



(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 201637268 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：104144018

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/139 (2010.01)**H01M2/16 (2006.01)**H01M10/04 (2006.01)*

(30)優先權：2014/12/26

日本

JP2014-266525

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：寺西利繪 TERANISHI, RIE (JP)；新明健一 SHINMEI, KENICHI (JP)；加納正史 KANO, MASASHI (JP)；正角彰朗 SHOKAKU, AKIO (JP)；伊藤紳一郎 ITO, SHINICHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

電極製造方法、電極及二次電池

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE, ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明之電極製造方法係具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體的電極之製造方法，包括於形成於基台上之上述電極活性物質層上積層絕緣材料之步驟，將上述絕緣層以其厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度 Rz 之 2 倍以上之方式積層。此處，上述表面粗糙度 Rz 係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量法所測得之十點平均粗糙度。

A method for producing an electrode comprising a laminate in which an insulating layer is laminated on an electrode active material layer, the method comprising a step of laminating the insulating layer on the electrode active material layer formed on a base, wherein the insulating layer is laminated so as to have a thickness which is at least two times larger than the surface roughness Rz of the electrode active material layer, the surface roughness Rz being a ten-point mean roughness measured in accordance with JIS B 0601-1994.

## 發明摘要

※ 申請案號：104144018

※ 申請日：104.12.25

※ IPC 分類：H01M 4/139 (2001)

H01M 2/16 (2001)

H01M 10/04 (2001)

## 【發明名稱】(中文/英文)

電極製造方法、電極及二次電池

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE, ELECTRODE AND  
SECONDARY BATTERY

## 【中文】

本發明之電極製造方法係具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體的電極之製造方法，包括於形成於基台上之上述電極活性物質層上積層絕緣材料之步驟，將上述絕緣層以其厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度 Rz 之 2 倍以上之方式積層。此處，上述表面粗糙度 Rz 係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量法所測得之十點平均粗糙度。

## 【英文】

A method for producing an electrode comprising a laminate in which an insulating layer is laminated on an electrode active material layer, the method comprising a step of laminating the insulating layer on the electrode active material layer formed on a base, wherein the insulating layer is laminated so as to have a thickness which is at least two times larger than the surface roughness Rz of the electrode active material layer, the surface roughness Rz being a ten-point mean roughness measured in accordance with JIS B 0601-1994.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【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)

電極製造方法、電極及二次電池

METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE, ELECTRODE AND  
SECONDARY BATTERY

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具備積層於電極活性物質層上之絕緣層的電極之製造方法、電極及使用其之二次電池。

本申請案係基於 2014 年 12 月 26 日在日本提出申請之日本特願 2014-266525 號而主張優先權，將其內容援用至本文中。

## 【先前技術】

【0002】 關於二次電池、電雙層電容器(electric double layer capacitors)等電化學元件，正積極地推進小型化、輕量化、高電容化、長壽命化等改良。為了將該等電化學元件之正極與負極隔開而防止電性短路，先前使用由絕緣體構成之分隔件。

【0003】 專利文獻 1 中揭示有於電極之活性物質上具有作為多孔性分隔件而發揮作用之非活性層的電化學電池。專利文獻 2 中揭示有關於由利用以合成樹脂為主要材料之樹脂材料、及填料粒子所形成之具有連通孔的多孔質膜構成之分隔件的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本特表 2004－533702 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2006－338918 號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 且說，為了減小對電池之內部電阻產生影響的絕緣層之厚度以提高電池性能，而對具備由電極活性物質層及絕緣層構成之積層體之電極進行加壓處理，結果產生具備該電極之二次電池的循環特性降低之問題。

【0006】 本發明人等對其原因進行了研究，結果認為問題在於：於積層有絕緣層之電極活性物質層的表面粗糙之情形時，電極活性物質層之表面凸起的部位所積層之絕緣層會因加壓處理而極度地變薄。

【0007】 本發明係鑒於上述情況而完成者，其課題在於提供一種具有於電極活性物質層上積層有均勻厚度之絕緣層之積層體的電極之製造方法、及該電極。

[解決課題之技術手段]

【0008】 (1) 一種電極製造方法，該電極於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體，其包含在形成於基台上之上述電極活性物質層上積層絕緣層之步驟，將上述絕緣層以其厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之 2 倍以上之方式積層。

此處，上述表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量法所測得之十點平均粗糙度。

(2) 如上述(1)中所記載之電極製造方法，其中，於上述電極活性物質層上積層上述絕緣層之步驟包含於上述電極活性物質層上塗佈含有絕緣材料之組成物而積層上述絕緣層，且以所形成之上述絕緣層之厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  的 2 倍以上之厚度塗佈上述組成物。

(3) 如上述(1)中所記載之電極製造方法，其中，上述表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。

(4) 如上述(2)或(3)中所記載之電極製造方法，其中，以所形成之上述絕緣層之厚度成為  $2\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$  之厚度塗佈上述組成物。

(5) 如上述(2)至(4)中任一項所記載之電極製造方法，其係藉由刮塗法塗佈上述組成物。

(6) 一種電極，其具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體，上述絕緣層之厚度  $t$  與上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ ) 為 2 以上。

此處，上述表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量法所測得之十點平均粗糙度。

(7) 如上述(6)中所記載之電極，其中，形成有上述絕緣層之上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。

(8) 如上述(6)或(7)中所記載之電極，其中，上述絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ 。

(9) 一種二次電池之製造方法，該二次電池具有正極與負極與其間積層有絕緣層之積層體，其包含於正極或負極之任一者之電極活性物質層上積層上述絕緣層之步驟，上述絕緣層之厚度係成為上述電極活性物質層之

表面粗糙度  $R_z$  之 2 倍以上的厚度。

此處，上述表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量法所測得之十點平均粗糙度。

(10) 如上述 (9) 中所記載之二次電池之製造方法，其中，上述表面粗糙度  $R_z$  為  $35 \mu\text{m}$  以下。

(11) 如上述 (9) 或 (10) 中所記載之二次電池之製造方法，其中，上述絕緣層之厚度為  $2 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 。

(12) 一種二次電池，其具備正極、負極及配置於上述正極與負極之間的電解質層，其特徵在於：上述正極及負極之至少一電極具有積層構造，該積層構造於設置在與另一電極對向之面的電極活性物質層上積層有絕緣層，具有上述絕緣層之電極，上述絕緣層之厚度  $t$  與上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ ) 為 2 以上。

(13) 如上述 (12) 中所記載之二次電池，其中，上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $35 \mu\text{m}$  以下。

(14) 如上述 (12) 或 (13) 中所記載之二次電池，其中，上述絕緣層之厚度為  $2 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 。

(15) 如上述 (12) 中所記載之二次電池，其中，上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $17.5 \mu\text{m}$  以下，上述絕緣層之厚度為  $2 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 。

(16) 如上述 (12) 至 (15) 中任一項所記載之二次電池，其中，於上述正極與上述負極之間具備樹脂製多孔質分隔件。

[發明之效果]

【0009】 根據本發明之電極製造方法，可製造如下電極：隨著使用時

之溫度變化或反覆充放電，電極發生膨脹或收縮時的局部應力集中之產生少，於使絕緣層變薄之情形時結構強度之可靠性亦提高。

於使用本發明之電極作為例如鋰離子二次電池等二次電池的電極之情形時，即便於正極與負極間產生鋰枝晶，電極表面之絕緣層之結構強度亦於平面方向上均勻，而不局部存在枝晶容易貫通絕緣層之部位（例如產生應力集中之部位），因此可提高二次電池之耐久性及安全性。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

#### 【0010】 <<電極之製造方法>>

本發明之第一態樣的電極之製造方法係具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體的電極之製造方法。上述絕緣層可作為將二次電池、電容器等電化學元件之正極與負極進行絕緣之分隔件而發揮功能。

【0011】 本發明之電極之製造方法的第一實施形態至少包括於形成在基台上之上述電極活性物質層上積層上述絕緣層之步驟。於該步驟中，將上述絕緣層以其厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$ （單位： $\mu m$ ）的 2 倍以上之方式積層。

於上述電極活性物質層上積層上述絕緣層之步驟例如可藉由在上述電極活性物質層上塗佈含有絕緣材料之組成物而積層上述絕緣層而進行。此時，以所形成之上述絕緣層的厚度成為上述電極活性物質層之表面粗糙度

Rz 的 2 倍以上之厚度塗佈上述組成物。

【0012】 此處，所形成之上述絕緣層的厚度係藉由乾燥使所塗佈之上述組成物中所含有的溶劑揮發後之厚度（單位： $\mu\text{m}$ ）。乾燥後之上述絕緣層之厚度可利用電子顯微鏡觀察該電極之厚度方向的剖面，測量多個部位之厚度（例如 10 個部位），作為其算術平均值而求出。關於詳細之測量方法，作為本發明之第二態樣的電極之絕緣層的厚度  $t$  之測量方法於下文說明。

【0013】 又，於該步驟中，較佳以厚於電極活性物質層之表面粗糙度 Rz（單位： $\mu\text{m}$ ）之 2 倍而塗佈上述組成物。

以上述厚度塗佈組成物，即意味著電極活性物質層之表面粗糙度 Rz（單位： $\mu\text{m}$ ）與塗佈後且乾燥步驟前之組成物的厚度  $t$ （單位： $\mu\text{m}$ ）之比（ $t/Rz$ ）大於 2。

【0014】 上述電極活性物質層之表面粗糙度 Rz 係藉由依據 JIS B0601 1994 之方法所測得的十點平均粗糙度。

【0015】 藉由以上述厚度塗佈組成物，可降低反映電極活性物質層的表面之尤其是凸起部位的表面粗糙度 Rz 之影響，因此即便於對形成絕緣層而成之積層體進行加壓處理之情形時，亦可防止絕緣層極度地變薄之部位產生，而抑制絕緣性或循環特性之降低。該等效果於所形成之絕緣層薄之情形時、即所塗佈之上述組成物的厚度薄之情形時、例如為約  $35\ \mu\text{m}$  以下之厚度之情形時變得顯著，於例如為約  $20\ \mu\text{m}$  以下之厚度之情形時變得尤其顯著。

【0016】 塗佈上述組成物之電極活性物質層之表面，即塗佈面之表面

粗糙度  $R_z$  較佳為  $35\ \mu\text{m}$  以下，更佳為  $17\ \mu\text{m}$  以下，進而較佳為  $6\ \mu\text{m}$  以下。

若塗佈面之表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下，則可減少使所形成之絕緣層變薄之情形，亦即將所塗佈之上述組成物的厚度變薄之情形時之塗佈面的表面粗糙度  $R_z$  之影響，而使絕緣層之厚度及密度於平面方向上充分均勻。進而，亦可減小所形成之絕緣層之表面粗糙度。

【0017】 塗佈上述組成物時之上述組成物的厚度較佳考慮所形成之上述絕緣層的厚度而設定。例如所形成之上述絕緣層的厚度相對於塗佈上述組成物之電極活性物質層的表面，即塗佈面之表面粗糙度  $R_z$ ，較佳成為 2.0~30 倍之厚度，更佳成為 2.5~25 倍之厚度，進而較佳成為 3.0 倍~20 倍之厚度，尤佳為 4.0 倍~15 倍之厚度。

藉由以所形成之上述絕緣層的厚度成為電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  的 2.0 倍以上之厚度的方式塗佈上述組成物，可於絕緣層之平面方向上提高厚度之均勻性。藉由以成為電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  的 30 倍以下之厚度的方式塗佈上述組成物，可防止源自絕緣層之電阻變得過大。

【0018】 塗佈上述組成物時之上述組成物之厚度只要可同時實現絕緣性與機械強度，則無特別限定。例如較理想為所形成之絕緣層的厚度滿足上述比 ( $t/R_z$ ) 後，較佳以成為  $2\ \mu\text{m}$ ~ $35\ \mu\text{m}$ ，更佳以成為  $4\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ ，進而較佳以成為  $8\ \mu\text{m}$ ~ $25\ \mu\text{m}$ ，最佳以成為  $10\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$  之厚度塗佈。

【0019】 藉由以所形成之絕緣層的厚度成為  $2\ \mu\text{m}$  以上之厚度之方式塗佈上述組成物，可確保工業上實現之生產速度，並且形成充分地具有

絕緣性之絕緣層。藉由以所形成之絕緣層的厚度成為  $35\ \mu\text{m}$  以下之厚度之方式塗佈上述絕緣層，可降低源自該絕緣層之電阻、即電池之內部電阻。

【0020】 雖然亦取決於上述組成物之固體成分之比例，但只要為具有可以所欲厚度塗佈之黏度的組成物，則可獲得具有與所塗佈之厚度大致同等的厚度  $t$  之絕緣層。於所塗佈之組成物的厚度於乾燥後減小之情形時，較佳以追加該減少厚度之厚度塗佈上述組成物。例如可舉以所形成之絕緣層的厚度  $t$  之  $1.0\sim 2.0$  倍左右的厚度塗佈上述組成物之方法。

【0021】 於上述組成物之黏度高之情形或所塗佈之厚度厚之情形時，於所塗佈之組成物的表面與內部，乾燥程度不同。因此，有於表面與內部多孔狀態產生差異之情形。作為解決該問題之手段，可例示：為了使多孔狀態均勻，將上述組成物分成多次反覆進行塗佈及乾燥，而形成所欲厚度之絕緣層。

另一方面，亦可藉由僅 1 次之塗佈而使絕緣層內積極地產生如上所述之多孔狀態之差異。此外，亦可藉由將固形物成分濃度、黏度、組成不同之組成物分成多次而多段地積層，而形成於厚度方向上觀察時多孔狀態多段地變化之絕緣層。

【0022】 將上述組成物塗佈於上述電極活性物質層之表面之方法並無特別限定，例如可列舉：浸塗法、噴塗法、輥塗法、刮刀法、凹版印刷塗佈法、網版印刷法等。亦可採用將上述組成物澆鑄於塗佈面之方法。於該等塗佈方法中，就容易均勻且薄地塗佈之觀點而言，較佳為刮刀法等使用「刮勺」進行塗佈之刮塗法。刮塗法例如包括使用刮勺於固定在輥上之彎曲面形狀的塗佈面上塗佈組成物之方法、使用刮刀於固定在平板上之平

面形狀的塗佈面上塗佈組成物之方法。

**【0023】** <包含絕緣材料之組成物>

塗佈於上述電極活性物質層上之上述組成物至少含有絕緣材料。上述組成物較佳含有作為上述絕緣材料之絕緣性微粒子及樹脂材料（黏合劑）。

上述組成物亦可視需要含有用以使絕緣材料溶解或分散之溶劑。藉由含有適當量之溶劑，可將組成物之密度  $\rho$ 、動黏性係數  $\nu$ 、表面張力  $\sigma$  等以成為所欲之方式進行調整。

就均勻且薄地塗佈上述組成物之觀點而言，上述組成物較佳為具有適度黏性之漿料狀（糊狀）。

**【0024】** 構成上述絕緣層之絕緣材料之種類並無特別限定，可應用習知之分隔件所使用之絕緣材料。作為上述絕緣材料，例如較佳含有絕緣性微粒子及樹脂材料。上述樹脂材料可作為使絕緣性微粒子彼此黏結而構成絕緣層之多孔質結構之基材而發揮功能。

**【0025】** 構成上述絕緣性微粒子之材料只要為絕緣性，則無特別限定，可為有機化合物、無機化合物之任一者。具體而言，例如可例示：聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯－丙烯酸共聚物、丙烯腈樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚(2－丙烯酸醯胺基－2－甲基丙磺酸鋰)、聚縮醛樹脂、環氧樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂等有機化合物，或二氧化矽、氮化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、氮化硼、氧化鋅、二氧化錫、五氧化二鉬（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）、五氧化二鉭（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、氟化鉀、氟化鋰、黏土、沸石、碳酸鈣等無機化合物。又，可例示鉬－鉭複合氧化物、鎂－鉭複合氧化物等公知之複合氧化物。上述絕緣性微粒子可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

於構成上述絕緣性微粒子之材料中含有無機化合物之情形時，於將本發明之電極組入至電池中之情形時，較佳使用不易插入鋰離子之無機化合物。換言之，較佳使用不妨礙鋰離子透過絕緣層之無機化合物。

於構成上述絕緣性微粒子之材料中含有有機化合物之情形時，有機化合物之熔點或軟化溫度較佳為 150℃ 以上。更佳為 180℃ 以上，進而較佳為 200℃ 以上。藉由有機化合物具有如上所述之熔點或軟化溫度，可於將本發明之電極組入至電池中且電池中產生過度發熱時，抑制電極間之短路。

於將本發明之電極組入至電池中之情形時，較佳於一電極上所設置之該絕緣層與未形成絕緣層的另一電極之間設置樹脂製多孔質分隔件。

樹脂製多孔質分隔件具有於電池產生過度發熱時，上述樹脂製多孔質分隔件之孔發生熔融而閉孔，從而停止電池反應之功能。因此，於構成上述絕緣性微粒子之材料中含有無機化合物之情形時，較佳具備樹脂製多孔質分隔件。

於構成上述絕緣性微粒子之材料中含有有機化合物之情形時，較佳有機化合物之熔點或軟化溫度高於上述樹脂製多孔質分隔件之熔點。藉此，可表現出於電池中產生過度發熱時，抑制電極間之短路，並且上述樹脂製多孔質分隔件之孔發生熔融而閉孔，從而停止電池反應之功能。有機化合物之熔點或軟化溫度更佳較上述樹脂製多孔質分隔件之熔點高 20℃ 以上，進而較佳高 40℃ 以上。

【0026】 上述絕緣性微粒子之平均粒徑只要小於所形成的絕緣層之厚度，則無特別限定，例如較佳為 1 nm～700 nm 之範圍。絕緣性微粒子之平均粒徑可將粒徑設為球相當徑(sphere equivalent diameter)，利用雷射繞射式

粒度分佈測量裝置以濕式進行測量。若為上述範圍之平均粒徑，則可良好地保持絕緣層之多孔質結構之均勻性及絕緣性，並且容易獲得所欲之透氣度。

為了防止於積層時等加壓時絕緣層變薄，較佳於將絕緣層之厚度設為100%時，相對於全部絕緣性微粒子，含有5體積%以上之具有80%~100%之範圍的平均粒徑之絕緣性微粒子。更佳為10體積%以上，進而較佳為20體積%以上。

【0027】 上述組成物中所含有之上述絕緣性微粒子的含量較理想以如下方式進行調整：相對於絕緣層之總質量，所形成之絕緣層中所含有之絕緣性微粒子的含量較佳成為15~95質量%，更佳成為40~90質量%，進而較佳成為60~85質量%。若為上述範圍，則可容易地形成具有均勻之多孔質結構及絕緣性，並且具有所欲透氣度之絕緣層。

【0028】 就提高與接觸於絕緣層之電解質及電解液的親和性之觀點而言，較佳具有由有機化合物構成之微粒子作為上述絕緣性微粒子。於上述絕緣性微粒子整體中，較佳含有5質量%以上之由有機化合物構成之微粒子。藉由為上述適宜範圍，構成電解質的離子之透過性或電解液之透過性變得更良好。

【0029】 於使用由有機化合物構成之微粒子與由無機化合物構成之微粒子之兩者作為上述絕緣性微粒子之情形時，對電解質及電解液之親和性與絕緣層的強度之平衡性優異。於上述絕緣層中所含有之全部絕緣性微粒子中，由有機化合物構成之微粒子較佳含有5~50質量%，更佳含有8~40質量%。

【0030】 對於上述絕緣性微粒子，亦可對其表面實施用以賦予親油性或親水性之公知表面處理、例如具有所欲官能基之矽烷偶合劑等。有藉由表面處理而容易於由上述樹脂材料構成之基材與上述絕緣性微粒子之間形成間隙之情形。

【0031】 構成上述絕緣層之多孔質結構的上述樹脂材料（即上述基材）之種類並無特別限定，可應用構成習知之分隔件之合成樹脂，例如可列舉：聚烯烴樹脂、氟樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚醚砜樹脂、聚砜樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚苯基砜樹脂等熱塑性樹脂、及環氧樹脂、酚樹脂等熱硬化性樹脂等。亦可列舉聚乙烯醇樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、羧甲基纖維素等水溶性高分子等。

上述合成樹脂可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0032】 對上述絕緣層之具體形成方法之一例進行說明。首先，可將含有構成上述多孔質結構之樹脂材料、上述絕緣性微粒子、實質上溶解了上述樹脂材料之溶劑（良溶劑）、及實質上未溶解上述樹脂材料之溶劑（不良溶劑）的上述組成物塗佈於電極活性物質層上，並進行乾燥，藉此獲得多孔質之絕緣層。

【0033】 上述良溶劑並無特別限定，例如可列舉水、有機溶劑，只要為可溶解上述樹脂材料之溶劑，則可適宜地使用。作為有機溶劑之具體例，可例示甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、砵品醇等醇，1-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系溶劑，2-丁酮、環己酮等酮系溶劑，甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑等作為適宜溶劑。

【0034】 上述不良溶劑並無特別限定，只要預先確認所使用之樹脂材料之溶解性後使用即可。可藉由調整不良溶劑之種類、性狀、物理特性、添加量，而調整分隔件之孔徑、透氣度等。例如若使用沸點高於良溶劑之不良溶劑，則分隔件之透氣度容易變大。又，若增大不良溶劑之比例，則透氣度容易變大。具體而言，較佳不良溶劑之沸點較良溶劑高 10~20℃。又，不良溶劑相對於上述組成物中所含有之全部溶劑的總質量之含量較佳為 10~30 質量%。

【0035】 作為與上述適宜之良溶劑組合而使用的適宜之不良溶劑，例如可列舉：乙二醇、二乙二醇、甘油等二醇類，辛醇、癸醇等醇類，壬烷、癸烷等脂肪族烴類，鄰苯二甲酸二丁酯等酯類。

【0036】 將上述樹脂材料、絕緣性微粒子及溶劑進行混合之順序並無特別限定，可藉由將上述樹脂材料溶解於良溶劑後，添加絕緣性微粒子進行混合，進而添加不良溶劑，而容易地製備。此處，各材料之混合方法並無特別限定，例如可舉如下方法：使用珠磨機(bead mill)、亨舍爾混合機(Henschel mixer)等公知之混合機，於充分低於各溶劑的沸點之溫度下，例如室溫左右混合 10 分鐘~24 小時左右。

【0037】 於使用將聚乙醇進行縮醛化而成之聚乙炔丁醛樹脂作為上述樹脂材料之情形時，較佳於利用甲苯使該樹脂膨潤後，添加醇使其溶解或分散而使用。此處，難以將甲苯及醇單純地區別為良溶劑與不良溶劑，但藉由將利用上述方法混合之樹脂溶液與上述絕緣性微粒子進行混合而成之漿料塗佈並乾燥，可獲得多孔質之絕緣層。

【0038】 使塗佈於上述電極活性物質層上之組成物(塗膜)乾燥之方

法並無特別限定，例如可舉放置於室溫～接近各溶劑之沸點的溫度之環境下於減壓或常壓下進行自然乾燥或風乾之方法。藉由使溶劑蒸發，可獲得多孔質之絕緣層。

【0039】 上述絕緣層具有多孔質結構，且於構成該多孔質結構之相互連通之細孔（空隙）中配置有上述絕緣性微粒子。假設絕緣性微粒子與基材完全密接，則該絕緣性微粒子僅成為埋入至基材中之填料，而該絕緣層可成為實質上不發揮功能之緻密結構之構件。但是，於構成本發明之電極之上述絕緣層中，至少部分地具有各絕緣性微粒子不與基材密接之部位，因此於基材與絕緣性微粒子之間存在間隙，而具有該間隙彼此連通之多孔質結構。作為於製造時形成此種間隙彼此連結之多孔質結構之機制，認為於分散在構成上述組成物之樹脂溶液中的絕緣性微粒子與樹脂界面之間，溶劑不均勻地分佈，而於絕緣性微粒子之周圍樹脂（基材）難以完全密接，於溶劑蒸發(揮發)時，於絕緣性微粒子之周圍或樹脂內產生間隙。該等間隙係形成於絕緣性微粒子間。

【0040】 就上述機制之觀點而言，為了獲得所欲之多孔質結構，上述組成物中之絕緣性微粒子之含量較佳為各絕緣性微粒子彼此於相互相對接近之狀態下均勻地分散於組成物中之程度，具體而言，於上述組成物中，相對於溶劑之 100 體積份，較佳含有絕緣性微粒子 0.3～20 體積份，更佳為 0.7～15 體積份，進而較佳為 1.0～10 體積份。於該情形時，上述組成物中，相對於絕緣性微粒子之 100 體積份，較理想含有上述樹脂材料較佳為 50～1500 體積份，更佳為 100～1000 體積份，進而較佳為 200～800 體積份。

【0041】 上述樹脂材料較佳於上述組成物中全部溶解於溶劑中或一

部分以粒子之形式分散。樹脂材料以粒子之形式存在之情形時的粒徑較佳為絕緣性微粒子之  $1/10 \sim 10$  倍左右。若為該範圍，則可於長期保存上述組成物之情形時，容易地維持均勻之分散狀態。

【0042】 又，亦可將另外形成之絕緣膜配置於上述電極活性物質層上，藉此於上述電極活性物質層上積層上述絕緣層，來代替於上述電極活性物質層上直接塗佈含有絕緣材料之組成物而形成上述絕緣層。

作為另外形成上述絕緣膜之方法，例如可舉：使用上述組成物，藉由與上述相同之方法於脫模片等基台上形成絕緣層（絕緣膜）之方法。可將如此形成之絕緣膜自脫模片材等基台剝離，於上述電極活性物質層上積層上述絕緣層。或者，可將基台與絕緣膜以絕緣膜成為電極活性物質層側之方式積層，然後將基台剝離。於積層時，亦可利用表面平滑之平板或輥進行加壓。

#### 【0043】 <電極活性物質層之形成>

塗佈上述組成物之上述電極活性物質層之形成方法及材料並無特別限定，可應用構成習知之二次電池之正極或負極的電極活性物質層之形成方法及材料。例如可藉由在作為集電材料之鋁箔或銅箔之上，塗佈含有下述正極活性物質或負極活性物質之漿料並進行乾燥而形成。

【0044】 形成上述電極活性物質層之上述基台的種類並無特別限定，可為上述集電材料，亦可為脫模片等電極材料以外之基台。若形成於上述集電材料上，則電極製造步驟有效率，亦可於在上述脫模片上形成上述電極活性物質層及絕緣層後，取下脫模片並配置於所欲之集電材料上。

【0045】 較佳藉由對上述乾燥後所獲得之電極活性物質層之表面進

而實施平滑化處理，而將其表面粗糙度  $R_z$  調整為  $35\ \mu\text{m}$  以下，或調整為上述適宜之表面粗糙度  $R_z$  的範圍。

【0046】 作為上述平滑化處理之方法，較佳為可使電極活性物質層之表面均勻地平滑化之方法，可舉使用金屬輥或平板對上述表面進行加壓之方法。又，使構成電極活性物質層之粒子狀材料的粒徑均勻化，或減小上述粒徑之方法亦可有助於降低表面粗糙度  $R_z$ 。

【0047】 於本發明中，電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601：1994 之方法所測得的十點平均粗糙度。作為依據該 JIS 標準之表面粗糙度  $R_z$  之測量方法，例如可使用非接觸三維表面形狀測量裝置（「WYKO NT1100」，威科公司製造）。或者，亦可利用例如電子顯微鏡觀察該電極之剖面，以相當於觸針半徑之圓與該活性物質之凹凸接觸的方式套用而算出。於該情形時，亦與依據上述 JIS 標準之方法之情形時同樣地，將對適當選擇的 10 個部位進行觀察而測得之表面粗糙度之值的平均值設為  $R_z$ 。

#### 【0048】 <<絕緣層>>

本發明之第二態樣之電極較佳為藉由第一態樣之方法所製造之電極。本發明之電極之第一實施形態係具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體之電極。

上述絕緣層可作為將二次電池、電容器等電化學元件之正極與負極絕緣之分隔件而發揮功能。上述電極活性物質層較佳形成於集電體之上。上述電極活性物質可為正極活性物質，亦可為負極活性物質。

【0049】 上述絕緣層具有多孔質結構。例如與上述絕緣層接觸之電解

質中所含有之鋰離子可於內部擴散而透過絕緣層。上述絕緣層較佳具備含有絕緣性微粒子之多孔質之基材。藉由在該絕緣性微粒子與基材之間形成間隙，可使基材形成多孔質。

【0050】 關於構成上述電極之上述絕緣層的厚度  $t$  (單位： $\mu\text{m}$ ) 與上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之關係，較佳 ( $t/R_z$ ) 所示之比為 2 以上。

【0051】 具有上述關係之電極可謂具有結構強度的可靠性高之絕緣層。例如即便於受到來自外部或內部之壓力變化或溫度變化的影響而導致絕緣層發生壓縮或膨脹之情形時，亦可防止電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  所反映的表面之凸部損傷絕緣層。又，即便於進行製造電池時之形成正極／電解質／負極的電極積層體時之加壓、或初次充電時之加壓等情形時，由於表面粗糙度  $R_z$  相對於絕緣層  $t$  之厚度相對較小且絕緣層之厚度  $t$  及密度大致均勻，故而於絕緣層之局部產生薄之部分、或構成絕緣層之絕緣性微粒子的配置產生缺陷之擔憂亦減小。

【0052】 於測量構成上述電極之電極活性物質的表面粗糙度  $R_z$  之情形時，較佳對去除所積層之絕緣層而露出的電極活性物質層之表面進行測量。作為去除所積層之絕緣層之方法，採用不會使電極活性物質層之表面的粗糙度實質上發生變化之方法。作為具體之去除方法，可列舉將絕緣層以物理或化學之方式剝離之方法、利用溶劑將絕緣層溶解之方法等。於難以進行電極活性物質與絕緣層之剝離之情形時，可根據利用電子顯微鏡拍攝電極之厚度方向的任意剖面所獲得之照片而算出表面粗糙度。

【0053】 形成有上述絕緣層之上述電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$

較佳為 35  $\mu\text{m}$  以下，更佳為 17  $\mu\text{m}$  以下，進而較佳為 6  $\mu\text{m}$  以下。

若為上述範圍之表面粗糙度  $R_z$ ，則結構強度之可靠性進一步提高。

【0054】 上述絕緣層之透氣度較佳為與上述絕緣層接觸之電解質中所含有的鋰離子可於內部擴散而透過絕緣層之透氣度，例如較佳為 1~600 秒/100 ml 左右。更佳為 50~550 秒/100 ml，進而較佳為 100~500 秒/100 ml。藉由使透氣度為 1 秒/100 ml 以上，可容易地引起正極與負極間之離子移動，而獲得順利之電化學反應。藉由使透氣度為 600 秒/100 ml 以下，可充分地防止微小短路。

上述透氣度可藉由基於 JIS P8117 之哥雷(Gurley)試驗機法而求出。

【0055】 於測量構成上述電極之絕緣層之透氣度之情形時，較佳去除作為絕緣層之基礎之電極活性物質層，測量殘留之絕緣層之透氣度。作為去除電極活性物質層之方法，採用不會使絕緣層之透氣度實質上發生變化之方法。作為具體之去除方法，可舉將電極活性物質層以物理或化學之方式剝離之方法、利用溶劑將電極活性物質層溶解之方法等。

【0056】 構成上述電極之絕緣層之厚度  $t$  並無特別限定，於滿足上述比 ( $t/R_z$ ) 之基礎上，例如較佳為 2  $\mu\text{m}$ ~35  $\mu\text{m}$ ，更佳為 3  $\mu\text{m}$ ~28  $\mu\text{m}$ ，進而較佳為 4  $\mu\text{m}$ ~17  $\mu\text{m}$ ，最佳為 4  $\mu\text{m}$ ~14  $\mu\text{m}$ 。

【0057】 藉由使上述絕緣層為 2  $\mu\text{m}$  以上之厚度，可充分地確保絕緣性。又，即便於產生鋰枝晶之情形時，亦可抑制枝晶之棘(thorn)貫通絕緣層。藉由使上述絕緣層為 35  $\mu\text{m}$  以下之厚度，可降低源自該絕緣層之電阻、即電池之內部電阻。又，藉由為上述範圍，亦可獲得該絕緣層之充分之離子導電率、透氣度。

【0058】 作為測量構成上述電極之絕緣層的厚度  $t$  之方法，可根據利用掃描型電子顯微鏡觀察該電極之厚度方向的剖面所獲得之 SEM 照片進行測量。具體而言，於上述剖面之 SEM 照片中，藉由圖像處理等而製作絕緣層與電極活性物質層之交界線，測量該交界線與絕緣層之表面的距離作為絕緣層之厚度。首先，於測量對象之電極的任意部位之單一剖面中，沿絕緣層之平面方向，例如以 1 cm 之間隔測量 10 個部位，並求出其等之算術平均值作為一次平均厚度。進而，於同一電極之任意其他 2 個部位之剖面，同樣地求出一次平均厚度。將所獲得之 3 個一次平均厚度之算術平均值設為該測量對象的電極之絕緣層的厚度  $t$  ( $\mu\text{m}$ )。

【0059】 <<電化學元件>>

本發明之第二態樣之電極可用作各種電化學元件之電極。作為適宜之電化學元件，例如可列舉一次電池、可充放電之二次電池、電雙層電容器。

以下，作為具備本發明之第二態樣之電極作為正極及負極中至少一者的電極之電化學元件之一例，例示鋰離子二次電池之構成。

【0060】 <負極>

於使用本發明之第二態樣之電極作為鋰離子二次電池的負極之情形時，可使用以下之材料，藉由上述本發明之第一態樣之電極製造方法而製造該負極。

【0061】 配置於負極集電體上之負極活性物質層可藉由將含有負極活性物質、黏合劑樹脂、導電助劑及溶劑之負極材料塗佈於負極集電體上並進行乾燥而形成。然後，較佳藉由上述方法於負極活性物質層上形成絕緣層。

【0062】 作為上述負極活性物質，例如可列舉：鋰、或石墨、石墨烯、硬碳(hard carbon)、乙炔黑等碳材料。

作為上述導電助劑，例如可列舉：石墨、石墨烯、硬碳、科琴黑(Ketjen black)、乙炔黑、奈米碳管等碳材料。

作為上述黏合劑樹脂，例如可列舉：聚丙烯酸、聚丙烯酸鋰、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯－六氟丙烯共聚物、苯乙烯丁二烯橡膠、聚乙烯醇、聚乙烯縮醛、聚氧化乙烯、聚乙二醇、羧甲基纖維素、聚丙烯腈、聚醯亞胺等。

【0063】 作為上述溶劑較佳為非水系溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、1－丙醇、2－丙醇、砵品醇等醇；N－甲基吡咯啉酮、N,N－二甲基甲醯胺等鏈狀或環狀醯胺；丙酮等酮、甲苯、二甲苯等芳香族化合物等。

作為構成上述集電體之材料，例如可列舉：銅、鋁、鈦、鎳、不鏽鋼等具有導電性之金屬。

上述負極活性物質、導電助劑、黏合劑樹脂及溶劑均可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

#### 【0064】 <正極>

於使用本發明之第二態樣之電極作為鋰離子二次電池之正極之情形時，可使用以下之材料，藉由上述本發明之第一態樣之電極製造方法而製造該正極。

【0065】 配置於正極集電體上之正極活性物質層可藉由將含有正極活性物質、黏合劑樹脂、導電助劑及溶劑之正極材料塗佈於正極集電體上並進行乾燥而形成。然後，較佳藉由上述方法於正極活性物質層上形成絕

緣層。

【0066】 作為上述正極活性物質，例如可列舉通式「 $\text{LiM}_x\text{O}_y$ （式中，M 為金屬；x 及 y 為金屬 M 與氧 O 之組成比）」所示之金屬氧化鋰化合物。具體而言，可例示：鋰鈷氧化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、鋰鎳氧化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、鋰錳氧化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、磷酸鋰鐵（ $\text{LiFePO}_4$ ）、硫、硫—碳複合物等。

【0067】 上述金屬氧化鋰化合物亦可為於上述通式中 M 為多種者。作為此種金屬氧化鋰化合物，可例示通式「 $\text{LiM}^1_p\text{M}^2_q\text{M}^3_r\text{O}_y$ （式中， $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$  及  $\text{M}^3$  為相互不同種類之金屬；p、q、r 及 y 為金屬  $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$  及  $\text{M}^3$  與氧 O 之組成比）」所示者。此處， $p+q+r=x$ 。具體而言，可例示  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  等。

【0068】 作為構成上述正極之黏合劑樹脂、導電助劑、溶劑及集電體，可例示與上述負極中相同者。上述正極活性物質、導電助劑、黏合劑樹脂及溶劑均可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

#### 【0069】 <電解質>

上述電解質並無特別限定，例如可應用公知之鋰離子二次電池中所使用之公知之電解質、電解液等。作為電解液，可例示以固體狀使用電解質、或使電解質鹽溶解於有機溶劑之混合溶液。作為有機溶劑，較佳為具有對高電壓之耐性者，例如可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、 $\gamma$ -丁內酯、環丁砜、二甲基亞砜、乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二草酸酯、乙酸甲酯等極性溶劑、或 2 種以上該等溶劑之混合物。作為電解質鹽，例如於鋰離子二次電池之情形時，可列舉： $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、

$\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiPF}_6\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$  及  $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 、雙草酸硼酸鋰(Lithium bis(oxalate)borate,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) 等含有鋰之鹽。又，可列舉有機酸鋰鹽—三氟化硼錯合物、 $\text{LiBH}_4$  等錯合物氫化物等錯合物。該等鹽或錯合物亦可為 2 種以上之混合物。

於電解質含有溶劑之情形時，可設為進而含有高分子化合物之凝膠狀電解質。作為上述高分子化合物，例如可列舉：聚偏二氟乙烯等氟系聚合物、聚(甲基)丙烯酸甲酯等聚丙烯酸系聚合物。

【0070】 鋰離子二次電池之組裝方法並無特別限定，例如可獲得正極及負極中之至少任一者為具備上述絕緣層之本發明的第二態樣之電極且於正極與負極之間配置有上述絕緣層的電極積層體，將該電極積層體封入至鋁層壓袋等外裝體（殼體）中，視需要注入電解液，藉此製造構成電極之上述絕緣層中含浸有電解質之鋰離子二次電池。

#### [實施例]

【0071】 其次，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受該等例限定。以下，視需要於乾燥室內進行作業。

#### 【0072】 <負極活性物質層之形成>

將石墨 80 質量份、硬碳 15 質量份、及聚偏二氟乙烯 5 質量份進行混合，並使所獲得之混合物分散於 N-甲基吡咯啉酮中，而製備負極材料漿料。

【0073】 將所製備之負極材料漿料以特定厚度塗佈於銅箔（厚度 15  $\mu\text{m}$ ）之兩面，並於 100°C、-0.1 MPa、10 小時左右之條件下減壓乾燥後，進行輥壓。藉由以上之步驟，而獲得於銅箔之兩面形成有負極活性物質層之負極基材。

各試驗例中之負極活性物質層的表面粗糙度  $R_z$  係藉由適當調整輥壓之加壓條件及以如下方式選定材料，而於  $0.8\ \mu\text{m}\sim 40.7\ \mu\text{m}$  之範圍內調整。

【0074】 於負極活性物質層的表面粗糙度  $R_z$  為  $0.8\ \mu\text{m}\sim 11.4\ \mu\text{m}$  之範圍之試驗例中，使用表面粗糙度  $R_z$  為  $3\ \mu\text{m}$  之銅箔，使用平均粒徑為  $1\ \mu\text{m}$  之石墨及平均粒徑為  $2.4\ \mu\text{m}$  之硬碳。

於負極活性物質的表面粗糙度  $R_z$  為  $16.2\ \mu\text{m}\sim 28.1\ \mu\text{m}$  之範圍之試驗例中，使用表面粗糙度  $R_z$  為  $6\ \mu\text{m}$  之銅箔，使用平均粒徑為  $1.5\ \mu\text{m}$  之石墨及平均粒徑為  $4\ \mu\text{m}$  之硬碳。

於負極活性物質的表面粗糙度  $R_z$  為  $35.4\ \mu\text{m}\sim 40.7\ \mu\text{m}$  之範圍之試驗例中，使用表面粗糙度  $R_z$  為  $10\ \mu\text{m}$  之銅箔，使用平均粒徑為  $3\ \mu\text{m}$  之石墨及平均粒徑為  $8\ \mu\text{m}$  之硬碳。

#### 【0075】 <絕緣層之形成>

製備含有乙二醇 1 質量份、乙醇 20 質量份、2-丙醇 20 質量份及甲苯 50 質量份之混合溶劑。於該混合溶劑中添加使用正丁醛將聚乙烯醇（平均聚合度 1700，皂化度 98 莫耳%）進行縮醛化而成之聚乙烯丁醛樹脂（丁醛化度為 38 莫耳%）20 質量份、及苯乙烯丁二烯共聚物（SBR）5 質量份，進而添加直徑 2 mm 之陶瓷球 100 ml，並使用球磨機（Seiwa 技研工業公司製造之 BM-10）以轉數 100 rpm 攪拌 1 小時。

然後，進而添加氧化鋁粒子（TM-5D 大明化學工業公司製造，平均粒徑  $0.2\ \mu\text{m}$ ）75 質量份，並使用上述球磨機以轉數 300 rpm 攪拌 2 小時，藉此製作無機粒子之分散液（以下為無機分散液）。

【0076】 將所獲得之無機分散液 0.8 質量份、乙醇 5 質量份、及 2-

丙醇 5 質量份進行混合，並使用超音波均質機對該混合物進行 10 分鐘分散處理後，再次使用上述球磨機以 500 rpm 混合 15 分鐘，藉此製作漿料組成物。再者，於使用所製作之漿料組成物前，將上述陶瓷球（直徑 2 mm）自該漿料組成物中去除。至此為止之操作係於 25°C 進行。

【0077】 [實施例 1~30、比較例 1~14]

#### <負極之製造>

使用上述所製作之各負極基材，於具有下述表中所記載之表面粗糙度  $R_z$  的負極活性物質層上以適當之厚度塗佈上述漿料組成物，進而進行乾燥，藉此製作積層厚度  $t$  之絕緣層而成之負極。

切割所製作之負極，成形為具有負極活性物質層之積層部分（104×62 mm）及負極活性物質層之非積層部分（連接片(tab)部分，2×2 cm 左右）之負極而使用。

【0078】 將各負極中之比（ $t/R_z$ ）及使用各負極的鋰離子二次電池之作為循環特性之電容維持率（%）一併記載於表 1 及表 2。

【0079】 [表 1]

|        | 活性物質層之 Rz | 絕緣層之厚度 t | 電容維持率 (%) | t/Rz | 評價 |
|--------|-----------|----------|-----------|------|----|
| 實施例 1  | 0.8       | 5.2      | 83        | 6.5  | ◎  |
| 實施例 2  | 1.1       | 5.3      | 83        | 4.8  | ◎  |
| 實施例 3  | 1.5       | 5.2      | 82        | 3.5  | ○  |
| 實施例 4  | 2.2       | 5.2      | 80        | 2.4  | ○  |
| 比較例 1  | 2.9       | 5.2      | 68        | 1.8  | ×  |
| 比較例 2  | 3.3       | 5.2      | 52        | 1.6  | ×  |
| 實施例 5  | 0.8       | 10.1     | 86        | 12.6 | ☆  |
| 實施例 6  | 1.1       | 10.2     | 85        | 9.3  | ☆  |
| 實施例 7  | 1.5       | 10.2     | 84        | 6.8  | ◎  |
| 實施例 8  | 2.2       | 10.3     | 83        | 4.7  | ◎  |
| 實施例 9  | 2.8       | 10.3     | 81        | 3.7  | ○  |
| 實施例 10 | 4.5       | 10.2     | 81        | 2.3  | ○  |
| 比較例 3  | 5.3       | 10.2     | 74        | 1.9  | ×  |
| 比較例 4  | 5.3       | 10.2     | 77        | 1.9  | ×  |
| 實施例 11 | 1.5       | 15.8     | 85        | 10.5 | ☆  |
| 實施例 12 | 2.2       | 15.8     | 85        | 7.2  | ☆  |
| 實施例 13 | 5.3       | 15.9     | 82        | 3.0  | ○  |
| 比較例 5  | 8.2       | 15.9     | 72        | 1.9  | ×  |
| 比較例 6  | 11.4      | 15.9     | 58        | 1.4  | ×  |

【0080】 [表 2]

|        | 活性物質層之 Rz | 絕緣層之厚度 t | 電容維持率 (%) | t/Rz | 評價 |
|--------|-----------|----------|-----------|------|----|
| 實施例 14 | 1.5       | 20.8     | 86        | 13.9 | ☆  |
| 實施例 15 | 2.5       | 20.8     | 85        | 8.3  | ☆  |
| 實施例 16 | 4.5       | 20.9     | 83        | 4.6  | ◎  |
| 實施例 17 | 5.3       | 20.9     | 82        | 3.9  | ○  |
| 實施例 18 | 8.3       | 20.7     | 82        | 2.5  | ○  |
| 比較例 7  | 11.4      | 20.8     | 75        | 1.8  | ×  |
| 實施例 19 | 1.5       | 30.2     | 85        | 20.1 | ☆  |
| 實施例 20 | 2.2       | 30.2     | 86        | 13.7 | ☆  |
| 實施例 21 | 5.3       | 30.2     | 83        | 5.7  | ◎  |
| 實施例 22 | 8.3       | 30.2     | 82        | 3.6  | ○  |
| 實施例 23 | 11.4      | 30.3     | 82        | 2.7  | ○  |
| 比較例 8  | 16.2      | 30.2     | 74        | 1.9  | ×  |
| 實施例 24 | 11.4      | 39.9     | 85        | 3.5  | ☆  |
| 實施例 25 | 16.2      | 39.9     | 84        | 2.5  | ◎  |
| 實施例 26 | 18.2      | 40       | 82        | 2.2  | ○  |
| 比較例 9  | 24.6      | 39.2     | 80        | 1.6  | ○  |
| 比較例 10 | 28.1      | 40       | 76        | 1.4  | ×  |
| 實施例 27 | 16.2      | 50       | 86        | 3.1  | ☆  |
| 實施例 28 | 24.5      | 50       | 85        | 2.0  | ☆  |
| 比較例 11 | 28.1      | 50       | 83        | 1.8  | ◎  |
| 比較例 12 | 35.4      | 50       | 83        | 1.4  | ◎  |
| 實施例 29 | 24.5      | 60       | 86        | 2.4  | ☆  |
| 實施例 30 | 28.1      | 60       | 86        | 2.1  | ☆  |
| 比較例 13 | 35.7      | 60       | 83        | 1.7  | ◎  |
| 比較例 14 | 40.7      | 60       | 82        | 1.5  | ○  |

# 【0081】 <正極之製造>

將鋰鎳／鈷／錳氧化物 (Ni : Co : Mn = 1 : 1 : 1) 93 質量份、聚偏二氟乙烯 3 質量份、及作為導電助劑之碳黑 4 質量份進行混合，並使所獲得之混合物分散於 N-甲基吡咯啉酮中，而製備正極材料漿料。

【0082】 將所製備之正極材料漿料以特定厚度塗佈於鋁箔（厚度 15  $\mu\text{m}$ ）之兩面，並於 100°C、-0.1 MPa、10 小時之條件下減壓乾燥後，進行輥壓。藉由以上之步驟，而獲得於鋁箔之兩面形成有正極活性物質層之正極基材。將所獲得之正極基材切割，製成具有正極活性物質層之積層部分（102x60 mm）及正極活性物質層之非積層部分（連接片部分，2x2 cm 左右）之正極。

# 【0083】 <電解質之製造>

使草酸鋰-三氟化硼錯合物 (LOX-BF<sub>3</sub>) 溶解於碳酸伸乙酯 (EC) 及碳酸二乙酯 (DEC) 及  $\gamma$ -丁內酯 (GBL) 之混合物 (EC : DEC : GBL = 30 : 60 : 10，質量比) 中，而獲得鋰離子之濃度為 1.0 莫耳/kg 之電解液。

# 【0084】 <鋰離子二次電池之製造>

將各試驗例中個別地製作之負極與各試驗例中通用之正極以負極的絕緣層夾於中間之方式重疊而配置，使各電極之端子用連接片向負極及正極之外側突出，藉由超音波焊接將各個連接片接合，而獲得與各試驗例對應之電極積層體。

【0085】 以自各電極積層體之負極及正極突出之上述端子用連接片向外部突出之方式配置鋁層壓膜，將電解液抽液至電極積層體後，對該膜

之外周進行層壓加工而將電極積層體真空密封，藉此製造與各試驗例對應之鋰離子二次電池。所製作之電池的額定容量為 200 mAh。

**【0086】** [實施例 31]

<負極之製作>

將一氧化矽 (SiO<sub>2</sub>，平均粒徑 5.0  $\mu\text{m}$ ，70 質量份)、VGCF (註冊商標) (5 質量份)、SBR (5 質量份)、及聚丙烯酸 (10 質量份) 放入試劑瓶中，進而添加蒸餾水而調整濃度後，使用自公轉混合機以 2000 rpm 混合 2 分鐘。於該混合物中添加乙炔黑 (5 質量份)、科琴黑 (5 質量份)，並使用自公轉混合機以 2000 rpm 混合 2 分鐘。利用超音波均質機對該混合物進行 10 分鐘分散處理後，再次使用自公轉混合機將該分散物以 2000 rpm 混合 3 分鐘，藉此獲得負極材料漿料。

上述 VGCF (註冊商標) (正式名稱：vapor grown carbon fiber，氣相成長碳纖維) 係昭和電工公司製造之氣相法碳纖維。其平均縱橫比 (B) 為 400，其平均直徑 (外徑) 為 12.5 nm，其平均長度為 5  $\mu\text{m}$ 。

**【0087】** 將所製備之負極材料漿料以特定厚度塗佈於銅箔 (厚度 15  $\mu\text{m}$ ，表面粗糙度 Rz 3  $\mu\text{m}$ )，並於 50°C 之加熱板上使其乾燥後，使用輥壓機並適當調整加壓條件而進行壓製，藉此形成厚度 25  $\mu\text{m}$  之負極活性物質層，獲得負極前驅物。

繼而，於上述負極活性物質層上滴加下述電解液 50  $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ，於其滴加面上重疊厚度 200  $\mu\text{m}$  之鋰箔，並於該狀態下靜置 48 小時，藉此將鋰預摻雜至負極前驅物中，而獲得負極。於預摻雜後自負極去除鋰箔。

**【0088】** <正極之製造>

將鋰鎳／鈷／錳氧化物 (Ni : Co : Mn = 1 : 1 : 1) 93 質量份、聚偏二氟乙烯 3 質量份、及作為導電助劑之碳黑 4 質量份進行混合，並使所獲得之混合物分散於 N-甲基吡咯啉酮中，而製備正極材料漿料。

【0089】 將所製備之正極材料漿料以特定厚度塗佈於鋁箔（厚度 15  $\mu\text{m}$ ），並於 90°C、-0.1 MPa、10 小時之條件下減壓乾燥後，使用輥壓機並適當調整加壓條件而進行壓製，藉此於鋁箔上獲得活性物質層之厚度為 15  $\mu\text{m}$ 、表面粗糙度  $R_z$  為 1.5  $\mu\text{m}$  之正極。

#### 【0090】 <絕緣層之形成>

添加二甲基甲醯胺（DMF）100 質量份、聚偏二氟乙烯樹脂 15 質量份及直徑 2 mm 之陶瓷球 100 ml，並使用球磨機（Seiwa 技研工業公司製造之 BM-10）以轉數 100 rpm 攪拌 1 小時。

然後，進而添加氧化鋁粒子（TM-5D 大明化學工業公司製造，平均粒徑 0.2  $\mu\text{m}$ ）8 質量份，並使用上述球磨機以轉數 300 rpm 攪拌 2 小時，藉此製作無機粒子之分散液（以下為無機分散液），去除上述陶瓷球（直徑 2 mm），而獲得漿料組成物。至此為止之操作係於 25°C 進行。

於上述正極之正極活性物質層上以適當之厚度塗佈上述漿料組成物，進而於 95°C、-0.1 MPa、10 小時之條件下減壓乾燥後，製作積層厚度 10  $\mu\text{m}$  之絕緣層而成之正極。

切割所製作之正極，成形為具有正極活性物質層之積層部分（104×62 mm）及正極活性物質層之非積層部分（連接片部分，2×2 cm 左右）之正極而使用。

#### 【0091】 <電解質之製造>

將草酸鋰－三氟化硼錯合物 (LOX－BF<sub>3</sub>) 10 重量份、碳酸伸乙酯 (EC) 10 重量份、及碳酸二乙酯 (DEC) 10 重量份進行混合使之溶解，而製備組成物。

將碳酸伸乙酯 (EC) 30 重量份、碳酸二乙酯 (DEC) 30 重量份及聚偏二氟乙烯樹脂 10 重量份進行混合且使之溶解，並添加至上述組成物中進行混合，而獲得凝膠狀電解質。

【0092】 < 鋰離子二次電池之製造 >

使各電極之端子用連接片向負極及正極之外側突出，藉由超音波焊接將各個連接片接合。

將上述凝膠電解質以 25  $\mu$ m 之厚度塗佈於上述負極，將上述正極以上述凝膠電解質與上述正極之絕緣層接觸之方式重疊而配置，從而獲得電極積層體。

【0093】 以自各電極積層體之負極及正極突出之上述端子用連接片向外部突出之方式配置鋁層壓膜，對該膜之外周進行層壓加工而將電極積層體真空密封，藉此製造鋰離子二次電池。所製作之電池之額定容量為約 350 mAh。

與實施例 1 等同樣地實施評價。將結果示於表 3。

【0094】 [表 3]

| 活性物質之 Rz | 絕緣層之厚度 t | 電容維持率 (%) | t/Rz | 評價 |
|----------|----------|-----------|------|----|
| 1.5      | 10       | 83        | 6.7  | ◎  |

【0095】 對於各試驗例之鋰離子二次電池，於 25℃ 進行 0.01 C (施加電流值／電池之額定容量) 之電壓施加 (定電流定電壓充電)，直至作為上

限電壓 1.5 V 而電流值收斂於 0.001 C 為止。然後，為了抽出電池內所產生之氣體，而將外裝之層壓膜之一部分打開，再次進行真空密封，用於充放電特性之評價。

**【0096】** < 鋰離子二次電池之充放電特性之評價 >

對於與各試驗例對應之鋰離子二次電池，於 25°C 進行 0.2 C（施加電流值／電池之額定容量）之定電流定電壓充電，直至作為上限電壓 4.2 V 而電流值收斂於 0.1 C 為止後，進行 0.2 C 之定電流放電直至 2.7 V。將此時之放電電容設為初期值（100%）。然後，重複進行 1 C 之充放電循環，求出 50 循環之放電電容，並算出電容維持率（[第 50 循環之放電電容（mAh）]／[第 1 循環之放電電容（mAh）]）×100（%）。將其結果一併記載於表 1～表 3。

**【0097】** 於上述表中，將電容維持率為 85% 以上之情形表述為「☆」，將 83% 以上之情形表述為「◎」，將 80% 以上之情形表述為「○」，將未達 80% 之情形表述為「×」。

**【0098】** 根據以上結果得知，於  $t/R_z$  之比大於 2 之情形時獲得電容維持率「○」之評價，於  $t/R_z$  之比大於 4 之情形時獲得電容維持率「◎」之評價，於  $t/R_z$  之比大於 8 之情形時獲得電容維持率「☆」之評價。

**【0099】** 又，於全部比較例之  $t/R_z$  之比為 2 以下，且絕緣層  $t$  之厚度為 35  $\mu\text{m}$  以下之情形時，成為電容維持率「×」之評價。於絕緣層  $t$  之厚度超過 35  $\mu\text{m}$  之情形時，即便是比較例亦有電容維持率之評價變高之情形。但是，由於絕緣層厚意味著電池之內部電阻高，故而於該方面不利。

**【0100】** 以上所說明之各實施形態中之各構成及其等之組合等為一例，可於不脫離本發明之宗旨的範圍內進行構成之附加、省略、置換、及

其他變更。又，本發明並不受各實施形態之限定，而僅受申請專利範圍（claim）之限定。

[產業上之可利用性]

【0101】 本發明可利用於鋰離子二次電池等各種電化學元件之領域。

#### 【符號說明】

無。

# 申請專利範圍

1. 一種電極製造方法，該電極於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體：

其包含在形成於基台上之該電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟，

將該絕緣層以其厚度成為該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之 2 倍以上之方式積層，

此處，該表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極製造方法，其中，於該電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟包含於該電極活性物質層上塗佈含有絕緣材料之組成物而積層該絕緣層，

且以所形成之該絕緣層之厚度成為該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  的 2 倍以上之厚度塗佈該組成物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之電極製造方法，其中，該表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之電極製造方法，其中，以所形成之該絕緣層之厚度成為  $2\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$  之厚度塗佈該組成物。

5. 如申請專利範圍第 2 至 4 項中任一項之電極製造方法，其藉由刮塗法塗佈該組成物。

6. 一種電極，其具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體：

該絕緣層之厚度  $t$  與該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ )

Rz) 為 2 以上，

此處，該表面粗糙度 Rz 係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

7. 如申請專利範圍第 6 項之電極，其中，形成有該絕緣層之該電極活性物質層之表面粗糙度 Rz 為  $35\ \mu\text{m}$  以下。
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之電極，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m}$ ～ $35\ \mu\text{m}$ 。
9. 一種二次電池之製造方法，該二次電池具有正極與負極與其間積層有絕緣層之積層體：

其包含於正極或負極之任一者之電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟，

該絕緣層之厚度係成為該電極活性物質層之表面粗糙度 Rz 之 2 倍以上的厚度，

此處，該表面粗糙度 Rz 係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

10. 如申請專利範圍第 9 項之二次電池之製造方法，其中，該表面粗糙度 Rz 為  $35\ \mu\text{m}$  以下。
11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之二次電池之製造方法，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m}$ ～ $35\ \mu\text{m}$ 。
12. 一種二次電池，其具備正極、負極及配置於該正極與負極之間的電解質層，其特徵在於：

該正極及負極之至少一電極具有積層構造，該積層構造於設置在與

另一電極對向之面的電極活性物質層上積層有絕緣層，

具有該絕緣層之電極，該絕緣層之厚度  $t$  與該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ ) 為 2 以上。

13. 如申請專利範圍第 12 項之二次電池，其中，該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。
14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之二次電池，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ 。
15. 如申請專利範圍第 12 項之二次電池，其中，該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $17.5\ \mu\text{m}$  以下，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ 。
16. 如申請專利範圍第 12 至 15 項中任一項之二次電池，其中，於該正極與該負極之間具備樹脂製多孔質分隔件。

## 申請專利範圍

1. 一種電極製造方法，該電極於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體：

其包含在形成於基台上之該電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟，

將該絕緣層以其厚度成為該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之 2 倍以上之方式積層，

此處，該表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極製造方法，其中，於該電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟包含於該電極活性物質層上塗佈含有絕緣材料之組成物而積層該絕緣層，

且以所形成之該絕緣層之厚度成為該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  的 2 倍以上之厚度塗佈該組成物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之電極製造方法，其中，該表面粗糙度  $R_z$  為  $35 \mu m$  以下。

4. 如申請專利範圍第 2 項之電極製造方法，其中，該表面粗糙度  $R_z$  為  $35 \mu m$  以下。

5. 如申請專利範圍第 2 至 4 項之電極製造方法，其中，以所形成之該絕緣層之厚度成為  $2 \mu m \sim 35 \mu m$  之厚度塗佈該組成物。

6. 如申請專利範圍第 2 項中任一項之電極製造方法，其藉由刮塗法塗佈該組成物。

7. 一種電極，其具有於電極活性物質層上積層有絕緣層之積層體：

該絕緣層之厚度  $t$  與該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ ) 為 2 以上，

此處，該表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

8. 如申請專利範圍第 7 項之電極，其中，形成有該絕緣層之該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之電極，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ 。

10. 一種二次電池之製造方法，該二次電池具有正極與負極與其間積層有絕緣層之積層體：

其包含於正極或負極之任一者之電極活性物質層上積層該絕緣層之步驟，

該絕緣層之厚度係成為該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之 2 倍以上的厚度，

此處，該表面粗糙度  $R_z$  係藉由依據 JIS B0601 1994 之測量方法所測得之十點平均粗糙度。

11. 如申請專利範圍第 10 項之二次電池之製造方法，其中，該表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之二次電池之製造方法，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ 。

13. 一種二次電池，其具備正極、負極及配置於該正極與負極之間的電解

質層，其特徵在於：

該正極及負極之至少一電極具有積層構造，該積層構造於設置在與另一電極對向之面的電極活性物質層上積層有絕緣層，

具有該絕緣層之電極，該絕緣層之厚度  $t$  與該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  之比 ( $t/R_z$ ) 為 2 以上。

14. 如申請專利範圍第 13 項之二次電池，其中，該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $35\ \mu\text{m}$  以下。
15. 如申請專利範圍第 13 項之二次電池，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ 。
16. 如申請專利範圍第 14 項之二次電池，其中，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ 。
17. 如申請專利範圍第 13 項之二次電池，其中，該電極活性物質層之表面粗糙度  $R_z$  為  $17.5\ \mu\text{m}$  以下，該絕緣層之厚度為  $2\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ 。
18. 如申請專利範圍第 13 至 17 項中任一項之二次電池，其中，於該正極與該負極之間具備樹脂製多孔質分隔件。