



(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 201630236 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：104132388

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)*

(30)優先權：2014/09/30 日本

2014-201777

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：張涵 ZHANG, HAN (CN)；森步 MORI, AYUMI (JP)；重松明仁 SHIGEMATSU, AKIHITO (JP)；飯室優 IIMURO, YU (JP)；永川桂大 NAGAKAWA, KEITA (JP)；千田光昭 CHIDA, MITSUAKI (JP)；林貴臣 HAYASHI, TAKAOMI (JP)；大西仁志 ONISHI, HITOSHI (JP)；宮里將敬 MIYASATO, MASATAKA (JP)；藤山聰子 FUJIYAMA, SATOKO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 29 頁

(54)名稱

鋰電池用電極、鋰電池及電化學電池用糊劑

ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, LITHIUM BATTERY, AND PASTE FOR
ELECTROCHEMICAL CELL

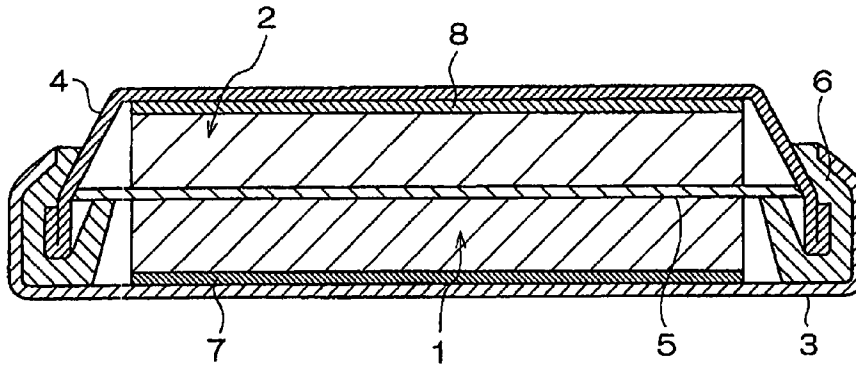
(57)摘要

本發明為一種鋰電池用電極，係具備：集電器(A)及混合材層(B)，該混合材層(B)係與上述集電器(A)接觸，且含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 1 μ m 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

An electrode for a lithium battery includes: a collector (A); and a mixture layer (B) that contacts the collector (A), the mixture layer (B) containing an active material (a), an organic solvent based binder (b), a conductive auxiliary agent (c) that includes carbon black having an average primary particle diameter of 1 μ m or less, and a nitrogen-containing polymer (d).

指定代表圖：

圖 1



符號簡單說明：

1 . . . 圓盤狀正極

2 . . . 圓盤狀負極

3 . . . 正極罐

4 . . . 封口板

5 . . . 隔離膜

6 . . . 墊片

7、8 . . . 間隔板

發明摘要

※ 申請案號：104132388

※ 申請日：104/09/30

※IPC 分類：H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰電池用電極、鋰電池及電化學電池用糊劑

ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, LITHIUM BATTERY,
AND PASTE FOR ELECTROCHEMICAL CELL

【中文】

本發明為一種鋰電池用電極，係具備：集電器(A)及混合材層(B)，該混合材層(B)係與上述集電器(A)接觸，且含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

【英文】

An electrode for a lithium battery includes: a collector (A); and a mixture layer (B) that contacts the collector (A), the mixture layer (B) containing an active material (a), an organic solvent based binder (b), a conductive auxiliary agent (c) that includes carbon black having an average primary particle diameter of $1\mu\text{m}$ or less, and a nitrogen-containing polymer (d).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 圓盤狀正極
- 2 圓盤狀負極
- 3 正極罐
- 4 封口板
- 5 隔離膜
- 6 墊片
- 7、8 間隔板

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰電池用電極、鋰電池及電化學電池用糊劑
ELECTRODE FOR LITHIUM BATTERY, LITHIUM BATTERY,
AND PASTE FOR ELECTROCHEMICAL CELL

【技術領域】

【0001】 本發明係關於鋰電池用正極板等可使用之鋰電池用電極、具備該鋰電池用電極之鋰電池、以及用於上述鋰電池用電極等之電化學電池用糊劑。

【先前技術】

【0002】 鋰電池係可藉由充電而重複使用。由於近年來之環境保護或二氧化碳消減的期待，對於鋰電池之矚目度非常高。又，相較於習知之鎳氫電池或鉛蓄電池，鋰電池具有高能量密度、輕量、超壽命等多數優點。因此，已廣泛活用作為行動電話、筆記型電腦、電動工具等電子機器之電源。再者，鋰電池在作為油電混合汽車及電動汽車之驅動用電源方面，亦受到矚目。

【0003】 然而，於搭載鋰電池之汽車中，安全性成為相當重要的課題。作為提高安全性之手法，已揭示有於正極活性物質上藉由含有含氮聚合物之熱致動保護膜予以被覆的技術(例如參照日本專利特開 2010-157512 號)。此含有含氮聚合物之熱致動保護膜，係在鋰電池發生異常而鋰電池溫度上升時，此熱致動保護膜發生交聯反應，藉此抑制熱失控。

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0004】然而，上述日本專利特開 2010-157512 號記載之技術，可提高鋰電池之安全性，另一方面，由於在正極活性物質上以含有含氮聚合物之熱致動保護膜予以被覆，故有電池電阻上升的情形。此電池電阻之上升有對一定之電池特性試驗之結果(例如放電容量及容量維持率)造成不良影響的情形。

【0005】本發明之目的在於提供即使同時使用活性物質(正極活性物質或負極活性物質)與含氮聚合物，仍可抑制放電容量及容量維持率的降低的鋰電池用電極、鋰電池及電化學電池用糊劑。(解決問題之技術手段)

【0006】用於解決上述課題之手段如下。

<1>一種鋰電池用電極，係具備：

集電器(A)及混合材層(B)，

該混合材層(B)係與上述集電器(A)接觸，且含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

<2>如<1>之鋰電池用電極，其中，上述一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的含量係相對於上述導電助劑(c)總量，為 5 質量%以上。

<3>如<1>或<2>之鋰電池用電極，其中，上述含氮聚合物(d)之含量係相對於上述混合材層(B)之總量，為 0.05 質量%~5 質量%。

<4>一種鋰電池，係具備<1>~<3>中任一項之鋰電池用電極。

<5>一種電化學電池用糊劑，係含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

(對照先前技術之功效)

【0007】根據本發明，提供即使同時使用活性物質(正極活性物質或負極活性物質)與含氮聚合物，仍可抑制放電容量及容量維持率的降低的鋰電池用電極、鋰電池及電化學電池用糊劑。

【圖式簡單說明】

【0008】圖 1 為本發明鋰電池一例的硬幣型電池的概略剖面圖。

【實施方式】

【0009】本發明之鋰電池係具備以下說明之鋰電池用電極。

【0010】於此，鋰電池一般具有含正極、負極、隔離膜、與電解液的構造。鋰電池之典型態樣係具有下述構造之態樣：含正極板、負極板、隔離膜、電解液、及外裝材，正極板與負極板係挾持隔離膜而相對向，且電解液充滿電池整體。

【0011】如後述，本發明中，作為鋰電池之正極及/或負極、例如上述正極板及/或上述負極板，係使用以下說明之本發明之鋰電池用電極。本發明之鋰電池用電極可特別適合使用作為正極、例如上述正極板。

【0012】以下詳細說明本發明。

【0013】

[鋰電池用電極]

本發明之鋰電池用電極係具備：集電器(A)及混合材層(B)，該混合材層(B)係與上述集電器(A)接觸，且含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

【0014】混合材層(B)係至少含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、導電助劑(c)及含氮聚合物(d)。

又，上述鋰電池用電極中，集電器(A)之至少一部分、與混合材層(B)之至少一部分接觸。

【0015】本發明之鋰電池用電極可為正極或負極。

亦即，本發明之鋰電池用電極係於上述鋰電池中，可構成正極板，或亦可構成負極板。

其中，本發明之較佳態樣之一中，本發明之鋰電池用電極係使用作為正極。此時，上述鋰電池中，本發明之鋰電池用電極係構成正極板。

【0016】以下說明本發明之鋰電池用電極的各構成要素。

本發明之鋰電池用電極係至少具備集電器(A)與混合材層(B)。

【0017】

<集電器(A)>

作為集電器(A)，可使用各種物，但通常使用金屬或合金。具體而言，作為正極之集電器可舉例如鋁或鎳、SUS等，作為負極之集電器可舉例如銅或鎳、SUS等。

【0018】

<混合材層(B)>

混合材層(B)係至少含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、導電助劑(c)及含氮聚合物(d)。

混合材層(B)由於含有活性物質，故具有作為發生電極反應之場所的機能。

【0019】本發明之鋰電池用電極可使用於正極及負極之任一

者。

亦即，在混合材層(B)所含之活性物質(a)為後述正極活性物質時，本發明之鋰電池用電極具有作為正極之機能，可使用作為正極板。另一方面，在混合材層(B)所含之活性物質(a)為後述負極活性物質時，本發明之鋰電池用電極具有作為負極之機能，可使用作為負極板。

【0020】其中，本發明之較佳態樣中，本發明之鋰電池用電極係屬於構成混合材層之活性物質為正極活性物質的鋰電池用電極，此情況下由於具有作為正極之機能，故使用作為正極板。

【0021】尚且，本說明書中，混合材層有時亦稱為「電極混合材層」。

【0022】

(活性物質(a))

-正極活性物質-

在本發明之鋰電池用電極為正極的情況，混合材層(B)係含有正極活性物質(例如，於高電壓環境下可吸藏・釋出鋰離子的正極活性物質)作為活性物質(a)。

作為正極活性物質，可舉 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 等過渡金屬氧化物或過渡金屬硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ [$0 < x < 1$]、具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造之 $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Me}_{1-\alpha}\text{O}_2$ (Me 為包含 Mn、Ni 及 Co 之過渡金屬元素， $1.0 \leq (1+\alpha)/(1-\alpha) \leq 1.6$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ [$x+y+z=1$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < z < 1$] (例如 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 等)、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等之含有鋰與過渡金屬的複合氧化物、聚苯胺、

聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚并苯、二巰基噻二唑、聚苯胺複合物等之導電性高分子材料等。此等之中，特佳為含有鋰與過渡金屬的複合氧化物。

在負極為鋰金屬或鋰合金的情況，亦可使用碳材料作為正極。又，亦可使用鋰與過渡金屬之複合氧化物、與碳材料的混合物作為正極。

上述正極活性物質可使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。

【0023】

-負極活性物質-

在本發明之鋰電池用電極為負極的情況，混合材層(B)係含有負極活性物質作為活性物質(a)。

作為負極活性物質，可使用選自包含金屬鋰、含鋰合金、可與鋰合金化之金屬或合金、可進行鋰離子之摻雜・脫摻雜的氧化物、可進行鋰離子之摻雜・脫摻雜的過渡金屬氮化物、及可進行鋰離子之摻雜・脫摻雜的碳材料之群組中的至少 1 種(可單獨使用，亦可使用含有此等 2 種以上的混合物)。

【0024】作為可與鋰(或鋰離子)合金化之金屬或合金，可舉矽、矽合金、錫、錫合金等。又，亦可為鈦酸鋰。

【0025】此等之中，較佳為可進行鋰離子之摻雜・脫摻雜的碳材料。作為此種碳材料，可舉碳黑、活性碳、石墨材料(人造石墨、天然石墨)、非晶質碳材料等。上述碳材料之形態可為纖維狀、球狀、馬鈴薯狀、片狀之任一種形態。

【0026】作為上述非晶質碳材料，具體而言，可例示硬碳、焦碳、依 1500℃ 以下進行燒成之中間相碳微球(MCMB)、中間相瀝青

碳纖維(MCF)等。

【0027】作為上述石墨材料，可舉天然石墨、人造石墨。

作為人造石墨，係使用石墨化 MCMB、石墨化 MCF 等。

又，作為石墨材料，亦可使用含有硼者等。

又，作為石墨材料，可使用由金、鉑、銀、銅、錫等金屬所被覆者、由非晶質碳所被覆者、混合非晶質碳與石墨而成者。

【0028】此等碳材料可使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。作為上述碳材料，特佳係藉 X 射線解析所測定之(002)面的面間隔 $d(002)$ 為 0.340nm 以下的碳材料。又，作為碳材料，較佳亦係真密度為 1.70g/cm^3 以上之石墨或具有接近其性質的高結晶性碳材料。若使用如上述般之碳材料，可更加提高電池之能量密度。

【0029】尚且，本說明書中，使用「活性物質」之表現作為包括上述正極活性物質與上述負極活性物質的概念。

【0030】

(有機溶劑系黏結劑(b))

作為有機溶劑系黏結劑(b)，可使用公知之有機溶劑系黏結劑。

作為有機溶劑系黏結劑，可舉例如「最新鋰離子二次電池~適用於安全性提升及高機能化的材料開發」(第 235 頁，情報機構出版社，2008 年出版)所記載者。

作為有機溶劑系黏結劑(b)，特佳為聚二氟亞乙烯。

【0031】

(導電助劑(c))

導電助劑(c)係至少含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑。

藉由導電助劑(c)含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑，

即使混合材層(B)含有含氮聚合物(d)，仍可抑制鋰電池之放電容量及容量維持率的降低。

一次粒子之平均粒徑可藉由電子顯微鏡等進行測定。

本說明書中，「平均粒徑」意指數量平均粒徑。

【0032】作為上述一次粒子之平均粒徑，較佳為 $0.5\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $0.3\mu\text{m}$ 以下、特佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

上述一次粒子之平均粒徑的下限並無特別限制，作為一次粒子之平均粒徑，較佳為 $20\mu\text{m}$ 以上、特佳為 $30\mu\text{m}$ 以上。

【0033】作為一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的市售物，可舉例如 SUPER P(TIMCAL Graphite & Carbon 公司製)、TOKABLACK #4300、#4400、#4500、#5500 等(東海碳公司製，爐黑)、Printex L 等(DEGUSSA 公司製，爐黑)、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA 等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975ULTRA 等、PUERBLACK100、115、205 等(Columbian 公司製，爐黑)、#2350、#2400B、#2600B、#3050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B 等(三菱化學公司製，爐黑)、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000 等(CABOT 公司製，爐黑)、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li(TIMCAL 公司製)、KETJEN BLACK EC-300J、EC-600JD(Akzo 公司製)、DENKA BLACK、DENKA BLACK HS-100、FX-35(電氣化學工業公司製，乙炔黑)、富勒烯等。

【0034】導電助劑(c)亦可含有「一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑」以外的其他導電助劑。

於此「其他導電助劑」之概念，亦包含一次粒子之平均粒徑超

過 $1\mu\text{m}$ 之碳黑。

作為其他導電助劑，可舉碳材料，更具體而言，可舉石墨、一次粒子之平均粒徑超過 $1\mu\text{m}$ 之碳黑、碳奈米管等之導電性碳纖維等。

導電助劑(c)中可含有之其他導電助劑，可僅為 1 種或 2 種以上。

作為石墨，可舉例如人造石墨或鱗片狀石墨、塊狀石墨、土狀石墨等天然石墨，但並不限定於此等。

【0035】導電助劑(c)中所含之一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的含量，係相對於導電助劑(c)之總量，較佳為 5 質量%以上、更佳為 20 質量%以上、再更佳為 60 質量%以上。

導電助劑(c)中所含之一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的含量，係相對於導電助劑(c)之總量，可為 100 質量%。亦即，導電助劑(c)亦可為僅包含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑者。

【0036】

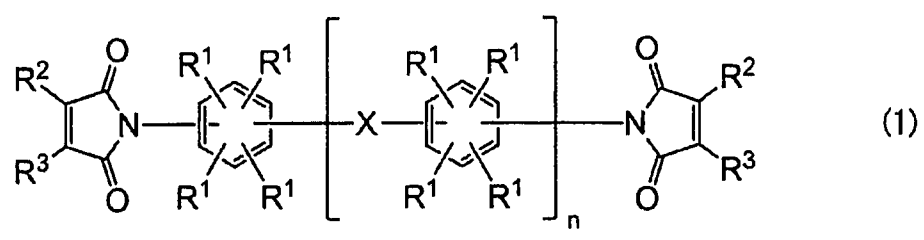
(含氮聚合物(d))

含氮聚合物(d)較佳係含有屬於選自包含胺化合物、醯胺化合物、醯亞胺化合物、順丁烯二醯亞胺化合物及亞胺化合物之群組中之至少一種化合物(d-1)、與上述化合物(d-1)以外之二酮化合物(d-2)之反應生成物的聚合物。

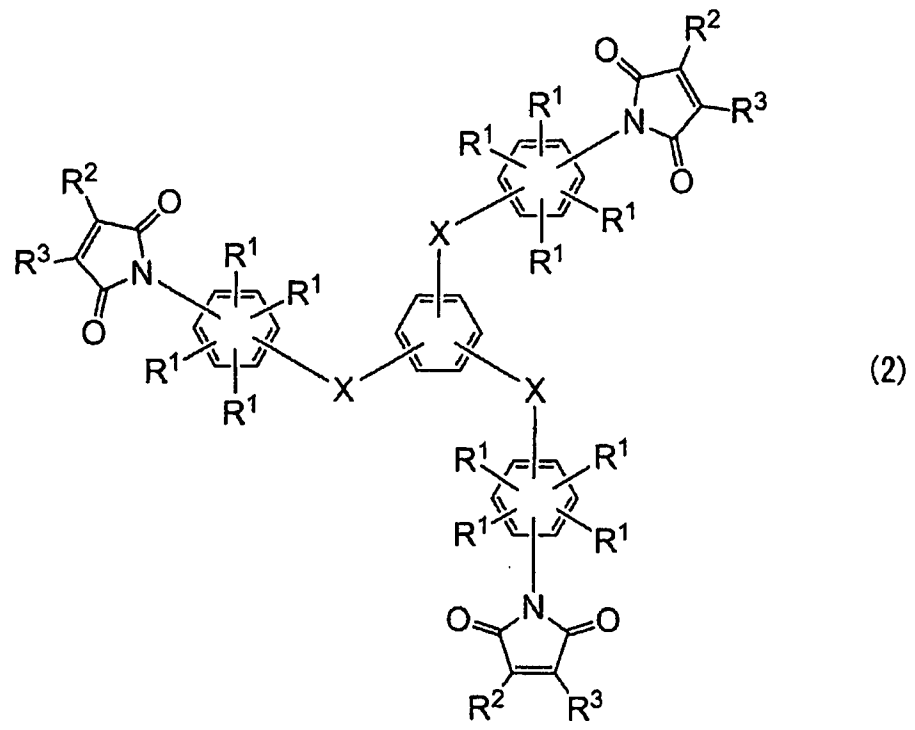
【0037】於此，作為化合物(d-1)，較佳為順丁烯二醯亞胺化合物。

作為順丁烯二醯亞胺化合物，較佳係選自包含一般式(1)~(4)中任一者所示之順丁烯二醯亞胺化合物之群組中之至少 1 種化合物。

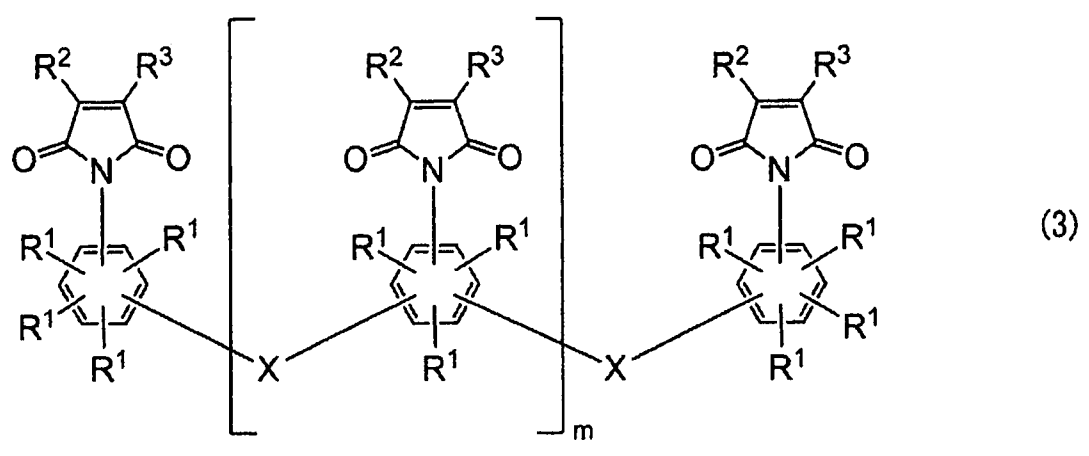
【0038】 [化 1]



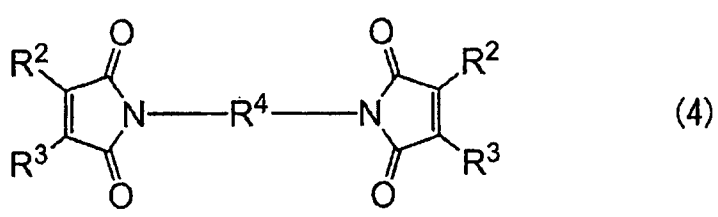
【0039】 [化 2]



【0040】 [化 3]



【0041】 [化 4]



【0042】一般式(1)中， n 為 0 以上之整數。一般式(1)中， n 較佳為 1 至 10。

一般式(3)中， m 表示 1 以上且 1000 以下之實數。在使用一般式(3)所示化合物作為順丁烯二醯亞胺化合物時，亦可使用一般式(3)中之 m 為相異的複數化合物。

【0043】一般式(1)~(3)中， X 表示 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CR=CR-$ (R 為氫原子或烷基)、或單鍵。一般式(1)~(3)中，在一分子內存在複數之 X 時，複數之 X 可為相同或相異。

一般式(1)~(3)中， R^1 表示氫原子或取代基。一般式(1)~(3)中，一分子內複數存在之 R^1 可為相同或相異。一般式(1)~(3)中， R^2 及 R^3 分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數 1~3 之烷基。

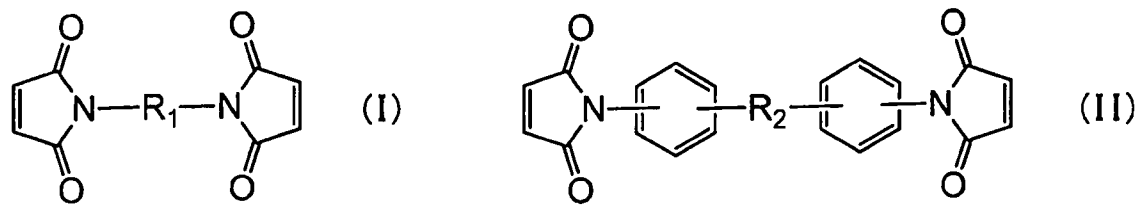
一般式(4)中， R^4 表示亦可具有側鏈之碳數 1~10 之伸烷基、 $-NR^3-$ 、 $-C(O)CH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-CH_2S(O)CH_2-$ 、或 $-SO_2-$ 。一般(4)中， R^2 及 R^3 分別獨立表示氫原子、鹵原子或碳數 1~3 之烷基。

一般式(1)~(3)中，作為 R^1 所示之取代基，較佳為鹵原子或烴基。

【0044】作為化合物(d-1)，特佳為選自包含下述一般式(I)或下述一般式(II)所示順丁烯二醯亞胺化合物之群組中之至少 1 種順丁烯二醯亞胺化合物。

又，作為化合物(d-1)，較佳亦係一般式(3)所示之順丁烯二醯亞胺化合物中， m 為 1 以上且 100 以下， R^1 及 R^2 為氫原子， X 為 $-CH_2-$ 的化合物。

【0045】 [化 5]



【0046】 一般式(I)中，R₁ 表示- CR_3R_4 -、- NR_3 -、- $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ -、- CH_2OCH_2 -、- $\text{C}(\text{O})$ -、- O -、- $\text{O}-\text{O}$ -、- S -、- $\text{S}-\text{S}$ -、- $\text{S}(\text{O})$ -、- $\text{CH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$ -、- SO_2 -、- C_6H_4 -、- $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2$ -、伸苯基、聯伸苯基、取代伸苯基、或取代聯伸苯基。

一般式(II)中，R₂ 表示- CR_3R_4 -、- $\text{C}(\text{O})$ -、- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -、- O -、- $\text{O}-\text{O}$ -、- S -、- $\text{S}-\text{S}$ -、- SO_2 -或- $\text{S}(\text{O})$ -。

尚且，上述 R₃ 及 R₄ 分別獨立表示氫原子或碳數 1~4 之烷基。

又，作為 R₁ 所示之取代伸苯基中之取代基，較佳為鹵原子或烴基。

又，作為 R₁ 所示之取代聯伸苯基中之取代基，較佳為鹵原子或烴基。

【0047】 其中，作為化合物(d-1)，特佳係由以下具體例所選擇之至少 1 種順丁烯二醯亞胺化合物。

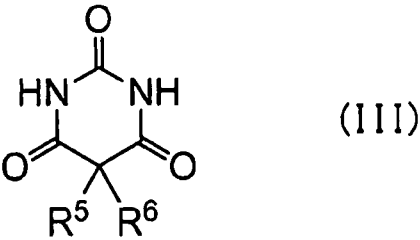
- 亦即，特佳之順丁烯二醯亞胺化合物的具體例為
- 1,1'-(亞甲基二-4,1-伸苯基)雙順丁烯二醯亞胺、
 - N,N'-(1,1'-聯苯-4,4'-二基)雙順丁烯二醯亞胺、
 - N,N'-(4-甲基-1,3-伸苯基)雙順丁烯二醯亞胺、
 - 1,1'-(3,3'-二甲基 1,1'-聯苯-4,4'-二基)雙順丁烯二醯亞胺、
 - N,N'-伸乙基二順丁烯二醯亞胺、
 - N,N'-(1,2-伸苯基)二順丁烯二醯亞胺、

N,N'-(1,3-伸苯基)二順丁烯二醯亞胺、
N,N'-酮二順丁烯二醯亞胺、
N,N'-亞甲基雙順丁烯二醯亞胺、
雙順丁烯二醯亞胺甲基醚、
1,2-雙-(順丁烯二醯亞胺)-1,2-乙二醇、
N,N'-4,4'-二苯基醚雙順丁烯二醯亞胺、及
4,4'-雙(順丁烯二醯亞胺)-二苯基砜。

【0048】 又，作為二酮化合物(d-2)，較佳係選自包含一般式(III)所示二酮化合物之群組中的至少 1 種化合物。

一般式(III)所示之二酮化合物為巴比妥酸或其衍生物。

【0049】 [化 6]



【0050】 一般式(III)中，R₅ 及 R₆ 表示同種或異種之取代基。

R₅ 及 R₆ 較佳係分別獨立為氫原子、甲基、乙基、苯基、異丙基、異丁基、異戊基、或 2-戊基。

【0051】

(其他成分)

混合材層(B)中亦可含有上述成分以外之其他成分。

例如，在混合材層(B)為由混合材漿料所形成的情況，混合材層(B)中亦可含有來自混合材漿料的各種調配成分。

作為來自混合材漿料的各種調配成分的例子，可舉例如增黏

劑、界面活性劑、分散劑、濕潤劑、消泡劑等。各種調配成分之具體例記載於下述「混合材層(B)之形成方法」的項目中。

【0052】

(混合材層(B)之形成方法)

混合材層(B)係例如在製作混合材漿料後，將上述混合材漿料塗佈於集電器(A)上，予以乾燥而可製造。

更具體而言，混合材層(B)可藉由將含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、導電助劑(c)及含氮聚合物(d)之混合材漿料塗佈於集電器(A)上，予以乾燥而製造。

又，混合材層(B)亦可藉由將含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)及導電助劑(c)之混合材漿料塗佈於集電器(A)上而形成塗膜後，於此塗膜表面上塗佈含有含氮聚合物(d)之溶液，進行乾燥而製造。後者態樣亦涵括於本發明中。

【0053】混合材漿料較佳係含有溶劑。

作為混合材漿料可含有之溶劑，可選擇 N-甲基吡咯啉酮、二甲基亞砷、碳酸仲丙酯、二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等所代表之非質子性極性溶劑或此等的混合液。

【0054】混合材漿料亦可含有增黏劑。

作為增黏劑，可使用電化學電池用之公知者，可舉例如羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素等之纖維素系聚合物及此等之銨鹽及鹼金屬鹽；(改質)聚(甲基)丙烯酸及此等之銨鹽及鹼金屬鹽；(改質)聚乙醇醇、丙烯酸或丙烯酸鹽與乙醇醇之共聚合體、順丁烯二酸酐或順丁烯二酸或者反丁烯二酸與乙醇醇的共聚合體等之聚乙醇醇類；聚乙二醇；聚環氧乙烷；聚乙基吡咯啉酮；改質

聚丙烯酸；氧化澱粉；磷酸澱粉；酪蛋白；各種改質澱粉等。

【0055】混合材漿料視需要亦可含有添加劑。

作為添加劑，係在發揮本發明效果之前提下，並無特別限制。
作為添加劑，可舉例如界面活性劑、分散劑、濕潤劑、消泡劑等。

【0056】混合材漿料可藉由例如將活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、及導電助劑(c)(及視需要之含氮聚合物(d)、溶劑等其他成分)加入至攪拌機，進行攪拌而製作。

在製作混合材漿料時，攪拌機之種類並無限制。

作為攪拌機之例子，可舉球磨機、砂磨機、顏料分散機、擂潰機、超音波分散機、均質機、行星式混合機、荷巴特(HOBART)混合機、高速攪拌機等。

【0057】於集電器(A)上將混合材漿料進行塗佈、乾燥時，塗佈方法及乾燥方法並無特別限定。

作為塗佈方法，可舉例如狹縫式(slot die)塗佈、斜板塗佈、幕淋塗佈、或凹版印刷塗佈等方法。

作為乾燥方法，可舉以溫風、熱風、或低濕風進行之乾燥、真空乾燥、(遠)紅外線等之乾燥法。乾燥時間及乾燥溫度並無特別限定，乾燥時間通常為 1~30 分鐘，乾燥溫度通常為 40℃~180℃。

【0058】本發明之鋰電池用電極之製造方法並無特別限制，較佳係具有藉由上述混合材層(B)之形成方法於集電器(A)上形成混合材層(B)之步驟的製造方法。

此種較佳製造方法，更佳係進一步於上述形成混合材層(B)之步驟後，具有使用模具壓製或輥壓製等，藉加壓處理降低混合材層(B)之空隙率的步驟。

【0059】**[鋰電池]**

本發明之鋰電池係具備上述鋰電池用電極。

更詳細而言，本發明之鋰電池係具備正極及負極，並具備上述鋰電池用電極作為正極及負極之至少一者。

【0060】 本發明之鋰電池可為鋰一次電池或鋰二次電池，較佳為鋰二次電池。

【0061】 鋰電池一般係包含正極、負極、隔離膜、與電解液。鋰電池之典型態樣係下述態樣：含正極板、負極板、隔離膜、電解液、及外裝材，正極板與負極板係挾持隔離膜而相對向，且電解液充滿電池整體。

於此，本發明之鋰電池係依正極及/或負極、例如上述正極板及/或上述負極板之形式，具備上述鋰電池用電極。

【0062】 本發明之特別適合態樣中，正極、例如上述正極板，係於本發明之鋰電池用電極中，採用正極活性物質作為活性物質(a)的電極。

【0063】**<正極(正極板)>**

本發明之鋰電池中，作為正極、例如上述正極板，係適合使用上述本發明之鋰電池用電極。

此時，本發明之鋰電池係採用正極活性物質作為活性物質(a)，具備具有作為正極、例如上述正極板之機能的上述鋰電池用電極。

【0064】**<負極(負極板)>**

本發明之鋰電池中，作為負極、例如上述負極板，可使用習知公知構成的負極(或負極板)，亦可使用上述本發明之鋰電池用電極。

【0065】另一方面，本發明之鋰電池中，負極、例如上述負極板亦可為具有習知公知構成者。此時，負極、例如上述負極板可藉由例如在作成含有負極活性物質的混合材漿料後，將該混合材漿料於集電器上進行塗佈、乾燥而製造。混合材漿料之調製、混合材漿料之塗佈方法及乾燥方法，可參照上述「混合材層(B)之形成方法」。又，混合材漿料之調製時，可使用水系溶媒、聚二氟亞乙烯等之非水系溶媒等。又，混合材漿料亦可含有(導電性)碳黑等之導電助劑。

【0066】

<隔離膜>

作為上述隔離膜，可舉例如(微)多孔性聚乙烯薄膜、(微)多孔性聚丙烯薄膜、鐵氟龍(註冊商標)薄膜、聚醯胺薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚二氟亞乙烯薄膜、聚苯胺薄膜、聚醯亞胺薄膜、不織布、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚苯乙烯纖維素薄膜、及將此等 2 種以上組合而成的多層複合構造體。

於隔離膜亦可塗佈熱穩定性優越的其他樹脂。

又，鋰電池中，於負極板與隔離膜之間，亦可存在含有耐熱性填充材與接黏劑的多孔質耐熱層。

作為耐熱性填充材，可使用氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化釷等之無機氧化物；陶瓷；玻璃等。此等可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

作為接黏劑，亦可使用含有聚二氟亞乙烯等非水系黏結劑的非

水系溶媒。

於上述含有耐熱性填充材與接黏劑的多孔質耐熱層中，較佳係相對於耐熱性填充材 100 質量份，接黏劑為 0.5~20 質量份(固形份換算)。

【0067】

<電解液>

作為上述電解液，較佳為含有非水溶媒及電解質之非水電解液。

作為非水電解液所含有之非水溶媒，可舉碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸二乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氫呋喃等。非水電解液所含有之非水溶媒，可僅為 1 種或 2 種以上。

作為電解質，較佳為鋰鹽。

作為鋰鹽，可舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{Li}$ 等。電解液所含有之電解質，可僅為 1 種或 2 種以上。

電解液係視需要亦可含有一般添加劑。

【0068】

<外裝材>

作為上述外裝材，較佳為金屬製之罐，例如包含不銹鋼、鋁等的罐。又，作為外裝材，亦可使用將極薄鋁以樹脂進行層合而成的薄膜狀袋。

外裝材之形狀可為圓筒型、方型、薄型、硬幣型等任意形狀。

【0069】

<鋰電池之一例>

以下參照圖 1，說明屬於本發明鋰電池一例的硬幣型電池。

圖 1 為本發明鋰電池一例之硬幣型電池的概略剖面圖。

圖 1 所示之硬幣型電池中，係以依序積層了圓盤狀負極 2、注入了電解液之隔離膜 5、圓盤狀正極 1、視需要之不銹鋼或鋁等的間隔板 7、8 的狀態，收納於正極罐 3(以下亦稱為「電池罐」)與封口板 4(以下亦稱為「電池罐蓋」)之間。正極罐 3 與封口板 4 係經由墊片 6 嵌合密封。

【0070】

[電化學電池用糊劑]

本發明之電化學電池用糊劑係含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

關於電化學電池用糊劑所含有之各成分的具體態樣，係如上述所說明般。

本發明之電化學電池用糊劑的較佳態樣，係與「混合材層(B)之形成方法」所說明之「含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、導電助劑(c)及含氮聚合物(d)之混合材漿料」的較佳態樣相同。

亦即，本發明之電化學電池用糊劑係適合使用於製作鋰電池用電極的混合材層(B)。

進而，本發明之電化學電池用糊劑亦可使用於鋰電池以外之電化學電池用電極的製作。

[實施例]

【0071】 以下藉由實施例更具體說明本發明，但本發明並不受

限於此等實施例。

【0072】

[實施例 1~5、比較例 1]

依以下程序，製作鋰二次電池。

【0073】

<負極之製作>

將人造石墨 100 質量份、羥甲基纖維素 1.1 質量份及 SBR 乳膠 1.5 質量份以水溶媒進行混練，調製糊料狀之負極混合材漿料。

接著，將此負極混合材漿料於厚 18 μ m 之帶狀銅箔製負極集電器進行塗佈、乾燥後，以輥壓製器進行壓縮，得到包含負極集電器與負極活性物質層的片材狀負極。此時之負極活性物質層的塗佈密度為 10.8mg/cm²，填充密度為 1.3g/mL。

【0074】

<正極之製作>

將 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂(90 質量份)、聚二氟亞乙烯(2 質量份)、如以下般製造之聚合物(X)溶液(相當於固形份量 0.5 質量份的量)、作為碳黑之 SUPER P(TIMCAL Graphite & Carbon 公司之註冊商標)(一次粒子之平均粒徑 40nm)、作為其他導電助劑之石墨 KS-6(TIMCAL Graphite & Carbon 公司製)(一次粒子之平均粒徑 3 μ m)、及作為溶媒之 N-甲基吡咯啉酮進行混練，調製糊料狀之正極混合材漿料。於此，SUPER P 及 KS-6 分別使用下表 1 所示之量(質量份)。

接著，將此正極混合材漿料於厚 20 μ m 之帶狀鋁箔製正極集電器進行塗佈、乾燥後，以輥壓製器進行壓縮，得到包含正極集電器

與正極活性物質層的片材狀正極。此時之正極活性物質的塗佈密度為 19.1~19.8mg/cm²，填充密度為 2.96~3.06g/mL。

於此，聚合物(X)為含氮聚合物(d)之一例，聚合物(X)溶液為聚合物(X)的 NMP 溶液。

【0075】

-聚合物(X)溶液之製造-

使內容積 190mL 之 SUS 高壓釜與攪拌子充分乾燥。

於乾燥後之高壓釜的容器內，置入屬於一般式(II)中之 R₂ 為 -CH₂-之順丁烯二醯亞胺化合物的 N,N'-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺(大和化成工業(股))(以下簡稱為「順丁烯二醯亞胺」)5.82g、與屬於一般式(III)中 R₅ 及 R₆ 均為氫原子之二酮化合物的巴比妥酸(Ruicheng County Xinyu chemical plant 公司製)1.01g(順丁烯二醯亞胺：巴比妥酸=2：1(mol))。

於此加入 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)129.82g，密封容器(總質量 136.65g，固形份濃度 5 質量%，容器內之佔有率 70 體積%)。對經密封之容器，將導入氮氣直到容器內壓力成為 5.0MPa 為止並接著使容器內壓力回復至常壓的操作重複 5 次。藉此對容器內進行氮置換。

接著，將高壓釜設置於加熱板塊，一邊依 120rpm 攪拌、一邊加熱使內溫成為 100℃。

以內溫到達 100℃ 的時點作為反應起始點，於內溫保持為 100℃ 之下持續攪拌 24 小時。反應結束後，冷卻容器，得到茶褐色之聚合物(X)溶液。

【0076】

-聚合物(X)溶液之分析-

將所得聚合物(X)溶液，藉水(0.1 質量%磷酸水溶液)/乙腈混合系之高速液體層析儀(HPLC)進行分析。

作為 HPLC 之樣本溶液，係使用將聚合物(X)溶液 600mg 與內部標準物質稀釋溶液(N-苯基琥珀醯亞胺/乙腈=100mg/g)800mg 的混合液，以乙腈稀釋為體積 50mL 的溶液。

作為 HPLC 之管柱，係使用日本 WATERS 股份有限公司之「Atlantis T3」(5 μ m，4.6 $\times$ 250mm)。

作為 HPLC 之洗提液，係使用 0.1 質量%磷酸水溶液(以下簡稱為「水」)、與乙腈。

HPLC 之梯度條件，係使體積比(水/乙腈)由 99/1 歷時 25 分鐘連續變化為 20/80，接著將體積比(水/乙腈)於 20/80 保持 10 分鐘，接著歷時 3 分鐘使體積比(水/乙腈)由 20/80 變化為 99/1 的條件。

作為檢測器，係使用島津製作所股份有限公司之 UV 檢測器。檢測波長係由分析開始至 4.83 分鐘為止設為 210nm，其以後設為 230nm。

由以上 HPLC 之結果，分別檢測出順丁烯二醯亞胺(25.5min)、巴比妥酸(4.6min)、及內部標準物質(17.2min)。經定量的結果，轉化率分別係順丁烯二醯亞胺 94mol%、巴比妥酸 99mol%。藉此，確認到於上述聚合物(X)溶液的製造中，製造出聚合物(X)為順丁烯二醯亞胺與巴比妥酸的反應生成物。

【0077】

<非水電解液之調製>

將作為非水溶媒之碳酸仲乙酯(EC)與碳酸甲基乙酯(EMC)分別

依 30：70(體積比)的比例混合，得到混合溶媒。

於所得混合溶媒中，使屬於電解質之 LiPF_6 以最終獲得之非水電解液中之電解質濃度為 1 莫耳/公升之方式溶解，得到非水電解液。

【0078】

<硬幣型電池之製作>

將上述負極衝穿為直徑 14.5mm 的圓盤，將上述正極衝穿為直徑 13mm 之圓盤狀，得到硬幣狀之電極(負極及正極)。又，將厚 20 μm 之微多孔性聚乙烯薄膜衝穿為直徑 16mm 之圓盤狀而得到隔離膜。

將所得之硬幣狀負極、隔離膜及硬幣狀正極依序積層於不銹鋼製電池罐(2032 尺寸)內，將上述非水電解液 40 μL 注入而含浸隔離膜與正極與負極。

進而於正極上載放鋁製之板(厚 1.2mm，直徑 16mm)及簧片，經由聚丙烯製之墊片，嵌合電池罐蓋，藉此密封電池，製作直徑 20mm、高 3.2mm 之具有圖 1 所示構成的硬幣型鋰二次電池(以下稱為試驗用電池)。

對所得硬幣型電池(試驗用電池)實施各測定。

【0079】

[評價方法]

<電池之電阻特性：負荷特性與直流電阻>

於恆溫槽內(25 $^{\circ}\text{C}$)，將上述硬幣型電池，重複依電流值 0.2C、CC-CV 充電為 4.2V 後以電流值 0.2C 進行 CC 放電的步驟 4 次。將第 4 次之 CC 放電時的放電容量作為後述容量維持率的基準值。

於此，「CC」意指定電流(Constant Current)，「CV」意指定電

壓(Constant Voltage)(以下均相同)。

接著，將充放電後之硬幣型電池依電流值 0.2C、CC-CV 充電為 4.2V 後，以電流值 1C 進行 CC 放電，再度依電流值 0.2C、CC-CV 充電為 4.2V 後，以電流值 2C 進行 CC 放電。

將上述依電流 1C 進行了 CC 放電時之放電容量[mAhg⁻¹]及上述依電流 2C 進行了 CC 放電時之放電容量[mAhg⁻¹]分別示於下表 1(放電容量[mAhg⁻¹]之「1C」及「2C」)。

進而，將此等放電容量(1C、2C)分別除以上述「第 4 次之 CC 放電時之放電容量」並乘以 100，將此等值分別作為容量維持率[%](1C、2C)。結果示於下表 1。

【0080】 [表 1]

	導電助劑(質量份)		容量維持率[%]		放電容量[mAhg ⁻¹]	
	SUPER P	KS-6	1C	2C	1C	2C
實施例 1	4	0	92	70	152	116
實施例 2	4	2	93	72	148	115
實施例 3	2	1	92	64	148	104
實施例 4	2	4	92	63	148	102
實施例 5	1	2	90	57	146	92
比較例 1	0	4	83	38	134	61

【0081】 如表 1 所示，相較於未使用一次粒子之平均粒徑為 1μm 以下之碳黑的比較例 1，使用了一次粒子之平均粒徑為 1μm 以下之碳黑的實施例 1~5 係容量維持率及放電容量均較優越。

【0082】 日本專利申請案 2014-201777 之揭示內容係整體摘錄至本說明書以作為參考。

本說明書所記載之所有文獻、專利申請案、及技術規格，係依與具體且分別詳記了各文獻、專利申請案、及技術規格作為參考而摘錄的情況相同的程度，予以摘錄至本說明書中作為參考。



【符號說明】

【0083】

- 1 圓盤狀正極
- 2 圓盤狀負極
- 3 正極罐
- 4 封口板
- 5 隔離膜
- 6 墊片
- 7、8 間隔板

申請專利範圍

1.一種鋰電池用電極，係具備：

集電器(A)及混合材層(B)，

該混合材層(B)係與上述集電器(A)接觸，且含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

2.如請求項 1 之鋰電池用電極，其中，上述一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的含量係相對於上述導電助劑(c)總量，為 5 質量%以上。

3.如請求項 1 或 2 之鋰電池用電極，其中，上述含氮聚合物(d)之含量係相對於上述混合材層(B)之總量，為 0.05 質量%~5 質量%。

4.一種鋰電池，係具備請求項 1 至 3 中任一項之鋰電池用電極。

5.一種電化學電池用糊劑，係含有活性物質(a)、有機溶劑系黏結劑(b)、含一次粒子之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之碳黑的導電助劑(c)、及含氮聚合物(d)。

圖式

圖 1

