



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I679213 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：105143462

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 28 日

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

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/05 (2010.01)

(30) 優先權：2016/02/26 日本

2016-035815

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

(JP)

日本

(72) 發明人：角張亮 KAKUBARI, RYO (JP)；佐貫淳 SANUKI, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56) 參考文獻：

CN 102232254A

JP 6-116301A

JP 2015-153612A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

羧甲基纖維素或其鹽的製造方法以及電極黏合劑

(57) 摘要

一種羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其包括：鹼纖維素化步驟(步驟 1)，於含有水及有機溶媒的混合溶媒的存在下，使纖維素與鹼進行反應；醚化步驟(步驟 2)，使所獲得的鹼纖維素與醚化劑進行反應；精製步驟(步驟 3)，對所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥；以及粉碎步驟(步驟 4)，對所獲得的精製物進行粉碎；且於 pH 為 9 以上及反應溫度為 5°C 以上、25°C 以下的條件下，以 60 分鐘以上、120 分鐘以下的反應時間來進行步驟 1。



I679213

【發明摘要】

IPC分類：

106-4-17

【中文發明名稱】羧甲基纖維素或其鹽的製造方法以及電極黏合劑

【中文】

一種羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其包括：鹼纖維素化步驟（步驟 1），於含有水及有機溶媒的混合溶媒的存在下，使纖維素與鹼進行反應；醚化步驟（步驟 2），使所獲得的鹼纖維素與醚化劑進行反應；精製步驟（步驟 3），對所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥；以及粉碎步驟（步驟 4），對所獲得的精製物進行粉碎；且於 pH 為 9 以上及反應溫度為 5°C 以上、25°C 以下的條件下，以 60 分鐘以上、120 分鐘以下的反應時間來進行步驟 1。

【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】 羧甲基纖維素或其鹽的製造方法以及電極黏合劑

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種羧甲基纖維素或其鹽的製造方法以及電極用黏合劑。

【先前技術】

【0002】 具有高能量密度、且容量高的非水電解質二次電池（例如鋰二次電池等）廣泛用於可攜式機器等。此種非水電解質二次電池的電極藉由將含有活性物質及黏合劑的漿料（或膏）塗佈於集電基材上並進行乾燥而獲得，其性能根據黏合劑的種類而大受影響。

【0003】 已知有使用羧甲基纖維素或其鹽作為所述黏合劑。例如，於專利文獻 1 中記載有將藉由對市售的羧甲基纖維素或其鹽進一步進行微粉碎及分級所獲得的羧甲基纖維素或其鹽用作電極的黏合劑，可防止電極上的針孔等。

【0004】 再者，通常羧甲基纖維素或其鹽藉由如下方式來製造：於進行使纖維素與鹼進行反應的鹼纖維素化反應後，向所獲得的鹼纖維素中添加醚化劑來進行醚化反應。例如已知有如下的製造方法：於使用含有水與有機溶媒的混合溶媒進行鹼纖維素化反應後，添加單氯乙酸來進行醚化反應，其後，利用酸對過剩的鹼進行中和後，經過混合溶媒的去除、清洗及乾燥，並進行粉碎（例

如，參照專利文獻 2)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利第 5514734 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-191233 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題] 可知當將所述專利文獻 1 中所記載的羧甲基纖維素用作電極的黏合劑時，雖然可抑制針孔等電極表面的缺陷，但使用該電極的電池的容量保持率欠佳。

【0007】 本發明的實施形態的課題在於提供一種羧甲基纖維素或其鹽，所述羧甲基纖維素或其鹽例如於用作非水電解質二次電池的電極用黏合劑的情況下，抑制針孔等電極表面的缺陷，並且使用其的電池的容量保持率優異。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明的第 1 實施形態是一種羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其包括：鹼纖維素化步驟（步驟 1），於含有水及有機溶媒的混合溶媒的存在下，使纖維素與鹼進行反應；醚化步驟（步驟 2），使所述步驟 1 中所獲得的鹼纖維素與醚化劑進行反應；精製步驟（步驟 3），對所述步驟 2 中所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥；以及粉碎步驟（步驟 4），對所述步驟 3 中所獲得的精製物進行粉碎；且所述步驟 1 是於 pH 為 9 以上及反應溫度為 5°C 以上、25°C 以下的條件下，以 60 分鐘以上、120 分鐘以下的反應時

間來進行。

【0009】 本發明的第 2 實施形態是一種電極用黏合劑，其包括滿足下述 (1) 及 (2) 的羧甲基纖維素或其鹽。

(1) 1 質量%水溶液黏度 (25°C) 為 5000 mPa·s 以上、20000 mPa·s 以下，以及

(2) 於 -13.3 kPa 的減壓條件下，利用 200 篩孔的聚酯篩網對 0.05 質量%水溶液進行過濾後的殘渣的乾燥質量，為所使用的羧甲基纖維素或其鹽的乾燥質量的 0.100 質量%以下。

【0010】 本發明的第 3 實施形態是一種電極，其包括所述電極用黏合劑。另外，本發明的第 4 實施形態是一種電池，其包括所述電極。

[發明的效果]

【0011】 根據本實施形態，例如於用作非水電解質二次電池的電極用黏合劑的情況下，可抑制針孔等電極表面的缺陷，並且提昇使用其的電池的容量保持率。

【圖式簡單說明】

【0012】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明的實施形態進行詳細說明。

【0014】 一實施形態的羧甲基纖維素或其鹽的製造方法包括下述步驟 1~步驟 4。

- 步驟 1：於含有水及有機溶媒的混合溶媒的存在下，使纖維素與鹼進行反應的鹼纖維素化步驟

- 步驟 2：使步驟 1 中所獲得的鹼纖維素與醚化劑進行反應的醚化步驟

- 步驟 3：對步驟 2 中所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥的精製步驟

- 步驟 4：對步驟 3 中所獲得的精製物進行粉碎的粉碎步驟

以下，對各步驟進行詳細說明。

【0015】 [步驟 1：鹼纖維素化步驟]

- 纖維素：

作為纖維素，並無特別限定，例如可列舉：粉碎紙漿、木材紙漿、棉絨紙漿、廢紙漿等。該些原料纖維素可使用任一種、或將兩種以上組合使用。

【0016】 • 鹼：

作為鹼，例如可列舉氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，可使用任一種、或將兩種以上組合使用。於一實施形態中，相對於纖維素 100 g，鹼的使用量較佳為 0.5 莫耳以上、2.5 莫耳以下，更佳為 0.8 莫耳以上、1.8 莫耳以下。

【0017】 • 混合溶媒：

作為進行鹼纖維素化反應時的溶媒，使用含有水與有機溶媒的混合溶媒。相對於有機溶媒 100 質量份的水的含量並無特別限定，但較佳為 20 質量份以上、60 質量份以下。藉由設為所述範圍，

可提高由溶解於水中的鹼所引起的鹼纖維素化反應的均勻性，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷，並且使用其的電池的容量保持率或高輸出時的容量變得更優異。所述水的含量的下限更佳為 25 質量份以上，進而更佳為 30 質量份以上。另外，上限更佳為 50 質量份以下。

【0018】 · 有機溶媒：

作為有機溶媒，例如可列舉：乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇及異丁醇等醇溶媒，丙酮、二乙基酮及甲基乙基酮等酮溶媒，二噁烷、二乙基醚等。該些有機溶媒可單獨使用，亦可用作兩種以上的混合物。該些有機溶媒之中，就與水的相容性優異而言，較佳為碳數 1~4 的一元醇，更佳為碳數 1~3 的一元醇。

【0019】 於反應液（含有纖維素、鹼及混合溶媒的反應液整體）中，有機溶媒的含量較佳為 20 質量%~70 質量%，更佳為 30 質量%~60 質量%。

【0020】 · 水與鹼的比例：

相對於水 100 g，鹼較佳為 0.8 莫耳以上、1.5 莫耳以下。藉由設為所述範圍，可提高鹼纖維素化反應的均勻性，進一步抑制針孔等電極表面的缺陷，並且使用其的電池的容量保持率或高輸出時的容量變得更優異。相對於水 100 g 的鹼的含量的下限更佳為 0.9 莫耳以上，進而更佳為 1.0 莫耳以上。另外，相對於水 100 g 的鹼的含量的上限更佳為 1.4 莫耳以下，進而更佳為 1.3 莫耳以下。

【0021】 · 有機溶媒與纖維素的比例：

較佳為相對於纖維素 100 質量份，使用有機溶媒 250 質量份以上、1000 質量份以下。藉由設為所述範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷。有機溶媒的含量的下限更佳為 350 質量份以上，上限更佳為 700 質量份以下。

【0022】 · 鹼纖維素化反應的條件：

本實施形態的特徵在於：於 pH 為 9 以上及反應溫度為 5°C 以上、25°C 以下的條件下，以 60 分鐘以上、120 分鐘以下的反應時間來進行鹼纖維素化反應。如此，於低溫條件下歷時比較長的時間進行鹼纖維素化反應，藉此可抑制纖維素的分子量的下降，並提高反應的均勻性且抑制水不溶解微凝膠的生成。因此，於最終所獲得的羧甲基纖維素或其鹽中，可將水溶液黏度維持得高，並抑制微凝膠的生成且抑制電極表面的缺陷，因此，可一面提高電池的容量保持率或高輸出時的容量等電池性能，一面發揮電極表面的缺陷抑制效果。

【0023】 如上所述，pH 為 9 以上，藉此可進行鹼纖維素化反應。該 pH 更佳為 11 以上，進而更佳為 12 以上，亦可為 13 以上。pH 的上限並無特別限定。

【0024】 如上所述，反應溫度為 5°C 以上、25°C 以下，下限更佳為 10°C 以上，上限更佳為 23°C 以下，進而更佳為 20°C 以下。

【0025】 如上所述，反應時間為 60 分鐘以上、120 分鐘以下，下限更佳為 70 分鐘以上，進而更佳為 80 分鐘以上，上限更佳為 110 分鐘以下，進而更佳為 100 分鐘以下。

【0026】 再者，鹼纖維素化步驟可使用能夠控制溫度並將所述各成分混合攪拌的反應機來進行，可使用自先前以來用於鹼纖維素化反應的各種反應機。

【0027】 [步驟 2：醚化步驟]

• 醚化劑：

於所述鹼纖維素化反應後，添加醚化劑來進行醚化反應，而使羧甲基化反應完成。作為醚化劑，可列舉：單氯乙酸、單氯乙酸鈉、單氯乙酸甲酯、單氯乙酸乙酯、單氯乙酸異丙酯等。

【0028】 • 醚化劑與纖維素的比例：

較佳為相對於纖維素的葡萄糖單元（葡萄糖酐單元）1 莫耳，使用醚化劑 0.5 莫耳以上、1.5 莫耳以下。藉由設為所述範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷。相對於纖維素的葡萄糖單元 1 莫耳的醚化劑的比例的下限更佳為 0.6 莫耳以上，進而更佳為 0.7 莫耳以上，上限更佳為 1.3 莫耳以下，進而更佳為 1.1 莫耳以下。

【0029】 • 醚化的條件：

為了防止反應混合物的溫度變高，含有鹼纖維素的溶液與醚化劑的混合較佳為分成多次來進行、或藉由滴加來進行。混合中的反應混合物的溫度較佳為 30°C 以上、80°C 以下。

【0030】 所述混合結束後的反應溫度並無特別限定，但較佳為 60°C 以上、100°C 以下。藉由設為此種範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷。所述反應溫度的下限更佳為 70°C 以上，上限更佳為 90°C 以下。

【0031】 反應時間並無特別限定，但較佳為 10 分鐘以上、90 分鐘以下。藉由設為此種範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷。所述反應時間的下限更佳為 20 分鐘以上，上限更佳為 80 分鐘以下。

【0032】 再者，醚化步驟可直接使用鹼纖維素化反應中所使用的反應機來進行、或者亦可使用能夠控制溫度並將所述各成分混合攪拌的其他反應機來進行。

【0033】 [步驟 3：精製步驟]

精製步驟是對所述步驟 2 中所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥的步驟，作為一實施形態，可包含溶媒去除步驟、清洗步驟、及乾燥步驟，另外，可於溶媒去除步驟之前，進而包含 pH 調整步驟。

【0034】 於一實施形態中，該精製步驟亦可為於所述醚化反應結束後，使用 pH 為 9 以上、11 以下的反應混合物並自該反應混合物中去除混合溶媒，繼而進行清洗及乾燥的步驟。如此，於醚化反應結束後將反應混合物維持在鹼性區域，藉此可抑制羧甲基纖維素或其鹽的凝聚，並抑制水不溶解性微凝膠的生成。而且，於本實施形態中，如上所述將鹼纖維素化設為穩妥的反應條件，而抑制羧甲基纖維素或其鹽的分子量的下降，因此將反應混合物維持在鹼性區域，藉此即便分子量因解聚而下降，亦可維持比先前高的分子量。因此，可提高維持高水溶液黏度，並抑制微凝膠的生成的所述作用效果。該反應混合物的 pH 的下限更佳為 9.5 以上。

【0035】 · pH 調整步驟：

pH 調整步驟是於所述醚化反應結束後添加酸來將反應混合物的 pH 調整成 9 以上、11 以下的步驟，利用酸對過量殘留的鹼的一部分進行中和。pH 調整步驟基本上於醚化反應結束後的反應混合物的 pH 大於所述範圍內的情況下實施，但亦可於處於所述範圍內的情況下實施（例如，當 pH 不足 11 時變成 9.5 左右的情況等）。再者，亦可於醚化反應結束後，將反應混合物例如冷卻至 60℃ 以下的溫度。

【0036】 作為酸，例如可為甲酸、乙酸、丙酸、蘋果酸、檸檬酸、磺胺酸等有機酸，亦可為鹽酸、硝酸、硫酸等無機酸。

【0037】 · 溶媒去除步驟：

溶媒去除步驟是例如藉由過濾、減壓餾去或該些的組合等，將含有水及有機溶媒的混合溶媒去除的步驟。溶媒去除後的反應混合物中的混合溶媒的含量並無特別限定，例如可為 70 質量%以下，亦可為 60 質量%以下。另外，亦可使用混練機等，以混合溶媒的含量變成 5 質量%以下為止來去除。

【0038】 再者，亦可向溶媒去除後的反應混合物（以下，稱為粗羧甲基纖維素鹽）中添加鹼，而將其 pH 調整成 9 以上、11 以下（更佳為 9.5 以上、11 以下）的範圍內。作為該情況下的鹼，可使用與步驟 1 中所使用的鹼相同的鹼。

【0039】 · 清洗步驟：

於清洗步驟中，可使用水與有機溶媒的混合溶媒，使用該混

合溶媒對所述粗羧甲基纖維素鹽進行清洗。作為混合溶媒，可使用與步驟 1 相同者，作為有機溶媒，更佳為碳數 1~4 的一元醇。

【0040】 · 乾燥步驟

乾燥步驟是對經清洗的所述粗羧甲基纖維素鹽進行乾燥的步驟，作為乾燥方法，例如可列舉：風乾、加熱乾燥、減壓乾燥、減壓加熱乾燥等。

【0041】 [步驟 4：粉碎步驟]

粉碎步驟是對所述步驟 3 中所獲得的精製物進行粉碎的步驟。粉碎可使用乾式粉碎機，亦可使用濕式粉碎機。再者，於粉碎步驟中，可單獨使用任一種以下所述的各種粉碎機、或者亦可將兩種以上組合來實施 2 個階段以上的粉碎處理，進而亦可利用同一機種實施 2 個階段以上的粉碎處理。

【0042】 作為乾式粉碎機，可列舉：切割式磨機、衝擊式磨機、氣流式磨機、介質磨機等。

【0043】 作為切割式磨機，可列舉：篩孔磨機（赫雷（Horai）公司製造）、阿托姆斯（Atoms）（山本百馬製作所公司製造）、刀磨機（帕爾曼（Pallmann）公司製造）、粒化機（granulator）（赫博爾德（Herbold）公司製造）、旋轉切割式磨機（奈良機械製作所公司製造）等。

【0044】 作為衝擊式磨機，可列舉：粉碎機（pulverizer）、精細衝擊式磨機（fine impact mill）、超微磨機（以上為細川密克朗（Hosokawa Micron）公司製造）、樣品磨機、小型磨機、霧化器

(以上為清新 (Seishin) 公司製造)、旋風式磨機 (tornado mill) (口機裝公司製造)、渦輪磨機 (渦輪工業公司製造)、斜面衝擊機 (bevel impactor) (相川鐵工公司製造) 等。

【0045】 作為氣流式磨機，可列舉：CGS 型噴射磨機 (三井礦山公司製造)、噴射磨機 (三莊工業 (Sansho Industry) 公司製造)、荏原噴射微粉機 (ebara jet micronizer) (荏原製作所公司製造)、賽蘭米拉 (selenium mirror) (增幸產業公司製造)、超音速噴射磨機 (日本氣動工業 (Nippon Pneumatic Mfg.) 公司製造) 等。

【0046】 作為介質磨機，可列舉：振動球磨機等。

【0047】 作為濕式粉碎機，可列舉：大型膠化器 (masscolloider) (增幸產業公司製造)、高壓均質機 (三丸機械工業公司製造)、珠磨機 (艾邁庫斯 (Aimex) 公司製造) 等。

【0048】 粉碎後的羧甲基纖維素或其鹽可進一步進行分級處理。作為分級處理的方法，例如可列舉：使用篩的方法、使用旋風分級機等分級機的方法等。再者，當如所述般進行 2 個階段以上的粉碎處理時，亦可於各粉碎處理後進行分級處理。

【0049】 藉由以上方式而可獲得本實施形態的羧甲基纖維素或其鹽。羧甲基纖維素或其鹽是具有構成纖維素的葡萄糖殘基中的羥基被羧甲基醚基取代的結構者，可為具有羧基者，亦可具有鈉鹽等羧酸金屬鹽的形態，亦可為具有兩者的形態者。作為金屬鹽，可列舉：鈉鹽、鋰鹽、鉀鹽等鹼金屬鹽。作為一實施形態，該羧甲基纖維素或其鹽可用作非水電解質二次電池的電極用黏合劑。

【0050】 [電極用黏合劑]

本實施形態的電極用黏合劑是含有滿足下述(1)及(2)的羧甲基纖維素或其鹽者。

(1) 1 質量%水溶液黏度(25℃)為 5000 mPa·s 以上、20000 mPa·s 以下。

(2) 於-13.3 kPa 的減壓條件下，利用 200 篩孔的聚酯篩網對 0.05 質量%水溶液進行過濾後的殘渣的乾燥質量，為所使用的羧甲基纖維素或其鹽的乾燥質量的 0.100 質量%以下。

【0051】 作為例子，所述羧甲基纖維素或其鹽可藉由所述實施形態的製造方法來製備。

【0052】 關於所述(2)的條件，藉由過濾後的殘渣的乾燥質量為原來的乾燥質量的 0.100 質量%以下，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷。所述殘渣的乾燥質量較佳為 0.080 質量%以下，更佳為 0.050 質量%以下。下限並無特別限定，例如可為 0.0001 質量%以上。

【0053】 除所述(2)的條件以外，如所述(1)的條件般，將羧甲基纖維素或其鹽的 1 質量%水溶液黏度(25℃)設定成 5000 mPa·s 以上、20000 mPa·s 以下，藉此可抑制針孔等電極表面的缺陷，並使利用其的電池的容量保持率或高輸出時的容量變得優異。1 質量%水溶液黏度的下限較佳為 5500 mPa·s 以上，更佳為 6000 mPa·s 以上，上限較佳為 15000 mPa·s 以下，更佳為 12000 mPa·s 以下，進而更佳為 10000 mPa·s 以下，亦可為 8000 mPa·s

s 以下。

【0054】 所述羧甲基纖維素或其鹽的醚化度較佳為 0.5 以上、0.9 以下。藉由設為此種範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷，並且使用其的電池的容量保持率或高輸出時的容量變得更優異。平均醚化度的下限更佳為 0.6 以上，上限更佳為 0.8 以下。

【0055】 所述羧甲基纖維素或其鹽的平均粒徑（體積累計 50% 粒徑）較佳為 5 μm 以上、100 μm 以下。藉由設為此種範圍，可進一步抑制針孔等電極表面的缺陷，並且使用其的電池的容量保持率或高輸出時的容量變得更優異。平均粒徑的下限更佳為 10 μm 以上，上限更佳為 70 μm 以下，進而更佳為 50 μm 以下，特佳為 30 μm 以下。

【0056】 [電極]

本實施形態的電極是使用所述電極用黏合劑而獲得者。一實施形態的非水電解質二次電池用電極是藉由如下方式形成者：對所述黏合劑與活性物質進行乾式混合後，添加水及黏接劑來進行混合，或者使所述黏合劑溶解於水中後，添加活性物質及黏接劑來進行混合，藉此製備漿料狀或膏狀的電極用組成物，並將該電極用組成物塗敷於集電體上。

【0057】 以固體成分換算計，所述電極用組成物中的羧甲基纖維素或其鹽的含量例如可為 0.1 質量%~4.0 質量%。

【0058】 作為所述活性物質，並無特別限定，例如作為負極活性物質，可列舉：如石墨、焦炭、碳纖維般的石墨質材料；Al、Si

等可與鋰形成合金的元素或含有該元素的化合物；所述元素或化合物與碳及/或所述石墨質材料的複合物；含有鋰的氮化物。作為正極活性物質，可列舉： LiMe_xO_y （Me 表示含有 Ni、Co、Mn 的至少一種的過渡金屬。x、y 表示任意的數）系的正極活性物質。再者，於電極用組成物中亦可含有碳黑等導電材料。

【0059】 作為所述黏接劑，亦無特別限定，例如作為負極用的黏接劑，可列舉苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）等合成橡膠系結合劑，作為正極用的黏接劑，除所述合成橡膠系結合劑以外，可列舉聚四氟乙烯。

【0060】 作為所述集電體，亦無特別限定，例如作為負極用的集電體，可列舉不鏽鋼、鎳、銅等，作為正極用的集電體，可列舉鋁、不鏽鋼等。另外，將電極用組成物塗敷於集電體上的方法亦無特別限定，例如可使用：輥塗機、氣刀式塗佈機、刮刀塗佈機等公知的方法。

【0061】 [電池]

本實施形態的電池是具有所述電極者。作為電池，可列舉非水電解質二次電池。一實施形態的非水電解質二次電池的結構並無特別限定，例如可包含正極、負極、間隔件、及非水電解質，可將所述本實施形態的電極用於正極與負極的任一者或兩者。作為一實施形態，電池可為具備經由間隔件而將正極與負極交替地積層的積層體、收容該積層體的容器、及注入至容器內的電解液等非水電解質而成者。

[實施例]

【0062】 以下，藉由實施例來更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0063】 [測定方法]

各物性的測定方法利用以下的方法。

【0064】 (1) 水分量

對羧甲基纖維素或其鹽進行精確秤量。於 105°C 下對其進行 4 小時乾燥，進而於乾燥器內冷卻至 25°C 為止，並測定質量。根據乾燥前後的質量算出減少率，並設為水分量（質量%）。

【0065】 (2) 醚化度

於 105°C 下對羧甲基纖維素或其鹽 0.6 g 進行 4 小時乾燥。對乾燥物的質量進行精確秤量後，包裹於濾紙中並於磁製坩堝中進行灰化。將灰化物移至 500 ml 燒杯中，添加水 250 ml 及 0.05 mol/l 的硫酸水溶液 35 ml 並煮沸 30 分鐘。冷卻後，利用 0.1 mol/l 的氫氧化鉀水溶液對過剩的酸進行反滴定。再者，作為指示劑，使用酚酞。使用測定結果，並根據下述式來算出醚化度。

$$\text{式：(醚化度)} = 162 \times A / (10000 - 80A)$$

$$A = (af - bf^1) / \text{乾燥物的重量 (g)}$$

A：試樣 1 g 中的被結合鹼所消耗的 0.05 mol/l 的硫酸水溶液的量 (ml)

a：0.05 mol/l 的硫酸水溶液的使用量 (ml)

f：0.05 mol/l 的硫酸水溶液的力價

b : 0.1 mol/l 的氫氧化鉀水溶液的滴定量 (ml)

f^l : 0.1 mol/l 的氫氧化鉀水溶液的力價

【0066】 (3) 1 質量%水溶液黏度

將羧甲基纖維素或其鹽 (約 2.2 g) 加入至帶有塞子的 300 ml 三角燒瓶中並進行精確秤量。此處，添加藉由計算式「試樣 (g) × (99 - 水分量 (質量%))」所算出的量的水並靜置 12 小時，進而混合 5 分鐘。使用所獲得的溶液，依據 JIS Z8803 並使用 BM 型黏度計 (單一圓筒型旋轉黏度計) 測定 25°C 下的黏度。此時，(a) 將轉子轉速設為 60 rpm 來進行測定，(b) 當所述 (a) 中的測定值為 8000 mPa · s 以上時將轉子轉速變更成 30 rpm 來進行測定，(c) 當所述 (b) 中的測定值為 16000 mPa · s 以上時將轉子轉速變更成 12 rpm 來進行測定。

【0067】 (4) 平均粒徑

將異丙醇用作分散媒，使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置(馬爾文 (Malvern) 公司的粒度分析儀 (Mastersizer) 2000) 進行測定，並將體積累計 50% 粒徑的值設為平均粒徑 (μm)。

【0068】 (5) 微凝膠量

製備羧甲基纖維素或其鹽的 0.05 質量% (將羧甲基纖維素或其鹽的乾燥質量作為基準的質量%) 水溶液 1 L。利用 200 篩孔的聚酯篩網 (孔徑為 75 μm)，於 -13.3 kPa 的減壓條件下對該水溶液 1 L 進行過濾。繼而，於 105°C 下將含有殘渣的所述篩網乾燥 2 小時後進行精確秤量，並使用事先經精確秤量的使用前的篩網質

量，算出殘渣的乾燥質量。根據所獲得的殘渣的乾燥質量，算出殘渣的乾燥質量對於所使用的羧甲基纖維素或其鹽的乾燥質量的比例（微凝膠量）（質量%）。

【0069】 [羧甲基纖維素鹽的製造]

（實施例 1）

將溶媒（異丙醇/水 = 80/20（質量比））2318 g、53 質量%氫氧化鈉水溶液 589 g 及晶片狀的纖維素（棉絨紙漿：中國山東高密銀鷹公司製造的 PCS2500）450 g 投入至雙軸捏合機型反應機中，並於 20°C 下進行 90 分鐘鹼纖維素化反應。反應時的 pH 為 14.47（利用具備玻璃電極的 pH 計進行測定。以下相同）。

【0070】 繼而，歷時 60 分鐘，將調整成 25°C 的單氯乙酸 244 g 與溶媒（異丙醇/水 = 80/20（質量比））80 g 的混合物滴加至所獲得的反應液中後（滴加時的溫度維持 30°C ~ 40°C），歷時 25 分鐘昇溫至 78°C 為止，進而進行 70 分鐘醚化反應。

【0071】 繼而，將所獲得的反應溶液冷卻至 60°C 為止，利用 50 質量%乙酸水溶液將 pH 調整成 9.5 後，使用減壓過濾器對反應溶媒進行氣化回收而獲得粗羧甲基纖維素鈉鹽（不揮發成分為 40 質量%）。

【0072】 向所獲得的粗羧甲基纖維素鈉鹽中添加氫氧化鈉來將 pH 調整成 9.5。繼而，使用相對於粗羧甲基纖維素鈉鹽的質量為 10 倍量的溶媒（甲醇/水 = 70/30（質量比））進行清洗，其後，於 105°C 下進行 45 分鐘乾燥。使用衝擊式磨機（細川密克朗（股份）

公司製造的粉碎機)將所獲得的乾燥物粉碎，並利用 80 篩孔的標準篩進行分級。使用所述衝擊式磨機將所獲得的粉碎物進一步粉碎，並利用 440 篩孔的標準篩進行分級，藉此獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0073】 (實施例 2)

除於 10°C 下進行 120 分鐘鹼纖維素化反應以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0074】 (實施例 3)

除於醚化反應結束後使用 50 質量%乙酸水溶液將反應溶液的 pH 調整成 11 以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0075】 (實施例 4)

除將鹼纖維素化反應的反應時間變更成 70 分鐘以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0076】 (實施例 5)

除於 23°C 下進行 80 分鐘鹼纖維素化反應以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0077】 (比較例 1)

除將鹼纖維素化反應的條件設為反應溫度 40°C、反應時間 30 分鐘，並將醚反應結束後的使用 50 質量%乙酸水溶液的中和時的 pH 設為 8 以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0078】（比較例 2）

使用氣流式磨機對市售的羧甲基纖維素鈉鹽（25℃下的 1 質量%水溶液黏度：3500 mPa·s，醚化度為 0.76）進行乾式粉碎處理。利用 80 篩孔的標準篩對所獲得的粉碎物進行分級處理，藉此獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0079】（比較例 3）

除將鹼纖維素化反應的反應時間變更成 50 分鐘以外，進行與實施例 1 相同的操作，而獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0080】（比較例 4）

使用氣流式磨機對市售的羧甲基纖維素鈉鹽（25℃下的 1 質量%水溶液黏度：8000 mPa·s，醚化度為 0.69）進行乾式粉碎處理。利用 80 篩孔的標準篩對所獲得的粉碎物進行分級處理，藉此獲得羧甲基纖維素鈉鹽。

【0081】 將對於藉由以上方式所獲得的羧甲基纖維素鹽的分析・測定結果示於下述表 1 中。如表 1 所示，若為以如所述般的規定條件進行鹼纖維素化反應的實施例 1～實施例 5，則可將 1 質量%水溶液黏度維持得高，並抑制微凝膠的生成。相對於此，於以比較高的溫度進行鹼纖維素化反應的比較例 1 中，不僅 1 質量%水溶液黏度未滿規定值，而且微凝膠量亦多。另外，於雖然以低溫實施鹼纖維素化反應，但反應時間短的比較例 3 中，雖然可將 1 質量%水溶液黏度維持得高，但微凝膠量多。另一方面，關於將市售的羧甲基纖維素粉碎而成者，於比較例 2 中，雖然可抑制微凝

膠的生成，但 1 質量%水溶液黏度低，另外，於比較例 4 中，雖然可將 1 質量%水溶液黏度維持得高，但微凝膠量多。

【0082】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
水分(質量%)	6.5	6.7	4.6	7.1	6.6	6.3	6.9	7.6	7.3
醚化度	0.70	0.69	0.70	0.68	0.70	0.71	0.76	0.67	0.69
1 質量%水溶液黏度 (mPa·s/25°C)	7150	7180	6480	7520	6370	4780	2400	7500	6000
平均粒徑(μm)	23	23	22	25	22	22	15	23	23
微凝膠量(質量%)	0.018	0.021	0.014	0.044	0.038	0.240	0.023	0.140	0.260

【0083】 [電極的製作]

(負極 1~負極 9)

利用行星式混合機將球狀天然石墨 100 g、碳黑 0.5 g (特密高 (Timcal) 公司製造, Super-P) 及表 2 中所記載的羧甲基纖維素或其鹽 1 g 混合。向其中添加水 101.5 g 及苯乙烯·丁二烯橡膠 (SBR) 的 50 wt% (重量百分比) 水分散體 1 g 並進行混合，藉此獲得固體成分為 50 質量%的漿料。以球狀天然石墨變成 8 mg/cm² 的方式，使用塗敷機將該漿料塗佈於電解銅箔上，於 120 °C 下進行乾燥後，進行輥壓處理，藉此獲得負極 1~負極 9。

【0084】 (正極 1)

利用行星式混合機將 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (LNMCO) 100 g、碳黑 (特密高公司製造, Super-P) 7.8 g、聚偏二氟乙烯 6 g、N-甲基-2-吡咯啉酮 61.3 g 混合，藉此獲得固體成分為 65 質量%的漿料。以 LNMCO 變成 13.8 mg/cm² 的方式，使用塗敷機將該漿料塗佈於鋁箔上，於 130 °C 下進行乾燥後，進行輥壓處理，藉此獲得正

極 1。

【0085】 (正極 2)

利用行星式混合機將 LiMn_2O_4 200 g、碳黑（特密高公司製造，Super-P）12 g、實施例 1 的羧甲基纖維素鹽 2 g 混合。向其中添加水 113 g 及苯乙烯·丁二烯橡膠（SBR）的 50 wt%水分散體 8 g 並進行混合，藉此獲得固體成分為 65 質量%的漿料。以 LiMn_2O_4 變成 22 mg/cm^2 的方式，使用塗敷機將該漿料塗佈於鋁箔上，於 130°C 下進行乾燥後，進行輥壓處理，藉此獲得正極 2。

【0086】 [電極的評價]

(1) 黏合性

對如所述般獲得的電極實施黏合性評價。黏合性評價是使如所述般獲得的電極的塗敷面變成外側，彎折 180°C 並恢復後，以目視判斷塗敷面的活性物質的脫落程度（脫落部分的面積於整體中所佔的比例），並藉由以下的基準來進行評價。將評價結果示於表 2 中。

5 分：無脫落

4 分：25%以下脫落

3 分：超過 25%、且 50%以下脫落

2 分：超過 50%、且 75%以下脫落

1 分：超過 75%脫落（100%為止）

【0087】 (2) 電極表面的狀態

對如所述般獲得的電極評價電極表面的狀態。評價是以目視

判斷有無斑點、突起及條紋，並藉由以下的基準來進行評價。將評價結果示於表 2 中。

○：看不到斑點、突起及條紋

×：看到斑點、突起及條紋的至少一者。

【0088】 結果如表 2 中所示般，若是將 1 質量%水溶液黏度為 5000 mPa·s~20000 mPa·s、且微凝膠量為 0.100 質量%以下的羧甲基纖維素鹽用作電極用黏合劑的實施例 6~實施例 11，則電極表面的狀態優異，並且黏合性亦優異。相對於此，於比較例 5 中，由於是使用 1 質量%水溶液黏度低且微凝膠量多的羧甲基纖維素鹽者，因此可於電極表面看到缺陷，並且黏合性亦欠佳。於比較例 6 中，因使用微凝膠量少的羧甲基纖維素鹽，故雖然電極表面的狀態優異，但 1 質量%水溶液黏度低，因此黏合性欠佳。另一方面，於比較例 7 及比較例 8 中，因使用雖然黏合性優異，但微凝膠量多的羧甲基纖維素鹽，故可於電極表面看到缺陷。

【0089】 [表 2]

		活性物質	黏合劑	黏合性	電極表面的狀態
實施例 6	負極 1	球狀天然石墨	實施例 1	5	○
實施例 7	負極 2	球狀天然石墨	實施例 2	5	○
實施例 8	負極 3	球狀天然石墨	實施例 3	5	○
實施例 9	負極 4	球狀天然石墨	實施例 4	5	○
實施例 10	負極 5	球狀天然石墨	實施例 5	5	○
比較例 5	負極 6	球狀天然石墨	比較例 1	4	×
比較例 6	負極 7	球狀天然石墨	比較例 2	4	○
比較例 7	負極 8	球狀天然石墨	比較例 3	5	×
比較例 8	負極 9	球狀天然石墨	比較例 4	5	×
實施例 11	正極 2	LiMn ₂ O ₄	實施例 1	5	○

【0090】 [鋰二次電池的製作]

如下述表 3 般將以上所獲得的負極及正極加以組合，並於電

極間夾持作為間隔件的聚烯烴系（聚乙烯（Polyethylene，PE）/聚丙烯（Polypropylene，PP））間隔件來進行積層，且將正極端子與負極端子超音波焊接於各正負極上。將該積層體放入至鋁層壓包裝材料中，留有注液用的開口部並進行熱密封，而製作正極面積設為 18 cm^2 、負極面積設為 19.8 cm^2 的注液前電池。繼而，注入使 LiPF_6 （ 1.0 mol/L ）溶解於混合有碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯（30/70 vol 比）的溶媒中而成的電解液，並對開口部進行熱密封，而獲得實施例 12～實施例 17 及比較例 9～比較例 12 的評價用電池 1～評價用電池 10。

【0091】 [電池性能的評價]

對如所述般製作的鋰二次電池進行 20°C 下的性能試驗。試驗方法如下所述。將試驗結果示於表 3 中。

【0092】 (1) 電池阻抗

使用阻抗分析儀（筭納（ZAHNER）公司製造），測定頻率 1 kHz 下的電阻值。

【0093】 (2) 1C 放電容量保持率

將如下的操作重複 300 個循環：於 20°C 環境下，以相當於 1 C 的電流密度對所製作的電池進行 CC（恆定電流）充電直至 4.2 V 為止，進而於 4.2 V 下切換成 CV（恆定電壓）充電並充電 1.5 小時後，以相當於 1 C 的電流密度進行 CC 放電直至 2.7 V 為止。算出將第 1 個循環的 1 C 放電容量設為 100% 時的第 300 個循環的 1 C 放電容量，並設為 1 C 放電容量保持率。

【0094】 (3) 高輸出容量保持率

於 20°C 環境下，以相當於 1 C 的電流密度對所製作的電池進行 CC (恆定電流) 充電直至 4.2 V 為止，進而於 4.2 V 下切換成 CV (恆定電壓) 充電並充電 1.5 小時後，以相當於 0.2 C 的電流密度進行 CC 放電直至 2.7 V 為止，並測定放電容量。另外，將 CC 放電時的電流密度變更成相當於 5 C，並進行相同的操作。將以 0.2 C 放電容量為 100% 時的 5 C 放電容量設為高輸出容量保持率 (%)。

【0095】 如表 3 所示，若是將 1 質量%水溶液黏度為 5000 mPa · s ~ 20000 mPa · s、且微凝膠量為 0.100 質量%以下的羧甲基纖維素鹽用作電極用黏合劑的實施例 12 ~ 實施例 17，則將電池阻抗抑制得低，且電池的容量保持率及高輸出時的容量優異。因此，亦立足於所述表 2 的電極評價結果，根據本實施形態，可抑制針孔等電極表面的缺陷，並提昇電池的容量保持率及高輸出時的容量。

【0096】 相對於此，於比較例 9 中，由於是使用 1 質量%水溶液黏度低且微凝膠量多的羧甲基纖維素鹽者，因此電池的容量保持率低，且高輸出時的容量欠佳，電池阻抗亦高。於比較例 10 中，由於是使用雖然微凝膠量少，但 1 質量%水溶液黏度低的羧甲基纖維素鹽者，因此電池的容量保持率欠佳，電池阻抗高。於比較例 11 及比較例 12 中，由於是使用雖然 1 質量%水溶液黏度高，但微凝膠量多的羧甲基纖維素鹽者，因此電池阻抗高，另外，與實施例的電池的容量保持率及高輸出時的容量相比，電池的容量保持

率及高輸出時的容量亦欠佳。

【0097】 [表 3]

		負極	正極	電池阻抗 (mΩ/1 kHz)	1 C 放電容量保 持率 (%)	高輸出容量 保持率 (%)
實施例 12	電池 1	負極 1	正極 1	195	94.9	64
實施例 13	電池 2	負極 2	正極 1	211	92.9	63
實施例 14	電池 3	負極 3	正極 1	187	97.0	65
實施例 15	電池 4	負極 4	正極 1	209	93.2	61
實施例 16	電池 5	負極 5	正極 1	209	93.0	63
實施例 17	電池 6	負極 1	正極 2	198	94.8	66
比較例 9	電池 7	負極 6	正極 1	248	87.2	55
比較例 10	電池 8	負極 7	正極 1	233	83.5	60
比較例 11	電池 9	負極 8	正極 1	245	87.9	56
比較例 12	電池 10	負極 9	正極 1	248	87.1	55

[產業上之可利用性]

【0098】 藉由本發明的製造方法所獲得的羧甲基纖維素或其鹽例如可作為黏合（結合）劑、分散劑、增黏劑等而用於各種用途，作為一實施形態，可適宜地用作鋰二次電池等非水電解質二次電池的電極用黏合劑。

【符號說明】

【0099】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種電極用黏合劑，其包括滿足下述（1）及（2）的羧甲基纖維素或其鹽，

（1）於 25°C 下的 1 質量%水溶液黏度為 5000 mPa·s 以上、8000 mPa·s 以下；

（2）於-13.3 kPa 的減壓條件下，利用 200 篩孔的聚酯篩網對 0.05 質量%水溶液進行過濾後的殘渣的乾燥質量，為所使用的羧甲基纖維素或其鹽的乾燥質量的 0.100 質量%以下。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的電極用黏合劑，其中所述羧甲基纖維素或其鹽的醚化度為 0.5 以上、0.9 以下。

【第 3 項】一種電極，其包括如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極用黏合劑。

【第 4 項】一種電池，其包括如申請專利範圍第 3 項所述的電極。

【第 5 項】一種羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其是製造如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極用黏合劑，包括：

步驟 1：鹼纖維素化步驟，於含有水及有機溶媒的混合溶媒的存在下，使纖維素與鹼進行反應；

步驟 2：醚化步驟，使所述步驟 1 中所獲得的鹼纖維素與醚化劑進行反應；

步驟 3：精製步驟，對所述步驟 2 中所獲得的反應混合物進行清洗及乾燥；以及

步驟 4：粉碎步驟，對所述步驟 3 中所獲得的精製物進行粉

碎；且

所述步驟 3 是於所述步驟 2 的醚化反應結束後，使用 pH 為 9 以上、11 以下的反應混合物並自所述反應混合物中去除混合溶媒，繼而進行清洗及乾燥的步驟。

【第 6 項】如申請專利範圍第 5 項所述的羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其中所述步驟 1 是於 pH 為 9 以上及反應溫度為 5°C 以上、23°C 以下的條件下，以 60 分鐘以上、120 分鐘以下的反應時間來進行。

【第 7 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其中於所述步驟 1 中，相對於水 100 g，使用所述鹼 0.8 莫耳以上、1.5 莫耳以下。

【第 8 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的羧甲基纖維素或其鹽的製造方法，其中所述羧甲基纖維素或其鹽為非水電解質二次電池的電極用黏合劑。