組合而得。

【0049】 其中，從進行樹脂合成的容易程度等觀點而言，較佳是過硫酸鹽、水溶性偶氮化合物等。過硫酸鹽中，特佳是過硫酸銨。

再者，當選擇丙烯腈作為含腈基單體，選擇丙烯酸作為含羧基單體，且選擇甲氧基三乙二醇丙烯酸酯作為由式(II)表示的單體來實行水中沉澱聚合時，由於在單體(亦稱為monomer)的狀態中三者皆為水溶性，因此水溶性聚合起始劑能夠有效地發揮作用，而順利地開始聚合。而且，聚合物會隨著聚合進展而逐漸析出，因此反應系成為懸浮狀態，最終能夠以高產率獲得未反應物較少的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂。

【0050】 相對於合成包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂時所使用的單體的總量，聚合起始劑，例如，較佳是在0.001莫耳%～5莫耳%的範圍內使用，更佳是在0.01莫耳%～2莫耳%的範圍內使用。

【0051】 —鏈轉移劑—

又，實行水中沉澱聚合時，為了調節分子量等目的，能夠使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可列舉：硫醇化合物、四氯化碳、 α -甲基苯乙烯二聚物等。其中，從臭味較少等觀點而言，較佳是 α -甲基苯乙烯二聚物。

【0052】 — 溶劑 —

實行水中沉澱聚合時，為了調節所析出的樹脂的粒徑等，亦可根據需要而加入水以外的溶劑。

作為水以外的溶劑，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺類；N,N-二甲基伸乙基脲、N,N-二甲基伸丙基脲、四甲基脲等脲類； γ -丁內酯、 γ -己內酯等內酯類；碳酸伸丙酯等碳酸酯類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丁基賽珞蘇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、乙基賽珞蘇乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯等酯類；二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等乙二醇二甲醚類；甲苯、二甲苯、環己烷等烴類；二甲基亞砷等亞砷類；環丁砷等砷類；甲醇、異丙醇、正丁醇等醇類等。這些溶劑，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0053】 — 聚合方法 —

水中沉澱聚合，是藉由例如下述方式實行：將含腈基單體、以及根據需要而使用的含羧基單體、由式(II)表示的單體、由式(III)表示的單體及其他單體導入溶劑中，較佳是將聚合溫度設為0℃～100℃，更佳是設為30℃～

95℃，較佳是保持1小時～50小時，更佳是保持2小時～12小時。

【0054】 若聚合溫度為0℃以上，則有促進聚合反應的傾向。又，若聚合溫度為100℃以下，則有下述傾向：即便在使用水作為溶劑時，仍不易變成水蒸發而變得無法聚合的狀態。

【0055】 本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的重量平均分子量，較佳是10000～1000000，更佳是100000～800000，進一步更佳是250000～700000。

在本揭示中，重量平均分子量是指根據下述方法所測定而得的數值。

將測定對象溶於N-甲基-2-吡咯啉酮中，並使其通過聚四氟乙烯(PTFE)製的過濾器(倉敷紡績股份有限公司製造，高效能液相層析(HPLC)前處理用，商品名：Chromatodisc，型號：13N，孔徑：0.45 μm)來去除不溶成分。使用凝膠滲透層析儀(GPC，由以下部分串聯而成，泵：L6200 Pump(日立製作所股份有限公司製作)，偵測器：示差折射率偵測器L3300 RI Monitor(日立製作所股份有限公司製作)，管柱：TSK gel-G5000HXL與TSK gel-G2000HXL(皆為東曹股份有限公司製造)；管柱溫度：30℃，溶析液：N-甲基-2-吡咯啉酮，流速：1.0 ml/分鐘，標準物質：聚苯乙烯)來測定重量平均分子量。

【0056】 本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的酸價，較佳是 $0 \text{ mg KOH/g} \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ ，更佳是 $0 \text{ mg KOH/g} \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ ，進一步更佳是 $0 \text{ mg KOH/g} \sim 5 \text{ mg KOH/g}$ 。

【0057】 在本揭示中，酸價是指根據下述方法所測定而得的數值。

首先，精準秤量 1 g 測定對象後，對該測定對象添加 30 g 丙酮，來溶解測定對象。繼而，將適量的指示劑也就是酚酞 (phenolphthalein) 添加至測定對象的溶液中，並使用 0.1 N 的 KOH 水溶液來進行滴定。然後，由滴定結果根據下述式 (A) 來計算酸價 (式 (A) 中， V_f 表示酚酞的滴定量 (mL)， W_p 表示測定對象的溶液的質量 (g)， I 表示測定對象的非揮發成分的比例 (質量%))。

$$\text{酸價 (mg KOH / g)} = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \quad (\text{A})$$

再者，測定對象的非揮發成分，是藉由下述方式計算出來：秤取約 1 mL 測定對象的溶液至鋁盤上，並在已加熱至 160°C 的加熱板上使其乾燥 15 分鐘，根據殘留物質量進行計算。

【0058】 使含腈基單體、以及根據需要而使用的含羧基單體、由式 (II) 表示的單體、由式 (III) 表示的單體及其他單體進行聚合時，尤其是含腈基單體和根據需要而使用的含羧基單體的聚合熱量大，因此較佳是一面將這些單體滴入溶劑中一面進行聚合。

【0059】 本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，是以上述方式進行聚合來製造，通常是以溶於溶劑中而成的清漆的形態來使用。作為製備清漆狀的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂時所用的溶劑，並無特別限制，能夠使用例如先前所述之在實行水中沉澱聚合時能夠加入的溶劑和水。其中，從對於本揭示中使用的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的溶解性等觀點而言，較佳是醯胺類、脲類、內酯類或包含該等之混合溶劑，其中，更佳是N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯或包含該等之混合溶劑。這些溶劑，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0060】 上述溶劑的使用量，只要是包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂在常溫(25℃)能夠保持溶解狀態的所需最低限度的量以上，並無特別限制。在後述製作能源裝置的電極時的漿料製備步驟中，通常是一面加入溶劑一面實行漿料黏度的調整，因此較佳是設為不會過分地過度稀釋的任意量。

【0061】 (氟樹脂)

本揭示的能源裝置電極用複合樹脂，包含氟樹脂。本揭示中使用的氟樹脂，只要是在主鏈中包含聚乙烯骨架中的部分或全部氫原子被取代成氟原子而成之結構單元之樹脂，並無特別限制。

作為氟樹脂，可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、聚氯三氟乙烯

(PCTFE)等均聚物；四氟乙烯-全氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟丙烯共聚物(PFA)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、氯三氟乙烯-乙烯共聚物等共聚物；以及，對這些氟樹脂進行羧基等改質而得之改質物等。其中，從對溶劑的溶解性、對電解液的膨潤性、樹脂的柔軟性等觀點而言，較佳是PVDF。又，這些氟樹脂，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0062】 — 各樹脂的摻合比率 —

本揭示的能源裝置電極用複合樹脂的組成，只要包含了包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂，並無特別限定。

包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比(包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂)，較佳是90：10～50：50。包含本揭示的能源裝置電極用複合樹脂之漿料的性質和狀態，有下述傾向：包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的比例越多，越不易膠化；並且，有下述傾向：氟樹脂越多，漿料中的活性物質不易沉澱。

又，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂與氟樹脂，由於對於電解液的膨潤性不同，因此就電池特性而言，有下述傾向：包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂越多，循環特性越提升；並且，有下述傾向：氟樹脂越多，電池電阻變越低。由這些傾向而言，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比(包

含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂），更佳是 90：10～55：45，進一步更佳是 80：20～60：40，特佳是 75：25～65：35。

【0063】 < 能源裝置電極形成用組成物 >

本揭示的第一能源裝置電極形成用組成物，其含有：包含特定金屬氧化物之正極活性物質、及本揭示的能源裝置電極用複合樹脂。

又，本揭示的第二能源裝置電極形成用組成物，含有：包含特定金屬氧化物之正極活性物質、包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂、及氟樹脂；並且，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比（包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂）為 90：10～50：50。在本揭示中，有時將本揭示的第一能源裝置電極形成用組成物和第二能源裝置電極形成用組成物總括地稱為本揭示的能源裝置電極形成用組成物。

以下，說明本揭示的能源裝置電極形成用組成物中包含的各成分。再者，本揭示的第一能源裝置電極形成用組成物中包含的本揭示的能源裝置電極用複合樹脂的較佳態樣如上所述。

又，本揭示的第二能源裝置電極形成用組成物中包含的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的較佳態樣，與本揭示的能源裝置電極用複合樹脂中包含的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的情況相同。

又，本揭示的第二能源裝置電極形成用組成物中的包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比（包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂），較佳是90：10～55：45，更佳是80：20～60：40，進一步更佳是75：25～65：35。

【0064】（正極活性物質）

本揭示的能源裝置電極形成用組成物中包含的正極活性物質，包含特定金屬氧化物。藉由將特定金屬氧化物作為正極活性物質使用，例如，能夠提升能源裝置的一例也就是鋰離子二次電池的能源密度。

又，即便在將特定金屬氧化物作為正極活性物質使用的情況下，藉由將特定金屬氧化物與包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂加以組合，亦能夠抑制包含本揭示的能源裝置電極形成用組成物之漿料膠化和漿料沉澱。

【0065】 尤其，為了將特定金屬氧化物作為正極活性物質使用時的正極活性物質中的每單位質量的充放電容量，使得能夠獲得高容量的能源裝置用正極，特定金屬氧化物較佳是包含由下述式(I)表示的化合物。



式(I)中，M是選自由鋁(Al)、錳(Mn)、鎂(Mg)及鈣(Ca)所組成之群組中的至少1種，a、b、c、d及e各自滿足 $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.2$ 及 $b + c + d = 1$ 。又，用以表示鋰的莫耳比的a，是隨著充放電而增減。

【0067】 在由式(I)表示的化合物中，有下述傾向：鎳(Ni)的比例變越大，正極活性物質的容量密度變越大；Ni的比例變越小，正極活性物質的熱力學穩定性變越高的傾向；因此Ni的比例(b)較佳是 $0.5 \leq b \leq 0.9$ ，更佳是 $0.55 \leq b \leq 0.85$ ，進一步更佳是 $0.6 \leq b \leq 0.8$ 。

又，有下述傾向：鈷(Co)的比例變越大，正極活性物質的放電性能越提升；Co的比例變越小，正極活性物質的容量密度變越大的傾向；因此Co的比例(c)較佳是 $0.05 \leq c \leq 0.4$ ，更佳是 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 。

【0068】 又，作為式(I)中的M，能夠含有選自由Al、Mn、Mg及Ca所組成之群組中的至少1種元素。如果含有這種元素，則有下述傾向：正極活性物質的熱力學穩定性變高、及能夠抑制因鎳進入鋰位引起電阻上升的情形。另一方面，M的比例越小，正極活性物質的容量密度有變越大的傾向。從這樣的觀點而言，M的比例(d)較佳是 $0 \leq d \leq 0.2$ 。

【0069】 由式(I)表示的化合物，能夠利用能源裝置領域中常用的方法來製作。製作的一例如以下所示。

【0070】 首先，製作要導入正極活性物質中的金屬的金屬鹽溶液。金屬鹽，能夠使用能源裝置領域中常用的金屬鹽，可列舉：硫酸鹽、氯化物鹽、硝酸鹽、乙酸鹽等。

其中，硝酸鹽，由於在後續的煅燒步驟中能夠作為氧化劑發揮功能，因此容易促進煅燒原料中的金屬氧化，並且能夠藉由煅燒而揮發，因此不易殘留在正極活性物質

中，因而較佳。金屬鹽溶液中包含的各金屬的莫耳比，較佳是設成與要製作的正極活性物質的各金屬的莫耳比相同。

【0071】 繼而，使鋰源懸浮於純水中。作為鋰源，能夠使用能源裝置領域中常用的鋰源，可列舉：碳酸鋰、硝酸鋰、氫氧化鋰、乙酸鋰、烷基鋰、脂肪酸鋰、鹵化鋰等。然後，添加上述金屬的金屬鹽溶液，來製作鋰鹽溶液漿料。此時，漿料中會析出微粒子的含鋰碳酸鹽。漿料中的含鋰碳酸鹽的粒徑，能夠根據漿料的剪切速度(shear velocity)來調整。過濾分離所析出的含鋰碳酸鹽後，進行乾燥，藉此獲得正極活性物質的前驅物。

【0072】 將所獲得的含鋰碳酸鹽填充至煅燒容器中，並利用煅燒爐進行煅燒。煅燒，較佳是保持在下述狀態：在包含氧氣的氣氛下、較佳是在氧氣氣氛下加熱特定時間後的狀態。進一步，煅燒較佳是在101kPa～202kPa的加壓下實行。藉由在加壓下進行加熱，能夠增加組成中的氧量。煅燒溫度，較佳是在850℃～1200℃的溫度實行，更佳是在850℃～1100℃的溫度實行，進一步更佳是在850℃～1000℃的溫度實行。如果在這樣的溫度範圍內實行燒成，則有正極活性物質的結晶性提升的傾向。

【0073】 本揭示的能源裝置電極形成用組成物，能夠合併使用能源裝置領域中常用的除了特定金屬氧化物以外的其他含鋰之金屬複合氧化物，來作為正極活性物質。作為常用的含鋰之金屬複合氧化物，可列舉： LiCoO_2 、

LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、
 LiMn_2O_4 等。

當本揭示的能源裝置電極形成用組成物合併使用其他含鋰之金屬複合氧化物時，特定金屬氧化物在正極活性物質中所占的比例較佳是70質量%以上，更佳是80質量%以上，進一步更佳是90質量%以上。

【0074】 其他含鋰之金屬複合氧化物，能夠配合目標的能源裝置的容量、輸入輸出特性、循環壽命、電壓、安全性等特性，來任意選擇。

正極活性物質，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0075】 — 導電材料 —

從減少電極的電阻的觀點而言，本揭示的能源裝置電極形成用組成物可包含導電性材料。作為導電性材料，能夠使用能源裝置領域中常用的導電性材料。具體而言，可列舉：碳黑、石墨、碳纖維、金屬纖維等。作為碳黑，可列舉例如：乙炔黑、科琴黑(Ketjenblack)、槽黑(channel black)、爐黑(furnace black)、燈黑(lamp black)、及熱碳黑(thermal black)。作為石墨，可列舉例如天然石墨和人造石墨。導電性材料，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0076】 — 溶劑 —

當將本揭示的能源裝置電極形成用組成物作為電極形成用的漿料使用時，能源裝置電極形成用組成物可包含溶劑。

作為用於漿料的溶劑，並無特別限制，只要是能夠均勻地溶解或分散本揭示的能源裝置電極用複合樹脂之溶劑即可。作為這種溶劑，大多直接使用在溶解本揭示的能源裝置電極用複合樹脂來製備樹脂溶液時所使用的溶劑，例如，較佳是N-甲基-2-吡咯啉酮和 γ -丁內酯。這些溶劑，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0077】 — 其他添加劑 —

本揭示的能源裝置電極形成用組成物中，亦可根據需要而摻合下述各種添加劑：用以補充對於電解液的耐膨潤性的交聯成分、用以補充電極的柔軟性和可撓性的橡膠成分、用以提升漿料的電極塗佈性的防沉劑、消泡劑、整平劑(leveling agent)等。

【0078】 當將本揭示的能源裝置電極形成用組成物作為電極形成用的漿料使用時，為了改善漿料的分散穩定性和塗佈性，能夠在漿料中添加增稠劑。作為增稠劑，可列舉：聚丙烯酸及其鹼金屬鹽等聚丙烯酸衍生物；乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物；聚乙烯醇；乙烯-乙烯醇共聚物等聚乙烯醇系共聚物等。

【0079】 此處，作為要利用漿料製備步驟來調節的適當黏度，在相對於總量添加有10質量%的能源裝置電極用複合樹脂之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)溶液的情況下，

於 25°C 時較佳是 $500\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 50000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，更佳是 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，進一步更佳是 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

再者，黏度，是使用旋轉式剪切黏度計，以 25°C 、剪切速度 1.0 s^{-1} 的條件來進行測定。

【0080】 < 能源裝置用正極 >

本揭示的能源裝置用正極（以下有時僅略稱為正極），具有：正極集電體；及，正極混合劑層，其設置在前述正極集電體的至少一表面上，且包含本揭示的能源裝置電極形成用組成物。

【0081】 本揭示的能源裝置用正極，能夠無特別限制地利用公知的電極的製造方法來製造。能夠藉由例如下述方式製造：將包含上述活性物質、上述能源裝置電極用複合樹脂、根據需要而使用的導電性材料及溶劑之正極漿料，塗佈在正極集電體的至少一表面上，繼而藉由乾燥去除溶劑，並根據需要而進行壓延（輥軋），來在正極集電體表面形成正極混合劑層。

【0082】 正極漿料的塗佈，能夠使用例如缺角輪塗佈機（comma coater）等來實行。塗佈，較適當是：以相對向的電極中的正極容量與負極容量的比率（負極容量 / 正極容量）成為 1 以上的方式實行。正極漿料的塗佈量，例如，以正極混合劑的乾燥質量計，較佳是 $5\text{ g/m}^2 \sim 500\text{ g/m}^2$ ，更佳是 $50\text{ g/m}^2 \sim 300\text{ g/m}^2$ ，進一步更佳是 $100\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ 。有下述傾向：塗佈量越多，越易

於獲得容量大的鋰離子二次電池；塗佈量越少，越易於獲得輸出高的鋰離子二次電池。

【0083】 溶劑的去除是藉由例如下述方式實行：較佳是以 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 進行乾燥，更佳是以 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 進行乾燥，較佳是進行乾燥1分鐘 $\sim$ 20分鐘，更佳是進行乾燥3分鐘 $\sim$ 10分鐘。

壓延，例如是使用輥壓機來實行。正極混合劑層的堆積密度(bulk density)，例如，較佳是 $2\text{ g/cm}^3 \sim 5\text{ g/cm}^3$ ，更佳是 $2.5\text{ g/cm}^3 \sim 4\text{ g/cm}^3$ 。進一步，為了去除正極內的殘存溶劑、吸附水等，例如可在 $100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 進行真空乾燥1小時 $\sim$ 20小時。

【0084】 作為正極集電體，能夠使用能源裝置領域中常用的正極集電體。具體而言，可列舉含有不鏽鋼、鋁、鈦等之薄片、箔等。其中，從電化學的觀點和成本而言，較佳是鋁的薄片或箔。

薄片和箔的平均厚度，並無特別限定，例如，較佳是 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ，更佳是 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ，進一步更佳是 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0085】 < 能源裝置 >

本揭示的能源裝置，包含本揭示的能源裝置用正極。

作為本揭示的能源裝置，可列舉：鋰離子二次電池、電雙層電容器(electric double layer capacitor)、太陽能電池、燃料電池等。

藉由將本揭示的能源裝置用正極、能源裝置用負極及電解液加以組合，能夠獲得本揭示的能源裝置的一例也就是鋰離子二次電池。

本揭示的能源裝置，較佳是應用於非水電解液系能源裝置。非水電解液系能源裝置，是指一種蓄電或發電裝置(device)，該等使用了包含水以外的溶劑之電解液。

【0086】 以下，說明將本揭示的能源裝置應用於鋰離子二次電池的情況。

鋰離子二次電池，具備例如：能源裝置用正極、能源裝置用負極、介置於能源裝置用正極與能源裝置用負極之間的隔離膜(間隔件)、及電解液。作為能源裝置用正極，能夠使用本揭示的能源裝置用正極。

【0087】 (能源裝置用負極)

能源裝置用負極(以下亦有時僅略稱為負極)，具有負極集電體與負極混合劑層，該負極混合劑層設置於負極集電體的至少一表面上。負極混合劑層，具有負極活性物質、黏結劑樹脂及根據需要的導電性材料。

【0088】 作為負極活性物質，能夠使用能源裝置領域中常用的負極活性物質。具體而言，可列舉例如：鋰金屬、鋰合金、金屬化合物、碳材料、金屬錯合物、及有機高分子化合物。負極活性物質，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

其中，作為負極活性物質，較佳是碳材料。作為碳材料，可列舉：天然石墨(鱗片狀石墨等)、人造石墨等石墨；

乙炔黑、科琴黑、槽黑、爐黑、燈黑、及熱碳黑等碳黑；非晶碳、碳纖維等。

碳材料的平均粒徑，較佳是 $0.1\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ ，更佳是 $0.3\ \mu\text{m} \sim 45\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳是 $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。

碳材料的 BET 比表面積，較佳是 $1\ \text{m}^2/\text{g} \sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

碳材料中，尤其從能夠更提升鋰離子二次電池的放電容量的觀點而言，較佳是 X 射線廣角繞射法中的碳的六角形平面的間距 (d_{002}) 為 $3.35\ \text{\AA} \sim 3.40\ \text{\AA}$ 且 c 軸方向的微晶 (L_c) 為 $100\ \text{\AA}$ 以上之石墨。

另一方面，碳材料中，尤其從能夠更提升循環特性和安全性的觀點而言，較佳是 X 射線廣角繞射法中的碳的六角形平面的間距 (d_{002}) 為 $3.50\ \text{\AA} \sim 3.95\ \text{\AA}$ 之非晶碳。

【0089】 在本揭示中，平均粒徑，是設為在以體積基準計的粒度分佈中從小徑側開始積分成為 50% 時的數值 (中值粒徑 (D_{50}))，該以體積基準計的粒度分佈是將試料分散於包含界面活性劑之純淨水 (purified water) 中，並利用雷射繞射式粒度分佈測定裝置 (例如島津製作所股份有限公司製造的 SALD-3000J) 來進行測定。

BET 比表面積，例如，能夠依照日本工業標準 (JIS) Z 8830:2013，由氮吸附能力來進行測定。作為評估裝置，能夠使用例如 QUANTACHROME 公司製造的 AUTOSORB-1 (商品名)。由於認為吸附在試料表面和結構中的水分會對氣體吸附能力造成影響，因此在實行

BET比表面積的測定時，較佳是先藉由加熱來實行去除水分的前處理。

前處理中，對投入有0.05 g測定試料的測試用試樣管(c e l l)，以真空泵進行減壓至10 Pa以下後，以110℃進行加熱，並保持3小時以上後，保持著減壓後的狀態，使其自然冷卻至常溫(25℃)為止。實行此前處理後，將評估溫度設為77 K，並將評估壓力範圍設為相對壓力(相對於飽和蒸汽壓的平衡壓力)小於1，來進行測定。

能夠對試料照射X射線(Cu K α 線)，並利用測角儀(g o n i o m e t e r)來測定繞射線，然後由所獲得的繞射曲線圖，使用布拉格方程式，由在繞射角 2θ 為 $24^\circ \sim 26^\circ$ 處附近出現的對應於碳002面的繞射峰，來計算碳材料的002面的面間距 d_{002} 。

【0090】 作為用於能源裝置用負極的負極集電體，能夠使用能源裝置領域中常用的負極集電體。具體而言，可列舉包含不鏽鋼、鎳、銅等之薄片、箔等。薄片和箔的平均厚度，並無特別限定，例如，較佳是 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，更佳是 $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳是 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。

【0091】 能源裝置用負極中，從減少電極的電阻的觀點而言，可使用導電性材料。作為導電性材料，能夠使用能源裝置領域中常用的導電劑。具體而言，可列舉：碳黑、石墨、碳纖維、金屬纖維等。作為碳黑，可列舉例如：乙炔黑、科琴黑、槽黑、爐黑、燈黑、及熱碳黑。作為石墨，

可列舉例如天然石墨和人造石墨。導電性材料，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0092】 作為用於能源裝置用負極的黏結劑樹脂，能夠使用能源裝置領域中常用的黏結劑樹脂。具體而言，可列舉例如：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、苯乙烯-丁二烯橡膠、及丙烯酸系橡膠。這些黏結劑樹脂中，尤其從能夠更提升鋰離子二次電池的特性的觀點而言，較佳是苯乙烯-丁二烯橡膠和丙烯酸系橡膠。

【0093】 能源裝置用負極，能夠無特別限制地利用公知的電極的製造方法來製造。能夠藉由例如下述方式製造：將包含負極活性物質、黏結劑樹脂以及根據需要而使用的導電性材料和溶劑之漿料（負極漿料）塗佈在負極集電體的至少一表面上，繼而藉由乾燥去除溶劑，並根據需要而進行壓延，來在負極集電體表面形成負極混合劑層。

【0094】 作為用於負極漿料的溶劑，並無特別限制，只要是能夠均勻地溶解或分散黏結劑樹脂之溶劑即可。當將苯乙烯-丁二烯橡膠用於黏結劑樹脂時，較佳是作為黏結劑樹脂的分散介質而被廣泛使用的水。溶劑，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0095】 用以製造負極混合劑層的負極漿料中，為了改善負極漿料的分散穩定性和塗佈性，能夠添加增稠劑。作為增稠劑，可列舉：羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉等羧甲基纖維素衍生物；聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮、水溶性海藻酸衍生物、明膠（gelatin）、卡拉膠

(carrageenan)、葡甘露聚糖(glucomannan)、果膠(pectin)、卡特蘭多醣(curdlan)、結冷膠(gellan gum)；聚丙烯酸及其鹼金屬鹽等聚丙烯酸衍生物；乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物；聚乙烯醇；乙烯-乙醇共聚物等聚乙烯醇系共聚物等。其中，較佳是羧甲基纖維素衍生物。

【0096】 能夠使用例如缺角輪塗佈機等來實行負極漿料的塗佈。塗佈，較適當是：以相對向的電極中的正極容量與負極容量的比率(負極容量/正極容量)成為1以上的方式實行。負極漿料的塗佈量，例如，較佳是 $5\text{ g/m}^2 \sim 300\text{ g/m}^2$ ，更佳是 $25\text{ g/m}^2 \sim 200\text{ g/m}^2$ ，進一步更佳是 $50\text{ g/m}^2 \sim 150\text{ g/m}^2$ 。有下述傾向：塗佈量越多，越易於獲得容量大的鋰離子二次電池；塗佈量越少，越易於獲得輸出高的鋰離子二次電池。

【0097】 溶劑的去除是藉由例如下述方式實行：較佳是以 $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 進行乾燥，更佳是以 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 進行乾燥，較佳是進行乾燥1分鐘 $\sim$ 20分鐘，更佳是進行乾燥3分鐘 $\sim$ 10分鐘。

壓延，例如是使用輥壓機來實行。負極混合劑層的堆積密度，例如，較佳是 $1\text{ g/cm}^3 \sim 2\text{ g/cm}^3$ ，更佳是 $1.2\text{ g/cm}^3 \sim 1.8\text{ g/cm}^3$ ，進一步更佳是 $1.4\text{ g/cm}^3 \sim 1.6\text{ g/cm}^3$ 。進一步，為了去除負極內的殘存溶劑、吸附水等，例如可在 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 進行真空乾燥1小時 $\sim$ 20小時。

【0098】 — 隔離膜 —

隔離膜(間隔件)，只要能夠使正極和負極之間電子絕緣但具有離子通透性，並且對於正極側的氧化性和負極側的還原性具備耐性，並無特別限制。作為滿足這種特性的隔離膜的材料(材質)，能夠使用樹脂、無機物等。

【0099】 作為上述樹脂，能夠使用：烯烴系聚合物、氟系聚合物、纖維素系聚合物、聚醯亞胺、耐綸等。具體而言，較佳是從對於電解液穩定且保液性優異的材料中選擇，較佳是使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作為原料之多孔性薄片、不織布等。

【0100】 作為無機物，能夠使用：氧化鋁、二氧化矽等氧化物類；氮化鋁、氮化矽等氮化物類；硫酸鋇、硫酸鈣等硫酸鹽類；玻璃等。例如，能夠使纖維形狀或粒子形狀的上述無機物附著於不織布、織布、微多孔性薄膜等薄膜形狀的基材後，來作為隔離膜使用。

作為薄膜形狀的基材，能夠較佳地使用平均孔徑為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 且平均厚度為 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的基材。又，能夠將使用樹脂等黏結劑來將纖維形狀或粒子形狀的上述無機物製成複合多孔層後，來作為隔離膜使用。進一步，亦可將此複合多孔層形成於正極或負極的表面，來作為隔離膜。或者，亦可將此複合多孔層形成於其他隔離膜的表面，來製成多層隔離膜。例如，可使用作為黏結劑的氟樹脂，來使90%粒徑(D90)小於 $1\ \mu\text{m}$ 的氧化鋁粒子黏結，並將所黏結而成的複合多孔層形成於正極的表面後，來作為隔離膜。

【0101】— 電解液 —

作為電解液，例如，只要能夠發揮作為能源裝置也就是鋰離子二次電池的功能，並無特別限制。作為電解液，較佳是使用包含除了水以外的溶劑之電解液（非水電解液）。作為非水電解液的具體例，可列舉將 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}[(\text{CO}_2)_2]_2\text{B}$ 等電解質溶於下述有機溶劑中而得之溶液等：碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯類； γ -丁內酯等內酯類；三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙基醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等醚類；二甲基亞砷等亞砷類、1,3-二氧雜環戊烷、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷等氧雜環戊烷(oxolane)類；乙腈、硝基甲烷、N-甲基-2-吡咯啉酮等含氮化合物類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、磷酸三酯等酯類；二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等乙二醇二甲醚類；丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；環丁砜(sulfolane)等砜類；3-甲基-2-噁唑烷酮等噁唑烷酮(oxazolidinone)類、1,3-丙磺內酯、4-丁磺內酯、苯磺內酯等磺內酯(sultone)類等。其中，較佳是將 LiPF_6 溶於碳酸酯類中而得之電解液。

電解液，能夠藉由例如下述方式製備：使用各單獨1種有機溶劑與電解質、或將各2種以上的有機溶劑與電解質組合使用。

【0102】 又，從能夠更提升鋰離子二次電池的特性的觀點而言，較佳是電解液中含有碳酸伸乙烯酯(VC)。

【0103】 相對於電解液總量，含有碳酸伸乙烯酯(VC)時的含率，較佳是0.1質量%～2質量%，更佳是0.2質量%～1.5質量%。

【0104】 關於鋰離子二次電池的製造方法，並無特別限制，能夠利用公知的方法。

【0105】 例如，首先，隔著由聚乙烯微多孔膜所構成之隔離膜來捲繞正極與負極的2個電極。將所獲得的螺旋狀捲繞群組插入電池罐中，並將已預先熔接於負極的集電體上的耳片端子熔接於電池罐底。對所獲得的電池罐注入電解液。進一步將已預先熔接於正極的集電體上的耳片端子熔接於電池蓋上，並隔著絕緣性的墊片來將蓋配置於電池罐的頂部，然後對蓋與電池罐接觸的部分進行填隙(歛縫)來加以密封，藉此獲得鋰離子二次電池。

[實施例]

【0106】 以下，藉由實驗例來進一步詳細說明本發明，但本發明不受限於這些實驗例。

【0107】 <製備包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂1)>

在安裝有攪拌機、溫度計及冷卻管之0.5公升的可分離式燒瓶內，加入397.2 g純淨水(和光純藥工業股份有限公司製造)後，對系內進行氮氣取代，並升溫至72.0℃為止。確認系內的水溫已變成72.0℃後，將347.0 mg聚合起始劑也就是過硫酸銨(和光純藥工業股份有限公司製造)溶於2.5 g純淨水中而得之溶液加入系內後，以250轉/分鐘進行攪拌。繼而，花費2小時將單體(41.4 g(0.78莫耳)含腈基單體之丙烯腈(和光純藥工業股份有限公司製造)和1.4 g(0.006莫耳)甲氧基三乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造的NK ESTER AM-30G))滴入系內，並花費1小時進行反應。繼而，將420 mg聚合起始劑也就是過硫酸銨(和光純藥工業股份有限公司製造)溶於7.8 g純淨水中而得之溶液加入系內後，進行反應1小時。繼而，將系內的溫度升溫至92.0℃為止，並花費1小時進行反應。繼而，將210 mg聚合起始劑也就是過硫酸銨(和光純藥工業股份有限公司製造)溶於1.5 g純淨水中而得之溶液加入系內後，進行反應1小時。上述步驟中，將系內保持在氮氣氣氛中，並以250轉/分鐘持續攪拌。冷卻至室溫(25℃)後，對反應液進行抽吸過濾，並對所析出的樹脂進行過濾。以1000 g純淨水(和光純藥工業股份有限公司製造)來對過濾後的樹脂進行清洗。利用已設定為60℃、150 Pa的真空乾燥機來對清洗後的樹脂進行乾燥24小時，而獲得包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂1)。以下，將包含源自含

腈基單體的結構單元之樹脂記載為PAN系樹脂。在安裝有攪拌機、溫度計及冷卻管之0.5公升的可分離式燒瓶內，加入423g NMP，並升溫至 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 後，加入27g PAN系樹脂(樹脂1)的粉末，並以300轉/分鐘進行攪拌5小時，來製成PAN系樹脂(樹脂1)的NMP溶液。

【0108】 <製備包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂2)>

將甲氧基三乙二醇丙烯酸酯更換成1.4g(0.011莫耳)丙烯酸2-甲氧基乙酯，此外則與「製備包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂1)」同樣地進行，來獲得包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂2)及其NMP溶液。

【0109】 <製備包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂3)>

將甲氧基三乙二醇丙烯酸酯更換成1.4g(0.003莫耳)甲氧基聚($n=9$)乙二醇丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製造，商品名：NK ESTER AM-90G)，此外則與「製備包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂1)」同樣地進行，來獲得包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂(樹脂3)及其NMP溶液。

【0110】 <製作正極活性物質>

(1)製作正極活性物質A

使1390g碳酸鋰懸浮於純水中後，以1.6L/小時將金屬鹽溶液投入。金屬鹽溶液，是使用鎳、鈷及鋁的硝酸鹽

水合物來製備。以作為正極活性物質 A 來獲得的化合物成為 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的方式，來將金屬鹽溶液中包含的鎳、鈷及鋁的比率調整成 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80$ 莫耳%：15 莫耳%：5 莫耳%的組成比。

【0111】 藉由此處理，微粒子狀含鋰碳酸鹽在溶液中析出。以飽和碳酸鋰溶液來清洗此析出物 2 次，並使用壓濾機 (filter press) 來進行過濾。繼而，對析出物進行乾燥，而獲得正極活性物質的前驅物也就是含鋰碳酸鹽。

【0112】 繼而，將所獲得的含鋰碳酸鹽裝入煅燒爐中，並花費 6 小時使其升溫至 850°C 為止，繼而，加熱保持 2 小時後，進行冷卻而獲得氧化物。對所獲得的氧化物進行碎解，而獲得正極活性物質 A。以下，將正極活性物質記載為 NCA。

【0113】 (2) 製作正極活性物質 B

金屬鹽溶液，是使用鎳、鈷及錳的硝酸鹽水合物來製備。以作為正極活性物質 B 來獲得的化合物成為 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的方式，來將金屬鹽溶液中包含的鎳、鈷及錳的比率調整成 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=80$ 莫耳%：10 莫耳%：10 莫耳%的組成比，此外則利用與正極活性物質 A 相同的方法來獲得正極活性物質 B。以下，將正極活性物質 B 記載為 NMC(811)。

【0114】 < 製作正極漿料 >

(實施例 1)

以固體成分的比率成為98.0質量%：1.0質量%：0.8質量%：0.2質量%的方式來混合NCA(正極活性物質)、乙炔黑(導電性材料，Denka股份有限公司製造的DENKA BLACK HS-100)、PAN系樹脂(樹脂1，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂)及PVDF(氟樹脂)，進一步為了調整黏度而添加NMP，來製作正極漿料。NMP，是添加下述量：漿料的黏度成為2000 mPa·s～5000 mPa·s的量，該漿料的黏度是使用E型黏度計(東機產業股份有限公司製造的TV-35)，在25℃、0.5轉/分鐘的條件下測定而得。

製作正極漿料時的室溫和濕度，是 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 且 $55 \pm 1\%$ 相對濕度(RH)。

【0115】(實施例2)

將NCA、乙炔黑、PAN系樹脂及PVDF設成固體成分比率為98.0質量%：1.0質量%：0.7質量%：0.3質量%，此外則利用與實施例1相同的方法來製作正極漿料。

【0116】(實施例3)

將NCA、乙炔黑、PAN系樹脂及PVDF設成固體成分比率為98.0質量%：1.0質量%：0.6質量%：0.4質量%，此外則利用與實施例1相同的方法來製作正極漿料。

【0117】(實施例4)

將NCA、乙炔黑、PAN系樹脂及PVDF設成固體成分比率為98.0質量%：1.0質量%：0.5質量%：0.5質量%，此外則利用與實施例1相同的方法來製作正極漿料。

【0118】（實施例5）

將正極活性物質設為NMC(811)，此外則利用與實施例1相同的方法來製作正極漿料。

【0119】（實施例6）

將正極活性物質設為NMC(811)，此外則利用與實施例2相同的方法來製作正極漿料。

【0120】（實施例7）

將正極活性物質設為NMC(811)，此外則利用與實施例3相同的方法來製作正極漿料。

【0121】（實施例8）

將正極活性物質設為NMC(811)，此外則利用與實施例4相同的方法來製作正極漿料。

【0122】（實施例9～實施例16）

使用PAN系樹脂(樹脂2)來取代PAN系樹脂(樹脂1)，此外則與實施例1～實施例8同樣地進行，來製作正極漿料。

【0123】（實施例17～實施例24）

使用PAN系樹脂(樹脂3)來取代PAN系樹脂(樹脂1)，此外則與實施例1～實施例8同樣地進行，來製作正極漿料。

【0124】（比較例1）

將NCA、乙炔黑、PAN系樹脂(樹脂1)及PVDF設成固體成分比率為98.0質量%：1.0質量%：1.0質量%：

0 質量%，此外則利用與實施例 1 相同的方法來製作正極漿料。

【0125】（比較例 2）

將 NCA、乙炔黑、PAN 系樹脂（樹脂 1）及 PVDF 設成固體成分比率為 98.0 質量%：1.0 質量%：0 質量%：1.0 質量%，此外則利用與實施例 1 相同的方法來製作正極漿料。

【0126】（比較例 3）

將正極活性物質設為 NMC(811)，此外則利用與比較例 1 相同的方法來製作正極漿料。

【0127】（比較例 4）

將正極活性物質設為 NMC(811)，此外則利用與比較例 2 相同的方法來製作正極漿料。

【0128】 < 正極漿料的評估 >

(1) 正極漿料有無膠化

所製作的正極漿料有無膠化，是以正極漿料的黏度和能否稀釋來進行判定。使用 E 型黏度計（東機產業股份有限公司製造的 TV-35），在 25℃、0.5 轉/分鐘的條件下來測定所製作的正極漿料的黏度。將下述正極漿料判定為有膠化：正極漿料的黏度高於 5000 mPa·s、或難以用 NMP 進行稀釋。

【0129】（2）正極漿料有無沉澱

將 20 g 所製作的正極漿料裝入玻璃製的樣品管瓶（AS ONE 股份有限公司製造，30 cc）中，並加以密封，

然後以此狀態在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的環境下靜置於實質上水平的台上，並觀察製作 1 天後的漿料的外觀。下述漿料判斷為有沉澱：漿料的上清液和沉澱物分離。發生沉澱的漿料，判定為穩定性低。

【0130】 (3) 正極漿料的黏度穩定性

將 20 g 所製作的正極漿料裝入玻璃製的樣品管瓶 (A S O N E 股份有限公司製造，30 cc) 中，並加以密封，然後以此狀態在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的環境下靜置於實質上水平的台上，並使用 E 型黏度計 (東機產業股份有限公司製造的 TV-35)，在 25°C 、0.5 轉 / 分鐘的條件下來測定製作 1 天後的黏度。根據下式計算黏度的變化率，並依以下基準來評估正極漿料的黏度穩定性。

黏度變化率 (%) = $[(\text{靜置後黏度} - \text{靜置前黏度}) / \text{靜置後黏度}] \times 100$

A：黏度變化率為 -20% 以上且小於 100%

B：黏度變化率為 -40% 以上且小於 -20% 或 100% 以上且小於 200%

C：黏度變化率為 -60% 以上且小於 -40% 或 200% 以上且小於 300%

D：黏度變化率為小於 -60% 或 300% 以上

【0131】 將所獲得的結果表示於表 1 ~ 表 7。

【0132】 [表 1]

實施例			1	2	3	4
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	98.0	98.0	98.0	98.0
		NMC(811)	0	0	0	0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂1	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 3 】 [表 2]

實施例			5	6	7	8
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	0	0	0	0
		NMC(811)	98.0	98.0	98.0	98.0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂1	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 4 】 [表 3]

實施例			9	10	11	12
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	98.0	98.0	98.0	98.0
		NMC(811)	0	0	0	0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂2	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 5 】 [表 4]

實施例			13	14	15	16
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	0	0	0	0
		NMC(811)	98.0	98.0	98.0	98.0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂2	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 6 】 [表 5]

實施例			17	18	19	20
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	98.0	98.0	98.0	98.0
		NMC(811)	0	0	0	0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂3	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 7 】 [表 6]

實施例			21	22	23	24
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	0	0	0	0
		NMC(811)	98.0	98.0	98.0	98.0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂3	0.8	0.7	0.6	0.5
		PVDF	0.2	0.3	0.4	0.5
正極漿料有無膠化			無	無	無	無
正極漿料有無沉澱			無	無	無	無
正極漿料的黏度穩定性			B	A	A	C

【 0 1 3 8 】 [表 7]

比較例			1	2	3	4
固體成分 比例 (質量%)	正極活性 物質	NCA	98.0	98.0	0	0
		NMC(811)	0	0	98.0	98.0
	導電性材料		1.0	1.0	1.0	1.0
	樹脂	樹脂1	1.0	0	1.0	0
		PVDF	0	1.0	0	1.0
正極漿料有無膠化			無	有	無	有
正極漿料有無沉澱			有	無法測定	有	無法測定
正極漿料的黏度穩定性			D	無法測定	D	無法測定

【0139】 由實施例1～24及比較例1～4的結果可知，當使用包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂來作為黏結劑樹脂時，未發生正極漿料膠化和沉澱的情形，而顯示良好的穩定性。另一方面，當僅使用包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂來作為黏結劑樹脂時，與正極活性物質的種類無關，雖然未發生正極漿料膠化的情形，但發生了正極漿料沉澱的情形。又，當僅使用氟樹脂來作為黏結劑樹脂時，與正極活性物質的種類無關，正極漿料膠化。

由以上結果教示，根據本揭示，能夠提供一種能源裝置電極形成用組成物，其在使用包含特定金屬氧化物之正極活性物質來作為正極活性物質的情況下，能夠抑制正極漿料膠化和沉澱。

【0140】 2017年2月27日申請的國際專利申請案號PCT/JP2017/007558所揭示內容全文，是以參照來納入本說明書中。

本說明書所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格，是以等同於具體且個別記述以參照來納入各文獻、專

利申請案、及技術規格的方式，而以參照來納入本說明書中。

【符號說明】

【 0 1 4 1 】 無

【生物材料寄存】

【 0 1 4 2 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【 0 1 4 3 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)
無



【發明摘要】

【中文發明名稱】能源裝置電極形成用組成物、能源裝置用正極及能源裝置

【英文發明名稱】COMPOSITION FOR FORMING ENERGY DEVICE

ELECTRODE, POSITIVE ELECTRODE FOR ENERGY DEVICE, AND ENERGY
DEVICE

【中文】

一種能源裝置電極形成用組成物，其含有：正極活性物質，其包含了含鋰之金屬複合氧化物，該含鋰之金屬複合氧化物具有鋰與鎳，且鎳在鋰除外之金屬中所占的比例為50莫耳%以上；包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂；及，氟樹脂；並且，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和前述氟樹脂的以質量基準計的混合比（包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂）為90：10～50：50。

【英文】

A composition for forming an energy device electrode contains: a positive electrode active material including a lithium-containing metal complex oxide, which contains lithium and nickel and in which a ratio of the nickel with respect to metals except for lithium is equal to or greater than 50 mole%; a resin including a structural unit derived from a nitrile group-containing monomer; and a fluororesin, wherein a mixture ratio, on a mass basis, of the resin including the structural unit derived from a nitrile group-containing monomer and the fluororesin (the resin including the

structural unit derived from a nitrile group-containing monomer : the fluororesin) is from 90:10 to 50:50.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種能源裝置電極形成用組成物，其含有：正極活性物質，其包含了含鋰之金屬複合氧化物，該含鋰之金屬複合氧化物具有鋰與鎳，且鎳在鋰除外之金屬中所占的比例為 50 莫耳 % 以上；包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂；及，氟樹脂；

並且，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和前述氟樹脂的以質量基準計的混合比也就是包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂為 90：10～50：50。

【第2項】 如請求項 1 所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，進一步包含源自由下述式(II)表示的單體的結構單元：



式(II)中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 表示氫原子或一價烴基， n 表示 1～50 的整數。

【第3項】 如請求項 2 所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，相對於前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中含有的前述源自含腈基單體的結構單元 1 莫耳，前述源自由式(II)表示的單體的結構單元的比率為 0.001 莫耳～0.2 莫耳。

【第4項】如請求項1～3中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂，進一步包含源自由下述式(III)表示的單體的結構單元：



式(III)中， R_3 表示氫原子或甲基， R_4 表示碳數為4～30的烷基。

【第5項】如請求項4所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，相對於前述包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂中含有的前述源自含腈基單體的結構單元1莫耳，前述源自由式(III)表示的單體的結構單元的比率為0.001莫耳～0.2莫耳。

【第6項】如請求項1～5中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述含腈基單體包含丙烯腈。

【第7項】如請求項1～6中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述氟樹脂包含聚偏二氟乙烯(PVDF)。

【第8項】如請求項1～7中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物，其中，前述含鋰之金屬複合氧化物包含由下述式(I)表示的化合物：

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_{2+e}$ 式(I)，

式(I)中，M是選自由鋁、錳、鎂及鈣所組成之群組中的至少1種，a、b、c、d及e各自滿足 $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.2$ 及 $b + c + d = 1$ 。

【第9項】一種能源裝置用正極，其具有：

正極集電體；及，

正極混合劑層，其設置在前述正極集電體的至少一表面上，且包含請求項1～8中任一項所述之能源裝置電極形成用組成物。

【第10項】一種能源裝置，其包含請求項9所述之能源裝置用正極。

【第11項】如請求項10所述之能源裝置，其中，前述能源裝置是鋰離子二次電池。

(PCTFE)等均聚物；四氟乙烯-全氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、氯三氟乙烯-乙烯共聚物等共聚物；以及，對這些氟樹脂進行羧基等改質而得之改質物等。其中，從對溶劑的溶解性、對電解液的膨潤性、樹脂的柔軟性等觀點而言，較佳是PVDF。又，這些氟樹脂，可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0062】 — 各樹脂的摻合比率 —

本揭示的能源裝置電極用複合樹脂的組成，只要包含了包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂，並無特別限定。

包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比(包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂：氟樹脂)，較佳是90：10～50：50。包含本揭示的能源裝置電極用複合樹脂之漿料的性質和狀態，有下述傾向：包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂的比例越多，越不易膠化；並且，有下述傾向：氟樹脂越多，漿料中的活性物質不易沉澱。

又，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂與氟樹脂，由於對於電解液的膨潤性不同，因此就電池特性而言，有下述傾向：包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂越多，循環特性越提升；並且，有下述傾向：氟樹脂越多，電池電阻變越低。由這些傾向而言，包含源自含腈基單體的結構單元之樹脂和氟樹脂的以質量基準計的混合比(包