



(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 202044648 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：109110286

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/04 (2006.01)**H01M4/64 (2006.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2019/03/28 日本

JP2019-063389

(71)申請人：日商 A P B 股份有限公司 (日本) APB CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：川崎洋志 KAWASAKI, YOHJI (JP)；橫山祐一郎 YOKOYAMA, YUICHIRO (JP)；

堀江英明 HORIE, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

鋰離子電池用構件之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種鋰離子電池用構件之製造方法，其中，鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成，該鋰離子電池用構件之製造方法具有如下步驟：於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成上述電極組成物層之步驟；及將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟；於支持體表面形成上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層移載至集電體上或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為 10 重量%以下。

無



202044648

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子電池用構件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明係關於一種鋰離子電池用構件之製造方法，其中，鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成，該鋰離子電池用構件之製造方法具有如下步驟：於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成上述電極組成物層之步驟；及將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟；於支持體表面形成上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層移載至集電體上或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為10重量%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】 鋰離子電池用構件之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋰離子電池用構件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，為了保護環境，迫切希望減少二氧化碳排出量。於汽車業界，藉由引進電動汽車（EV）或油電混合車（HEV）減少二氧化碳排出量備受期待，正努力開發掌握該等之實用化之關鍵之馬達驅動用二次電池。作為二次電池，可達成高能量密度、高輸出密度之鋰離子電池備受關注，要求穩定且效率良好地製造高性能之鋰離子電池用構件之方法。

【0003】 鋰離子電池用構件例如可藉由使含有電極活性物質等之電極材料形成為片狀，將該片材壓合於集電體而獲得。

專利文獻1中，記載有一種藉由以下步驟製造鋰離子電池用構件之方法：利用乾式法於支持體表面上形成包含電極活性物質及黏結劑之電極組成物層，其後從支持體剝離電極組成物層並壓合於集電體，或將電極組成物層壓合於集電體後，從支持體剝離。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1：日本特開2010-171366號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0005】 但是，於使用藉由專利文獻1所記載之方法獲得之鋰離子電池用構件製造電池時，需要含浸大量電解液，因含浸需要很長時間，故於製造成本方面不利。又，亦存在鋰離子電池用構件之品質不穩定之問題。

為了解決上述問題，本發明中，藉由於包含電解液之狀態下成形之濕式法形成電極組成物層。又，亦發現可使因電極組成物層包含電解液而變化之電極-支持體間之剝離強度、電極強度、電極-集電體間之剝離強度之關係最佳化之電極組成物層之構成。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明人等為了解決該等問題而進行了認真研究，結果完成了本發明。

即本發明係一種鋰離子電池用構件之製造方法，其中，鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成，該鋰離子電池用構件之製造方法具有如下步驟：於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成上述電極組成物層之步驟；及將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟；於支持體表面形成上述電極組成物層之步驟及將上述電極組成物層移載至集電體上或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為10重量%以下。

[發明之效果]

【0007】 根據本發明，可提供一種藉由簡便之方法穩定地製造高品質之鋰離子電池用構件之方法。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0008】 以下，詳細地說明本發明。

本發明係一種鋰離子電池用構件之製造方法，其中，鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成，該鋰離子電池用構件之製造方法具有如下步驟：於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成上述電極組成物層之步驟；及將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟；於支持體表面形成上述電極組成物層之步驟及將上述電極組成物層移載至集電體上或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為10重量%以下。

【0009】 利用本發明之製造方法獲得之鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成。於集電體上形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用電極。

於構成電極組成物層之電極活性物質粒子為正極活性物質粒子之情形時，將上述於集電體上形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用正極；於構成電極組成物層之電極活性物質粒子為負極活性物質粒子情形時，將上述於集電體上形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用負極。

又，於集電體與間隔件之間形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用電極片材。於構成電極組成物層之電極活性物質粒子為正極活性物質粒子情形時，將上述於集電體與間隔件之間形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用正極片材；於構成電極組成物層之電極活性物質粒子為負極活性物質粒子之情

形時，將上述於集電體與間隔件之間形成有電極組成物層者亦稱為鋰離子電池用負極片材。

【0010】 [於支持體表面形成電極組成物層之步驟]

本發明之鋰離子電池用構件之製造方法具有於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層之步驟。

作為上述支持體，只要可於支持體上形成電極組成物層，便可無限制地使用無機材料、有機材料等。例如可列舉鋁箔、銅箔等金屬箔；塑膠膜；紙等。又，亦可使用重疊上述膜而得之多層構造之膜。該等之中，就通用性及操作性之觀點而言，較佳為紙、熱塑性樹脂膜，尤其是紙、熱塑性樹脂膜之中，較佳為PET（聚對苯二甲酸乙二酯）膜、聚烯烴系膜、PVA（聚乙烯醇）膜、PVB（聚乙烯醇縮丁醛膜）、PVC（聚氯乙烯）膜。再者，本發明之支持體不可作為集電體及間隔件使用。

【0011】 於上述支持體表面形成上述電極組成物層之方法未特別限定，例如可列舉以下方法等：將包含電極活性物質粒子與電解液之混合物（亦稱為電極組成物）及上述支持體供給於大致水平地配置之一對壓製用輥或帶，藉由上述一對壓製用輥或帶，使上述電極組成物成形為作為片狀成形體之電極組成物層，並將該電極組成物層壓合於上述支持體。

此時，電極組成物所包含之電解液之重量比率相對於電極組成物之重量可超過10重量%。

【0012】 上述電極組成物層包含電極活性物質粒子及電解液。上述電極活性物質粒子包括正極用（正極活性物質粒子）及負極用（負極活性物質粒子）。

【0013】 作為正極活性物質粒子，可列舉：鋰與過渡金屬之複合氧化物{具有1種過渡金屬之複合氧化物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiAlMnO_4 、 LiMnO_2 及 LiMn_2O_4 等）、具有2種過渡金屬元素之複合氧化物（例如 LiFeMnO_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、

$\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及具有3種以上金屬元素之複合氧化物[例如 $\text{LiM}_a\text{M}'_b\text{M}''_c\text{O}_2$ (M、M'及M''分別為不同之過渡金屬元素，滿足 $a+b+c=1$ 。例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)等]等}、含鋰過渡金屬磷酸鹽(例如 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 及 LiNiPO_4)、過渡金屬氧化物(例如 MnO_2 及 V_2O_5)、過渡金屬硫化物(例如 MoS_2 及 TiS_2)及導電性高分子(例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔及聚對苯及聚乙烯吡啶)等，亦可併用2種以上。

再者，含鋰過渡金屬磷酸鹽可為藉由其他過渡金屬置換過渡金屬部位之一部分而得者。

【0014】 正極活性物質粒子之體積平均粒徑就電池之電特性之觀點而言，較佳為 $0.01\sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\sim 35\ \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $2\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

【0015】 作為負極活性物質粒子，可列舉：碳系材料[石墨、難石墨化碳、非晶形碳、樹脂燒成體(例如將酚樹脂及呋喃樹脂等進行燒成並碳化而得者等)、焦炭類(例如瀝青焦、針狀焦及石油焦等)及碳纖維等]、矽系材料[矽、氧化矽(SiO_x)、矽-碳複合體(藉由矽及/或碳化矽被覆碳粒子之表面而成者、藉由碳及/或碳化矽被覆矽粒子或氧化矽粒子之表面而成者以及碳化矽等)及矽合金(矽-鋁合金、矽-鋰合金、矽-鎳合金、矽-鐵合金、矽-鈦合金、矽-錳合金、矽-銅合金及矽-錫合金等)等]、導電性高分子(例如聚乙炔及聚吡咯等)、金屬(錫、鋁、鎳及鈦等)、金屬氧化物(鈦氧化物及鋰-鈦氧化物等)及金屬合金(例如鋰-錫合金、鋰-鋁合金及鋰-鋁-錳合金等)等及該等與碳系材料之混合物等。

上述負極活性物質粒子之中，對於內部未包含鋰或鋰離子之負極活性物質粒子，可預先對負極活性物質粒子之一部分或全部實施包含鋰或鋰離子之預摻雜處理。

【0016】 該等之中，就電池容量等之觀點而言，較佳為碳系材料、矽系材料及該等之混合物，作為碳系材料，進而較佳為石墨、難石墨化碳及非晶形碳，

作為矽系材料，進而較佳為氧化矽及矽-碳複合體。

【0017】 負極活性物質粒子之體積平均粒徑就電池之電特性之觀點而言，較佳為0.01～100 μm，更佳為0.1～20 μm，進而較佳為2～10 μm。

【0018】 上述電極活性物質粒子較佳為其粒子表面之至少一部分由包含高分子化合物之被覆層被覆而成之被覆電極活性物質粒子。

於構成被覆電極活性物質粒子之電極活性物質粒子為正極活性物質粒子之情形時，亦稱為被覆正極活性物質粒子；於構成被覆電極活性物質粒子之電極活性物質粒子為負極活性物質粒子之情形時，亦稱為被覆負極活性物質粒子。

作為上述高分子化合物，可使用國際公開第2015/005117號及日本特開2017-054703號公報所記載之鋰離子電池活性物質被覆用樹脂等。具體而言，可列舉乙烯系樹脂、聚胺酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、矽酮樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、尿素樹脂、苯胺樹脂、離子聚合物樹脂、聚碳酸酯、多醣（海藻酸鈉等）及該等之混合物等。該等之中，就電解液中之潤濕性及吸液之觀點而言，較佳為乙烯系樹脂。

【0019】 上述乙烯系樹脂理想為包含以乙烯基單體（b）作為必須構成單體之聚合物（B）。

以乙烯基單體（b）作為必須構成單體之聚合物（B）具有適度之膨潤度及濕潤時之高機械強度，因此可藉由以聚合物（B）被覆活性物質粒子來抑制濕潤時之電極強度之降低。

尤其是，作為乙烯基單體（b），理想為包含具有羧基之乙烯基單體（b1）及下述通式（1）所表示之乙烯基單體（b2）。



[式（1）中， R^1 係氫原子或甲基， R^2 係碳數為4～36之分支烷基]

【0020】 作為具有羧基之乙烯基單體（b1），可列舉：(甲基)丙烯酸、丁

烯酸、桂皮酸等碳數3~15之單羧酸；順丁烯二酸（酐）、反丁烯二酸、衣康酸（酐）、甲基順丁烯二酸、甲基反丁烯二酸等碳數4~24之二羧酸；烏頭酸等碳數6~24之三元~四元或其以上之價數之多羧酸等。其中，較佳為丙烯酸甲酯。

【0021】 上述通式（1）所表示之乙烯基單體（b2）中， R^1 表示氫原子或甲基。 R^1 較佳為甲基。

R^2 係碳數為4~36之分支烷基，作為 R^2 之具體例，可列舉：1-烷基烷基（1-甲基丙基（第二丁基）、1,1-二甲基乙基（第三丁基）、1-甲基丁基、1-乙基丙基、1,1-二甲基丙基、1-甲基戊基、1-乙基丁基、1-甲基己基、1-乙基戊基、1-甲基庚基、1-乙基己基、1-甲基辛基、1-乙基庚基、1-甲基壬基、1-乙基辛基、1-甲基癸基、1-乙基壬基、1-丁基二十烷基、1-己基十八烷基、1-辛基十六烷基、1-癸基十四烷基、1-十一烷基十三烷基等）、2-烷基烷基（2-甲基丙基（異丁基）、2-甲基丁基、2-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、2-甲基戊基、2-乙基丁基、2-甲基己基、2-乙基戊基、2-甲基庚基、2-乙基己基、2-甲基辛基、2-乙基庚基、2-甲基壬基、2-乙基辛基、2-甲基癸基、2-乙基壬基、2-己基十八烷基、2-辛基十六烷基、2-癸基十四烷基、2-十一烷基十三烷基、2-十二烷基十六烷基、2-十三烷基十五烷基、2-癸基十八烷基、2-十四烷基十八烷基、2-十六烷基十八烷基、2-十四烷基二十烷基、2-十六烷基二十烷基等）、3~34-烷基烷基（3-烷基烷基、4-烷基烷基、5-烷基烷基、32-烷基烷基、33-烷基烷基及34-烷基烷基等）、以及如與丙烯低聚物（七~十一聚物）、乙烯/丙烯（莫耳比16/1~1/11）低聚物、異丁烯低聚物（七~八聚物）及 α -烯烴（碳數5~20）低聚物（四~八聚物）等對應之羰基醇（Oxo alcohol）之烷基殘基般之含有1個或1個以上之分支烷基之混合烷基等。

該等之中，就電解液之吸液之觀點而言，較佳為2-烷基烷基，進而較佳為2-乙基己基及2-癸基十四烷基。

【0022】 高分子化合物之數量平均分子量之較佳之下限為3,000，進而較

佳為50,000，特佳為100,000，最佳為200,000；較佳之上限為2,000,000，進而較佳為1,500,000，特佳為1,000,000，最佳為800,000。

【0023】 高分子化合物之數量平均分子量可於以下之條件下藉由GPC(凝膠滲透層析法)測定而求得。

裝置：Alliance GPC V2000 (Waters公司製造)

溶劑：鄰二氯苯

標準物質：聚苯乙烯

樣品濃度：3 mg/ml

管柱固定相：PLgel 10 μm 、MIXED-B 2根串聯 (Polymer Laboratories公司製造)

管柱溫度：135°C

【0024】 高分子化合物之溶解度參數 (SP值) 理想為9.0~20.0 (cal/cm^3)^{1/2}。高分子化合物之SP值更理想為9.5~18.0 (cal/cm^3)^{1/2}，進而理想為9.5~14.0 (cal/cm^3)^{1/2}。若高分子化合物之SP值為9.0~20.0 (cal/cm^3)^{1/2}，則就電解液之吸液之方面而言較佳。

再者，本發明之鋰離子電池用構件之製造方法中之SP值 (cal/cm^3)^{1/2}係藉由Robert F Fedors等人所著之Polymer engineering and science第14卷、第151~154頁所記載之方法計算出之於25°C之值。

【0025】 又，高分子化合物之玻璃轉移點[以下簡稱為T_g，測定法：DSC (掃描型示差熱分析) 法]就電池之耐熱性之觀點而言，較佳為80~200°C，進而較佳為90~180°C，特佳為100~150°C。

【0026】 以被覆電極活性物質粒子之重量為基準計之高分子化合物之重量比率較佳為1~20重量%，就成形性及電阻值之觀點而言，更佳為2~7重量%。

【0027】 上述被覆層可視需要包含導電助劑。

作為導電助劑，可列舉：金屬[鎳、鋁、不鏽鋼（SUS）、銀、銅及鈦等]、碳[石墨及碳黑（乙炔黑、科琴黑、爐黑、煙囪黑、熱燈黑等）等]、及該等之混合物等，但並不限定於該等。

該等導電助劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。又，亦可使用該等之合金或金屬氧化物。就電氣穩定性之觀點而言，較佳為鋁、不鏽鋼、碳、銀、銅、鈦及該等之混合物，更佳為銀、鋁、不鏽鋼及碳，進而較佳為碳。又，作為該等導電助劑，亦可為於粒子系陶瓷材料或樹脂材料之周圍藉由鍍覆等塗覆導電性材料（上述導電助劑之材料中之金屬）而得者。

【0028】 導電助劑之平均粒徑未特別限定，就電池之電特性之觀點而言，較佳為0.01～10 μm ，更佳為0.02～5 μm ，進而較佳為0.03～1 μm 。再者，本說明書中，「粒徑」意指導電助劑之輪廓線上之任意2點間之距離中的最大距離L。作為「平均粒徑」之值，採用作為使用掃描式電子顯微鏡（SEM）或穿透式電子顯微鏡（TEM）等觀察手段，於數～數十個視野中觀察到之粒子之粒徑之平均值而算出之值。

【0029】 導電助劑之形狀（形態）不限定於粒子形態，可為除粒子形態以外之形態，亦可為奈米碳管等、作為所謂填料系導電性樹脂組成物而實用化之形態。

【0030】 導電助劑亦可為其形狀為纖維狀之導電性纖維。

作為導電性纖維，可列舉PAN（polyacrylonitrile，聚丙烯腈）系碳纖維、瀝青系碳纖維等碳纖維；於合成纖維中均勻地分散導電性較佳之金屬或石墨而成之導電性纖維、使不鏽鋼之類之金屬纖維化而得之金屬纖維、藉由金屬被覆有機物纖維之表面而得之導電性纖維、藉由包含導電性物質之樹脂被覆有機物纖維之表面而得之導電性纖維等。該等導電性纖維之中，較佳為碳纖維。又，亦較佳為與石墨烯混練之聚丙烯樹脂。

於導電助劑為導電性纖維之情形時，其平均纖維徑較佳為 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

【0031】 對製造被覆電極活性物質粒子之方法進行說明。

被覆電極活性物質粒子例如可藉由將上述高分子化合物及電極活性物質粒子以及視需要使用之導電助劑進行混合而製造，亦可藉由於混合上述高分子化合物與導電助劑而準備被覆材後，將該被覆材與電極活性物質粒子混合而製造。

再者，於將電極活性物質粒子、上述高分子化合物及導電助劑進行混合之情形時，混合順序未特別限制，較佳為於混合電極活性物質粒子與上述高分子化合物後，進一步添加導電助劑進行混合。

利用上述方法，可藉由包含上述高分子化合物及視需要使用之導電助劑之被覆層被覆電極活性物質粒子之表面之至少一部分。

【0032】 例如，被覆電極活性物質粒子可藉由以下方式獲得：將電極活性物質粒子放入萬能混合機中，於以 $30 \sim 500 \text{ rpm}$ 攪拌之狀態，歷時 $1 \sim 90$ 分鐘滴加混合包含高分子化合物及視需要之導電助劑之樹脂組成物溶液，進而視需要混合導電助劑，一面攪拌一面升溫至 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ ，減壓至 $0.007 \sim 0.04 \text{ MPa}$ 後保持 $10 \sim 150$ 分鐘。

【0033】 構成藉由本發明之製造方法獲得之鋰離子電池用構件之電極組成物層包含電極活性物質粒子及電解液。

作為上述電解液，可使用含有鋰離子電池之製造中使用之公知之電解質及非水溶劑之非水電解液。

【0034】 作為電解質，可使用公知之非水電解液所使用之電解質等，作為較佳之電解質，例如可列舉： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 及 LiClO_4 等無機酸之鋰鹽系電解質； $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等含有氟原子之磺醯亞胺系電解質； $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等含有氟原子之磺醯甲基化物系電解質等。該等之中，更佳為 LiPF_6 。 LiPF_6 可與其他電解質併用，更佳為單獨使用。

【0035】 非水電解液之電解質濃度未特別限定，就非水電解液之操作性及電池容量等之觀點而言，較佳為1～5 mol/L，更佳為1.5～4 mol/L，進而較佳為2～3 mol/L。

【0036】 作為非水溶劑，可使用公知之非水電解液所使用之非水溶劑，例如可使用內酯化合物、環狀或鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯、環狀或鏈狀醚、磷酸酯、腈化合物、醯胺化合物、礬等及該等之混合物。

【0037】 作為內酯化合物，可列舉五員環（ γ -丁內酯及 γ -戊內酯等）及六員環之內酯化合物（ δ -戊內酯等）等。

【0038】 作為環狀碳酸酯，可列舉碳酸丙二酯、碳酸乙二酯及碳酸丁二酯等。

作為鏈狀碳酸酯，可列舉：碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯正丙酯、碳酸乙酯正丙酯及碳酸二正丙酯等。

【0039】 作為鏈狀羧酸酯，可列舉乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及丙酸甲酯等。

作為環狀醚，可列舉四氫呋喃、四氫吡喃、1,3-二氧戊環及1,4-二噁烷等。

作為鏈狀醚，可列舉二甲氧基甲烷及1,2-二甲氧基乙烷等。

【0040】 作為磷酸酯，可列舉：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸乙酯二甲酯、磷酸二乙酯甲酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(三氟甲基)酯、磷酸三(三氯甲基)酯、磷酸三(三氟乙基)酯、磷酸三(三全氟乙基)酯、2-乙氧基-1,3,2-二氧磷烷-2-酮、2-三氟乙氧基-1,3,2-二氧磷烷-2-酮及2-甲氧基乙氧基-1,3,2-二氧磷烷-2-酮等。

作為腈化合物，可列舉乙腈等。

作為醯胺化合物，可列舉N,N-二甲基甲醯胺（以下，記載為DMF）等。

作為礬，可列舉二甲基礬及二乙基礬等鏈狀礬及環丁礬等環狀礬等。

非水溶劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0041】 非水溶劑中，就電池輸出及充放電循環特性之觀點而言，較佳為內酯化合物、環狀碳酸酯、鏈狀碳酸酯及磷酸酯，且較佳為不含有腈化合物。進而較佳為內酯化合物、環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯。特佳為碳酸乙二醇酯（EC）與碳酸二甲酯（DMC）之混合液、或碳酸乙二醇酯（EC）與碳酸丙二酯（PC）之混合液。

【0042】 上述電極組成物層視需要可包含導電助劑。作為導電助劑，可列舉上述導電助劑。上述電極組成物層所包含之導電助劑之重量比率，亦包括上述被覆活性物質之被覆層所包含之導電助劑在內，以上述電極組成物層之重量為基準計，較佳為0.1～12重量%，更佳為0.5～10重量%，特佳為1.0～8.0重量%。若上述電極組成物層所包含之導電助劑之重量比率於該範圍內，則所得之電池之電特性良好。

【0043】 上述電極組成物層所包含之電極用黏合劑（亦可簡稱為黏結劑或黏合劑）之含量以電極組成物層之重量為基準計，較佳為1重量%以下，更佳為實質上不包含，進而較佳為包含黏著性樹脂。

作為上述電極用黏合劑，可列舉澱粉、聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯及苯乙烯-丁二烯共聚物等。該等電極用黏合劑作為用於黏結固定電極活性物質粒子彼此及電極活性物質粒子與集電體之公知之鋰離子電池用黏結劑而為人所知，溶解或分散於溶劑中而使用，藉由使溶劑揮發、蒸餾去除後析出為固體，而將電極活性物質粒子彼此及電極活性物質粒子與集電體黏結。

【0044】 於電極組成物包含上述黏合劑之情形時，需要藉由在形成電極組成物層後進行乾燥步驟而使電極組成物層一體化，但於包含黏著性樹脂之情形時，可不進行乾燥步驟而於常溫下藉由輕微之壓力以使電極組成物層一體化。

於不進行乾燥步驟之情形時，不產生由加熱引起之電極組成物層之收縮或龜裂，故較佳。

又，包含電極活性物質、電解液及黏著性樹脂之電極組成物即便於形成電極組成物層後，亦可維持電極組成物層為非黏結體之狀態。若電極組成物層為非黏結體，則可加厚電極組成物層，可獲得高容量之電池，故較佳。

作為黏著性樹脂，可較佳地使用於構成上述被覆電極活性物質粒子之被覆層之高分子化合物中混合少量之有機溶劑，將其玻璃轉移溫度調整為室溫（25℃）以下而得者；及於日本特開平10-255805號公報等中作為黏著劑所記載之黏著性樹脂。

此處，非黏結體意指構成電極組成物之電極活性物質粒子彼此未相互結合，結合意指電極活性物質粒子彼此不可逆地固定。再者，上述黏合劑藉由使溶劑成分揮發而乾燥、固體化，而將電極活性物質粒子彼此牢固地接著固定。另一方面，黏著性樹脂即便使溶劑成分揮發、乾燥，亦不會固體化，具有黏著性（不使用水、溶劑、熱等，藉由施加輕微之壓力便接著之性質）。因此，上述黏合劑與黏著性樹脂為不同之材料。

【0045】 利用本發明之製造方法獲得之鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成上述電極組成物層而構成。

構成上述集電體之材料未特別限定，可較佳地使用公知之金屬集電體、及由導電材料與樹脂構成之樹脂集電體（記載於日本特開2012-150905號公報等）等。就所得之電池之輸出密度之觀點而言，更佳為樹脂集電體。

作為金屬集電體，例如可列舉：選自由銅、鋁、鈦、鎳、鉭、鈮、鉛、鋅、鎘、鎂、銻及包含1種以上之該等金屬之合金以及不鏽鋼合金所組成之群中之1種以上之金屬材料。該等金屬材料亦可以薄板或金屬箔等之形態使用。又，於由除上述金屬材料以外之材料構成之基材表面藉由濺鍍、電沈積、塗佈等方

法形成上述金屬材料而得者亦可作為金屬集電體使用。

【0046】 構成樹脂集電體之導電材料可較佳地使用與上述導電助劑同樣之材料。

【0047】 作為構成樹脂集電體之樹脂，可列舉：聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚甲基戊烯（PMP）、聚環烯烴（PCO）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚醚腈（PEN）、聚四氟乙烯（PTFE）、苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯腈（PAN）、聚丙烯酸甲酯（PMA）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、環氧樹脂、矽酮樹脂或該等之混合物等。

就電氣穩定性之觀點而言，較佳為聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚甲基戊烯（PMP）及聚環烯烴（PCO），進而較佳為聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）及聚甲基戊烯（PMP）。

【0048】 作為間隔件，可列舉聚乙烯或聚丙烯製之微多孔膜、多孔性聚乙烯膜與多孔性聚丙烯之積層膜、由合成纖維（聚酯纖維及芳香族聚醯胺纖維等）或玻璃纖維等所構成之不織布、及於該等之表面附著氧化矽、氧化鋁、氧化鈦等陶瓷微粒子而成者等公知之鋰離子電池用間隔件。

【0049】 [移載電極組成物層之步驟]

本發明之鋰離子電池用電極之製造方法具有將電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟。將電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之方法未特別限定。例如可列舉：於從支持體表面剝離電極組成物層後，將剝離之電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之方法；或於將附支持體之電極組成物層壓合於集電體或間隔件後，將附電極組成物層之集電體或間隔件與支持體剝離之方法。

【0050】 將電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟較佳為包含：從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組

成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟。具體而言，可於從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟之後，進行將剝離之電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟；亦可於將附支持體之電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟之後，進行從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟。又，亦可於輥壓機上同時進行從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟。

【0051】 將電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟較佳為包含：於集電體上或間隔件上對上述電極組成物層進行加壓之步驟。

於將電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟包含從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟之情形時，於集電體上或間隔件上對上述電極組成物層進行加壓之步驟可於將上述電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟之後進行，或同時實施。

藉由在集電體上或間隔件上對上述電極組成物層進行加壓，而使集電體或間隔件與上述電極組成物層之密接性增加，降低電極之內部電阻。

【0052】 於上述支持體表面形成上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層移載至集電體或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為10重量%以下。若上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計超過10重量%，則所得之電極組成物層之強度不足，於輥壓時電極組成物層會遭到破壞。

於上述支持體表面形成上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層移載至集電體或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計，較佳為0.5～5重量%，進而較佳為1

～2重量%。

[實施例]

【0053】 其次，藉由實施例具體地說明本發明，但只要不脫離本發明之主旨，本發明便不受實施例限定。再者，除非另有聲明，則份意指重量份、%意指重量%。

【0054】 <被覆用樹脂溶液之製作>

於安裝有攪拌機、溫度計、回流冷卻管、滴液漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中添加乙酸乙酯83份及甲醇17份，並升溫至68℃。

其次，一面向四口燒瓶內吹入氮氣，一面於攪拌下藉由滴液漏斗將調配有甲基丙烯酸242.8份、甲基丙烯酸甲酯97.1份、甲基丙烯酸2-乙基己酯242.8份、乙酸乙酯52.1份及甲醇10.7份之單體調配液、及於乙酸乙酯34.2份中溶解有2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)0.263份之起始劑溶液連續滴加4小時而進行自由基聚合。滴加結束後，使用滴液漏斗，將於乙酸乙酯26份中溶解有2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)0.583份之起始劑溶液連續追加添加2小時。進而，於沸點下繼續聚合4小時。去除溶劑而獲得樹脂582份後，加入異丙醇1,360份，獲得樹脂濃度為30重量%之由乙烯樹脂所構成之被覆用樹脂溶液。

【0055】 <被覆正極活性物質粒子之製作>

將 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末94份加入萬能混合機中，於室溫（25℃）、150 rpm攪拌，於該狀態，將上述被覆用樹脂溶液（樹脂固形物成分濃度為30質量%）以樹脂固形物成分計成為3份之方式滴加混合60分鐘，進而攪拌30分鐘。

其次，於攪拌之狀態下，將乙炔黑[Denka股份有限公司製造之Denka black（註冊商標）]（平均粒徑（一次粒徑）：0.036 μm ）3份分3次混合，一面攪拌30分鐘一面升溫至70℃，減壓至100 mmHg並保持30分鐘，獲得被覆正極活性物質粒子。再者， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末之平均粒徑為8 μm ，以被覆正極活性物質

粒子為基準計之被覆用樹脂之重量比率為3重量%。

【0056】 <被覆負極活性物質粒子之製作>

將難石墨化碳[kureha battery materials Japan股份有限公司製造之Carbotron（註冊商標）PS（F）]88份加入萬能混合機中，於室溫（25℃）、150 rpm攪拌，於該狀態，將被覆用樹脂溶液（樹脂固形物成分濃度30重量%）以樹脂固形物成分計成為6份之方式滴加混合60分鐘，進而攪拌30分鐘。

其次，於攪拌之狀態下，將乙炔黑[Denka股份有限公司製造之Denka black（註冊商標）]（平均粒徑（一次粒徑）：0.036 μm）6份分3次混合，一面攪拌30分鐘一面升溫至70℃，減壓至0.01 MPa並保持30分鐘，獲得被覆負極活性物質粒子。再者，難石墨化碳粉末之平均粒徑為9 μm，以被覆負極活性物質粒子為基準計之被覆用樹脂之重量比率為6重量%。

【0057】 <電解液之製備>

於碳酸乙二酯（EC）與碳酸丙二酯（PC）之混合溶劑（體積比率1：1）中以1 mol/L之比率溶解LiPF₆，獲得電解液。

【0058】 <製造例1：正極用樹脂集電體之製造>

藉由雙軸擠出機，於180℃、100 rpm、滯留時間5分鐘之條件將聚丙烯（PP）[商品名「SunAllomer PC630S」、SunAllomer股份有限公司製造]69.7份、乙炔黑[Denka股份有限公司製造之Denka black（註冊商標）]25.0份、分散劑[商品名「Youmex 1001（酸改質聚丙烯）」、三洋化成工業股份有限公司製造]5.0份進行熔融混練，而獲得正極樹脂集電體用材料。使所得之正極樹脂集電體用材料通過T字模擠出薄膜成形機，其後藉由熱壓機壓延多次，藉此獲得膜厚42 μm之正極用樹脂集電體。

【0059】 <製造例2：負極用樹脂集電體之製造>

藉由雙軸擠出機，於200℃、200 rpm之條件將聚丙烯[商品名「SunAllomer

PL500A」、SunAllomer股份有限公司製造]70份、鎳粒子[Vale公司製造]25份、及分散劑[商品名「Youmex 1001」、三洋化成工業股份有限公司製造]5份進行熔融混練，而獲得負極樹脂集電體用材料。使所得之負極樹脂集電體用材料通過T字模擠出薄膜成形機，其後藉由熱壓機壓延多次，藉此獲得膜厚45 μm 之負極用樹脂集電體原片。

於該負極用樹脂集電體原片之兩個主面，藉由真空蒸鍍法分別形成厚度5 nm之銅之金屬層，獲得於兩面設有金屬層之負極用樹脂集電體。

【0060】 <實施例1>

乾摻上述被覆正極活性物質粒子100份、碳纖維（Osaka Gas Chemical股份有限公司製造之donacarbo-milled S-243：平均纖維長度500 μm ，平均纖維徑13 μm 、導電率200 mS/cm）6份，獲得正極材料混合物。其後，於正極材料混合物中加入電解液11份，藉由混合機混合，獲得正極組成物。將所得之正極組成物以60 mg/cm²之密度配置於支持體（日本Label SP-8E PE製造 厚度：100 μm ）上，利用輥壓機以線厚12.7 kN/cm進行加壓成型，藉此於支持體上成型正極組成物層。此時，正極組成物層之厚度為232 μm 。

於所得之正極組成物層之自由界面側設置上述正極用樹脂集電體，利用輥壓機進行加壓，使正極組成物層與正極用樹脂集電體密接。

其後，剝離支持體，獲得亦為鋰離子電池用正極之鋰離子電池用構件。未觀察到所得之正極組成物層之外觀有缺損、破裂。

於支持體上形成正極組成物層之步驟及將上述正極組成物層移載至正極用樹脂集電體之步驟中，上述正極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述正極組成物層之重量為基準計為9.4重量%。又，上述正極組成物層所包含之導電助劑之重量比率以上述正極組成物層之重量為基準計為7.7重量%。

【0061】 <實施例2>

乾摻上述被覆負極活性物質粒子100份、碳纖維（Osaka Gas Chemical股份有限公司製造 donacarbo-milled S-243：平均纖維長度500 μm 、平均纖維徑13 μm 、導電率200 mS/cm）1份，獲得負極材料混合物。其後，於負極材料混合物中加入電解液0.11份，藉由混合機混合，獲得負極組成物。其後，除使用上述負極用樹脂集電體作為集電體以外，藉由與實施例1同樣之方法於支持體上成型負極組成物層，轉印至負極用樹脂集電體上，而獲得亦作為鋰離子電池用負極之鋰離子電池用構件。再者，於支持體上成型之時間點，負極組成物層之厚度為321 μm 。又，未觀察到所得之負極組成物層之外觀有缺損、破裂。

於支持體上形成負極組成物層之步驟及將上述負極組成物層移載至負極用樹脂集電體之步驟中，上述負極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述負極組成物層之重量為基準計為0.1重量%。又，上述負極組成物層所包含之導電助劑之重量比率以上述負極組成物層之重量為基準計為6.9重量%。

【0062】 <比較例1>

除將電解液之量變更為14.5份以外，藉由與實施例1同樣之方法於支持體上成型正極組成物層。進行輥壓時，電解液被壓搾而從正極組成物滲出。其後，嘗試轉印至正極用樹脂集電體上。剝離支持體時，於支持體側亦附著有正極組成物層。又，未觀察到正極用樹脂集電體上之正極組成物層有缺損、破裂。

於支持體上形成正極組成物層之步驟及將正極用樹脂集電體移載至上述正極組成物層之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為12.0重量%。又，上述正極組成物層所包含之導電助劑之重量比率以上述正極組成物層之重量為基準計為7.5重量%。

[產業上之可利用性]

【0063】 本發明之鋰離子電池用構件尤其可用作行動電話、個人電腦、油電混合車及電動汽車所使用之雙極型二次電池用及鋰離子二次電池用等之構

件。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種鋰離子電池用構件之製造方法，其中，鋰離子電池用構件係於集電體或間隔件上形成包含電極活性物質粒子及電解液之電極組成物層而構成，該鋰離子電池用構件之製造方法具有如下步驟：

於與集電體及間隔件不同之支持體表面形成上述電極組成物層之步驟；及

將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟；

於支持體表面形成上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層移載至集電體上或間隔件上之步驟中，上述電極組成物層所包含之電解液之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為10重量%以下。

【請求項2】如請求項1之鋰離子電池用構件之製造方法，其中，將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟包括：從上述支持體剝離上述電極組成物層之步驟、及將上述電極組成物層配置於集電體上或間隔件上之步驟。

【請求項3】如請求項1或2之鋰離子電池用構件之製造方法，其中，將上述電極組成物層從支持體表面移載至集電體上或間隔件上之步驟包括：於集電體上或間隔件上對上述電極組成物層進行加壓之步驟。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之鋰離子電池用構件之製造方法，其中，上述電極活性物質粒子係粒子表面之至少一部分由包含高分子化合物之被覆層被覆之被覆電極活性物質粒子，以上述被覆電極活性物質粒子之重量為基準計，上述高分子化合物之重量比率為1~20重量%。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之鋰離子電池用構件之製造方法，其中，上述電極組成物層包含導電助劑，上述電極組成物層所包含之導電助劑之重量比率以上述電極組成物層之重量為基準計為0.1~12重量%。