202017239

(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 202017239 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：107143893　(22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 12 月 06 日

(51)Int. Cl.：　*H01M4/62* (2006.01)　*H01M4/36* (2006.01)
H01M4/505 (2010.01)　*H01M4/525* (2010.01)
H01M4/13 (2010.01)　*H01M2/14* (2006.01)
H01M10/0563 (2010.01)　*H01M10/058* (2010.01)
H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2018/10/30　世界智慧財產權組織　PCT/JP2018/040395

(71)申請人：日商ＡＴＴＡＣＣＡＴＯ合同公司 (日本) ATTACCATO LIMITED LIABILITY COMPANY (JP)
日本
日商日本製鋼所股份有限公司 (日本) THE JAPAN STEEL WORKS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：向井孝志 MUKAI, TAKASHI (JP) ；池內勇太 IKEUCHI, YUTA (JP) ；坂本太地 SAKAMOTO, TAICHI (JP) ；山下直人 YAMASHITA, NAOTO (JP) ；石黒亮 ISHIGURO, RYOU (JP) ；中村諭 NAKAMURA, SATORU (JP)

(74)代理人：賴安國；王立成

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：27 項　圖式數：26　共 98 頁

(54)名稱

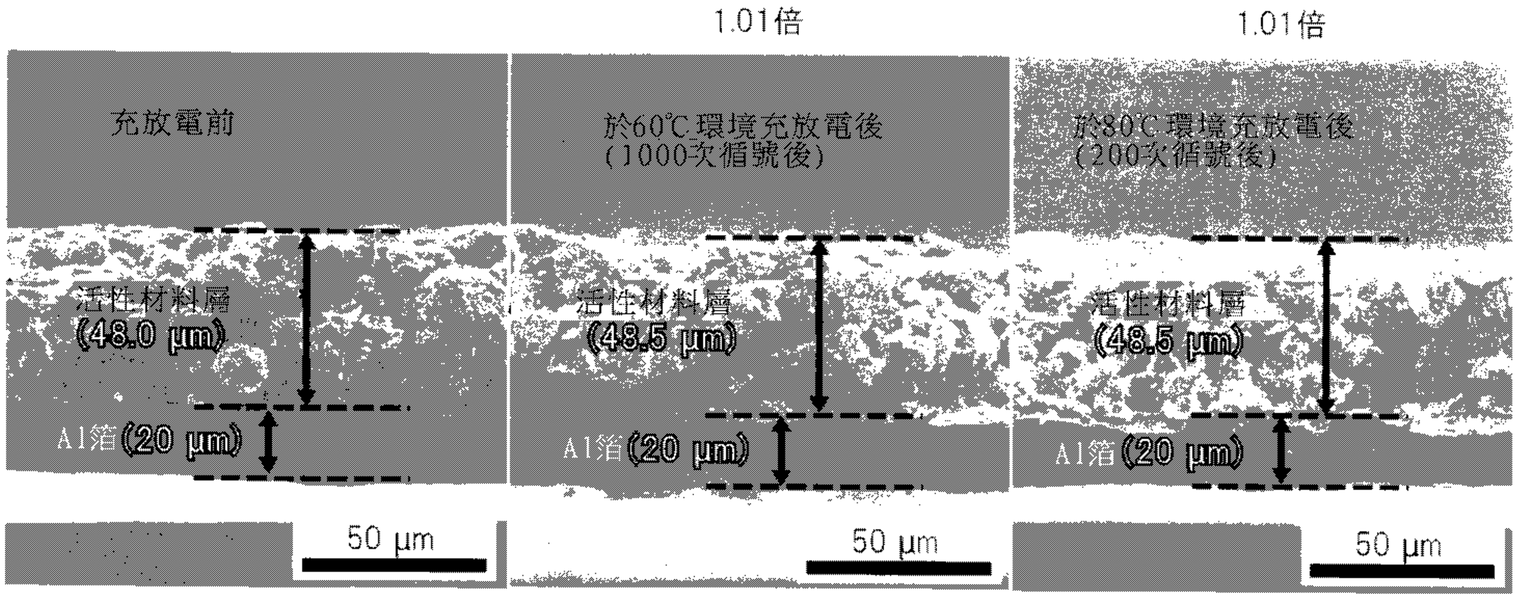
非水電解質二次電池及非水電解質二次電池的製造方法

(57)摘要

本發明之目的係提高電池之特性。本案之非水電解質二次電池係具有正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液。前述正極係具有正極活性物質及正極用黏合劑。而且，前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，前述正極用黏合劑係具有纖維素及溶媒，且前述溶媒中有碳酸氣體溶解。再者，前述纖維素係被覆於前述正極活性物質之表面的一部分或全部，前述鹼金屬元素之碳酸化合物係被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。依據該構成，可謀求電池的特性提升(例如，碳酸氣化所致的碳酸濃度減少之抑制、電池特性降低之抑制、纖維素纖維的氧化分解之抑制、活性物質層的膨潤之抑制、鹼金屬碳酸鹽之積極分解)。

無。

指定代表圖：


1.01倍
1.01倍
充放電前
於60℃環境充放電後
(1000次循號後)
於80℃環境充放電後
(200次循號後)
活性材料層
(48.0 μm)
活性材料層
(48.5 μm)
活性材料層
(48.5 μm)
Al箔(20 μm)
Al箔(20 μm)
Al箔(20 μm)
50 μm
50 μm
50 μm

【圖19】

202017239
專利案號：107143893
申請日：
IPC 分類：

202017239

【發明摘要】

【中文發明名稱】　非水電解質二次電池及非水電解質二次電池的製造方法

【中文】

本發明之目的係提高電池之特性。本案之非水電解質二次電池係具有正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液。前述正極係具有正極活性物質及正極用黏合劑。而且，前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，前述正極用黏合劑係具有纖維素及溶媒，且前述溶媒中有碳酸氣體溶解。再者，前述纖維素係被覆於前述正極活性物質之表面的一部分或全部，前述鹼金屬元素之碳酸化合物係被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。依據該構成，可謀求電池的特性提升(例如，碳酸氣化所致的碳酸濃度減少之抑制、電池特性降低之抑制、纖維素纖維的氧化分解之抑制、活性物質層的膨潤之抑制、鹼金屬碳酸鹽之積極分解)。

【英文】

無。

【指定代表圖】　圖19。

【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】　非水電解質二次電池及非水電解質二次電池的製造方法

【技術領域】

【0001】　本發明係關於非水電解質二次電池及非水電解質二次電池的製造方法，特別是關於用於非水電解質二次電池的電極用黏合劑。

【先前技術】

【0002】二次電池的利用領域正由電子機器擴展至汽車、大型蓄電系統等，期待其市場規模將成長至10兆日圓以上的產業。尤其，行動電話、智慧型手機、平板型終端等之資訊通信機器已達到顯著的普及，全世界的普及率超過3成。

【0003】此外，二次電池之應用範圍亦擴展至以電動車(EV)、插電式混合動力車輛(plug-in hybrid electric vehicle，PHEV)、油電混合車(hybrid electric vehicle，HEV)等首的次世代汽車的電源。又，以2011年的東日本大地震災為契機，二次電池成為家庭用備用電源、自然能的蓄電、負荷平準化等使用，二次電池的用途有擴大傾向。如此，關於節能技術、新能源技術的導入，二次電池亦可謂為不可或缺的存在。

【0004】歷來，二次電池係鎳-鎘(Ni-Cd)電池、鎳-氫(Ni-MH)電池等之鹼性二次電池為主流，但由於所謂為小型、輕量、高電壓、無記憶效果的特徵，使非水電解質二次電池的鋰離子電池之使用正在增加。鋰離子電池係由正極、負極、隔離膜、電解液或電解質、電槽體(電池外殼)所構成。

【0005】正極或負極等之電極係由活性物質、導電助劑、黏合劑及集電體所構成。一般而言，電極係藉由下列方式所製造:將活性物質、導電助劑、黏合劑一起，與有機溶媒或水等之溶媒混合而作成漿體狀，將其塗佈於集電體上(於正極主要為鋁，於負極主要為銅、鎳)，乾燥後，以輥壓機(roll press)等進行壓延。

【0006】鋰離子電池中的正極活性物質，主要為鈷酸鋰($LiCoO_2$)、三元系材料(Li(Ni、Co、Mn)O_2)、鎳-鈷-鋁酸鋰(Li(Ni、Co、Al)O_2)等之已廣泛普及作為實用電池的正極材料。最近，亦正積極研究開發鋰過量固溶體系材料(Li_2MnO_3-$LiMO_2$)、矽酸鋰系材料(Li_2MSiO_4)等之正極材料。

【0007】$LiCoO_2$顯示3.7V(vs.Li/Li^+)以上的放電電壓，實際效果的放電容量為約150mAh/g，因獲得安定的循環壽命特性，而主要用於行動機器用途。然而，於車載用(EV、PHEV、HEV)或電力儲存用等之大型電池，因有容易遭受鈷(Co)的價格市價區帶的大影響的問題，正採用減少Co量的三元系(Li(Ni、Co、Mn)O_2；下文，記載為NCM)正極或鎳-鈷-鋁酸鋰(Li(Ni，Co，Al)O_2；下文，記載為NCA)正極等。

【0008】NCM係可藉由變換由鎳(Ni)、鈷(Co)、錳(Mn)所組成的三種過渡金屬元素的莫耳比率而調整充放電特性。

【0009】西元2015年以前之NCM正極係以過渡金屬之莫耳比為Ni：Co：Mn＝1：1：1之材料($Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33})O_2$；下文，記載為NCM111)為主流，但西元2016年以後，減少Co量且增加Ni量而Ni：Co：Mn＝5：2：3之材料($Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O_2$；下文，記載為NCM523)漸漸普及。近年來，正積極進行

Ni：Co：Mn＝6：2：2之材料($Li(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2})O_2$)、Ni：Co：Mn＝8：1：1之材料($Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2$)等之NCM正極的研究開發。

【0010】NCA係於鎳酸鋰($LiNiO_2$)之Ni位置取代Co，加入鋁(Al)的正極材料。一般而言，NCA係Ni、Co、Al之莫耳比設定為Ni為0.65以上0.95以下，Co為0.1以上0.2以下，Al為0.01以上0.20以下。藉由作成設成此元素比的NCA，抑制Ni陽離子的移動，與$LiNiO_2$相比，熱的安定性及耐久性被改善，又獲得較$LiCoO_2$更大的放電容量。

【0011】此等之富含鎳的NMC正極或NCA正極，與$LiCoO_2$相比，可期待高容量化及低成本化。

【0012】鋰離子電池中的負極活性物質，主要為石墨(graphite)、硬碳(難石墨化性碳)、軟碳(易石墨化性碳)、鈦酸鋰($Li_4Ti_5O_{12}$)等廣泛普及作為實用電池的負極材料。最近，將此等材料、矽(Si)系材料或錫(Sn)系材料混合，而謀求負極之高容量化。

【0013】石墨，就實際效果的放電容量而言，為340~360mAh/g，顯示幾乎接近理論容量372mAh/g的值，並顯示優異的循環壽命特性。

【0014】硬碳及軟碳係非晶質碳材料，就實際效果的放電容量而言，為150~250mAh/g，與結晶性之石墨相比，放電容量變低，但輸出特性優異。

【0015】$Li_4Ti_5O_{12}$，就實際效果之電容量而言，為160~180mAh/g，與石墨或非晶質碳材料相比，放電容量變低，但充電時的電位與鋰析出電位相差約1.5V，鋰樹枝狀結晶(dendrite)析出的風險小。

【0016】Si系材料或Sn系材料係被分類為合金系材料，就實際效果的電容量而言，顯示Si為3000~3600mAh/g，Sn為700~900mAh/g之放電容量。

【0017】於將正極或負極等之電極乾燥後進行壓延係因為要使電極之活性物質層之體積收縮，即，藉由使由活性物質、導電助劑、黏合劑組成的塗佈層之體積收縮，而增加與導電助劑或集電體的接觸面積。據此，強固地構築活性物質層的電子傳導網絡，並使電子傳導性提升。

【0018】電極黏合劑係用於黏結活性物質與活性物質、活性物質與導電助劑、活性物質與集電體、導電助劑與集電體等。黏合劑可大致區別為使用溶於溶媒而為液體狀者的「溶液型」、使固體成分分散於溶媒中而使用的「分散型(乳劑・乳膠型)」、及藉由熱或使光黏合劑前驅物反應而使用的「反應型」。

【0019】又，黏合劑係依溶媒種類可分成水系及有機溶媒系。例如，為代表性的可塑性氟系樹脂的聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVdF)係溶解型之黏合劑，於電極漿料製作時，使用N-甲基-2-吡咯啶酮(N-methyl-2-pyrrolidone ，NMP)等之有機溶媒。苯乙烯丁二烯橡膠(styrene butadiene rubber，SBR)係分散型之黏合劑，將SBR微粒子分散於水中使用。聚醯亞胺(PI)係反應型之黏合劑，使PI前驅物溶解或分散於NMP等之溶媒並藉由加熱處理，引起醯亞胺化(脫水反應與環化反應)的同時，進行交聯反應而獲得強韌的PI。

【0020】雖亦依黏合劑的分子量或取代基等而不同，但於溶解型之黏合劑有聚偏二氟乙烯(PVdF)、乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene-vinyl acetate，EVA)等。又，於分散型之黏合劑有苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚四氟乙烯(PTFE)、胺酯橡膠(urethane rubber)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、硝化纖維素、纖維素奈米纖絲(cellulose nanofibers)等。於反應型之黏合劑有聚醯亞

胺(PI)、聚醯胺(PA)、聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚苯并咪唑(polybenzimidazole，PBI)、聚苯并噁唑(polybenzoxazole，PBO)等。

【0021】又，以NMP為首的有機溶媒系黏合劑，暴露於高溫之電解液時，因吸收電解液而膨潤，使電極電阻增大，而難以於高溫環境下使用。尤其，熱可塑性氟系樹脂有隨溫度上升而膨潤率亦變大的性質。例如，若依據專利文獻1，已記載PVdF於50℃以上之高溫環境下時，由於電解液而膨潤，鍵結力減弱的同時，使電極電阻上升，而欠缺高溫耐久性。

【0022】水系之溶解型黏合劑係耐氧化特性或耐還原特性差，大多藉由重複充放電而被緩緩分解，無法獲得充分的壽命特性。又，由於離子傳導性低，欠缺輸出特性。分散型黏合劑雖具有水可使用作為溶媒的優點，但依據酸、鹼度(pH)、水分濃度或環境溫度而容易損及分散安定性，容易於電極漿料的混合中引起偏析、凝集、沉澱等。又，分散於水中的黏合劑微粒子係低於1μm的粒徑，藉由乾燥而使水分氣化時，粒子彼此融著而薄膜化。由於此薄膜無導電性(電氣傳導性)及離子傳導性，而於些許使用量的不同下，對於電池的輸出特性或壽命特性有很大的影響。

【0023】溶媒種類為水系的黏合劑，而製作電極漿料的情形，添加由鹼金屬元素(A)、過渡金屬元素(M)及氧元素(O)所組成的正極活性物質時，漿料會變成鹼性(pH值上升)。漿料之pH值成為11以上時，由於塗佈時與鋁集電體反應，而有所謂難以獲得均一電極的問題。

【0024】因此，已提議以碳或陶瓷等被覆正極活性物質之粒子表面的方法。藉由以碳或陶瓷等被覆正極活性物質之粒子表面，即使使用水系黏合劑，亦減少溶媒與活性物質直接接觸，可抑制漿料的pH值上升。

【0025】 例如，若依據非專利文獻1，已記載為正極活性物質的磷酸鐵鋰($LiFePO_4$)等之多價陰離子系，因將粒子表面進行碳塗佈，即使使用水系黏合劑，亦減少溶媒與正極活性物質直接接觸，可抑制pH值的上升。又，顯示於正極各自使用丙烯酸系黏合劑及PVdF系黏合劑的電池之60℃環境下的循環壽命特性，於正極，相對於使用PVdF系黏合劑的正極為緩緩降低容量，使用丙烯酸系黏合劑的正極則顯示優異的高溫耐久性。

【0026】 例如，於專利文獻2，作為正極難以使用如負極的水系黏合劑的理由，可列舉:(1)藉由正極活性物質與水接觸・反應，正極活性物質的鋰會溶出，而正極容量降低；(2)充電時，會引起水系黏合劑的氧化分解；(3)使漿料分散為困難等，擔憂作為電池特性之正極容量與循環特性降低。因此，若依據專利文獻2，顯示藉由使用於粒子表面具備$Li_\alpha M_\beta O_\gamma$(式中，M為選自由Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ag、Ta、W、Ir組成的群組的一種或二種以上之金屬元素，$0 \leqq \alpha \leqq 6$、$1 \leqq \beta \leqq 5$、$0 < \gamma \leqq 12$)所表示的化合物的活性物質，即使使用水系黏合劑，亦不會有正極活性物質之鋰溶出而降低正極活性物質容量，且可防止充電時引起水系黏合劑的氧化分解，可作成高溫特性優異的鋰離子二次電池用正極。

【0027】 例如，其它之非專利文獻2、3及其它之專利文獻3~12亦揭示關於各種電池的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0028】

[專利文獻1]日本國再表2014/057627號公報

[專利文獻2]日本國特許第5999683號公報

[專利文獻3]日本國特許第6102837號公報

[專利文獻4]日本國特開2013-084521號公報

[專利文獻5]日本國特開2016-021332號公報

[專利文獻6]日本國特開2015-101694號公報

[專利文獻7]日本國特開2002-260663號公報

[專利文獻8]日本國特許第6149147號公報

[專利文獻9]日本國特開2018-063912號公報

[專利文獻10]日本國再表2017/138192號公報

[專利文獻11]日本國再表2017/138193號公報

[專利文獻 12]日本國特開 2003-197195 號公報

[非專利文獻]

【0029】

[非專利文獻 1]向井孝志等人：工業材料，vol.63，No.12，pp.18-23(2015)

[非專利文獻 2]向井孝志等人：Material　Stage，vol.17，No.5，pp.29-33(2017)

[非專利文獻 3]向井孝志等人：「對鋰離子二次電池~高容量化・特性改善的構件設計方法及評價手法~」，第 4 章第 2 節，情報機構股份有限公司，pp.210-220(2017)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0030】 同時，市售之含有鋰(Li)的活性物質中，有時含有氫氧化鋰(LiOH)作為雜質。一般認為會有用以合成含有Li的活性物質的起始材料殘留，或者活性物質本身生成氫氧化鋰等。

【0031】 尤其，含有Li的活性物質中，NCM、NCA、$LiNiO_2$、Li_2MnO_3-$LiMO_2$、Li_2MSiO_4等之正極活性物質係氫氧化鋰的含量多，顯示強鹼性。因此，於漿料之製造步驟，使用可塑性氟系樹脂系黏合劑的情形，有使漿料凝膠化的情形。凝膠化的漿料，電極製造為困難，充電時有可能產生氣體。此現象不僅適用於鋰離子電池，亦適用於鈉離子電池、鉀離子電池等之非水電解質二次電池。

【0032】 例如，於專利文獻3已記載，一般而言，氫氧化鋰有時成為於正極合劑漿料製造步驟中與黏合劑反應而漿料黏度急遽上升、又使漿料凝膠化的原因。因此，依據專利文獻3，已提議一種被覆鎳系鋰-鎳複合氧化物粒子，其係於鎳系鋰-鎳複合氧化物粒子的表面，藉由被覆非電子傳導性高分子及電子傳導性高分子，而提升大氣安定性，且對電池特性無不良影響，其中該電子傳導性高分子係藉由高分子作三維交聯而具有對溶液的高溶出抑制能，且同時具有離子導電性的非電子傳導性高分子，且該電子傳導性高分子係兼具電子傳導性及離子傳導性的電子傳導性高分子。

【0033】 依據專利文獻4，已揭示於正極及負極使用PI的$LiFePO_4$/SiO系鋰離子二次電池係即使於120℃的高溫，亦可安定地充放電。

【0034】 反應型黏合劑於耐熱性、黏結性、耐化學性全部皆優異。其中，PI系黏合劑顯示高的耐熱性及黏結性，即使為體積變化大的活性物質，亦可獲得安定的壽命特性，於高溫之電解液中亦有黏合劑難以膨潤的特徵。

【0035】作為黏合劑之補強材料，於專利文獻5已揭示一種蓄電裝置用電極構造體，其係由Si作為主成分的活性物質與導電輔助材料、黏合劑、集電體所構成，其特徵為於由水溶性高分子而成的黏合劑中，有纖維素奈米纖絲被複合化。

【0036】纖維素奈米纖絲為親水性，於大多數情形，為分散於水中的狀態，但依據專利文獻6已揭示分散於不含水的NMP的分散媒中的纖維素奈米纖絲。藉由於樹脂中混合纖維素分散體，可期待利用纖維素之輕量、高強度、高彈性率、低線熱膨張係數、高耐熱性的樹脂之高機能化。

【0037】依據專利文獻7已記載，使正極活性物質、纖維素纖維、導電劑及PVdF等之黏結劑懸浮於適當溶媒，並將獲得的合劑漿料塗佈於為集電體的基盤，乾燥而獲得的正極。

【0038】又，依據專利文獻10及專利文獻11，已提議使用溶入漿料之溶媒的無機碳，而將漿料中之鹼成分作中和處理的方法。依據此方法，因將碳酸氣體作為中和劑使用，於電池內部不會殘存作為雜質之酸，又，因於集電體與活性物質層之界面不會形成非導體層，被認為有可提升導電性或電池特性的優點。

【0039】又，於含有鹼金屬碳酸鹽的電極，於電池過度充電之際，電解液或正極分解之前，生成碳酸氣體。因此，亦可以碳酸氣體使電池內壓上升而使電池搭載的壓力閥動作。此時放出的主要氣體顯示為安全的碳酸氣體。

【0040】於鋰離子電池的領域中幾乎沒有除了上述之黏合劑之外的報告例，但專利文獻8、9及非專利文獻2、3已揭示於二次電池電極使用無機黏合劑的技術。

【0041】該鋰離子電池係廣泛而普遍使用圓筒型、方型、積層板(袋)型等之各種形狀之電池。而且，於比較小容量的電池，由耐壓性或封口的容易度的觀點來看，採用圓筒型；於比較大容量的電池，由使用容易性來看，採用方型。

【0042】又，若著眼於鋰離子電池之電極構造，大致區分為使用積層型及捲繞型之二種型式。即積層型的電池係正極與負極隔著隔離膜而交互地積層的電極群被收納於電池外殼。積層型的電池大多具有方型的電池外殼。另一方面，捲繞型的電池係以正極及負極包夾隔離膜同時螺旋狀捲收的狀態被收納於電槽體(電池外殼)。捲繞型的電池外殼為圓筒型或方型。

【0043】如上述，使用熱可塑性氟系樹脂作為黏合劑的電極係高溫耐久性差。另一方面，如專利文獻1~5或非專利文獻1~3，若使用水系黏合劑或PI系黏合劑作為電極黏合劑，可改善高溫耐久性。然而，含有鹼金屬元素(Li、Na、K等)的活性物質與水或水分接觸時，亦為電極容量降低，且循環壽命特性亦變差的材料。若以碳或陶瓷等被覆含有鹼金屬元素的活性物質之粒子表面，而抑制水與活性物質之直接接觸，雖可抑制漿料之pH值的上升，但於漿料之混合(捏合)步驟，剝離於活性物質之粒子表面形成的被覆物時，漿料之pH值會一口氣上升。又，即使溶媒種類為有機溶媒系之黏合劑，於加熱處理引起脫水反應的PI系黏合劑，於電極乾燥時產生的水分會與含有鹼金屬元素的活性物質接觸。

【0044】又，PI系黏合劑因於耐化學性極優，幾乎不溶於所有的有機溶媒。因此，於電極漿料之製作，將為PI前驅物的聚醯胺酸(polyamic acid)等溶解於NMP而使用，於200℃以上進行加熱處理，進行醯亞胺化反應(脫水環化反應)

而獲得PI。而且，於醯亞胺化反應後，藉由於更高溫度進行熱處理而引起交聯反應，獲得機械強度高的PI。由電極壽命的觀點來看，熱處理溫度係較佳於高至PI未碳化的程度的溫度下進行熱處理。然而，混合PI前驅物及包含強鹼性的鹼金屬元素的活性物質時，PI前驅物會偏析，難以製造均一分散的漿料，漿料的黏度調整亦困難。又，200℃以上之熱處理亦招致電極製造時的消費電力的上升。

【0045】於專利文獻5顯示，作為電極的補強材料，藉由於黏合劑混合纖維素奈米纖絲而複合化，可獲得能耐受鋰插入放出反應時的體積膨脹收縮時所發生的應力的機械強度。一般認為藉由將纖維素奈米纖絲與水溶性黏合劑複合化，電極的機械強度會提升，即使使用體積變化劇烈的活性物質，仍抑制充放電所致的導電網絡的破壞。

【0046】然而，含有Li的活性物質係充放電所致的體積變化少。因此，幾乎不引起體積變化所致的導電網絡的破壞。又，電極之機械強度係與高溫時的電解液之膨潤性無關。因此，即使改善黏合劑的機械強度，未預期高溫時之循環壽命特性的改善。

【0047】又，水系黏合劑可能不適合用於為不喜歡與水分接觸的材料的含有鹼金屬元素的活性物質。多數水系黏合劑(將水作為溶媒的溶解型、分散型、反應型)於充電之際，由於會引起氧化分解，即使提升水系黏合劑的強度，電極之高溫時的特性(耐久性或循環壽命特性、輸出特性等)亦未被大幅改善。又，水溶性黏合劑與含有強鹼性的Li的活性物質接觸時，不僅漿料的pH值上升，黏合劑的鹽析或漿料的黏度亦顯著變化。

【0048】於專利文獻6顯示，分散於不含水的NMP的分散媒中的纖維素奈米纖絲。然而，僅使用分散於NMP的纖維素奈米纖絲作為黏合劑使用的情形，以自公轉式混合機等混合添加活性物質的漿料時，有凝集的問題。

【0049】又，分散於NMP的纖維素奈米纖絲之固體成分超過10質量%時，由於纖維素奈米纖絲變得容易凝集，無法提高固體成分。電極漿料係使用固體成分低的纖維素奈米纖絲時，當然，成為固體成分低的漿料。一旦將此漿料塗佈於集電體，於電極之乾燥時，纖維素奈米纖絲凝集，而變得難以獲得均一的電極，乾燥時間亦變長。又，因漿料之密度低，若不提高每單位面積之漿料塗佈量，則無法獲得實用的電極容量。

【0050】然而，發明者們針對使用纖維素奈米纖絲作為黏合劑的電極進行檢討的結果得知，雖然有上述問題，但即使於80℃的高溫環境下，亦難以吸收電解液而膨潤，且具有顯示高溫時的優異循環壽命特性的電極的機能。又，僅以歷來的熱可塑性氟系樹脂黏合劑，一旦添加鹼金屬元素氫氧化物時，會變成黑色，且容易引起凝膠化，但分散於NMP的纖維素奈米纖絲，即使添加鹼金屬元素氫氧化物，未能確認有凝膠化的現象，流動性並未喪失。然而，僅以作為黏合劑之纖維素奈米纖絲所構成的電極，除了上述問題之外，與使用熱可塑性氟系樹脂作為黏合劑的電極相比，可知輸出特性差。即，已顯示許多歷來的纖維素奈米纖絲不適合作為電極用黏合劑。

【0051】另一方面，於專利文獻7顯示，包含纖維素纖維及PVdF等的黏結劑的正極。而且，若依據此構成，與液狀非水電解質接觸時，由於纖維素纖維彼此的氫鍵弱而纖維素纖維本身會膨潤，可使電極中之液狀非水電解質含量增加。據此，可獲得高容量，且長壽命的電池。

【0052】 然而，與於高溫環境使電池動作的點未必優異無關連。已知纖維素纖維或黏合劑係溫度越高則電解液所致的膨潤越高。因此，於高溫環境使電池動作的情形，此等之膨潤率變過大，電極之電子傳導性變差。通常，電極係設置壓力調壓步驟用以提升活性物質層與集電體之密著性，並使電子傳導性改善，但一旦活性物質層由於高溫的電解液而膨潤時，接近壓力調壓前之電極，並使電子傳導性惡化。尤其，於PVdF等之熱可塑性氟系樹脂，其容易顯著地發生，依情況，樹脂會溶出至電解液中。

【0053】 於對電池特性有很大影響的電極電阻，大致分為源自離子傳導的電阻、及源自電子傳導的電阻。例如，即使可降低其中一個電阻，另一電阻增大時，電池特性會降低。

【0054】 又，不限制纖維素纖維，於正極使用纖維素系材料的電池，於初期充電或高溫環境放置長時間的情形，會發生電池膨脹(尤其產生氣體所致的內壓上升)。於正極使用纖維素系材料的電池，發生電池膨脹的原因雖未必清楚，但認為充電時之氧化分解所致的氣體產生為原因。若持續任憑此種電池膨脹，有與電池特性的降低或電池破損有關的可能性，例如於專利文獻12，發現藉由將羧基甲基纖維素(CMC)之氫原子取代為鹵素原子，分解被抑制，且使氣體的發生減少。

【0055】 於專利文獻8及專利文獻9顯示，使用矽酸鹽系或磷酸鹽系之無機系黏合劑的電極，即使與高溫之電解液接觸，活性物質層的膨潤為少的。然而，無機系黏合劑與歷來的黏合劑(樹脂系黏合劑)相比，由於比重較大，而每單位重量的電極能量密度有變低的傾向。

【0056】於專利文獻10及專利文獻11顯示，於使用溶於漿料的溶媒的無機碳而將漿料中之鹼成分作中和處理的步驟，溶於前述漿料之溶媒的無機碳，係將碳酸氣體溶解於漿料之溶媒而生成的無機碳。經由中和所生成的鹼金屬碳酸鹽係於過度充電時分解，並使碳酸氣體產生。利用此產生的碳酸氣體，可設置安全地使電池的機能停止的壓力作動安全機構。然而，於60℃以下之溫度環境的過度充電，鹼金屬碳酸鹽難以被分解。

【0057】如此，於專利文獻10及專利文獻11，著眼於防止鋁集電體的腐蝕的方法，並未檢討關於高溫的電解液中的活性物質層之膨潤的記載，或檢討關於藉由中和所產生的鹼金屬碳酸鹽於60℃以上之溫度環境產生的課題。

【0058】可考慮應用專利文獻10及專利文獻11之技術，使用溶入於黏合劑的溶媒中的無機碳，而將漿料中之鹼成分作中和處理的方法。然而，作為溶入黏合劑的溶媒的無機碳所具有的課題，可列舉由於碳酸氣化所致的濃度減少。即，一旦黏合劑的溶媒中的碳酸氣體溶解量減少(碳酸氣體蒸發(氣化))，鹼成分的中和處理能力會降低。溶解的碳酸氣體於大氣中，持續地減少，接著最終地，碳酸氣體幾乎不殘留。

【0059】又，電極漿料雖係藉由將活性物質與黏合劑、導電助劑等與溶媒一起捏合而被製造，但溶入黏合劑之溶媒中的無機碳，亦於活性物質或導電助劑投入時、或藉由於捏合步驟的剪切或衝擊等之機械刺激，溶解的碳酸成為氣泡而放出。尤其，投入比表面積大的材料時，碳酸氣體的蒸發量變多。

【0060】就抑制由於碳酸氣化所致的濃度減少的方法而言，可考慮保持於較大氣壓更高的壓力下的方法、極力減少捏合步驟中的機械刺激的方法等。然而，保持於較大氣壓更高的壓力下的方法，若碳酸氣體的溶解量少，可以簡

易的容器即可，一旦碳酸氣體的溶解量變多，則要求耐壓性優異的容器。於極力減少捏合步驟中的機械刺激的方法，將漿料均一地混合有困難。如此，於有碳酸氣體溶解的黏合劑，要求長時間抑制碳酸散逸的技術。

【0061】除上述課題之外，於黏度高的黏合劑，存有難以溶解碳酸氣體的問題。因此，使用事先溶解碳酸氣體者，即使採取溶解或分散固形的黏合劑的對策，於攪拌的步驟亦存有所謂碳酸氣體散逸的問題。因此，要求容易溶解碳酸氣體，且於攪拌步驟中碳酸氣體難以散逸的黏合劑。

【0062】又，於專利文獻10及專利文獻11之方法，正極活性物質中所含的鹼金屬之氫氧化物係經由碳酸被中和，而於正極活性物質之表面的一部分或全部，被覆成緻密的鹼金屬碳酸鹽。然而，此緻密的鹼金屬碳酸鹽，因阻礙離子傳導性，成為使電池輸出特性降低的要因。此鹼金屬碳酸鹽係隨著黏合劑或漿料所含的碳酸量增加而有增加的傾向。藉由減少黏合劑或漿料所含的碳酸量，可減少被覆於正極活性物質的鹼金屬碳酸鹽的厚度，但於鹼金屬元素(A)、過渡金屬元素(M)及氧元素(O)所組成的正極活性物質，有無法充分中和的情形。無法充分中和時，於水系漿料(將水作為溶媒的漿料)，pH值上升而引起集電體的劣化，於非水系漿料(將NMP作為溶媒的漿料)，由於鹼而黏合劑會凝膠化或不溶化。然而，高濃度之碳酸由於碳酸氣化所致的濃度減少為快速，因而使用困難。

【0063】同時，電極漿料所含的活性物質、導電助劑等，即使例如均勻分散，一旦靜置時，隨著時間經過而凝集或沉降。尤其，由於活性物質的比重越大，活性物質由於重力而沉到底部，而於電極製作的步驟中容易成為喪失均一性的電極。因此，冀求即使長期間靜置保存亦難以凝集或沉降的電極漿料。

【0064】如上述，本發明所欲解決的主要課題係主要可列舉以下四個課題。即，課題一係於高溫環境下使電池動作的情形，有所謂活性物質層會膨潤，電極的電子傳導性變差的點。課題二係於正極使用纖維素纖維的電池於初期充電的情形、或於高溫環境長時間放置的情形，發生電池膨脹的點。課題三係過度充電下鹼金屬碳酸鹽難以被分解的點。課題四係於有碳酸氣體溶解的黏合劑中，容易發生由於碳酸氣化所致的濃度減少的點。

【0065】本發明之最大目的係同時解決上述課題一至四。即，本發明之第一目的係電池即使於60℃以上之高溫環境動作，活性物質層無膨潤，且抑制電池特性的降低。本發明之第二目的係於正極使用纖維素纖維的電池，抑制纖維素纖維的氧化分解。本發明之第三目的係圖謀於過度充電下使鹼金屬碳酸鹽積極分解的點。本發明之第四目的係提供於有碳酸氣體溶解的黏合劑，可抑制由於碳酸氣化所致的濃度減少的黏合劑。

【0066】如上述，僅纖維素奈米纖絲或者僅碳酸氣體作為電極黏合劑而適用的情形，已知現狀下包含許多問題。因此，本發明者等為了將纖維素奈米纖絲與碳酸氣體組合而不斷研究的結果，發現可同時解決上述課題一至四，遂而完成本發明。本發明可解決上述歷來之問題點、及可解決發明者等新發現的問題點。

[用於解決課題之手段]

【0067】於本案所揭示的非水電解質二次電池係一種具有正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液的非水電解質二次電池，前述正極係具有正極活性物質、及正極用黏合劑。而且，前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，前述正極用黏合劑係具有纖維素、及溶

媒，於前述溶媒，有碳酸氣體溶解。再者，前述正極活性物質之表面的一部分或全部被前述纖維素被覆，前述纖維素之表面的一部分或全部被前述鹼金屬元素之碳酸化合物被覆。

【0068】於本案所揭示的非水電解質二次電池之製造方法係具有:(a)準備正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液的步驟；(b)將前述正極、前述負極、及前述隔離膜加以積層，並浸漬於電解液的步驟。而且，(c)準備前述正極的步驟係具有:(c1)形成具有纖維素及溶媒，且有碳酸氣體溶解的正極用黏合劑的步驟；(c2)形成具有正極活性物質及前述正極用黏合劑的漿料的步驟；(c3)藉由將前述漿料塗佈於集電體，而形成前述正極的步驟。再者，前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，於前述(b)步驟，前述正極活性物質之表面的一部分或全部被前述纖維素被覆，前述纖維素之表面的一部分或全部被前述鹼金屬元素之碳酸化合物被覆。

[發明的效果]

【0069】依據於本案所揭示的非水電解質二次電池，可圖謀電池特性的提升(抑制碳酸氣化所致的碳酸濃度減少、抑制電池特性降低、抑制纖維素纖維的氧化分解、抑制活性物質層的膨潤、鹼金屬碳酸鹽的積極分解)。又，依據於本案所揭示的非水電解質二次電池之製造方法，可製造特性良好的電池。

【圖式簡單說明】

【0070】

[圖 1] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 1、實施例 2、參考例 1)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 2] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 B 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 3~5、參考例 2)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 3] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 C 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 6~8、參考例 3)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 4] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 D 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 9~11)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 5] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 E 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 12~14)及，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 6] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 F 作為電極黏合劑的電極的電池(參考例 4~6)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 7] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 1、實施例 2、參考例 1)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 8] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 B 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 3~5、參考例 2)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 9] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 C 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 6~8、參考例 3)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 10] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 D 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 9~11)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 11] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 E 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 14)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 12] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 F 作為電極黏合劑的電極的電池(參考例 4~6)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較的圖。

[圖 13] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 15、實施例 16、參考例 7)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 2)加以比較的圖。

[圖 14] 顯示將具備含有實施例中的黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 15、實施例 16、參考例 7)，及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 2)加以比較的圖。

[圖 15]顯示確認實施例中的黏合劑的凝膠化耐性(凝膠化耐性試驗 1 及 2)的結果的圖。

[圖 16] 顯示將具備試驗隔離膜 1~4 的電池(實施例 17~20)，及使用未塗佈的隔離膜的電池(比較例 3)加以比較的圖。

[圖 17] 顯示實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池之於 60℃ 環境的循環壽命特性的圖。

[圖 18] 顯示實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池之於 80℃ 環境的循環壽命特性的圖。

[圖 19] 顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 22 的正極剖面的 SEM 影像。

[圖 20] 顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 23 的正極剖面的 SEM 影像。

[圖 21] 顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 22 的負極剖面的 SEM 影像。

[圖 22] 顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 23 的負極剖面的 SEM 影像。

[圖 23] 顯示於實施形態 3 所檢討的電池之高溫放置試驗結果的圖。

[圖 24] 顯示於實施形態 3 所檢討的電池之高溫放置試驗結果的圖。

[圖 25] 顯示於實施形態 3 所檢討的電池之高溫放置試驗結果的圖。

[圖 26] 顯示實施形態 3 之先前的 LIB、開發 LIB 及氧化鋁塗覆的 LIB 之放電容量的圖。

【實施方式】

【0071】 (實施形態 1)

本實施形態之正極用黏合劑係一種非水電解質二次電池之正極用黏合劑，其係於有纖維素奈米纖絲(亦稱為 CeNF)分散的溶媒中，有碳酸氣體溶解。

【0072】 纖維素奈米纖絲係纖維徑(直徑)為 0.002μm 以上 1μm 以下，纖維的長度為 0.5μm 以上 10mm 以下，縱橫比(纖維素奈米纖絲之纖維長度/纖維素奈米纖絲之纖維徑)為 2 以上 100000 以下。

【0073】 相對於黏合劑溶媒，碳酸氣體係以 50mg/L 以上 9000mg/L 以下的濃度溶解。

【0074】 藉由使用此種正極用黏合劑，纖維素奈米纖絲被被覆於正極活性物質之表面的一部分或全部。又，正極活性物質中所含的鹼金屬氫氧化物係藉由碳酸而被中和。藉由此中和，形成鹼金屬碳酸鹽(例如，碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、其它鹼金屬的碳酸氫化合物等)。然而，於正極活性物質之表面，因有纖維素奈米纖絲被覆，鹼金屬碳酸鹽係於一邊捲取纖維素奈米纖絲時一邊析出。即，纖維素奈米纖絲之表面的一部分或全部被鹼金屬碳酸鹽(鹼金屬碳酸化合物)被覆。

【0075】 藉由於正極用黏合劑中含有纖維素奈米纖絲及碳酸，溶解於溶媒中的碳酸氣體難以散逸。纖維素奈米纖絲之濃度雖可基於碳酸氣體之濃度任意調節，但相對於正極用黏合劑之全量(例如，於後述之實施例，液狀媒體、NMP、纖維素奈米纖絲、PVdF 之合計量)，一般而言為 0.01 質量%以上 20 質量%以下，較佳為 0.5 質量%以上 15 質量%以下、更佳為 1 質量%以上 10 質量%以下。

【0076】 例如，藉由調節纖維素奈米纖絲的濃度，控制碳酸氣體的散逸為可能。抑制正極用黏合劑中之碳酸氣體的散逸的情形，於不需提高纖維素奈米纖絲的濃度而抑制正極用黏合劑中之碳酸氣體的散逸的情形，將纖維素奈米纖絲之濃度設為低值即可，較佳於上述範圍內調整。惟，一旦纖維素奈米纖絲

之濃度過度減少而超過上述範圍時，無法充分控制碳酸氣體的散逸，又，過度增加而超過上述範圍時，纖維素奈米纖絲變得容易凝集。

【0077】 本實施形態之正極用黏合劑係可藉由下列製造，例如，使碳酸氣體溶解於有纖維素奈米纖絲分散的溶媒中，或於有碳酸氣體溶解的溶媒中添加纖維素奈米纖絲。

【0078】 使用本實施形態之正極用黏合劑的正極係正極活性物質之表面的一部分或全部被纖維素奈米纖絲被覆。又，該纖維素奈米纖絲之表面的一部分或全部被鹼金屬碳酸鹽被覆。

【0079】 如此，藉由以鹼金屬碳酸鹽被覆纖維素奈米纖絲之表面，可抑制纖維素奈米纖絲之膨潤。例如，即使於高溫之電解液中，可抑制纖維素奈米纖絲之膨潤。因此，即使電池於高溫環境下動作，亦難發生電池膨脹。如此，可使電池安定地動作。

【0080】 又，作為使用本實施形態之正極用黏合劑的正極之其它效果，有藉由將纖維素奈米纖絲之表面以鹼金屬碳酸鹽被覆，而鹼金屬碳酸鹽之比表面積(電氣化學的反應場)增加。據此，例如，於電池之過度充電時，鹼金屬碳酸鹽分解，可使正極用黏合劑中之碳酸氣體增加。

【0081】 正極用黏合劑所含的碳酸氣體過少的情形，未充分引起上述的中和反應，無法獲得被覆纖維素奈米纖絲的理想量的鹼金屬碳酸鹽。又，正極用黏合劑所含的碳酸氣體過多的情形，於以纖維素奈米纖絲被覆正極活性物質之表面之前，中和反應結束，無法以鹼金屬碳酸鹽被覆纖維素奈米纖絲。

【0082】 因此，碳酸氣體，相對於黏合劑溶媒，較佳為以 50mg/L 以上 9000mg/L 以下之濃度溶解，更佳為以 100mg/L 以上 5000mg/L 以下之濃度溶

解，又更佳為以 300mg/L 以上 2000mg/L 以下之濃度溶解。若為此種碳酸氣體之濃度範圍，可以纖維素奈米纖絲被覆正極活性物質之表面，進一步以鹼金屬碳酸鹽被覆此纖維素奈米纖絲。換言之，可藉由經鹼金屬碳酸鹽被覆的纖維素奈米纖絲覆正極活性物質之表面。

【0083】 作為正極用黏合劑之溶媒，只要碳酸可溶解的液體即可，就碳酸可溶解的液體而言，例如，水雖為習知，但亦可為如 NMP 的有機溶媒。

【0084】 碳酸氣體溶解於正極用黏合劑(溶媒、黏合劑溶媒)的方法係使用習知之碳酸水製造方法即可，並未特別限定。例如，加壓溶解法、或化學的方法、使用靜態混合器的方法、使用中空絲膜的方法、將碳酸氣體的氣泡微細化而溶解的方法等。

【0085】 為了使上述濃度範圍之碳酸氣體容易地溶解於黏合劑溶媒，較佳使用加壓溶解法。具體而言，於密閉容器內，以適當比率置入含有纖維素奈米纖絲的溶液，接著，置入高壓的碳酸氣體。或者，亦可於預先溶解碳酸氣體的溶媒中添加纖維素奈米纖絲至成為適當比率。即，作為正極用黏合劑，可使用已以期望濃度溶解碳酸氣體者，亦可為使用時吹入碳酸氣體者。

【0086】 碳酸氣體之壓力係依正極用黏合劑所含的纖維素奈米纖絲之量、溶媒的種類或溶媒的溫度、處理時間、黏度等各式各樣因子而變化，故難以指定明確的壓力，但至少較大氣壓為高。碳酸氣體之壓力越高時，根據亨利定律，正極用黏合劑中所含的碳酸氣體的量有增加的傾向。

【0087】 又，碳酸之溶解濃度(或溶存濃度)係可利用習知之方法加以測定，例如利用滴定法。

【0088】 本文中，於使用自本實施形態之正極用黏合劑去除纖維素奈米纖絲的比較例之正極用黏合劑的情形，正極活性物質所含的鹼金屬氫氧化物亦經由碳酸而被中和，形成鹼金屬碳酸鹽。然而，於此情形，正極活性物質之表面成為直接經鹼金屬碳酸鹽被覆。尤其，因鹼金屬碳酸鹽為緻密，被覆正極活性物質的鹼金屬碳酸鹽抑制正極活性物質與電解液的接觸。因此，源自離子傳導性的電阻會增加，電池之輸入輸出特性會降低。

【0089】 相反地，如本實施形態之正極用黏合劑含有纖維素奈米纖絲的情形，鹼金屬碳酸鹽之緻密性弱，於正極活性物質附近可保持電解液。

【0090】 又，於本實施形態，於有纖維素奈米纖絲分散的溶媒中，將有碳酸氣體溶解的黏合劑作為非水電解質二次電池之正極用黏合劑而説明，但亦可將該黏合劑作為負極用黏合劑使用。

【0091】 惟，於本實施形態之黏合劑，於正極使用為更有效果。此係因為相較於負極，正極伴隨充放電的體積變化較小，藉由以鹼金屬碳酸鹽被覆纖維素奈米纖絲之表面，抑制纖維素奈米纖絲之膨潤的效果為大的。又，由於正極活性物質含有鹼金屬氫氧化物，發生正極活性物質之表面直接以鹼金屬碳酸鹽被覆的問題。

【0092】 如上述，藉由於正極用黏合劑含有纖維素奈米纖絲及碳酸兩者，鹼金屬碳酸鹽於捲入纖維素奈米纖絲的狀態下析出，而有上述效果。惟，如負極，不含有鹼金屬氫氧化物作為活性物質的情形，即使於黏合劑中置入碳酸，不會產生如正極的顯著效果。

【0093】 本實施形態之正極用黏合劑係含有纖維素奈米纖絲，某程度抑制高溫之電解液中的正極用黏合劑之膨潤。又，藉由含有纖維素奈米纖絲，可抑制電解液之分解。

【0094】 然而，於有纖維素奈米纖絲分散的溶媒中，將有碳酸氣體溶解的黏合劑作為負極用黏合劑使用的情形，於活性物質層的厚度的增加，係負極活性物質的體積變化所致者較黏合劑之膨潤所至者為顯著。即，於負極，電阻增大的要因係由活性物質之體積變化者為主導。因此，源自負極活性物質層之電子傳導性的電阻，即使抑制負極用黏合劑之膨潤，效果亦為小的。又，於負極，即使含有纖維素奈米纖絲，未確認有所謂抑制電解液之分解的效果。

【0095】 另一方面，於正極，於由鹼金屬元素(A)、過渡金屬元素(M)及氧元素(O)所組成的正極活性物質中含有鹼金屬氫氧化物。此鹼金屬氫氧化物係如上述，成為使黏合劑凝膠化、或使集電體腐蝕的要因。因此，一般認為較佳去除鹼金屬氫氧化物。然而，於本實施形態，利用鹼金屬氫氧化物，藉由將為由於碳酸的中和反應物的鹼金屬鹽以捲入纖維素奈米纖絲的狀態而生成，可謀求電池特性的提升。如此，於本實施形態，於正極活性物質包含鹼金屬氫氧化物為較佳。

【0096】 正極活性物質中的鹼金屬氫氧化物之最適量係依黏合劑溶媒所含的碳酸氣體的濃度而異。黏合劑溶媒所含的碳酸氣體的濃度為低的情形，鹼金屬氫氧化物之量為少者較佳。相反地，黏合劑溶媒所含的碳酸氣體的濃度為高的情形，鹼金屬氫氧化物之量為多者較佳。具體而言，黏合劑溶媒所含的碳酸氣體之濃度為 50mg/L 以上 9000mg/L 以下的情形，鹼金屬氫氧化物量相對於正極活性物質之全體量係設為 0.01 質量%以上 10 質量%以下較佳。又，鹼金屬

氫氧化物量相對於正極活性物質之全體量，係設為 0.02 質量%以上 5 質量%以下更佳，設為 0.05 質量%以上 2 質量%以下又更佳。

【0097】 鹼金屬氫氧化物量相對於正極活性物質之全體量為低於 0.01 質量%的情形，以鹼金屬鹽無法充分被覆纖維素奈米纖絲。如此，於低於 0.01 質量%的情形，預先於正極活性物質中另外添加鹼金屬氫氧化物，調整鹼金屬氫氧化物量成為上述範圍為較佳。

【0098】 相反地，於鹼金屬氫氧化物量相對於正極活性物質之全體量超過 10 質量%的情形，於纖維素奈米纖絲表面析出的鹼金屬鹽的量增加，且因正極活性物質的表面附近的鹼金屬鹽的厚度增加，電池的輸入輸出特性降低，又，電極的容量密度降低。

【0099】 如此，依據本實施形態，藉由於正極用黏合劑置入纖維素奈米纖絲，可抑制高溫之電解液中的黏合劑之膨潤。而且，又藉由鹼金屬碳酸鹽被覆於纖維素奈米纖絲，可更有效果地抑制正極用黏合劑之膨潤。又，如上述，與負極比較，正極幾乎不引起伴隨充放電的活性物質層的厚度變化。因此，於改善電池的高溫耐久性的點，抑制高溫之電解液所致的黏合劑的膨潤為有效果的。

【0100】 纖維素奈米纖絲係將為木材等之構成物質的纖維素作物理或化學性細緻粉碎至最大纖維徑為 1μm 以下的纖維素纖維群。又，亦可為由動物、藻類、或細菌所獲得的纖維素奈米纖絲。

【0101】 又，於本實施形態，纖維長度係由纖維長度測定機(KAJAANI AUTOMATION 公司製、FS-200)所測定的值。又，纖維徑係可利用與其同等的裝置來測定。

【0102】 更具體而言，纖維徑(直徑)為 0.002μm 以上 1μm 以下、纖維素奈米纖絲之纖維長度為 0.05μm 以上 1μm 以下、縱橫比(纖維素奈米纖絲之纖維長度/纖維素奈米纖絲之纖維徑)為 10 以上 100000 以下的纖維素奈米纖絲為較佳，纖維素奈米纖絲之纖維長度為 0.2μm 以上、縱橫比(纖維素纖維長度/纖維素纖維之纖維徑)為 20 以上 50000 以下的纖維素奈米纖絲為更佳。

【0103】 通常，纖維素奈米纖絲係使用作為起始材料之纖維素材料(纖維素奈米纖絲前驅物)而製造，即，牛皮紙漿(kraft pulp)、亞硫酸鹽紙漿(sulfite pulp)等之木材的化學處理紙漿、如棉絨(cotton linters)或皮棉(cotton lint)的綿系紙漿、麥稈漿(wheat straw pulp)或甘蔗渣漿粕(bagasse pulp)等之非木材系紙漿、自舊紙再生的再生紙漿、自海草單離的纖維素、人造纖維素纖維、利用乙酸菌的細菌纖維素纖維、源自海鞘(ascidian)等之動物的纖維素纖維等。

【0104】 於本實施形態所使用的纖維素奈米纖絲並未特別限制，但使用與上述的纖維徑、纖維長度、縱橫比對應者為較佳。例如，將上述的纖維素材料(纖維素奈米纖絲前驅物)，經由纖維素膨潤步驟，利用均勻混合器(homomixer)、超音波分散處理、打漿機(beater)、精製機(refiner)、螺桿式攪拌機(screw type mixer)、槳式混合器(paddle mixer)、分散混合器(disper mixer)、渦輪攪拌機(turbine mixer)、球磨機(ball mill)、珠磨機(bead mill)、研磨機(grinder)、對向衝突處理裝置(counter collision processing device)、高壓均質機(high pressure homogenizer)、噴水器(water jet)等之裝置而微細纖維化，可製造冀望大小的纖維素奈米纖絲。

【0105】 纖維素膨潤步驟(步驟(A))係例如，於作為膨潤劑及分散溶媒之機能的具有羥基(-OH 基、氫氧基)的液狀媒體中，添加纖維素材料(纖維素奈米

纖絲前驅物)即可。就具有羥基的液狀媒體而言，於後述的步驟(B)中，容易與NMP混合，且難以引起纖維素奈米纖絲凝集或沉降，由於後述步驟(C)有效果地提高NMP的濃度來看，較佳為水及/或醇類。就醇類而言，可列舉甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等。其中，將纖維素及具有羥基的液狀媒體的總量設為100質量%的情形，纖維素係較佳設為0.1質量%以上20質量%以下，更佳設為1質量%以上15質量%以下。

【0106】 如此經微細纖維化的纖維素奈米纖絲係含有大量之具有羥基的液狀媒體。因此，難以適用非水系黏合劑作為正極用黏合劑。例如，含有大量之上述液狀媒體的經微細纖維化的纖維素奈米纖絲，即使與溶解於NMP的熱可塑性氟樹脂(熱可塑性樹脂)混合，熱可塑性氟樹脂以水或醇類加以鹽析，無法有效有作為非水系黏合劑的機能。又，即使於上述液狀媒體中使熱可塑性氟樹脂分散者混合，無法使於熱可塑性氟樹脂內部含有纖維素奈米纖絲，僅成為熱可塑性氟樹脂與纖維素奈米纖絲之混合體。因此，於高溫的電解液中，無法有效果地抑制電極活性物質層之膨潤。

【0107】 即，較佳使纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟樹脂複合化。其中，「複合」係與「混合」為不同的概念，相對於混合體僅為纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟樹脂的集合，複合體(黏合劑)係於熱可塑性氟樹脂的基質中有纖維素奈米纖絲分散的狀態下存在。例如，於熱可塑性氟樹脂之內部含有纖維素奈米纖絲的黏合劑為複合黏合劑。

【0108】 為了獲得此種複合黏合劑，較佳作成將纖維素奈米纖絲分散於NMP的液體。然而，如前述，經微細纖維化的纖維素奈米纖絲由於係含有大量

之具有羥基的液狀媒體的狀態，有必要將其作成將纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。

【0109】 另一方面，分散纖維素奈米纖絲的液體因經由加熱處理或過濾等而纖維素奈米纖絲會不可逆地凝集，故經由加熱處理或過濾等而去除具有羥基的液狀媒體者為不佳。換言之，即使將經由加熱處理或過濾等而獲得的纖維素奈米纖絲添加於 NMP，亦無法獲得良好的分散性。

【0110】 因此，將分散於水及/或醇類等之具有羥基的液狀媒體的纖維素奈米纖絲，於維持分散的液體狀態的同時，將上述液狀媒體取代為 NMP 者為較佳。

【0111】 上述取代係可利用以下之步驟(B)及步驟(C)而進行。將 NMP 添加於有纖維素奈米纖絲分散的上述液狀媒體中，而形成含有纖維素奈米纖絲、上述液狀媒體及 NMP 的混合液體(步驟(B))。此時，將上述液狀媒體及 NMP 的合計設為 100 質量%的情形，纖維素奈米纖絲(固體成分)係形成成為 0.1 質量%以上 20 質量%以下的混合液體。接著，藉由一邊攪拌上述混合液體，一邊使上述液狀媒體(水及/或醇類等)蒸發，而提高 NMP 的濃度(步驟(C))。如此，可形成將纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。

【0112】 於上述步驟(C)，藉由減壓加熱而去除上述液狀媒體(水及/或醇類等)為較佳。具體而言，上述步驟(C)係於 25℃以上 150℃以下、10hPa 以上 900hPa 以下之條件下，使上述液狀媒體(水及/或醇類等)蒸發而提高 NMP 的濃度為較佳。依據此種方法，可效率佳地去除上述液狀媒體，並可獲得將纖維素奈米纖絲分散於純度高的 NMP 的液體。壓力超過 900hPa 的情形，若不提高加熱溫度，則難以去除上述液狀媒體，又，NMP 亦容易與上述液狀媒體同時氣

化。又，壓力低於 10hPa 時，即使於室溫(例如 25℃)，NMP 亦容易氣化，減壓所需的裝置亦成為大規模。又，壓力係 50hPa 以上 800hPa 以下為更佳，100hPa 以上 700hPa 以下為又更佳。若於此壓力範圍內，藉由將溫度作成 25℃以上 150℃以下，可有效果地去除上述液狀媒體。其中，藉由將溫度作成 150℃以下，不僅抑制 NMP 的氣化，可抑制纖維素奈米纖絲的黃化(變色)，且可防止纖維素奈米纖絲的可撓性或機械強度降低。又，藉由將溫度作成 25℃以上，可提高上述液狀媒體的去除速度。

【0113】 又，於步驟(C)之後，對將纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體，施加照射振盪頻率 10kHz 以上 200kHz 以下、振幅 1μm 以上 200μm 以下之超音波的步驟(步驟(D))為較佳。照射的超音波係振盪頻率 15kHz 以上 100kHz 以下、振幅 10μm 以上 100μm 以下為更佳。依據此種條件之超音波照射，藉由產生的空化(cavitation)的衝擊波，纖維素奈米纖絲均一地解纖，分散性及保存安定性提升。超音波的照射時間並未特別限定，但較佳為 1 分鐘以上，更佳為 3 分鐘以上 60 分鐘以下。

【0114】 於使纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟樹脂複合化的正極用黏合劑，纖維素奈米纖絲之含量係作成如以下者為較佳。將纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之固體成分的合計設為 100 質量%的情形，纖維素奈米纖絲含有 5 質量%以上 80 質量%以下，熱可塑性氟系樹脂為 20 質量%以上 95 質量%以下者為較佳。依據此構成，進一步有作為輸出特性優異的電極用黏合劑的機能。又，於漿料之製造步驟難以引起凝集或沉降，並改善電極製造時之產率。

【0115】 將纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之固體成分的合計設為 100 質量%的情形，藉由調整纖維素奈米纖絲成為 5 質量%以上，熱可塑性氟系

樹脂成為 95 質量%以下，而耐電解液膨潤性提升，於高溫時的循環壽命特性及輸出特性提升。此理由係認為，於正極用黏合劑，由於纖維素奈米纖絲分散於熱可塑性氟系樹脂之基質中，而於電解液中纖維素奈米纖絲抑制熱可塑性氟系樹脂膨潤。

【0116】 將纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之固體成分的合計設為 100 質量%的情形，藉由調整纖維素奈米纖絲成為 80 質量%以下，熱可塑性氟系樹脂成 20 質量%以上，於高溫時，正極用黏合劑中之熱可塑性氟系樹脂不僅吸收電解液，而且纖維素奈米纖絲抑制正極活性物質層的膨潤。因此，正極活性物質層之導電網絡難以被破壞，且對於正極用黏合劑可賦予離子傳導性，並可使輸出特性提高。

【0117】 因此，僅以熱可塑性氟系樹脂，雖於高溫時吸收電解液而可對黏合劑賦予離子導電性，但無法抑制電極活性物質層的膨潤，電極活性物質層之導電性網絡被破壞。因此，藉由添加纖維素奈米纖絲(5 質量%以上)，可抑制上述缺點。又，僅以纖維素奈米纖絲，雖於高溫時可抑制電極活性物質層的膨潤，但離子傳導性變不足。因此，藉由添加吸收電解液的熱可塑性氟系樹脂(20 質量%以上)，可改善離子傳導性。

【0118】 纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之含量，更佳為纖維素奈米纖絲為 10 質量%以上 75 質量%以下，熱可塑性氟系樹脂為 25 質量%以上 90 質量%以下，又更佳為纖維素奈米纖絲為 20 質量%以上 70 質量%以下，熱可塑性氟系樹脂為 30 質量%以上 80 質量%以下。

【0119】 纖維素奈米纖絲係藉由化學的處理、物理的處理或此等兩者進行解纖處理，作成上述的纖維徑者為較佳。化學的處理係添加一種類以上之

pH 值為 0.1 以上 13 以下且熔點為-20℃~200℃的試藥而進行。物理的處理係使用上述的研磨機、珠磨機、對向衝突處理裝置、高壓均質機、噴水器等而進行。

【0120】 又，較佳於本實施形態所使用的纖維素奈米纖絲之解纖處理之前後或同時，進行疏水化處理。將纖維素的羥基使用添加劑(例如，羧酸系化合物)而進行疏水性處理(親油性處理)。

【0121】 就添加劑而言，只要對纖維素的羥基，可賦予疏水基者的組成即可，並未特別限制，但例如，可使用羧酸系化合物。其中，較佳為使用具有二個以上之羧基的化合物、具有二個以上之羧基的化合物的酸酐等。具有二個以上之羧基的化合物之中，較佳使用具有二個羧基的化合物(二羧酸化合物)。

【0122】 就具有二個羧基的化合物而言，可列舉丙二酸(縮蘋果酸)、丁二酸(琥珀酸)、戊二酸、己二酸、2-甲基丙二酸、2-甲基丁二酸、2-甲基戊二酸、1,2-環己烷二羧酸、2-丁烯二酸(順丁烯二酸、反丁烯二酸)、2-戊烯二酸、2,4-己二烯二酸、2-甲基-2-丁烯二酸、2-甲基-2 戊烯二酸、2-亞甲基丁二酸(伊康酸)、苯-1,2-二羧酸(苯二甲酸)、苯-1,3-二羧酸(異苯二甲酸)、苯-1,4-二羧酸(對苯二甲酸)、乙烷二酸(草酸)等之二羧酸化合物。就具有二個羧基的化合物之酸酐而言，可列舉順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、苯二甲酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、伊康酸酐、焦蜜石酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐等之二羧酸化合物或含複數個羧基的化合物之酸酐。就具有二個羧基的化合物之酸酐之衍生物而言，可列舉二甲基順丁烯二酸酐、二乙基順丁烯二酸酐、二苯基順丁烯二酸酐等之具有羧基的化合物的酸酐的至少一部分的氫原子經取代基(例如，烷基、苯基等)取

代者。此等中，由容易應用於工業上，又，容易氣化來看，較佳為順丁烯二酸酐、琥珀酸、苯二甲酸酐。

【0123】 例如，藉由如多元酸半酯(SA)化處理的化學修飾處理(一次處理)，羥基的一部分被取代為羧基。藉由使用如此經疏水化處理的纖維素奈米纖絲，利用纖維素奈米纖絲表面的羧基(-COOH)，於纖維素奈米纖絲彼此之間可誘發斥力。此多元酸半酯化處理係於纖維素之羥基的一部分將多元酸酐半酯化，而於纖維素之表面導入羧基的處理。

【0124】 如此，藉由使用經疏水化的纖維素奈米纖絲作為正極用黏合劑中之纖維素，於 80℃以上之電解液中，亦可抑制正極活性物質層之膨潤，又，於高溫時亦可使循環壽命特性或輸出特性提升。又，藉由使用經疏水化的纖維素奈米纖絲作為正極用黏合劑中之纖維素，即使減少熱可塑性氟系樹脂的比率，於漿料的形成步驟，可抑制凝集或沉降等。據此，電極製造時之產率提升。又，與使用未處理之纖維素奈米纖絲作為正極用黏合劑中之纖維素的情形相比較，可使溶媒中溶解的碳酸氣體難以散逸。

【0125】 將纖維素奈米纖絲之羥基(-OH 基、親水基)作疏水化處理的步驟並未特別限定，處理的次數可為進行一次，亦可為進行複數次的疏水化處理。

【0126】 疏水化處理(化學修飾處理)係較佳於步驟(B)之前進行。此時，於步驟(B)或步驟(C)所獲得的液體之 pH 值係較佳為 0.1 以上 11 以下之範圍。疏水化處理(化學修飾處理)係較佳使用加壓捏合機或一軸以上之捏合機，並於 80℃以上 150℃以下之溫度進行混合。

【0127】 使纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟樹脂複合化的複合體係可藉由使熱可塑性氟系樹脂溶解於有纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體而獲得。據此，可獲得於 NMP 有熱可塑性氟系樹脂溶解，且有纖維素奈米纖絲分散的液體。又，使纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟樹脂複合化的複合體，係可藉由將有纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體、及溶解於 NMP 的熱可塑性氟系樹脂加以混合而獲得。又，上述複合體係可藉由將纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂混合，使熱可塑性氟系樹脂溶解於 NMP 而獲得。

【0128】 就上述熱可塑性氟系樹脂而言，可列舉聚偏二氟乙烯(PVdF)、偏二氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氟乙烯、聚三氟乙烯、聚三氟氯乙烯、偏二氟乙烯・三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯・四氟乙烯共聚物、四氟乙烯・六氟丙烯共聚物等等。亦可使用一種或二種以上之此等樹脂。又，此等之樹脂，可為均聚物、共聚物、二聚物。其中，由電極之離子傳導性高、耐氧化特性及耐還原特性為優異的觀點來看，較佳含有聚偏二氟乙烯(PVdF)。

【0129】 由容易保留電解液、且與集電體的黏結性為優異的觀點來看，PVdF 平均分子量(數量平均分子量：Mn)為 10 萬以上 500 萬以下者為較佳。於平均分子量低於 10 萬的情形，與集電體的黏結性不充分，又黏合劑之黏度會變低。據此，增加每單位面積的塗佈量而獲得高單位重量的容量的電極變困難。於平均分子量超過 500 萬的情形，變得難以溶於 NMP，又因黏合劑的黏度上升，於漿料之混合時，發熱變激烈。因此，未趕上漿料的冷卻 (未保持於 80℃以下)，漿料變得容易凝膠化。此凝膠係由空氣中或溶液中的水分與 PVdF 的反應所產生者。PVdF 之更佳平均分子量為 11 萬以上 300 萬以下，又更佳係平均分子量為 12 萬以上 150 萬以下。

【0130】 PVdF 係將 1,1-二氟乙烯與聚合起始劑、懸浮劑、或乳化劑等之添加劑一起於適當反應媒體中進行懸浮聚合或乳化聚合而獲得。此 PVdF 之分子量係可使用習知之聚合度調整劑或連鏈移動劑等而加以調整。

【0131】 於本實施形態，數量平均分子量係意指利用廣泛使用作為聚合物之分子量測定法之凝膠滲透層析術(Gel permeation chromatography)所測定的結果。例如，以 TOSOH 公司製 HLC8020 裝置，使用溶解 0.01mol/L 之溴化鋰的 NMP，可利用紫外線檢測器加以測定。

【0132】 本實施形態之正極用黏合劑係於 NMP 中有熱可塑性氟系樹脂溶解，且於 NMP 中有纖維素奈米纖絲分散的黏合劑，固體成分之比率係 3 質量%以上 30 質量%以下為較佳。即，於將黏合劑中的纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂及 NMP 的合計之質量設為 100 質量%的情形，纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之合計係 3 質量%以上 30 質量%以下為較佳。其中，為了避免含有鹼金屬元素(例如，Li)的活性物質與水的接觸，NMP 中之水的含量係盡可能地少為較佳。具體而言，1000ppm 以下為較佳，500ppm 以下為更佳，100ppm 以下又更佳。

【0133】 依據本實施形態之正極用黏合劑，於添加含有鹼金屬元素的活性物質而製造漿料之際，難以引起凝膠化。又，於漿料之製造步驟，難以引起凝集體或沉降等。又，正極之塗佈性提升。再者，正極製造時之產率提升。

【0134】 例如，藉由使用本實施形態之正極用黏合劑作為鋰離子電池用之正極用黏合劑，於鋁等之集電體上形成被覆，可使良好地發揮作為鋰離子電池用之正極之機能。又，亦可使用作為參照電極(reference electrode)之電極用黏合劑。又，亦可使用作為雙電層電容器(electrical double layer capacitor)或離子

電容器(ion capacitor)、鈉離子電池、鎂離子電池、鈣離子電池、鹼二次電池、一次電池等之蓄電裝置中所使用的正極用黏合劑。

【0135】 正極，例如，除了本實施形態之黏合劑之外，具有正極活性物質、及導電助劑。

【0136】 正極係可如以下方式形成。例如，藉由於包含正極活性物質、導電助劑及黏合劑等的混合物(電極合劑)中，添加水或 NMP 等作為漿料溶劑而充分捏合，而形成正極合劑漿料。藉由於集電體之表面塗佈正極合劑漿料而乾燥，可形成冀望的厚度及密度的正極。

【0137】 又，搭載上述正極的非水電解質二次電池係可如以下方式製造。使用非水電解質二次電池之電池要素(反電極(counter electrode)、隔離膜、電解液等)，按照通常方法，可製造積層型或捲繞型之非水電解質二次電池。

【0138】 就正極用之導電助劑而言，只要具有導電性(電氣傳導性)即可，並未特別限制，可使用金屬、碳材料、導電性高分子、導電性玻璃等。其中，藉由少量的添加，可預見於正極活性物質提升導電性的理由來看，使用碳材料為較佳。具體而言，可使用乙炔黑(AB)、科琴黑(Ketjen black)(KB)、爐黑(furnace black)(FB)、熱碳黑(thermal black)、燈黑(lamp black)、槽黑(channel black)、滾筒碳黑(roller black)、盤黑（disc black)、碳黑(carbon black)(CB)、碳纖維(例如，註冊商標名稱為 VGCF 的氣相成長碳纖維)、碳奈米管(carbon nanotube)(CNT)、碳奈米角(carbon nanohorn)、石墨、石墨烯、玻璃石墨(glassy carbon)、非晶碳(amorphous carbon)等。此等中，亦可一使用種或二種以上作為導電助劑。

【0139】 正極之導電助劑之含量於將正極活性物質、黏合劑、導電助劑之合計設為 100 質量%的情形，較佳為 0~20 質量%。即，導電助劑係因應必要而含有，於超過 20 質量%的情形，因作為電池之活性物質的比率少，電極容量密度容易變低。

【0140】 本實施形態之正極用黏合劑係只要具有纖維素及溶媒，且有碳酸氣體溶解即可，並未特別限定。作為除此以外可含有的材料，一般而言，作為電極用黏合劑所使用者，可列舉例如，氟樹脂、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚芳醯胺(aramid)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)、聚乙烯醇縮丁醛(polyvinyl butyral)(PVB)、乙烯乙烯醇、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、環氧樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、耐綸、氯乙烯、聚矽氧橡膠、腈橡膠、氰基丙烯酸酯、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、聚乙烯吡咯啶酮、乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、氯丙烯、間苯二酚樹脂、聚芳族(Polyaromatic)、改質矽酮、聚丁烯、丁基橡膠、2-丙烯酸等之材料。此等中，可含有一種作為樹脂，又，可含有二種以上作為樹脂。

【0141】 作為除上述之外亦可含有的材料而言，可含有陶瓷、碳等之無機粒子。該情形，陶瓷或碳的粒徑係較佳為 0.01~20μm 之範圍內，更佳為 0.05~10μm 之範圍內。又，於本實施形態，粒徑係意指雷射繞射・散射粒子徑分布測定法中的體積基準的中值粒徑(median diameter)(D50)。

【0142】 於將正極活性物質、黏合劑、導電助劑之合計設為 100 質量%的情形，本實施形態之正極用黏合劑之含量係較佳為 0.1 質量%以上 60 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以上 30 質量%以下，又更佳為 1 質量%以上 15 質量%

以下。又，調整正極合劑漿料之際，因正極用黏合劑所含的碳酸氣體係於乾燥步驟中氣化，就固體成分而言，可以忽視。

【0143】 正極用黏合劑低於 0.1 質量%時，因電極之機械強度低，正極活性物質容易脫落，有電池的循環壽命特性變差的情形。另一方面，正極用黏合劑超過 60 質量%的情形，離子傳導性低，又電阻變高，又，因作為電池之活性物質的比率為低的，電極容量密度容易變低。

【0144】 用於正極的集電體係只要具有導電性，能夠與保持的正極活性物質傳導的材料即可，並未特別限定。就集電體的材料而言，可使用例如，C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Al、Au、Fe 等之導電性物質、含有二種類以上之此等導電性物質的合金(例如，不銹鋼)等。又，作為集電體，亦可為異種材料之多層構造體(例如，將 C 被覆於 Al 者)。

【0145】 由導電性高且電解液中之安定性佳的觀點來看，就集電體之材料而言，C、Ti、Cr、Au、Al、不銹鋼等為較佳，由材料成本的觀點來看，C、Al、不銹鋼等又更佳。又，於集電基材使用不銹鋼的情形，為了防止由於正極電位的集電基材表面之電氣化學的氧化，使用經 C 被覆者為較佳。

【0146】 集電體之形狀並未特別限制，有箔狀基材、三維基材等，再者，此等可為具有貫通孔的基材。此等中，由可提高正極活性物質之填充密度來看，使用三維基材為較佳。於三維基材，可列舉網狀織物(mesh)、織布、不織布、壓花體(embossed body)、膨脹(expand)、或發泡體等，其中，由輸出特性良好來看，較佳為使用壓花體或發泡體。

【0147】 又，作為此正極，可使用專利文獻(日本國專利第 6149147 號)記載之藉由將無機骨格形成劑塗佈於正極活性物質層等，使無機骨格形成劑浸透於正極活性物質層者。據此，可進一步提升正極的高溫耐久性。

【0148】 將無機骨格形成劑塗佈於正極活性物質層的情形，電極中之無機骨格形成劑，於單面塗佈的情形，較佳為 0.001mg/cm^2 以上 10mg/cm^2 以下，更佳為 0.01mg/cm^2 以上 3mg/cm^2 以下。於雙面塗佈的情形，或使活性物質層填充於三維基材的電極，電極之每單位面積的前述骨格形成劑係較佳為 0.002mg/cm^2 以上 20mg/cm^2 以下，更佳為 0.02mg/cm^2 以上 6mg/cm^2 以下。

【0149】 無機骨格形成劑係可為矽酸鹽系、磷酸鹽系、溶膠(sol)系、水泥(cement)系等。可使用例如，矽酸鋰鹽、矽酸鈉鹽、矽酸鉀鹽、矽酸銫鹽、矽酸胍鹽、矽酸銨鹽、氟化矽鹽、硼酸鹽、鋁酸鋰鹽、鋁酸鈉鹽、鋁酸鉀鹽、鋁矽酸鹽(aluminosilicate)、鋁酸鋰、鋁酸鈉、鋁酸鉀、聚合氯化鋁(polyaluminum chloride)、聚合硫酸鋁(polyaluminum sulfate)、聚合硫酸矽酸鋁、硫酸鋁、硝酸鋁、銨礬(ammonium alum)、鋰礬、鈉礬、鉀礬、鉻礬、鐵礬、錳礬、硫酸鎳銨、矽藻土、聚鋯氧烷(polyzirconoxane)、聚鉭氧烷(polytantaluoxane)、富鋁紅柱石(mullite)、白碳(white carbon)、 矽溶膠(silica sol)、膠質氧化矽(colloidal silica)、燻製氧化矽(fumed silica)、氧化鋁溶膠(alumina sol)、膠質氧化鋁(colloidal alumina)、燻製氧化鋁(Fumed alumina)、氧化鋯溶膠(zirconia sol)、膠質氧化鋯 (colloidal zirconia)、燻製氧化鋯 (fumed zirconia)、氧化鎂溶膠(magnesia sol)、膠質氧化鎂(colloidal magnesia)、燻製氧化鎂 (fumed magnesia)、氧化鈣溶膠(calcia sol)、膠質氧化鈣(colloidal calcia)、燻製氧化鈣(fumed calcia)、氧化鈦溶膠(titania sol)、膠質氧化鈦(colloidal

titania)、燻製氧化鈦(fumed titania)、沸石(zeolite)、矽鋁磷酸鹽沸石(silicoaluminophosphate zeolite)、海泡石(sepiolite)、蒙脫石(montmorillonite)、高嶺土(kaolin)、皂石(saponite)、磷酸鋁鹽、磷酸鎂鹽、磷酸鈣鹽、磷酸鐵鹽、磷酸銅鹽、磷酸鋅鹽、磷酸鈦鹽、磷酸錳鹽、磷酸鋇鹽、磷酸錫鹽、低熔點玻璃、熟石膏(plaster)、石膏(gypsum)、鎂水泥((magnesium cement)、一氧化鉛水泥((litharge cement)、波特蘭水泥(Portland cement)、波特蘭高爐水泥(Portland blast furnace cement)、飛灰水泥(fly ash cement)、矽石水泥、磷酸水泥、混凝土、固體電解質等之無機材料。此等中，可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0150】 又，就無機骨格形成劑之含量而言，於將正極活性物質、黏合劑、導電助劑之合計設為 100 質量%的情形，較佳為 0.01 質量%以上 50 質量%以下，更佳為 0.1 質量%以上 30 質量%以下，又更佳為 0.2 質量%以上 20 質量%以下。

【0151】 使用本實施形態之正極用黏合劑的漿料(正極漿料)係即使使用含有鹼金屬元素的正極活性物質，亦難引起凝膠化。因此，可將可包藏・釋放非水電解質二次電池中使用的鹼金屬離子的活性物質作為正極活性物質使用。

【0152】 其中，含有鹼金屬的正極活性物質係至少具有鹼金屬元素(A)、過渡金屬元素(M)、及氧元素(O)的化合物，可列舉例如，$ACoO_2$、$ANiO_2$、$AMnO_2$、NCM、NCA、AMn_2O_4、$AFePO_4$、$A_4Ti_5O_{12}$、A_2MnO_3-AMO_2(M＝Ni、Co、Mn、Ti)、A_2MSiO_4(Fe、Ni、Co、Mn)等(A＝鹼金屬元素)。

【0153】 如上述，藉由於集電體之表面塗佈正極合劑漿料並乾燥，可形成正極。亦可將正極合劑漿料塗佈或填充於集電體。之後，使暫時乾燥，壓製

調壓後，於 60℃以上 280℃以下進行熱處理即可。暫時乾燥係只要可蒸發去除漿料內的溶媒的方法即可，並未特別限定，例如，於大氣中 50℃以上 200℃以下之溫度環境下進行熱處理。漿料中之碳酸氣體係於暫時乾燥的步驟中被氣化。

【0154】 又，壓力機調壓後(壓延後)之熱處理係藉由作成 60℃以上 280℃以下，盡可能去除漿料內之溶媒及水分，且可防止黏合劑之碳化(尤其纖維素奈米纖絲之碳化)。就熱處理溫度而言，較佳為 100℃以上 250℃以下，更佳為 105℃以上 200℃以下，又更佳為 110℃以上 180℃以下。

【0155】 又，熱處理時間可設為 0.5~100 小時。熱處理時的環境氣體可為大氣中或非氧化性環境氣體。非氧化性環境氣體係意指氧氣的存在量較空氣中少的環境。例如，減壓環境、真空環境、氫氣環境、氮氣環境、稀有氣體環境等。

【0156】 又，雖電極有負極及正極，但負極與正極主要僅是集電體及活性物質不同，可藉由相同的步驟來製造。

【0157】 又，使用具有不可逆容量的材料之正極的情形，較佳為藉由摻雜鹼金屬元素(例如，Li)而不可逆容量被消除。就鹼金屬元素(例如，Li)之摻雜方法而言，並未特別限定，可列舉例如，(i)於集電體上之無正極合劑(正極活性層)的部分上貼附金屬鋰，藉由注液，形成局部電池(local cell)，並於正極活性物質中摻雜鹼金屬元素(例如，Li)的方法；(ii)於集電體上之正極合劑上貼附鹼金屬元素(例如，Li)，藉由注液，使強制短路，並於正極活性物質中摻雜鹼金屬元素(例如，Li)的方法；(iii)利用蒸鍍或濺鍍，將鹼金屬元素(例如，Li)成膜於正極合劑上，以固相反應，於正極活性物質中摻雜鋰的方法；(iv)於電池構

成前之正極，於電解液中電氣化學地摻雜鹼金屬元素(例如，Li)的方法；(v)藉由於正極活性物質粉末中添加鹼金屬元素(例如，Li)並混合處理，於正極活性物質中摻雜鹼金屬元素(例如，Li)的方法等。

【0158】 又，本實施形態之正極用黏合劑係可使用作為於隔離膜之表面塗佈的塗佈膜。將此黏合劑稱為隔離膜之塗佈膜用黏合劑。藉由設置此種塗佈膜，可提升隔離膜的強度或耐熱性。又，可提升電極與隔離膜之密著性。又，可使電池的循環壽命特性提升。又，隔離膜之塗佈膜用黏合劑中所含的碳酸氣體，藉由於塗佈膜的乾燥步驟中氣化之際進行發泡，而成為親液性優異的隔離膜。又，本實施形態之隔離膜的塗佈膜用黏合劑係可塗佈於隔離膜基材(原始結構)的單面或雙面，或者可填充於隔離膜基材。其中，隔離膜基材係可使用一般用於如鋰離子電池的非水電解質二次電池者。例如，就隔離膜基材之厚度而言，可作成 1~50μm 之範圍內。

【0159】 本實施形態之正極用黏合劑使用的電池係例如，積層本實施形態之正極用黏合劑使用的正極、負極、及此等之間的隔離膜，於浸漬於電解液的狀態下密閉化。又，電池之構造並未限於此種，可適用積層型及捲繞型等之電池。

【0160】 負極係含有與鹼金屬可合金化的負極活性物質或可包藏鹼金屬離子的負極活性物質即可。負極活性物質係例如，選自由 Li、Na、K、C、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb 及 Bi 組成的群組之一種以上的元素、使用此等元素的合金、複合化物、氧化物、氧族元素(chalcogen)化物或鹵化物。

【0161】 由放電高原(discharge plateau)之區域可於 0~1V(vs.Li/Li^+)之範圍內觀測的觀點來看，較佳使用選自由 Li、Na、K、C、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ge、Fe、Mn、Ag、Cu、In、Sn 及 Pb 組成的群組的一種以上之元素、此等元素之同位素、合金或氧化物。

【0162】 再者，由能量密度高、高溫耐久性優異的觀點來看，較佳使用 Si 系材料(包含 Si 作為元素的材料)。例如，就 Si 系材料而言，可列舉單體 Si、Si 合金、Si 氧化物等。

【0163】 Si 系材料係中值粒徑(D50)為 0.1μm 以上 10μm 以下，且 Si 系材料中所含的氧含量為 30 質量%以下為較佳。

【0164】 惟，使用 Si 系材料作為負極活性物質的情形，較佳使用鋰作為負責電池的電氣傳導的離子。

【0165】 電池係至少於正極使用包含本實施形態之正極用黏合劑的電極的非水電解質二次電池即可。

【0166】 此電池所使用的電解質係可使鹼金屬離子自正極至負極、或自負極至正極移動的液體或固體即可，可使用與習知之非水電解質二次電池所使用的電解質相同者。可列舉例如，電解液、膠體電解質、固體電解質、離子性液體、熔鹽。其中，電解液係指有電解質溶解於溶媒的狀態。

【0167】 電解液係只要於非水電解質二次電池使用者即可，並未特別限定，但因有必要含有鹼金屬離子，由電解質鹽及電解質溶媒所構成。

【0168】 作為電解質鹽，鋰鹽或鈉鹽、鉀鹽等之鹼金屬鹽為適合的。就此鹼金屬鹽而言，可使用選自由六氟磷酸化合物(APF_6)、過氯酸化合物($AClO_4$)、四氟硼酸化合物(ABF_4)、三氟甲烷磺酸化合物(ACF_3SO_4)、鹼金屬雙

三氟甲烷磺醯基亞胺($AN(SO_2CF_3)_2$)、鹼金屬雙五氟乙烷磺醯基亞胺($AN(SO_2C_2F_5)_2$)、鹼金屬雙草酸硼酸鹽(ABC_4O_8)等所組成的群組之一種以上(A＝鹼金屬元素)。上述鹼金屬鹽中，尤其，由電氣的陰性度高且容易離子化來看，較佳為 APF_6。若為含有 APF_6的電解液，可使充放電循環特性優異，且可提升二次電池之充放電容量。

【0169】 作為電解質溶媒，例如，可使用選自由碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸二苯酯、γ-丁內酯(GBL)、γ-戊內酯、甲酸甲酯(MF)、2-甲基四氫呋喃、1,3-二雜環戊烷、4-甲基-1,3-二噁 雜環戊烷、二甲氧基乙烷 (DME)、1,2-二乙氧基乙烷、二乙基醚、環丁碸、四氫呋喃(THF)、甲基環丁碸、硝基甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碸、碳酸伸乙烯酯(VC)、碳酸乙烯伸乙酯(vinyl ethylene carbonate)(EVC)、氟碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate)(FEC)、亞硫酸伸乙酯(ethylene sulfite)(ES)組成的群組的至少一種。其中，較佳使用選自由 PC、EC、DMC、DEC、EMC 組成的群組之至少一種。尤其，上述 EC、PC 等之環狀碳酸酯、及 DMC、DEC、EMC 等之鏈狀碳酸酯之混合物為適合的。環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯之混合比係以環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯合計，可於 10~90 體積%之範圍內任意調整。

【0170】 作為電解質溶媒，較佳進一步含有 VC 或、ECV、FEC、ES。VC 或、ECV、FEC、ES 之含量，於將電解液(電解質、電解質溶媒的總量)設為 100 質量%的情形，較佳為 0.1~20 質量%，更佳為 0.2~10 質量%。

【0171】 就電解質鹽的電解液中之濃度而言，較佳設為 0.5~2.5mol/L，更佳設為 0.8~1.6mol/L。

【0172】 尤其，電解液係至少含有作為電解質鹽之 APF_6，較佳含有作為電解質溶媒之非質子性環狀碳酸酯及非質子性鏈狀碳酸酯。使用此組成之電解液、及本實施形態之正極用黏合劑(包含熱可塑性氟樹脂)的電池，藉由加熱至50℃以上，正極用黏合劑之熱可塑性氟樹脂吸收電解液的六氟磷酸化合物及非質子性碳酸酯，形成離子傳導性優異的電解質之聚合物凝膠。

【0173】 尤其，使用本實施形態之正極用黏合劑的電極，於漿料之乾燥步驟中碳酸氣體發泡，成為多孔質的電極的緣故，容易保持電解液的液體。因此，使用本實施形態之正極用黏合劑(包含熱可塑性氟樹脂)的電池，藉由加熱至 50℃以上，可容易地形成聚合物凝膠。

【0174】 又，藉由此聚合物凝膠，可使正極及與其物理性接觸的隔離膜一體化。藉由使此等一體化，正極與隔離膜之密著強度增強，電池的安全性提升。例如，可有效果地防止由於振動或衝擊等之外在要因所致的隔離膜與正極之位置偏移，有助於電池安全性的提升。

【0175】 本文中，於使用自本實施形態之正極用黏合劑去除纖維素奈米纖絲的比較例之正極用黏合劑(包含熱可塑性氟樹脂)的情形，亦藉由提高溫度而將熱可塑性氟樹脂凝膠化。然而，於凝膠化同時，電極活性物質層亦膨潤而破壞導電性網絡的緣故，電極的電阻增大。又，一旦於電解液膨潤的熱可塑性氟樹脂，不會再次回到原本狀態的電極。

【0176】 即，本實施形態之正極用黏合劑所含的纖維素奈米纖絲抑制電極的膨潤，同時藉由熱可塑性氟樹脂凝膠化，抑制電極的電阻增大的同時，界隔黏合劑使正極與隔離膜接著接合，而製作特性良好的電池成為可能。

【0177】 於本實施形態，一體化係意指原本應分離的電極與隔離膜，藉由加熱而黏附，彼此固定，且難以容易剝離的狀態。更具體而言，指按照JISZ0237之規格，將電極與隔離膜之積層體以角度180度剝離的情形，接著力為0.01N/25mm以上者，且於剝離之際，於隔離膜有0.1mg/cm^{2}以上之質量變動的狀態。或者，指隔離膜伸張且被切斷而被破壞的狀態而不是指質量變動。隔離膜之質量變動係意指經剝離的構件(電極活性物質層或隔離膜基材、隔離膜塗佈層)為附著於對向側，質量上發生變化的現象。

【0178】 就電極與隔離膜一體化的電池而言，至少為於正極使用本實施形態之正極用黏合劑(包含熱可塑性氟樹脂)的非水電解質二次電池即可。

【0179】 此種電池係例如，可利用以下之步驟加以製造。首先，將於正極與負極之間界隔隔離膜而積層或捲繞的電極組，與含有六氟磷酸鋰及非質子性碳酸酯的電解液一起，封入電槽體而密閉。接著，加熱電槽體之溫度至成為50℃以上120℃以下之狀態，自電槽體的外側，相對於電極的延伸方向，垂直地施加壓力。據此，具有熱可塑性氟系樹脂與纖維素奈米纖絲經複合化的黏合劑的正極與隔離膜被一體化。更佳的電槽體之溫度係55℃以上95℃以下。

【0180】 藉由將電槽體之溫度作成50℃以上，本實施形態之正極用黏合劑(包含熱可塑性氟樹脂)係吸收電解液而凝膠化，使正極之離子傳導性提升。超過120℃的情形，電解液氣化，而氣體容易含於電池內部。又，隔離膜係包含聚烯烴系樹脂的情形，聚烯烴系樹脂軟化，使電池短路的風險上升。

【0181】 自電槽體之外側，相對於正極的延伸方向，藉由垂直地施加壓力，正極與隔離膜變得容易接著接合。

【0182】 壓力並未特別限制，但依電池大小或電極的積層數或捲繞數而異。例如，維持壓力 0.1Pa 以上 10 秒以上即可。

【0183】 上述電池之製造步驟係可於電池的充電狀態或放電狀態下進行。

【0184】 上述電池(非水電解質二次電池)係於初期充電或於高溫環境放置長時間的情形，不會發生電池膨脹，又，即使於 60℃以上之溫度環境，抑制由於電解液所致的正極活性物質層之膨潤，又，於高溫時可使循環壽命特性及輸出特性提升。

【0185】 又，於過度充電下可使鹼金屬碳酸鹽積極分解。若為設置壓力動作型安全機構的電池，可於短時間之過度充電下切斷回路，並可使鹼金屬碳酸鹽積極分解。又，電池之高溫儲存特性或生產性亦為良好。

【0186】 因此，使用本實施形態之正極用黏合劑的非水電解質二次電池係利用上述特性，可廣泛應用於以行動電話、智慧型手機、平板型終端等之資訊通信機器、電動車(EV)、插電式混合動力車輛(PHEV)、油電混合車(HEV)、怠速停止汽車等之車載用電源、家庭用備用電源、自然能的蓄電、負荷平準化等之大型蓄電系統等之用途為首之與用於歷來非水電解質二次電池使用的各種用途相同的用途。

(實施例)

以下，基於實施例，詳細地說明本實施形態，但以下之實施例為一例，本發明並未被限定於以下之實施例。

〔1.複合黏合劑之材料製作〕

將用以製作複合黏合劑所使用的材料(黏合劑材料 A~G)示於表 1。

【0187】 黏合劑材料 A 係未處理之纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。黏合劑材料 A 係對於未處理之纖維素奈米纖絲分散於水的液體(固體成分比率 5 質量%)，添加等體積量以上之 NMP，並使用旋轉蒸發器(200hPa、70~90℃、160rpm)，一邊攪拌一邊將水蒸發後，照射超音波(頻率 38kHz、1 分鐘)而製作。黏合劑材料 A，一旦固體成分比率超過 7 質量%時，因容易引起凝集或沉降，而將固體成分比率作成 4.4 質量%。又，纖維素奈米纖絲分散於水的液體係使用市售之結晶纖維素粉末(旭化成化學股份有限公司製、註冊商標：CEOLUS　FD-101、平均粒子徑 50μm、體密度 0.3g/cc)，相對於水分散液之合計量，添加纖維素成為 4 質量%，投入至石臼式之解纖處理裝置內，藉由進行通過石臼間 10 次的處理而調製。

【0188】 黏合劑材料 B 係經半酯化處理的纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。黏合劑材料 B 之製造方法係使用半酯化處理纖維素奈米纖絲分散於水的液體(固體成分比率 5 質量%)之外，其餘與黏合劑材料 A 相同。黏合劑材料 B，一旦固體成分比率超過 10 質量%時，因容易引起凝集或沉澱，固體成分比率作成 4.1 質量%。又，經半酯化處理的纖維素奈米纖絲分散於水的液體，係將未處理的市售之結晶纖維素粉末(旭化成化學股份有限公司製、註冊商標：CEOLUS FD-101、平均粒子徑 50μm、體密度 0.3g/cc)與無水琥珀酸以 86.5：13.5 之比率摻混後，於經 130℃加熱的容器內進行反應處理，之後，添加纖維素至相對於水分散液之合計量成為 4wt%，對石臼式之解纖處理裝置內投入，藉由進行使於石臼間通過 10 次的處理而調製。

【0189】 黏合劑材料 C 係將纖維素作半酯化處理後，經二次性環氧丙烷加成的纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。黏合劑材料 C 之製造方法係除使

用將纖維素作半酯化處理後，二次性環氧丙烷加成的纖維素奈米纖絲分散於水的液體(固體成分比率 5 質量%)之外，其餘與黏合劑材料 B 相同。黏合劑材料 C，一旦固體成分比率超過 10%，因容易引起凝集或沉降，將固體成分比率作成 3.3 質量%。又，加成處理環氧丙烷的纖維素奈米纖絲分散於水的液體係將未處理之市售結晶纖維素粉末(旭化成化學股份有限公司製、註冊商標：CEOLUS FD-101、平均粒子徑 50μm、體密度 0.3g/cc)與無水琥珀酸於 86.5：13.5 之比率摻混後，於 130℃加熱的容器內進行反應處理，之後，進一步添加環氧丙烷至相對於纖維素重量成為 4.5wt%，於 140℃進行反應處理，又相對於水分散液之合計量，添加此纖維素至成為 4wt%，投入至石臼式之解纖處理裝置內，於石臼間進行使通過 10 次的處理。

【0190】 黏合劑材料 D 係含有自濶葉樹獲得的木質素的纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。黏合劑材料 D 之製造方法除了使用將包含自濶葉樹獲得的木質素的纖維素奈米纖絲分散於水的液體之外，其餘與黏合劑材料 A 相同。黏合劑材料 D 一旦固體成分比率超過 2 質量%，因容易引起凝集或沉降，而固體成分比率設為 1.5 質量%。又，含有自濶葉樹獲得的木質素的纖維素奈米纖絲分散於水的液體係添加纖維素至相對於水分散液之合計量成為 4wt%，投入至石臼式之解纖處理裝置內，於石臼間進行使通過 10 次的處理。

【0191】 黏合劑材料 E 係含有自針葉樹獲得的木質素的纖維素奈米纖絲分散於 NMP 的液體。黏合劑材料 E 之製造方法係除使用自針葉樹生成的纖維素奈米纖絲之外，其餘與黏合劑材料 A 相同。黏合劑材料 E 一旦固體成分比率超過 2 質量%，因容易引起凝集或沉降，而固體成分比率設為 1.3 質量%。又，含有自濶葉樹獲得的木質素的纖維素奈米纖絲分散於水的液體係添加纖維素至

相對於水分散液之合計量成為 4wt%，投入至石臼式之解纖處理裝置內，於石臼間進行使通過 10 次的處理。

【0192】 黏合劑材料 F 係於 NMP 有奈米黏土(nano clay)(Smecton SAN Kunimine 工業公司製 4%分散液黏度 4000mPa・s)分散的液體。黏合劑材料 F 一旦固體成分比率超過 4 質量%時，會有激烈泡沫，因此固體成分比率作成 1.9 質量%。

【0193】 黏合劑材料 F 之製造方法係對於水中有奈米黏土分散的液體(固體成分比率 4 質量%)，添加等體積量以上之 NMP，使用旋轉蒸發器(200hPa、70~90℃、160rpm)，一邊攪拌一邊將水蒸發後，照射超音波(頻率 38kHz、1 分鐘)而製作。

【0194】 黏合劑材料 G 係將 PVdF 溶解於 NMP 的液體，藉由自公轉式混合機(THINKY 製、2000rpm、30 分鐘)，將 NMP 與 PVdF(質量平均分子量：28 萬)混合而製作。黏合劑材料 G 係固體成分比率作成 12 質量%。

【0195】 [表 1]

黏合劑的材料	黏合劑材料的種類
黏合劑 A	纖維素奈米纖絲(未處理)
黏合劑 B	纖維素奈米纖絲(SA 化)
黏合劑 C	纖維素奈米纖絲(SA 化後 PO 加成)
黏合劑 D	纖維素奈米纖絲(闊葉樹)
黏合劑 E	纖維素奈米纖絲(針葉樹)
黏合劑 F	奈米黏土
黏合劑 G	PVdF

【0196】 [表 2]

黏合劑的材料	分散材料的種類	纖維徑(nm)	纖維長(μm)	縱橫比	木質素

				(纖維長/纖維徑)	
黏合劑 A	未處理	50~200	1~1000	5~100000	無
黏合劑 B	SA 化處理	50~200	1~1000	5~100000	無
黏合劑 C	SA 化後 PO 加成處理	50~200	1~1000	5~100000	無
黏合劑 D	闊葉樹	700~1200	1~4000	0.8~5700	有
黏合劑 E	針葉樹	700~1200	1~4000	0.8~5700	有

〔2.黏合劑之製作〕

電極黏合劑係成為如下述表 3 所示的指定固形組成，使用黏合劑材料 A~G，藉由自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、30 分鐘)，製作將 NMP 作為黏合劑溶媒的複合黏合劑。

【0197】 [表 3]

電極黏合劑	黏合劑材料的組成比(固體成分質量比)						
	黏合劑材料 A	黏合劑材料 B	黏合劑材料 C	黏合劑材料 D	黏合劑材料 E	黏合劑材料 F	黏合劑材料 G
黏合劑 1	25	-	-	-	-	-	75
黏合劑 2	50	-	-	-	-	-	50
黏合劑 3	75	-	-	-	-	-	25
黏合劑 4	100	-	-	-	-	-	-
黏合劑 5	-	25	-	-	-	-	75
黏合劑 6	-	50	-	-	-	-	50
黏合劑 7	-	75	-	-	-	-	25
黏合劑 8	-	100	-	-	-	-	-
黏合劑 9	-	-	25	-	-	-	75
黏合劑 10	-	-	50	-	-	-	50
黏合劑 11	-	-	75	-	-	-	25
黏合劑 12	-	-	100	-	-	-	-
黏合劑 13	-	-	-	25	-	-	75

黏合劑14	-	-	-	50	-	-	50
黏合劑15	-	-	-	75	-	-	25
黏合劑16	-	-	-	100	-	-	-
黏合劑17	-	-	-	-	25	-	75
黏合劑18	-	-	-	-	50	-	50
黏合劑19	-	-	-	-	75	-	25
黏合劑20	-	-	-	-	100	-	-
黏合劑21	-	-	-	-	-	25	75
黏合劑22	-	-	-	-	-	50	50
黏合劑23	-	-	-	-	-	75	25
黏合劑24	-	-	-	-	-	100	-
黏合劑25	-	-	-	-	-	-	100

〔3.漿料與電極之製作〕

＜關於漿料之凝集性及沉降性等的檢討＞

確認與漿料之凝集性及沉降性等有關的特性的試驗。

【0198】 NCA 電極漿料係以固體成分比率成為 94：2：4 質量%的方式摻合作為活性物質之 NCA($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)、作為導電助劑之乙炔黑、表 4 所示的指定之電極黏合劑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)捏合並漿料化。

【0199】 如表 4 所示，觀察漿料之凝集狀態及沉降狀態、發泡狀態後，使用刮刀(doctor blade)塗佈於厚度 20μm 之鋁集電體，並觀察漿料之塗佈性。

【0200】 由表 4 清楚可知，黏合劑所含的纖維素奈米纖絲，相較於未處理者，使用多元酸半酯(SA)化處理者、或使用進一步作二次處理有環氧丙烷加成處理的纖維素奈米纖絲的漿料為較佳。又，可進行環氧乙烷的加成處理以替代環氧丙烷。又，得知作為整體的傾向，隨著 PVdF 含量增加，有凝集性被改善的傾向，關於塗佈性，接近僅 PVdF 之漿料。

【0201】 [表 4]

漿料	電極黏合劑的組成 (固體成分的質量比)	凝集狀態	沉降狀態	發泡狀態	流動性	塗佈性	結著性
漿料 1	未處理=100	╳	△	○	△	╳	△
漿料 2	未處理 PVdF=75/25	╳	○	◎	○	△	○
漿料 3	未處理 PVdF=50/50	△	○	◎	○	○	○
漿料 4	未處理 PVdF=25/75	○	○	◎	○	○	○
漿料 5	SA 化=100	○	○	○	◎	◎	○
漿料 6	SA 化 /PVdF=75/25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
漿料 7	SA 化 /PVdF=50/50	◎	◎	◎	◎	◎	◎
漿料 8	SA 化 /PVdF=25/75	◎	◎	◎	◎	◎	◎
漿料 9	SAPO 附加 =100	○	○	○	◎	○	○
漿料 10	SAPO 附加 /PVdF=75/25	◎	◎	◎	◎	○	◎
漿料 11	SAPO 附加 /PVdF=50/50	◎	◎	◎	◎	◎	◎
漿料 12	SAPO 附加 /PVdF=25/75	◎	◎	◎	○	◎	◎

漿料13	闊葉樹=100	╳	╳	○	○	╳	○
漿料14	闊葉樹/PVdF=75/25	╳	△	◎	○	╳	◎
漿料15	闊葉樹/PVdF=50/50	╳	○	◎	○	╳	◎
漿料16	闊葉樹/PVdF=25/75	△	○	◎	○	△	◎
漿料17	針葉樹=100	╳	╳	○	○	╳	○
漿料18	針葉樹/PVdF=75/25	╳	△	◎	○	╳	◎
漿料19	針葉樹/PVdF=50/50	╳	○	◎	○	╳	◎
漿料20	針葉樹/PVdF=25/75	△	○	◎	○	△	◎
漿料21	奈米黏土=100	◎	◎	╳	◎	╳	╳
漿料22	奈米黏土/PVdF=75/25	◎	◎	○	◎	╳	╳
漿料23	奈米黏土/PVdF=50/50	◎	◎	○	○	╳	△
漿料24	奈米黏土/PVdF=25/75	◎	◎	○	○	△	△
漿料25	PVdF=100	◎	◎	◎	╳	◎	△

凝集狀態: ◎完全沒有、○難以凝集、△容易凝集、╳立即凝集

沉降狀態: ◎完全沒有、○難以沉降、△容易沉降、╳立即沉降

發泡狀態: ◎完全沒有、○有小泡、╳含有許多細小空氣

流動性: ◎非常良好、○良好、╳無流動性(凝膠化)

塗佈性: ◎非常良好、○良好、△些許不均、╳明顯不均

結著性: ◎非常良好、○良好、╳容易自集電體剝離

＜NCA 電極之製作＞

試驗電極 1~25 係使用塗抹器(applicator)，將表 4 所示的各漿料(漿料 1~25)塗佈於厚度 20μm 之鋁箔上，於 80℃暫時乾燥後，利用輥壓機進行壓延，減壓乾燥(160℃、12 小時)而製作。各 NCA 正極之容量密度設為 2.1mAh/cm^2。惟，關於試驗電極 13、試驗電極 17、試驗電極 21，因漿料之固體成分變得過低，無法製作容量密度超過 1mAh/cm^{2}的電極。由此結果可知，黏合劑材料之固體成分比率，於 CeNF 系，較佳為 2 質量%以上。

＜NCM523 電極之製作＞

試驗電極 26~29 係將以固體成分比率成為 94：2：4 質量%的方式，摻合作為活性物質之 NCM($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)、作為導電助劑之乙炔黑、作為電極黏合劑之表 5 所示的指定之電極黏合劑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)捏合而漿料化者，使用塗抹器塗佈於厚度 20μm 之鋁箔上，於 80℃暫時乾燥後，利用輥壓機而壓延，減壓乾燥(160℃、12 小時)而製作。各 NCM523 正極之容量密度係設為 2.5mAh/cm^2。

【0202】 [表 5]

試驗電極	電極黏合劑的組成 (固體成分的質量比)
試驗電極 26	未處理=100
試驗電極 27	未處理 PVdF=75/25
試驗電極 28	未處理 PVdF=50/50
試驗電極 29	PVdF=100

〔4.NCA/Si 全電池之製作〕

實施例 1~14、參考例 1~6 及比較例 1 之 NCA/Si 全電池係具備表 6 所示的試驗電極的試驗電池。試驗電池係使用作為正極之 NCA 電極(試驗電極)、作為負極之 Si 電極、作為隔離膜之玻璃不織布(GA-100)、作為電解液之 1mol/L

$LiPF_6$(EC：DEC＝50：50vol%，＋VC1 質量%)，而製作 CR2032 型硬幣型電池。

【0203】 Si 電極係將以固體成分比率成為 94：2：4 質量%的方式摻合 Si、PVdF(質量平均分子量：28 萬)、乙炔黑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並漿料化者，塗佈於厚度 8μm 之不銹鋼箔，於 100℃暫時乾燥後，使用凹版塗佈機(gravure coater)，塗佈鹼金屬矽酸鹽水溶液($A_2O \cdot nSiO_2$；n＝3.2、A＝Li，Na，K)，減壓乾燥(160℃、12 小時)而製作。Si 電極之容量密度係設為 4.5mAh/cm^2。其中，於 Si 電極塗佈鹼金屬矽酸鹽水溶液的理由，亦如專利文獻 7 所記載，為了 Si 電極的長壽命化，試驗電池係用於 Si 負極之特性以速率未被控制的方式改善高溫耐久性。

【0204】 於本發明，全電池係意指於反電極(counter electrode)不使用金屬鋰而評價的電池。又，半電池係意指於反電極使用金屬鋰的電池。

【0205】 [表 6]

試驗電池	試驗電極	電極黏合劑的組成 (固體含量的質量比)
參考例 1	試驗電極 1	未處理=100
實施例 1	試驗電極 2	未處理 PVdF=75/25
實施例 2	試驗電極 4	未處理 PVdF=75/25
參考例 2	試驗電極 5	SA 化=100
實施例 3	試驗電極 6	SA 化/PVdF=75/25
實施例 4	試驗電極 7	SA 化/PVdF=50/50
實施例 5	試驗電極 8	SA 化/PVdF=25/75
參考例 3	試驗電極 9	SAPO 附加=100
實施例 6	試驗電極 10	SAPO 附加/PVdF=75/25
實施例 7	試驗電極 11	SAPO 附加/PVdF=50/50
實施例 8	試驗電極 12	SAPO 附加/PVdF=25/75
實施例 9	試驗電極 14	闊葉樹/PVdF=75/25
實施例 10	試驗電極 15	闊葉樹/PVdF=50/50

實施例 11	試驗電極 16	闊葉樹/PVdF=25/75
實施例 12	試驗電極 18	針葉樹/PVdF=75/25
實施例 13	試驗電極 19	針葉樹/PVdF=50/50
實施例 14	試驗電極 20	針葉樹/PVdF=25/75
參考例 4	試驗電極 22	奈米黏土/PVdF=75/25
參考例 5	試驗電極 23	奈米黏土/PVdF=50/50
參考例 6	試驗電極 24	奈米黏土/PVdF=25/75
比較例 1	試驗電極 25	PVdF=100

＜於 60℃環境之循環壽命特性＞

評價實施例 1~14、參考例 1~6 及比較例 1 之試驗電池之於 60℃環境的循環壽命特性的試驗。

【0206】 充放電試驗係於環境溫度 60℃、截止(cutoff)電位 4.25~2.7V 之條件，於 0.1C-率、0.2C-率、0.5C-率、1C-率之各率，一次循環充放電後，於 3C-率重複充放電。

【0207】 又，充放電率係將具有標稱容量值的容量的電池作定電流放電，將於 1 小時成為完全放電的電流值設為「1C-率」作為基準的指標，例如，於 5 小時間成為完全放電的電流值記載為「0.2C-率」，於 10 小時成為完全放電的電流值記載為「0.1C-率」。

【0208】 圖 1 係將具備含有黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 1、實施例 2、參考例 1)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑使用的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0209】 圖 2 係將具備含有黏合劑材料 B 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 3~5、參考例 2)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0210】 圖 3 係將具備含有黏合劑材料 C 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 6~8、參考例 3)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0211】 圖 4 係將具備含有黏合劑材料 D 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 9~11)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0212】 圖 5 係將具備含有黏合劑材料 E 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 12~14)及具備僅使用黏合劑材料 G 的電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0213】 圖 6 係將具備含有黏合劑材料 F 作為電極黏合劑的電極的電池(參考例 4~6)及具備僅使用黏合劑材料 G 的電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0214】 由圖 1~圖 6 清楚可知，電極黏合劑中含有黏合劑材料 A~E 之任一者的電池(實施例 1~14)與僅由黏合劑材料 G 作為電極黏合劑所構成的電池(比較例 1)作比較，循環壽命特性(尤其，5 次循環以後的充放電中的特性)改善。另一方面，即使為相同奈米等級的粒子，電極黏合劑中含有黏合劑材料 F 的電池(參考例 4~6)，無壽命改善效果，反而是成為性能惡化的結果。由此等之結果可知，藉由電極黏合劑中含有纖維素奈米纖絲，有改善電池之高溫時的循環壽命特性的效果。

＜於 80℃環境之循環壽命特性＞

評價於實施例 1~14、參考例 1~6 及比較例 1 之試驗電池的 80℃環境的循環壽命特性的試驗。

【0215】 充放電試驗係於環境溫度 80℃、截止電位 4.25~2.7V 之條件，於 0.1C-率、0.2C-率、0.5C-率、1C-率之各率一次循環充放電後，於 3C-率重複充放電。

【0216】 圖 7 係將具備含有黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 1、實施例 2、參考例 1)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0217】 圖 8 係將具備含有黏合劑材料 B 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 3~5、參考例 2)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0218】 圖 9 係將具備含有黏合劑材料 C 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 6~8、參考例 3)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0219】 圖 10 係將具備含有黏合劑材料 D 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 9~11)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0220】 圖 11 係將具備含有黏合劑材料 E 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 14)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0221】 圖 12 係將具備含有黏合劑材料 F 作為電極黏合劑的電極的電池(參考例 4~6)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 1)加以比較而顯示的圖。

【0222】 由圖 7~圖 12 清楚可知，電極黏合劑中含有黏合劑材料 A~E 之任一者的電池(實施例 1~14)與僅由黏合劑材料 G 作為電極黏合劑所構成的電池(比較例 1)作比較，循環壽命特性改善。另一方面，即使為相同奈米等級的粒子，電極黏合劑中含有黏合劑材料 F 的電池(參考例 4~6)，無壽命改善效果。由此等之結果可知，藉由電極黏合劑中含有纖維素奈米纖絲，有改善電池之高溫時的循環壽命特性的效果。尤其，電極黏合劑中含有黏合劑材料 A~C 之任一者的電池(實施例 1~8、參考例 1~3)係顯示特別顯著的差異。

【0223】 於 80℃環境，隨著試驗電極之黏合劑中所含有的纖維素奈米纖絲變多，高溫時的循環壽命特性有被改善的傾向，但圖的梯度變得陡峭，輸出特性有降低的傾向。

【0224】 自老化後及 150 次循環後之放電容量算出電池容量的降低率。電池容量的降低率，於使用未處理 CeNF 的情形，為 52%，使用 SA 化處理 CeNF 的情形，為 42%。因此，確認於添加 SA 化處理 CeNF 的黏合劑中，無論添加量為何，循環特性被改善。由以上結果可確認，藉由於 PVdF 中添加 1wt%左右的少量之 SA 化處理 CeNF，可能改善高溫環境下的循環特性。此係認為藉由 SA 化處理而 CeNF 疏水化者，因與為疏水性的 PVdF 的親和性提升，經由於高溫之電解液中的 PVdF 的膨潤抑制，而特性提升。又，使用此黏合劑而於常溫・常壓之環境下，進行 NCA 正極的試產，無凝膠化，成功獲得具有流動性的正極漿料。原本，大氣中的水分等成為原因，而正極活性物質的 pH 值上升。然而認為，此次，使用實施 SA 化處理的 CeNF，此係藉由作為內包型的中和劑而作用，抑制正極活性物質之 pH 上升，並防止黏合劑的凝膠化。

〔5.NCM523/SiO 全電池之製作〕

實施例 15、實施例 16、參考例 7 及比較例 2 之 NCM523 電極係具備表 7 所示的電極黏合劑的試驗電池。試驗電池係使用作為正極之 NCM523 電極(試驗電極)、作為負極之 SiO 電極、作為隔離膜之聚烯烴微多孔膜(PP/PE/PP)、作為電解液之 1mol/L $LiPF_6$(EC：DEC＝50：50vol%)，而製作 CR2032 型硬幣型電池。

【0225】 SiO 電極係將以固體成分比率成為 85：10：4：1 質量%的方式摻合 SiO、PVA(聚合度 2800)、乙炔黑、VGCF，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並漿料化者，塗佈於厚度 40μm 之銅箔，於 80℃暫時乾燥後，減壓乾燥(160℃、12 小時)而製作。SiO 電極之容量密度係設為 3.2mAh/cm^2。又，SiO 電極係使用於組裝全電池之前，預先製作使用金屬鋰作為反電極的半電池，並取消不可逆容量後，將半電池解體而獲得的 SiO 電極。

【0226】 [表 7]

試驗電池	試驗電極	電極黏合劑的組成 (固體含量的質量比)
參考例 7	試驗電極 26	未處理=100
實施例 15	試驗電極 27	未處理/PVdF=75/25
實施例 16	試驗電極 28	未處理/PVdF=75/25
比較例 2	試驗電極 29	PVdF =100

＜於 30℃環境之循環壽命特性＞

評價實施例 15、實施例 16、參考例 7 及比較例 2 之試驗電池於 30℃環境的循環壽命特性的試驗。

【0227】 充放電試驗係於環境溫度 30℃、截止電位 4.3~2.5V 之條件，於 0.2C-率重複充放電。

【0228】 圖 13 係將具備含有黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 15、實施例 16、參考例 7)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 2)加以比較而顯示的圖。

【0229】 由圖 13 清楚可知，於 30℃環境，循環壽命特性未見顯著差異。

＜於 60℃環境之循環壽命特性＞

評價實施例 15、實施例 16、參考例 7 及比較例 2 的之試驗電池於 60℃環境的循環壽命特性的試驗。

【0230】 充放電試驗係於環境溫度 60℃、截止電位 4.3~2.5V 的條件下，於 0.2C-率重複充放電。

【0231】 圖 14 係將具備含有黏合劑材料 A 作為電極黏合劑的電極的電池(實施例 15、實施例 16、參考例 7)及具備僅使用黏合劑材料 G 作為電極黏合劑的電極的電池(比較例 2)加以比較而顯示的圖。

【0232】 由圖 14 清楚可知，於 60℃環境，藉由含有黏合劑材料 A，循環壽命特性被改善。尤其，黏合劑材料 A 與黏合劑材料 G 的比率係黏合劑材料 A 越大，其效果越大。

〔6.凝膠化耐性之確認〕

確認黏合劑於強鹼性下是否凝膠化的試驗。

(凝膠化耐性試驗 1)

凝膠化耐性試驗 1 係相對於黏合劑 4，添加 2 質量%之氫氧化鋰(LiOH)，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而攪拌後，於 25℃環境，放置 12 小時。

(凝膠化耐性試驗 2)

凝膠化耐性試驗 2 係相對於黏合劑 25，添加 2 質量%之氫氧化鋰(LiOH)，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而攪拌後，於 25℃環境，放置 12 小時。於圖 15 顯示確認黏合劑之凝膠化耐性的結果。由圖 15 清楚可知，相對於凝膠化耐性試驗 2 中，LiOH 添加後立即有顏色發生變化，凝膠化耐性試驗 1 即使放置 12 小時，亦未見顏色變化。又，相對於凝膠化耐性試驗 2 係放置 12 小時後，PVdF 凝膠化而變化成膠狀的物質，凝膠化耐性試驗 1 則未喪失黏合劑的流動性。

〔7.表面塗佈隔離膜的製作〕

試驗隔離膜 1~4 係將成為如表 8 所示的指定之固形組成，使用黏合劑 5 及氧化鋁(粒徑 200nm)，利用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、30 分鐘)而捏合並漿料化者，單面塗佈於厚度 16μm 的聚丙烯(PP)微多孔膜，於 70℃暫時乾燥後，減壓乾燥(80℃、24 小時)而製作。試驗隔離膜 1~4 的表面塗層的厚度係各自作成 4μm。又作為比較例，使用未塗佈之 PP 微多孔膜作為試驗隔離膜 5。

【0233】 實施例 17、實施例 18、實施例 19、實施例 20 及比較例 3 之試驗電池係具備表 8 所示的隔離膜 1~5 的試驗電池。試驗電池(NCM111/石墨全電池)係使用作為正極之 NCM111 電極、作為負極之石墨電極、作為隔離膜之試驗隔離膜 1~5、作為電解液之 1mol/L LiPF6(EC：DEC＝50：50vol%)，組合 CR2032 型硬幣型電池，於 80℃環境放置 1 小時而製作。又，隔離膜的塗佈層係設置於正極側。

【0234】 NCM111 電極係將以固體成分比率成為 91：5：4 質量%的方式摻合 NCM111、PVdF(質量平均分子量：28 萬)、乙炔黑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並漿料化者，塗佈於厚度 15μm 的鋁箔，於 80℃暫時乾燥後，減壓乾燥(160℃、12 時間)而製作。NCM111 電極的單面之容量密度為 2.5mAh/cm^2。

【0235】 石墨電極係將以固體成分比率成為 93.5：2.5：1.5：2：0.5 質量%的方式，摻合石墨、SBR、羧甲基纖維素(CMC)、乙炔黑、VGCF，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並漿料化者，塗佈於厚度 10μm 的銅箔，於 80℃暫時乾燥後，減壓乾燥(160℃、12 小時)而製作。石墨電極的單面之容量密度為 3.0mAh/cm^2。又，於本試驗的石墨電極並未消除不可逆容量。

【0236】 [表 8]

試驗電池	試驗隔離膜	隔離膜的表面塗層的組成 (固體含量的質量比)
實施例 17	試驗隔離膜 1	黏合劑 5=100
實施例 18	試驗隔離膜 2	黏合劑 5/Al_2O_3=60/40
實施例 19	試驗隔離膜 3	黏合劑 5/Al_2O_3=40/60
實施例 20	試驗隔離膜 4	黏合劑 5/Al_2O_3=20/80
比較例 3	試驗隔離膜 5	未塗佈

＜於 60℃環境的循環壽命特性＞

評價實施例 17~20 及比較例 3 之試驗電池的於 60℃環境的循環壽命特性的試驗。

【0237】 充放電試驗係於環境溫度 60℃、截止電位 4.3~2.5V 的條件，於 0.1C-率 2 次循環充放電後，於 0.2C-率 3 次循環充放電後，重複於 1C-率充放電。

【0238】 圖 16 係將具備試驗隔離膜 1~4 的電池(實施例 17~20)及使用未塗佈之隔離膜的電池(比較例 3)而顯示的圖。

【0239】 由圖 16 清楚可知，藉由於隔離膜的表面設置塗佈層，循環壽命特性被改善。尤其，含有 Al_2O_3 時，其效果變大。

＜鋼釘穿刺試驗安全性＞

針對使用表面塗佈的隔離膜的電池(實施例 21)的安全性進行試驗。又，作為比較，製作使用未塗佈的隔離膜的電池(比較例 4)而進行相同的試驗。

【0240】 試驗方法係對積層電池穿刺鋼釘，針對積層電池的發煙或發火的狀態所檢討的鋼釘穿刺試驗。試驗係除了使用於鋁積層外殼上，複數積層石墨負極(兩面的容量密度為 6mAh/cm^2)、隔離膜、NCM111 正極(兩面的容量密度為 5mAh/cm^2)，並封入電解液的 1.2Ah 的積層電池之外，實施例 21 係與實施例 20 相同。比較例 4 係與比較例 3 相同。

【0241】 釘刺試驗係將此電池以 0.1C-率充電至 4.2V 後，於 25℃環境，於電池的中央將鐵釘(φ3mm、圓型)以速度 1mm/sec 穿刺至貫通，測定電池電壓與釘溫度、外殼的溫度。

【0242】 使用未塗佈的隔離膜的電池(比較例 4)係進行鋼釘穿刺時，電池電壓降低至 0V，有大量的煙發生。此係因於電池的內部引起短路時的發熱而隔離膜熔化，遂而全面短路。

【0243】 另一方面，使用於隔離膜的表面形成由黏合劑 5 與 Al_2O_3 而成的陶瓷層的隔離膜的電池(實施例 21)，進行鋼釘穿刺時，亦維持 3V 以上的電壓，無煙的發生，且外殼或釘的溫度亦為 50℃以下，幾乎未發生短路所致的發熱。此係認為即使於電池的內部引起短路之際的發熱，因隔離膜不熔解，不會造成全面短路。

【0244】 (實施形態 2)

LIB(鋰離子電池)所使用的電極，一般而言係將使活性物質或導電助劑、黏合劑分散於有機溶劑或水等之溶媒中的漿料，塗佈於正極為鋁、負極為銅等之集電體上，乾燥後，藉由輥壓機而壓延來製造。就其中的正極活性物質而言，例如，使用鈷酸鋰($LiCoO_2$)、三元系材料(Li(Ni，Co，Mn)O_2：NCM)等，為了將此等之活性物質與石墨等之導電助劑及導電體接著，而使用黏合劑。

【0245】 為代表的正極黏合劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)，因於 50℃以上之高溫環境下吸收電解液而膨潤，而黏結力降低或電極電阻增加。若將此正極黏合劑置換為水系，雖抑制電極的膨潤，但使用被認為有希望作為次世代之正極材料的 Ni 含量多的 High-Ni 系之三元系、鎳-鈷-鋁酸鋰(Li(Ni，Co，Al)O_2：NCA)系等作為正極材料時，即使少量的水分，活性物質中之 Li 與水分反應而漿料成為鹼性，PVdF 黏合劑會凝膠化。因此，由於嚴格溫度及濕度的管理下的製造為必要，正冀求與歷來之電池製造相同程度的溫度・濕度管理下能處理的 PVdF 系黏合劑的開發。

【0246】 因此，於本實施形態(實施例)，檢討亦於實施形態 1 詳細說明的碳酸氣體之溶解纖維素奈米纖絲黏合劑。

〔8.碳酸氣體之溶解纖維素奈米纖絲黏合劑〕

製作將碳酸氣體溶解的纖維素奈米纖絲黏合劑。於密閉容器內置入黏合劑，於其中將碳酸氣瓶連結而使碳酸氣體溶解於黏合劑溶媒中。碳酸氣瓶的壓力為 0.2MPa，放置 10 分鐘而使碳酸氣體溶解於黏合劑中。

【0247】 黏合劑 26 係於為固形組成之由 25 質量%黏合劑材料 B、75 質量%黏合劑材料 G 所組成的混合物中使碳酸氣體溶解者。

【0248】 黏合劑 27 係僅於黏合劑材料 G 中使碳酸氣體溶解者。即，黏合劑 27 不含有纖維素奈米纖絲。

【0249】 使用黏合劑 26 或黏合劑 27，而製作 NCA 正極及石墨負極。NCA 正極係如下製作。以固體成分比率成為 94：2：4 質量%的方式摻合 NCA、AB、黏合劑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並製作漿料。使用塗抹器將此漿料塗佈於厚度 20μm 的鋁箔上，於 80℃暫時乾燥後，藉由輥壓機進行壓延，藉由減壓乾燥(160℃、12 小時)，而製作 NCA 正極。各 NCA 正極之容量密度設為 1.5mAh/cm^2。石墨負極係如下製作。以固體成分比率成為 94：2：4 質量%的方式摻合人造石墨、AB、黏合劑，使用自公轉式混合機(THINKY 製、練太郎、2000rpm、15 分鐘)而捏合並製作漿料。使用塗抹器將此漿料塗佈於厚度 10μm 的銅箔上，於 80℃暫時乾燥後，利用輥壓機進行壓延，藉由減壓乾燥(160℃、12 小時)，製作石墨負極。石墨負極之容量密度設為 1.7mAh/cm^2。

【0250】 又，製作使用 NCA 正極及石墨負極的電池(實施例 22~24、比較例 5)。

【0251】 於實施例 22，製作於 NCA 正極使用黏合劑 26，於石墨負極使用黏合劑 27 的電池。

【0252】 於實施例 23，製作於 NCA 正極使用黏合劑 27，於石墨負極使用黏合劑 26 的電池。

【0253】 於實施例 24，製作於 NCA 正極及石墨負極各自使用黏合劑 26 的電池。

【0254】 於比較例 5，於 NCA 正極及石墨負極各自使用黏合劑 27 的電池。

【0255】 於實施例 22~24、比較例 5 製作的試驗電池(全電池)係使於 NCA 正極及石墨負極之間界隔玻璃不織布(GA-100)，且使用 1mol/L 之 $LiPF_6$(EC：DEC＝50：50vol.)作為電解液的 RC2032 型硬幣型電池。

＜於 60℃環境的循環壽命特性＞

試驗實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池於 60℃環境的循環壽命特性。

【0256】 充放電試驗係於環境溫度 60℃、截止電位 4.2~2.8V 的條件下，於 0.2C-率、0.5C-率、1C-率、3C-率、5C-率、10C-率之率下一次循環充放電後，於 6C-率重複充放電 1000 次。

【0257】 圖 17 係顯示實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池於 60℃環境的循環壽命特性的圖。

【0258】 於各自的試驗電池，60℃環境下的電池特性未確認有顯著差異。

＜於 80℃環境的循環壽命特性＞

試驗實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池於 80℃環境的循環壽命特性。

【0259】 充放電試驗係於環境溫度 80℃、截止電位 4.2~2.8V 的條件下，於 0.2C-率、0.5C-率、1C-率、3C-率、5C-率、10C-率之各率下一次循環充放電後，於 3C-率重複充放電 200 次。

【0260】 圖 18 係顯示實施例 22~24 及比較例 5 之試驗電池於 80℃環境的循環壽命特性的圖。

【0261】 實施例 22 之試驗電池，與比較例 5 之試驗電池相比，顯示優異的循環特性及高率放電特性。

【0262】 實施例 23 之試驗電池，與比較例 5 之試驗電池相比雖有些許不同，但顯示優異的循環特性。

【0263】 實施例 24 之試驗電池，與比較例 5 之試驗電池相比，顯示優異的循環特性及高率放電特性。

【0264】 由以上之結果清楚得知，於 80℃的過酷環境下，使用黏合劑 26 的試驗電池的特性為良好，藉由使用黏合劑材料 B 及黏合劑材料 G 作為固形組成，使用溶解碳酸氣體的黏合劑 26，電池特性提高。

＜電極剖面的觀察＞

將 0℃環境及 80℃環境中的充放電試驗後之電池(實施例 22 及實施例 23)解體，以 SEM 觀察正極及負極的剖面。對於充放電前之電極亦同樣地解體，以 SEM 觀察正極及負極之剖面。

【0265】 圖 19 係顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 22 的正極剖面的 SEM 影像。

【0266】 圖 20 係顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 23 的正極剖面的 SEM 影像。

【0267】 圖 21 係顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 22 的負極剖面的 SEM 影像。

【0268】 圖 22 係顯示充放電前及充放電試驗後之實施例 23 的負極剖面的 SEM 影像。

【0269】 實施例 22 之正極活性物質層，與充放電前之正極相比，於 60℃環境的試驗後顯示 1.01 倍的膨潤，於 80℃環境的試驗後顯示 1.01 倍的膨潤。

【0270】 實施例 23 之正極活性物質層，與充放電前之正極相比，於 60℃環境的試驗後顯示 1.03 倍的膨潤，於 80℃環境的試驗後顯示 1.26 倍的膨潤。

【0271】 實施例 22 之負極活性物質層，與充放電前之負極相比，於 60℃環境的試驗後顯示 1.13 倍的膨潤，於 80℃環境的試驗後顯示 1.16 倍的膨潤。

【0272】 實施例 23 之負極活性物質層，與充放電前之負極相比，於 60℃環境之試驗後顯示 1.10 倍的膨潤，於 80℃環境之試驗後顯示 1.06 倍的膨潤。

【0273】 於負極，使用黏合劑 26 的電極與使用黏合劑 27 的電極相比，確認可抑制若干活性物質層之膨潤的效果，但未確認如後述的正極的顯著效果。此係因由於黏合劑的膨潤，伴隨充放電的負極活性物質之體積變化亦變大，意味著電池劣化係因負極活性物質的體積變化而有大影響。因此，認為即使於高溫環境於負極使用黏合劑 26，亦未見對循環特性有顯著效果。

【0274】 另一方面確認，於正極，使用黏合劑 26 的電極與使用黏合劑 27 的電極相比，有效果地抑制正極活性物質層之膨潤。此係認為因伴隨充放電的正極活性物質的體積變化微小，黏合劑之膨潤所致的電極電阻對電池特性有大影響。具體而言，

又，使用黏合劑 26 的電極與使用黏合劑 27 的電極相比，確認於電極上電解液的解物的堆積少。暗示藉由含有纖維素奈米纖絲，有抑制電解液的分解的可能性。

【0275】 因此，咸信於高溫環境於正極使用黏合劑 26 的效果為充分地發揮。

【0276】 (實施形態 3)

於本實施形態，將開發的 SA 化處理纖維素應用於 LIB 的各構件的結果，各自的特性值提升。因此，製作試產之全部應用隔離膜、耐熱塗佈液、正極用黏合劑的 2032 型次世代型 LIB(表 9)，而評價電池特性。

【0277】 [表 9]

① 歷來的 LIB	正極	NCA:AB:PVdF:SACeNF=92:4:3:1wt%/Al 箔 20μm
	負極	石墨: AB:PVdF=91:4:wt%/Cu 箔 10μm
	隔離膜	PE 單體隔離膜
	塗佈	未塗佈
②氧化鋁塗佈 LIB	正極	NCA:AB:PVdF:SACeNF=92:4:3:1wt%/Al 箔 20μm
	負極	石墨: AB:PVdF=94:4:3:1wt%/Cu 箔 10μm
	隔離膜	CeNF 複合隔離膜(3 章試產品)
	塗佈	氧化鋁塗佈
③開發 LIB	正極	NCA:AB:PVdF:SACeNF=92:4:3:1wt%/Al 箔 20μm
	負極	石墨: AB:PVdF=94:4:3:1wt%/Cu 箔 10μm
	隔離膜	CeNF 複合隔離膜(3 章試產品)
	塗佈	氧化鋁 CeNF 塗佈(4 章試產品)
電池構成	電解液	1.0M$LiPF_6$/(EC:DEC=50:50vol.%+VClwt%)

	電極容量	正極:15mAh/cm^2 負極:1.7mAh/cm^2

於評價試產的 LIB 之特性，進行高溫放置試驗及充放電循環試驗。於本試驗，為了驗證對各 LIB 構件添加 SA 化處理 CeNF 的效果，製作未添加的隔離膜樣品，並比較性能差異。又，將正極材料之黏合劑作成 PVdF 單體的情形，因預測 PVdF 膨潤，於高溫環境下的充放電特性顯著降低，於本評價，作成添加 CeNF 的電極用黏合劑而用於評價。於高溫放置試驗，將充電至 4.6V 的表 9 所示的 3 種類之 LIB 於 30~150℃之各溫度放置 1 小時。將此電池冷卻至常溫後，於 0.1C 放電，測定於 3V 截止之際之電池容量。

【0278】 於循環特性評價試驗，各自將與高溫放置試驗相同的 3 種類之 LIB 加熱至 60℃後，測定電池容量。充放電循環係至 25 次循環為止，於 0.1~1C 的範圍變更放電率，26 次循環後的放電率，為了澄清每個樣品的性能差異，增加至 3C 而測定。充放電係重複 120 次循環，測定於各循環的電池容量。

【0279】 將各電池之高溫放置試驗結果示於圖 23~圖 25。未將 SA 化處理 CeNF 應用於構件的 LIB((a)歷來之 LIB)，於 110℃電池容量維持率成為約 20%，於 120℃無法進行完全地充放電。其次，於隔離膜基材添加 SA 化 CeNF，塗覆氧化鋁的 LIB((b)氧化鋁塗佈 LIB)，至 130℃為止，維持 60%左右的電池容量，但於 140℃則完全短路，無作為電池的動作。另一方面確認，於隔離膜基材及耐熱塗佈液添加 SA 化處理 CeNF 的 LIB((c)開發 LIB)的情形，即使於以歷來 LIB 無作為電池的動作的 130℃，維持 70%的電池容量，至 150℃為止仍可充放電。

【0280】 於高溫放置試驗，因 LIB 內部被加熱，隔離膜的微細孔閉塞，且由於電極間遷移量的 Li 離子的量減少，電池容量降低。然而，此次，推測藉由使隔離膜基材與 CeNF 複合化，基材本身的耐熱性提升。又，藉由使用隔離膜表面之添加 CeNF 的耐熱塗佈液，塗佈層的黏結性提高而維持形狀的力變強，基材的收縮被抑制，即使於高溫環境下，因微細孔被維持，認為有作為電池的機能。

【0281】 於循環特性評價試驗，因 30 次循環後老化，於 0.1~1C 充放電後，30 次循環後，評價放電率為 3C(圖 26)。與歷來 LIB 相比，開發 LIB 及氧化鋁塗佈 LIB 係 120 次循環後之放電容量變高。此係推測藉由於隔離膜表面施加塗覆，電解液的濕潤性提高，內部電阻變小。又，開發 LIB 與氧化鋁塗覆 LIB 比較，放電容量進一步變高。

【0282】 搭載於開發 LIB 的隔離膜上除了氧化鋁以外，塗佈 CeNF，又因與樹脂中複合化，認為藉此與電解液的親和性進一步提升，內部電阻降低。由以上可知，開發 LIB 與歷來 LIB 比較，高溫耐久性及初期充放電容量提高，因此，循環特性被改善。

【0283】 以上，基於實施形態及實施例而具體說明由本發明者完成的發明，整理本發明者者完成的成果如下。

【0284】 (1) 為了大幅提升 SA 化處理纖維素之解纖效率，提高疏水化，且使溶媒浸透於纖維素中係有效果的。

【0285】 (2) 使用較歷來更使纖維素解纖的分散液，試產隔離膜。其結果，獲得較未添加的情形之突刺強度高 1.5 倍的隔離膜。

【0286】 (3) 試產添加 SA 化處理 CeNF 的氧化鋁塗佈液，並塗佈於隔離膜表面的結果，獲得即使於 200℃，仍可抑制熱收縮率至 5%以內(更佳為 3%以內)的塗佈液。

【0287】 (4) 確認將疏水化 CeNF 與 PVdF 加以複合化的黏合劑，即使於迄今於電解液的膨潤下不可能動作的 80℃環境下，亦有作為電池的機能。

【0288】 (5) 開發的高耐熱性黏合劑，即使於溫度或濕度未嚴格管理的大氣環境下製造正極，黏合劑亦未凝膠化，具有流動性。

【0289】 (6) 於將 SA 化處理 CeNF 應用於 LIB 之各構件的電池，與歷來 LIB 比較，確認大幅提升耐熱性、循環特性等之性能。

【0290】 以上，基於實施形態及實施例而具體說明由本發明者完成的發明，但本發明並未被限定於上述實施形態或實施例，於不脫離其要旨的範圍內可作各種變更係毋庸置疑。例如，纖維素奈米纖絲與熱可塑性氟系樹脂之比率，並未限於上述實施例的數值。又，PVdF 並未限定於上述實施例者，可為聚合物或共聚物、共聚合體，又質量平均分子量並未限於 28 萬。又，纖維素奈米纖絲可為含有羧酸基、磺酸基、磷酸基、硫酸基等之陰離子性基者。又，活性物質未限於 NCA 或 NCM523，可逆地收藏及放出鹼金屬元素(例如，Li)的材料即可。

〔附錄 1〕

一種非水電解質二次電池用電極，其係具有活性物質及電極用黏合劑的非水電解質二次電池用電極，

其中前述活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，

前述電極用黏合劑係具有纖維素及溶媒，

於前述溶媒有碳酸氣體溶解，

前述纖維素係被覆於前述活性物質之表面的一部分或全部，

前述鹼金屬元素之碳酸化合物被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。

〔附錄 2〕

一種非水電解質二次電池用電極之製造方法，其具有:

(a1)形成具有纖維素及溶媒，且有碳酸氣體溶解的電極用黏合劑的步驟；

(a2)形成具有電極活性物質及前述電極用黏合劑的漿料的步驟；

(a3)藉由將前述漿料塗佈於集電體，而形成電極的步驟；

其中前述電極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，

前述纖維素係被覆於前述活性物質之表面的一部分或全部，

前述鹼金屬元素之碳酸化合物係被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。

〔附錄 3〕

一種非水電解質二次電池用之電極黏合劑，其具有纖維素及溶媒，

於包含前述纖維素及前述溶媒的黏合劑溶媒，碳酸氣體以 50mg/L 以上、9000mg/L 以下的濃度溶解。

〔附錄 4〕

如附錄 3 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

其中前述纖維素係被覆於電極活性物質之表面的一部分或全部，

為前述電極活性物質之構成元素的鹼金屬元素之碳酸化合物係被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。

〔附錄 5〕

如附錄 3 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

其係具有熱可塑性樹脂劑的非水電解質二次電池用之電極黏合劑。

〔附錄 6〕

如附錄 5 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

其係前述熱可塑性樹脂吸收電解液而產生聚合物凝膠的非水電解質二次電池用之電極黏合劑。

〔附錄 7〕

如附錄 5 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

於前述電極用黏合劑，前述纖維素為 5 質量%以上 80 質量%以下，前述熱可塑性樹脂為 20 質量%以上 95 量%以下。

〔附錄 8〕

如附錄 3 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

前述纖維素係纖維徑(直徑)為 0.002μm 以上、1μm 以下，纖維長度為 0.5μm 以上、10mm 以下，縱橫比(纖維長度/纖維徑)為 2 以上 100000 以下。

〔附錄 9〕

如附錄 8 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

前述纖維素係包含藉由纖維素與添加劑的反應，纖維素之親水基被取代為疏水基的纖維素。

〔附錄 10〕

如附錄 9 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

前述纖維素係包含藉由羥基之一部分被取代為羧基而被疏水化的纖維素。

〔附錄 11〕

如附錄 10 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

其中前述纖維素係包含經環氧乙烷加成處理或環氧丙烷加成處理的纖維素。

〔附錄 12〕

如附錄 3 記載之非水電解質二次電池用之電極黏合劑，

其中前述溶媒係 N-甲基吡咯啶酮。

〔附錄 13〕

一種非水電解質二次電池用之電極黏合劑之製造方法，其係具有纖維素及溶媒，且有碳酸氣體溶解的非水電解質二次電池用之電極黏合劑之製造法，

於包含前述纖維素及前述溶媒的黏合劑溶媒中，前述碳酸氣體以 50mg/L 以上、9000mg/L 以下的濃度溶解。

【符號說明】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種非水電解質二次電池，其係具有正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液的非水電解質二次電池，

其中

前述正極係具有正極活性物質及正極用黏合劑，

前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，

前述正極用黏合劑係具有纖維素及溶媒，

於前述溶媒有碳酸氣體溶解，

前述纖維素被覆於前述正極活性物質之表面的一部分或全部，

前述鹼金屬元素之碳酸化合物被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。

【第2項】如請求項1記載之非水電解質二次電池，其中

前述正極用黏合劑係進一步具有熱可塑性樹脂。

【第3項】如請求項2記載之非水電解質二次電池，其中

前述熱可塑性樹脂係具有吸收前述電解液的聚合物凝膠。

【第4項】如請求項3記載之非水電解質二次電池，其中

於前述正極用黏合劑，纖維素為5質量%以上80質量%以下，

前述熱可塑性樹脂為20質量%以上95質量%以下。

【第5項】如請求項1記載之非水電解質二次電池，其中

於含有前述纖維素及前述溶媒的黏合劑溶媒中，前述碳酸氣體以50mg/L以上、9000mg/L以下之濃度溶解。

【第6項】 如請求項1記載之非水電解質二次電池，其中

前述纖維素係纖維徑(直徑)為0.002μm以上、1μm以下，纖維長度為0.5μm以上、10mm以下，縱橫比(纖維長度/纖維徑)為2以上100000以下。

【第7項】 如請求項5記載之非水電解質二次電池，其中

前述纖維素係包含藉由纖維素與添加劑的反應而纖維素之親水基被取代為疏水基的纖維素。

【第8項】 如請求項7記載之非水電解質二次電池，其中

前述纖維素係包含藉由羥基之一部被取代為羧基而被疏水化的纖維素。

【第9項】 如請求項8記載之非水電解質二次電池，其中

前述纖維素係包含經環氧乙烷加成處理或環氧丙烷加成處理的纖維素。

【第10項】 如請求項6記載之非水電解質二次電池，其中

前述纖維素係經解纖處理者，

前述解纖處理係化學的處理或物理的處理。

【第11項】 如請求項10記載之非水電解質二次電池，其中

前述化學的處理係添加一種類以上之pH值為0.1以上13以下、熔點為-20℃~200℃的試藥而進行。

【第12項】 如請求項10記載之非水電解質二次電池，其中

前述物理的處理係使用研磨機(grinder)、珠磨機(bead mill)、對向衝突處理裝置(counter collision processing device)、高壓均質機(high pressure homogenizer)或噴水器(water jet)而進行。

【第13項】如請求項1記載之非水電解質二次電池，

前述溶媒係N-甲基吡咯啶酮。

【第14項】一種非水電解質二次電池之製造方法，其具有:

(a) 準備正極、負極、配置於前述正極與前述負極之間的隔離膜、及電解液的步驟；

(b) 將前述正極、前述負極、及前述隔離膜加以積層，並浸漬至於電解液的步驟；

(c) 準備前述正極的步驟係具有:

(c1) 形成具有纖維素及溶媒，且有碳酸氣體溶解的正極用黏合劑的步驟；

(c2) 形成具有正極活性物質及前述正極用黏合劑的漿料的步驟；

(c3) 藉由將前述漿料塗佈於集電體，而形成前述正極的步驟，

其中前述正極活性物質係至少具有鹼金屬元素作為構成元素，

於前述(b)步驟，

前述纖維素係被覆於前述正極活性物質之表面的一部分或全部，前述鹼金屬元素之碳酸化合物係被覆於前述纖維素之表面的一部分或全部。

【第15項】 如請求項14記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述正極用黏合劑係進一步具有熱可塑性樹脂。

【第16項】 如請求項15記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

於前述(b)步驟，前述熱可塑性樹脂係有吸收前述電解液的聚合物凝膠形成。

【第17項】 如請求項15記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

於前述正極用黏合劑，纖維素為5質量%以上80質量%以下，前述熱可塑性樹脂為20質量%以上95質量%以下。

【第18項】 如請求項14記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

於包含前述纖維素及前述溶媒的黏合劑溶媒中，前述碳酸氣體以50mg/L以上、9000mg/L以下的濃度溶解。

【第19項】 如請求項14記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述纖維素係纖維徑(直徑)為0.002μm以上、1μm以下，纖維長度為0.5μm以上、10mm以下，縱橫比(纖維長度/纖維徑)為2以上100000以下。

【第20項】 如請求項14記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述纖維素係包含藉由纖維素與添加劑之反應而纖維素之親水基被取代為疏水基的纖維素。

【第21項】 如請求項20記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述纖維素係包含藉由羥基之一部分被取代為羧基而經疏水化的纖維素。

【第22項】 如請求項21記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述纖維素係包含經環氧乙烷加成處理或環氧丙烷加成處理的纖維素。

【第23項】 如請求項19記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述纖維素係經解纖處理者，

前述解纖處理係化學的處理或物理的處理。

【第24項】 如請求項23記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述化學的處理係添加一種類以上之pH值為0.1以上13以下，熔點為-20℃~200℃之試藥。

【第25項】 如請求項23記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述物理的處理係使用研磨機、珠磨機、對向衝突處理裝置、高壓均質機或噴水器而進行。

【第26項】 如請求項14記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述溶媒係N-甲基吡咯啶酮。

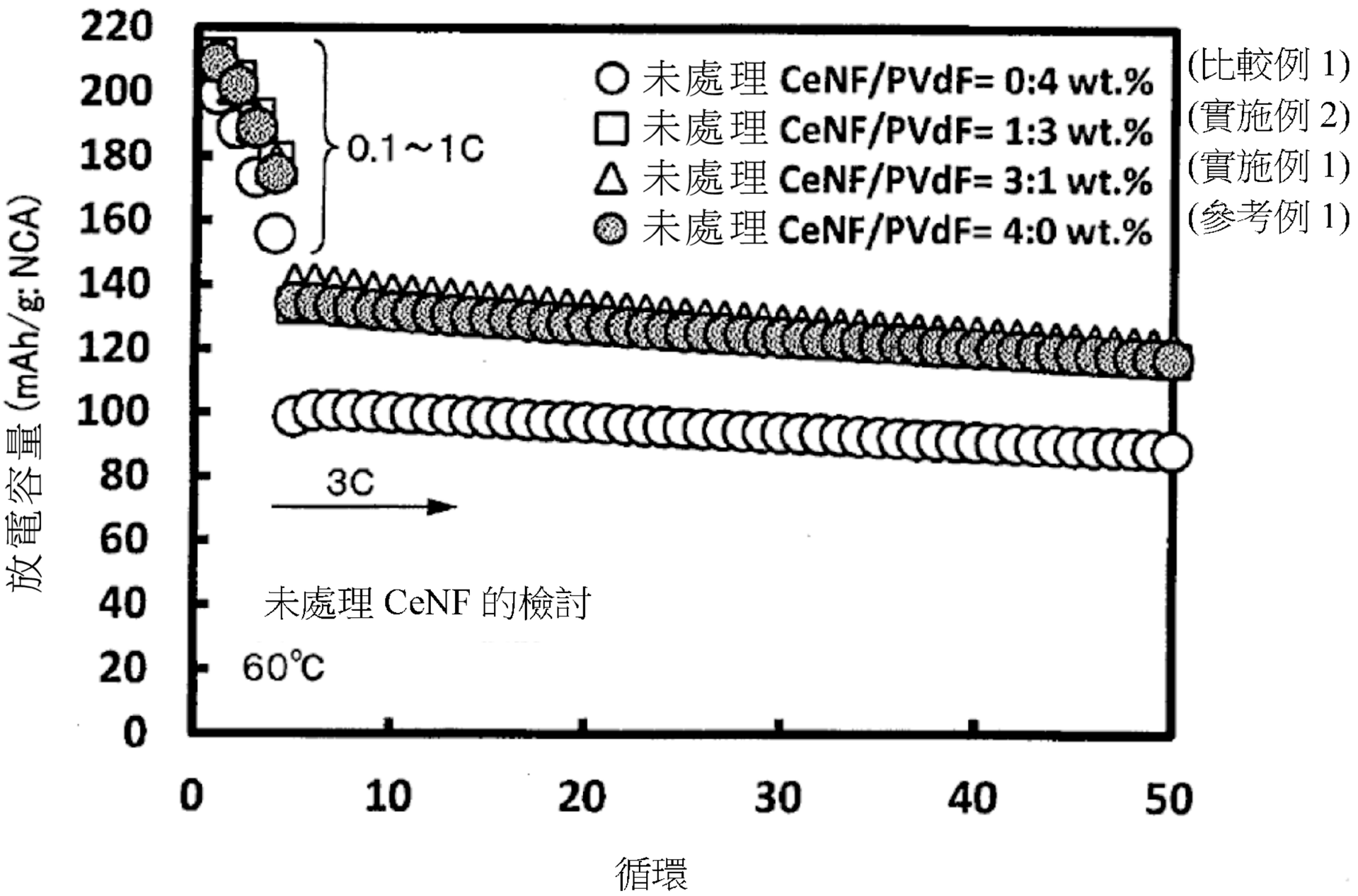
【第27項】 如請求項26記載之非水電解質二次電池之製造方法，其中

前述(c1)步驟係具有:

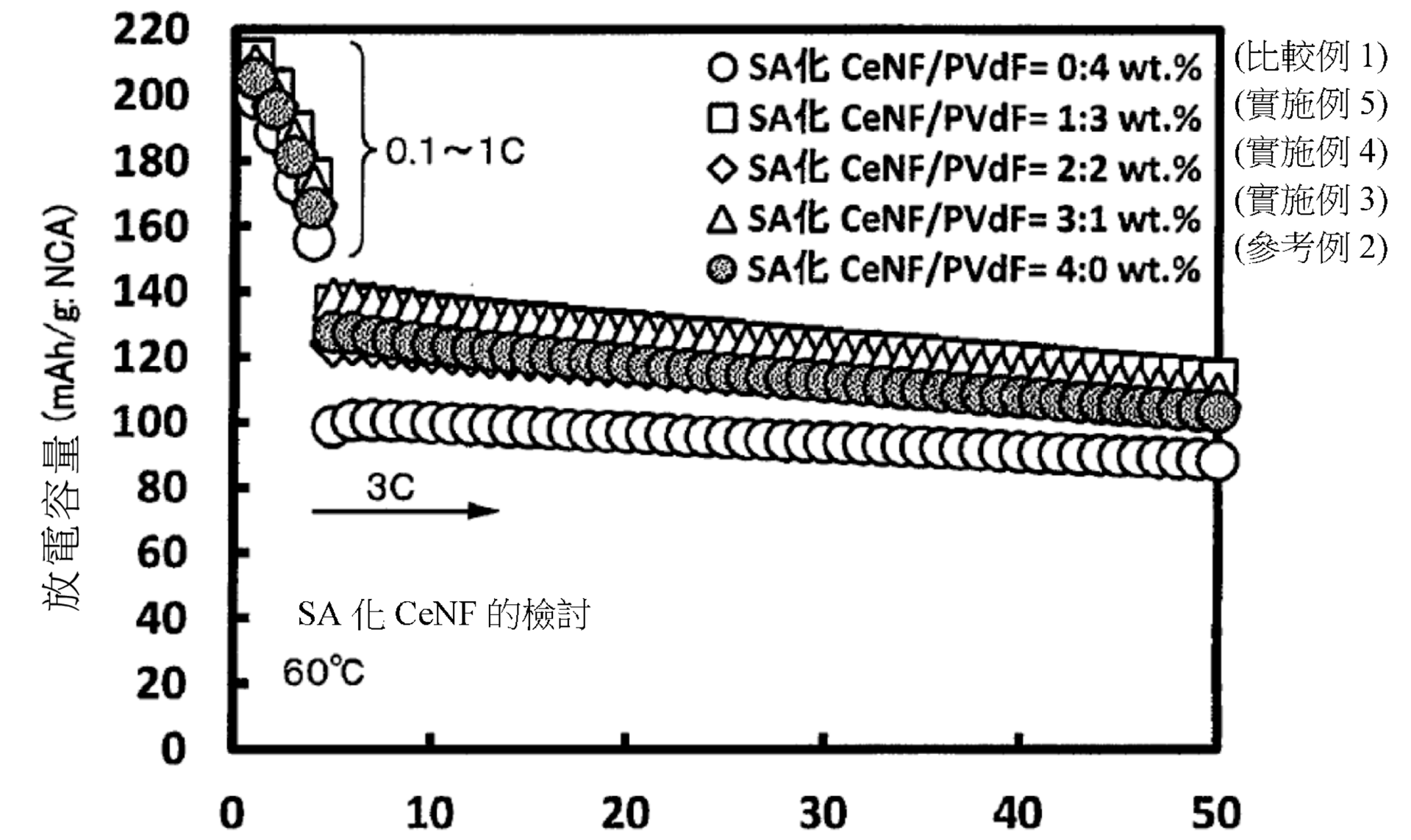
獲得含有前述纖維素、液狀媒體、及前述N-甲基-2-吡咯啶酮的混合溶媒液的步驟，

使前述混合溶媒液中之前述液狀媒體蒸發而提高N-甲基-2-吡咯啶酮的濃度的步驟。

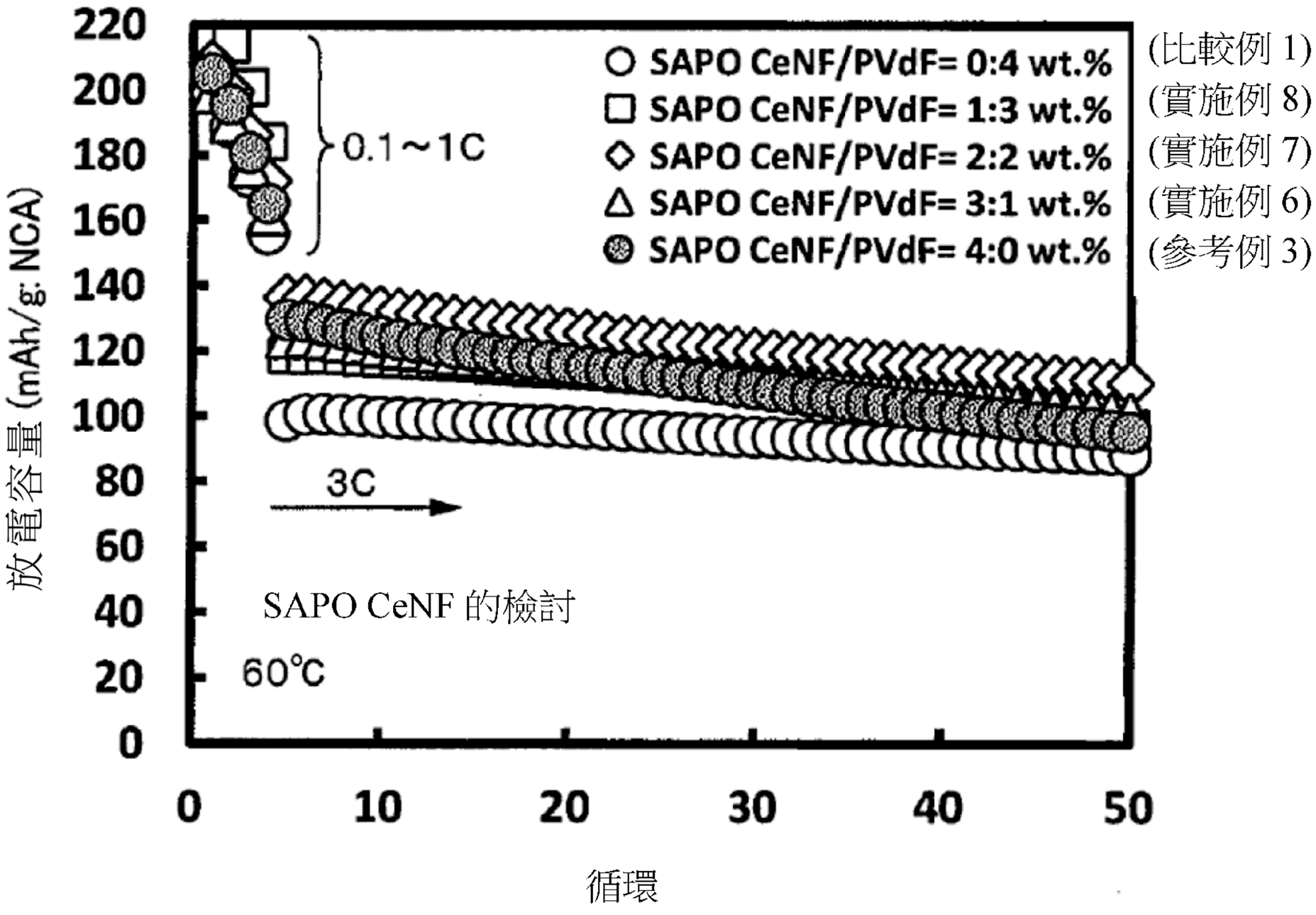
【發明圖式】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
未處理 CeNF 的檢討
60℃
未處理 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
未處理 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
未處理 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
未處理 CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 2)
(實施例 1)
(參考例 1)
0
10
20
30
40
50
循環

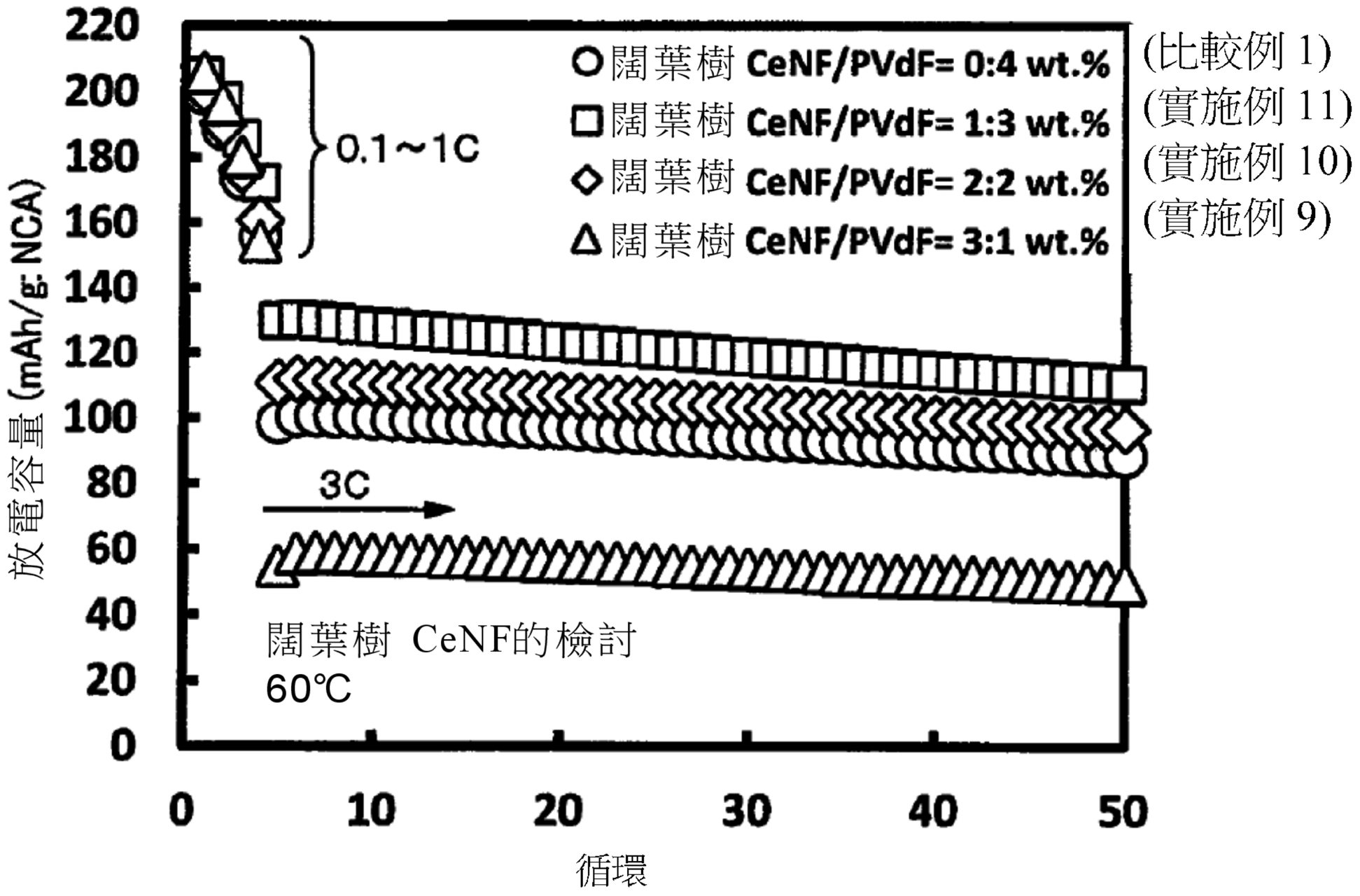
【圖1】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
SA 化 CeNF 的檢討
60℃
SA化 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 5)
(實施例 4)
(實施例 3)
(參考例 2)
0
10
20
30
40
50
循環

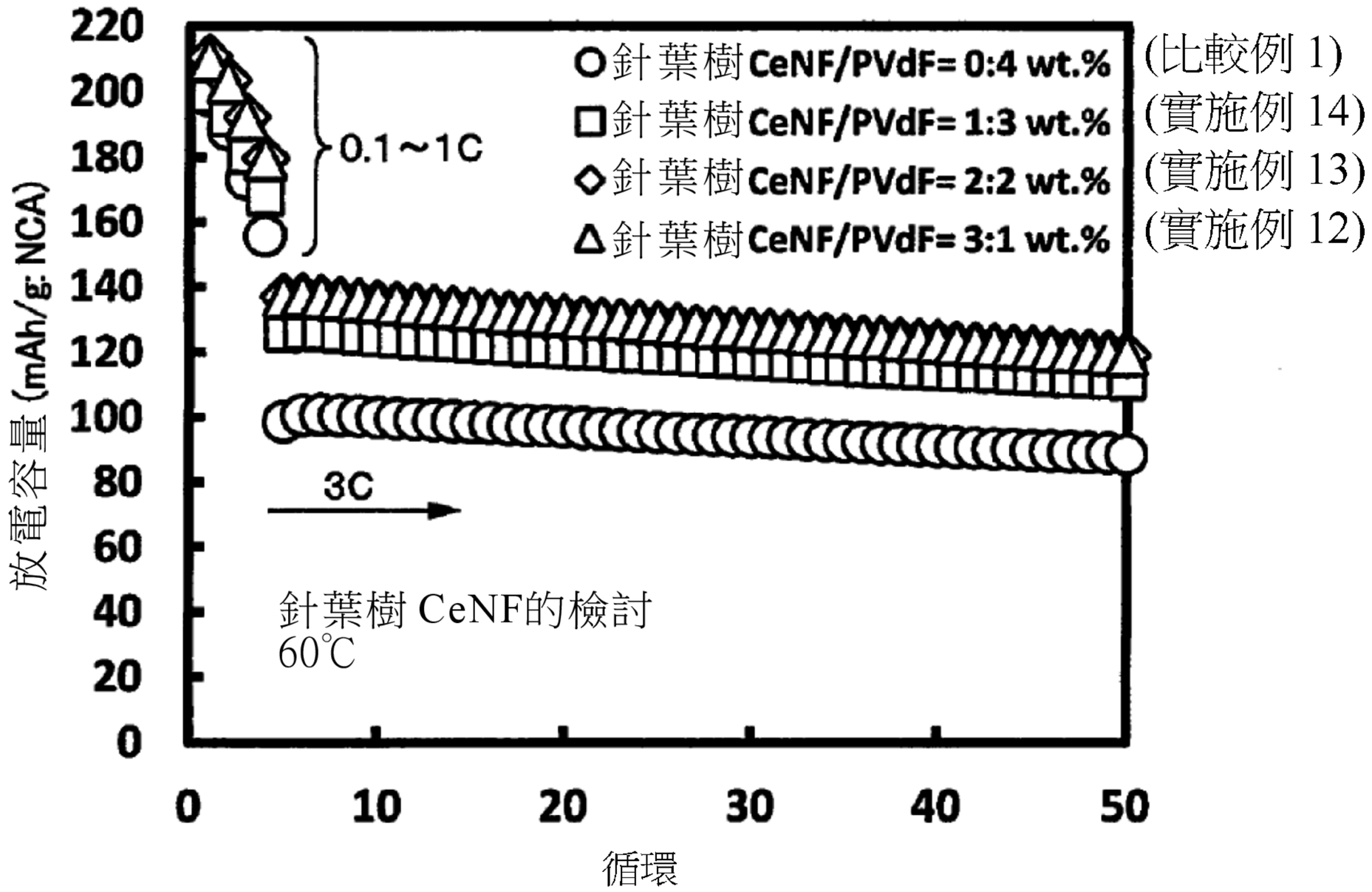
【圖2】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
SAPO CeNF 的檢討
60℃
SAPO CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 8)
(實施例 7)
(實施例 6)
(參考例 3)
0
10
20
30
40
50
循環

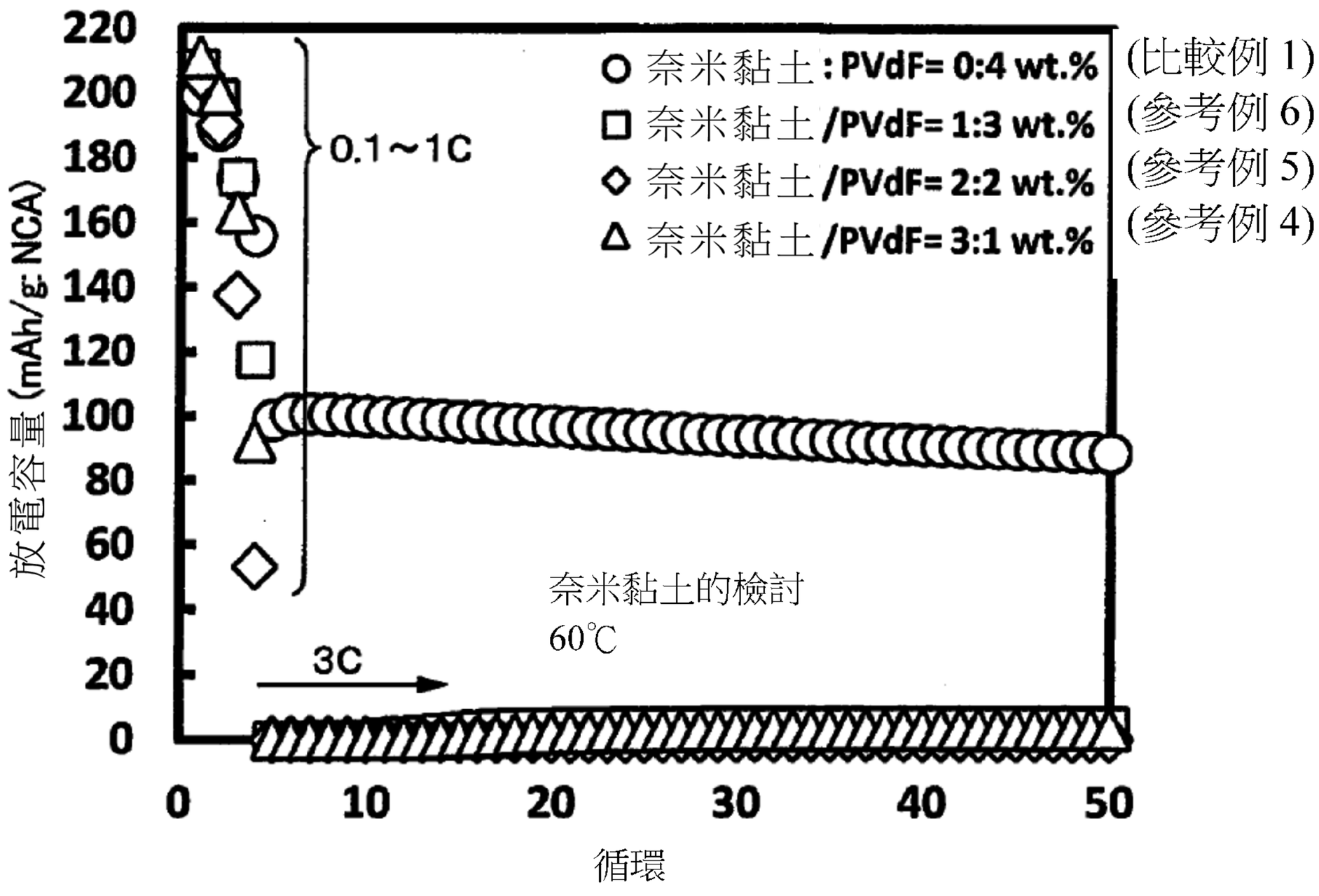
【圖3】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
闊葉樹 CeNF的檢討
60℃
闊葉樹 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
(比較例 1)
(實施例 11)
(實施例 10)
(實施例 9)
0
10
20
30
40
50
循環

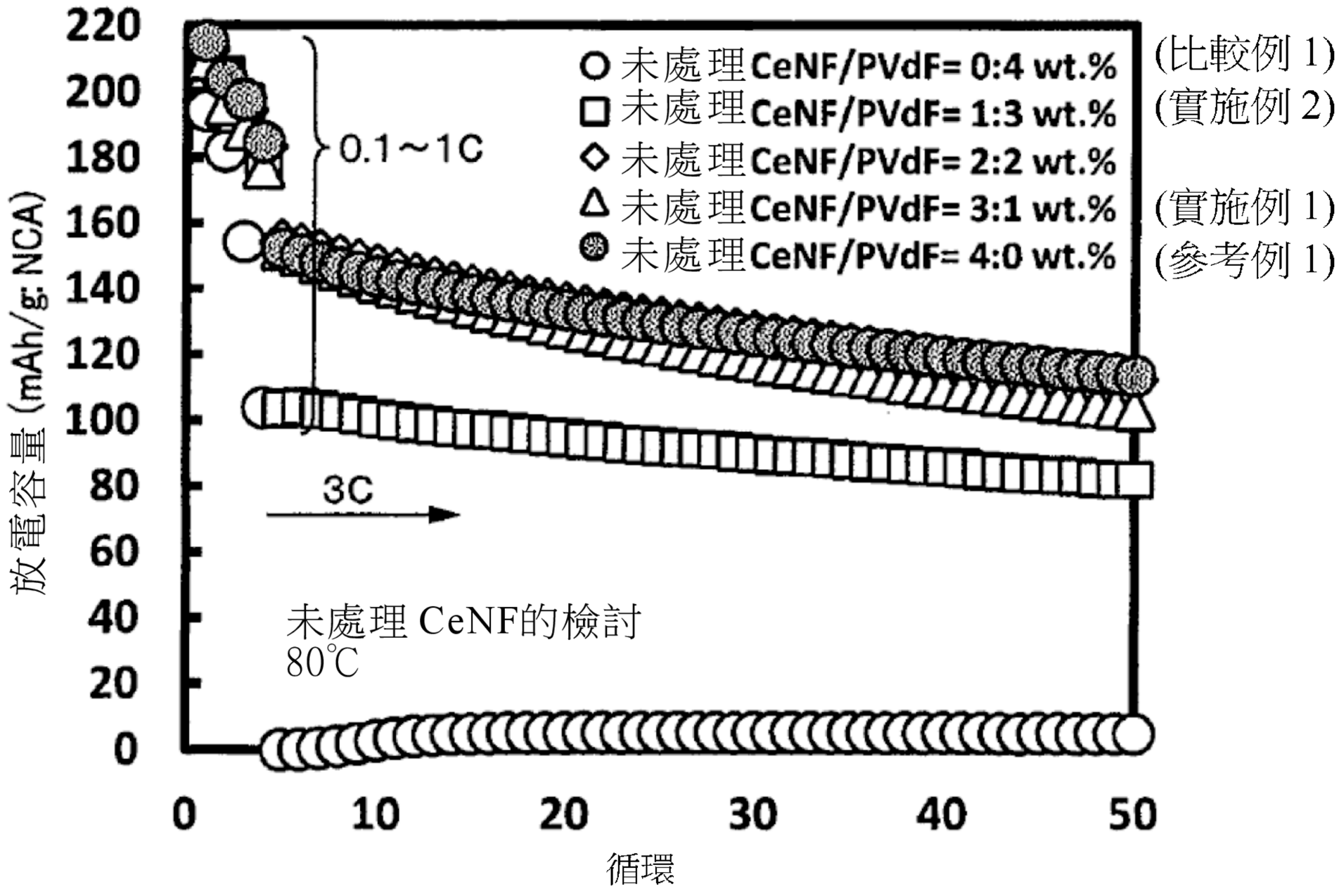
【圖4】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
針葉樹 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
針葉樹 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
針葉樹 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
針葉樹 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
(比較例 1)
(實施例 14)
(實施例 13)
(實施例 12)
針葉樹 CeNF的檢討
60℃
0
10
20
30
40
50
循環

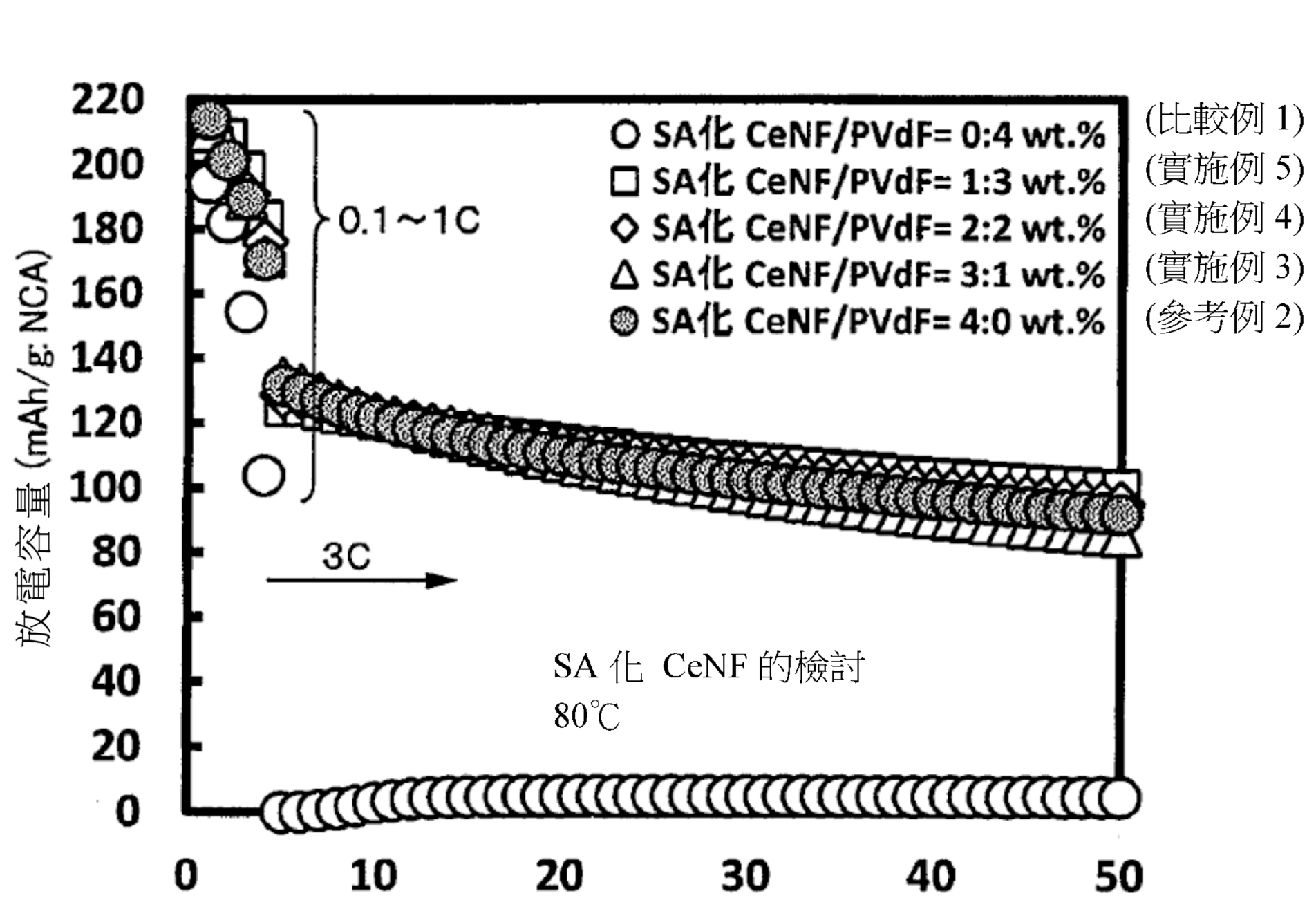
【圖5】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
奈米黏土 : PVdF= 0:4 wt.%
奈米黏土 /PVdF= 1:3 wt.%
奈米黏土 /PVdF= 2:2 wt.%
奈米黏土 /PVdF= 3:1 wt.%
(比較例 1)
(參考例 6)
(參考例 5)
(參考例 4)
奈米黏土的檢討
60℃
0
10
20
30
40
50
循環

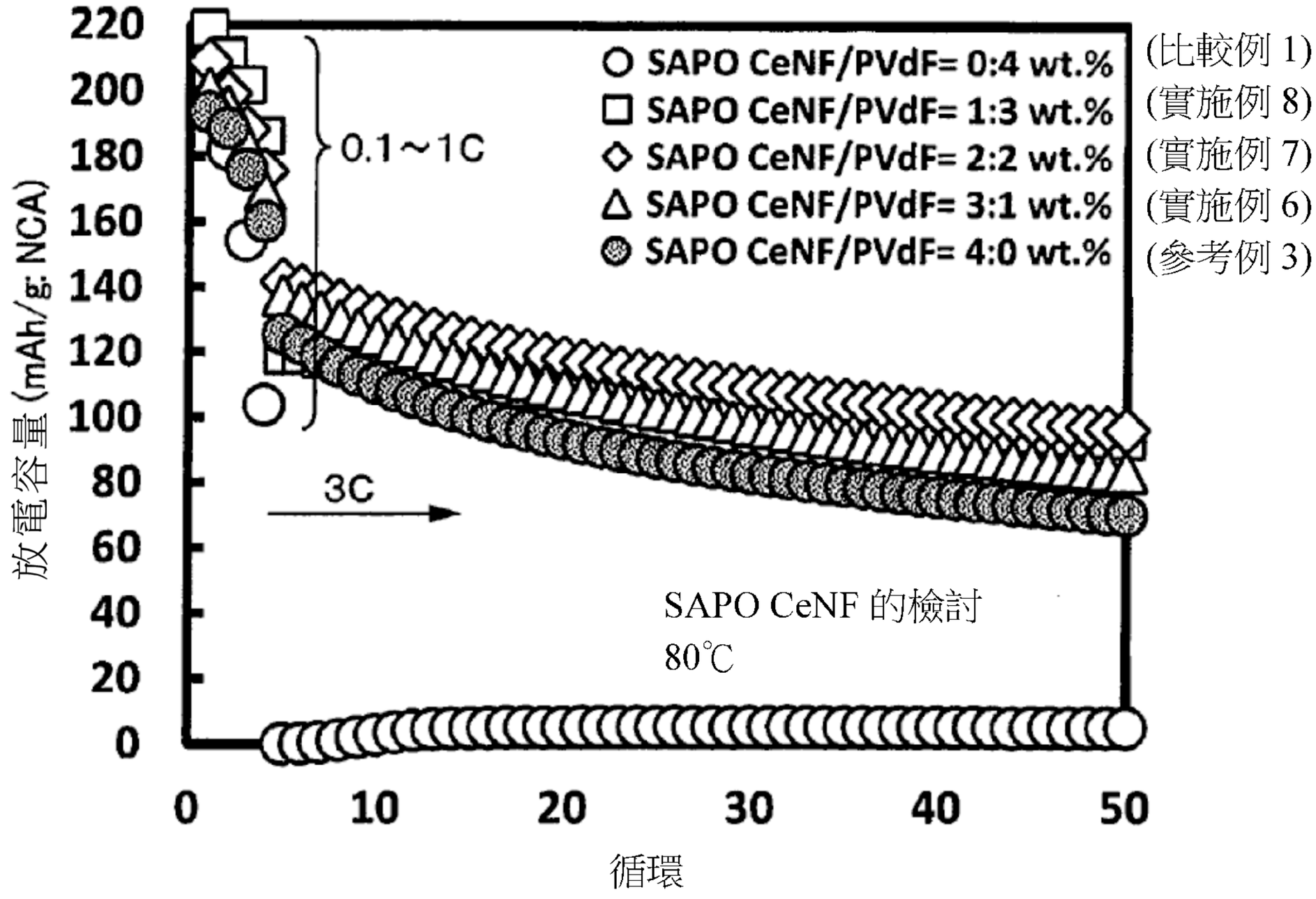
【圖6】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
未處理 CeNF的檢討
80℃
0
10
20
30
40
50
循環
未處理CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
未處理CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
未處理CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
未處理CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
未處理CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 2)
(實施例 1)
(參考例 1)

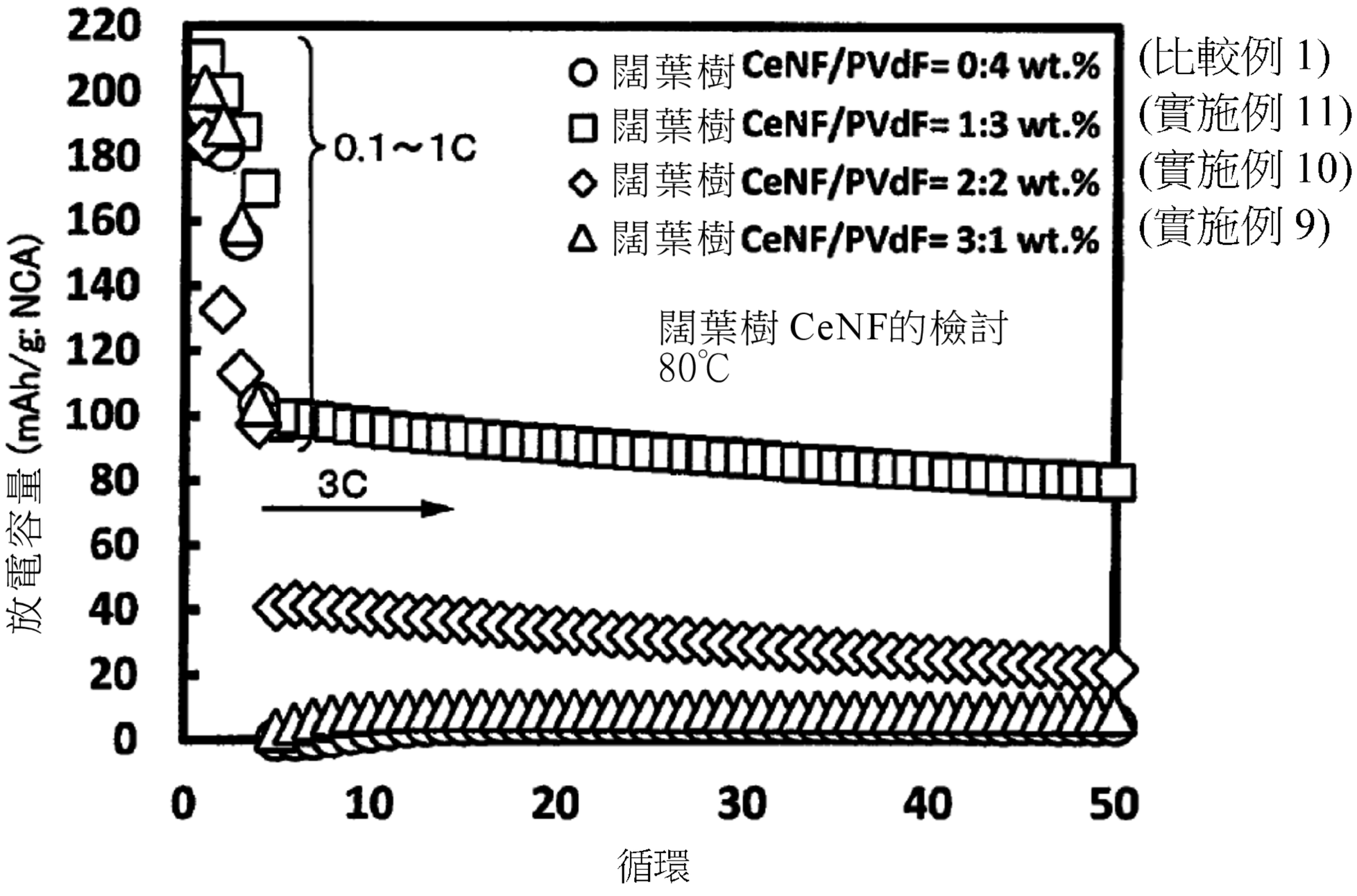
【圖7】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1～1C
3C
SA 化 CeNF 的檢討
80℃
0
10
20
30
40
50
循環
SA化 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
SA化 CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 5)
(實施例 4)
(實施例 3)
(參考例 2)

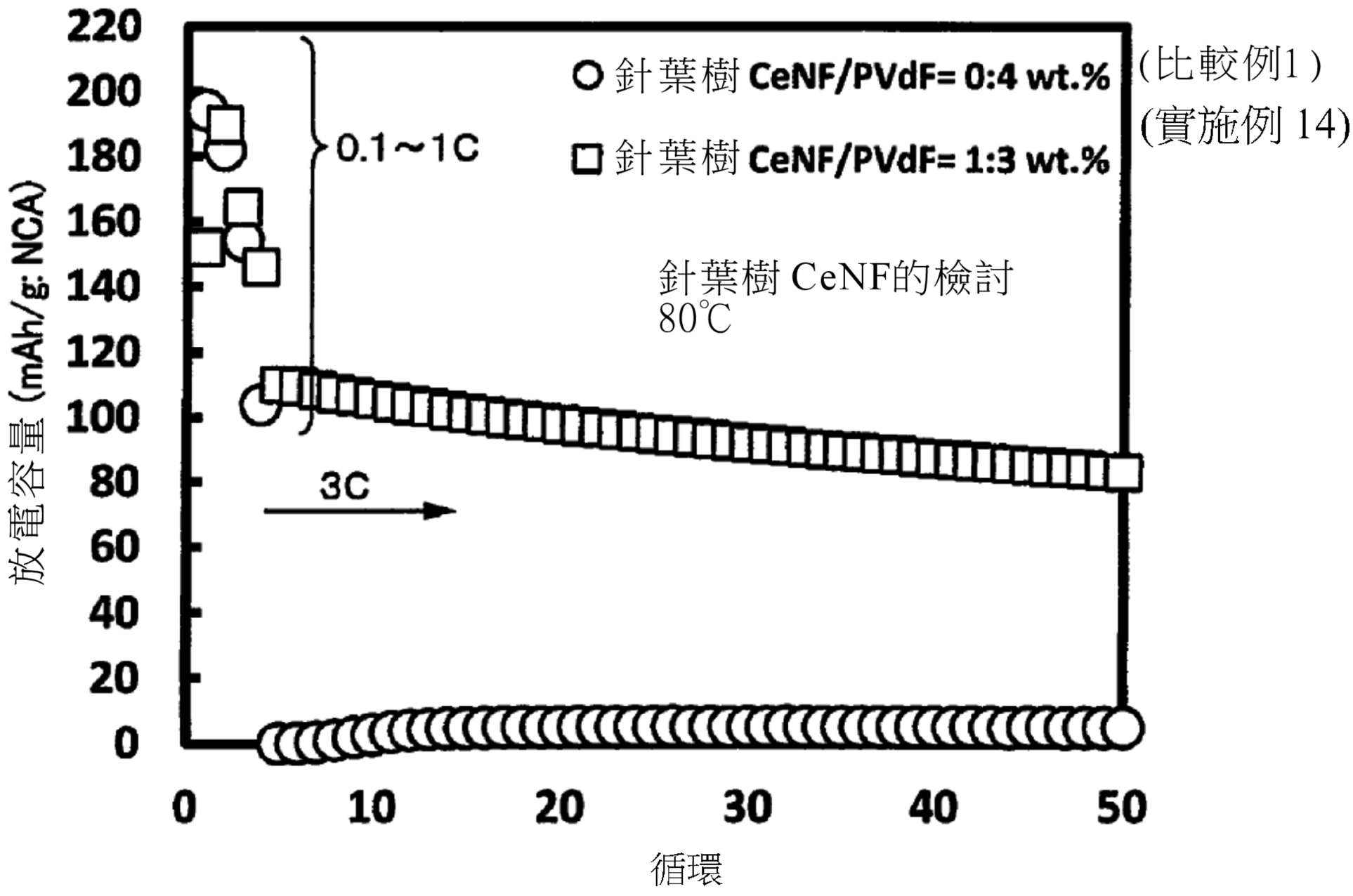
【圖8】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1~1C
3C
SAPO CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
SAPO CeNF/PVdF= 4:0 wt.%
(比較例 1)
(實施例 8)
(實施例 7)
(實施例 6)
(參考例 3)
SAPO CeNF 的檢討
80℃
0
10
20
30
40
50
循環

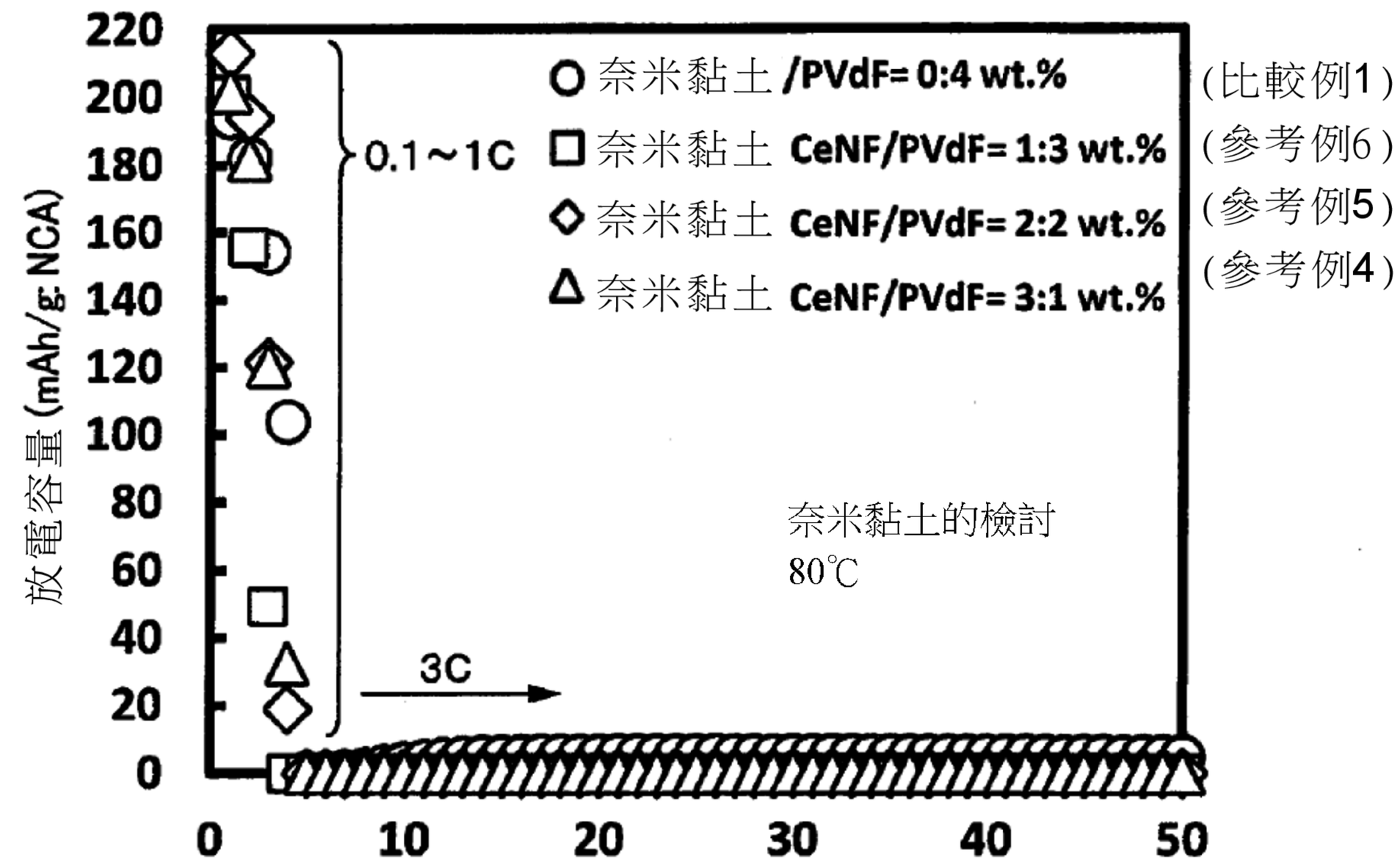
【圖9】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1~1C
3C
闊葉樹 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
闊葉樹 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
(比較例 1)
(實施例 11)
(實施例 10)
(實施例 9)
闊葉樹 CeNF的檢討
80℃
0
10
20
30
40
50
循環

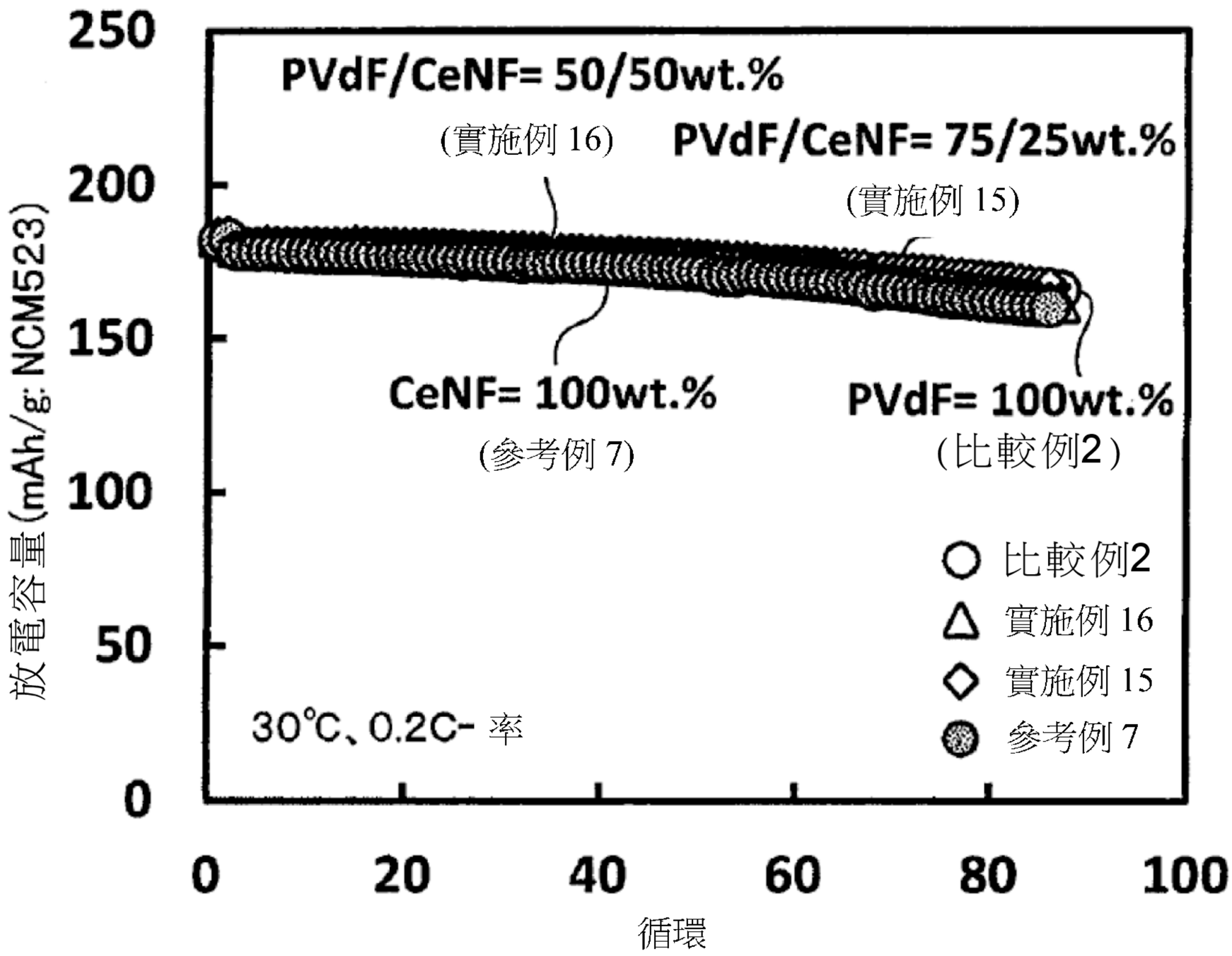
【圖10】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1~1C
3C
針葉樹 CeNF/PVdF= 0:4 wt.%
針葉樹 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
針葉樹 CeNF的檢討
80℃
(比較例1)
(實施例 14)
0
10
20
30
40
50
循環

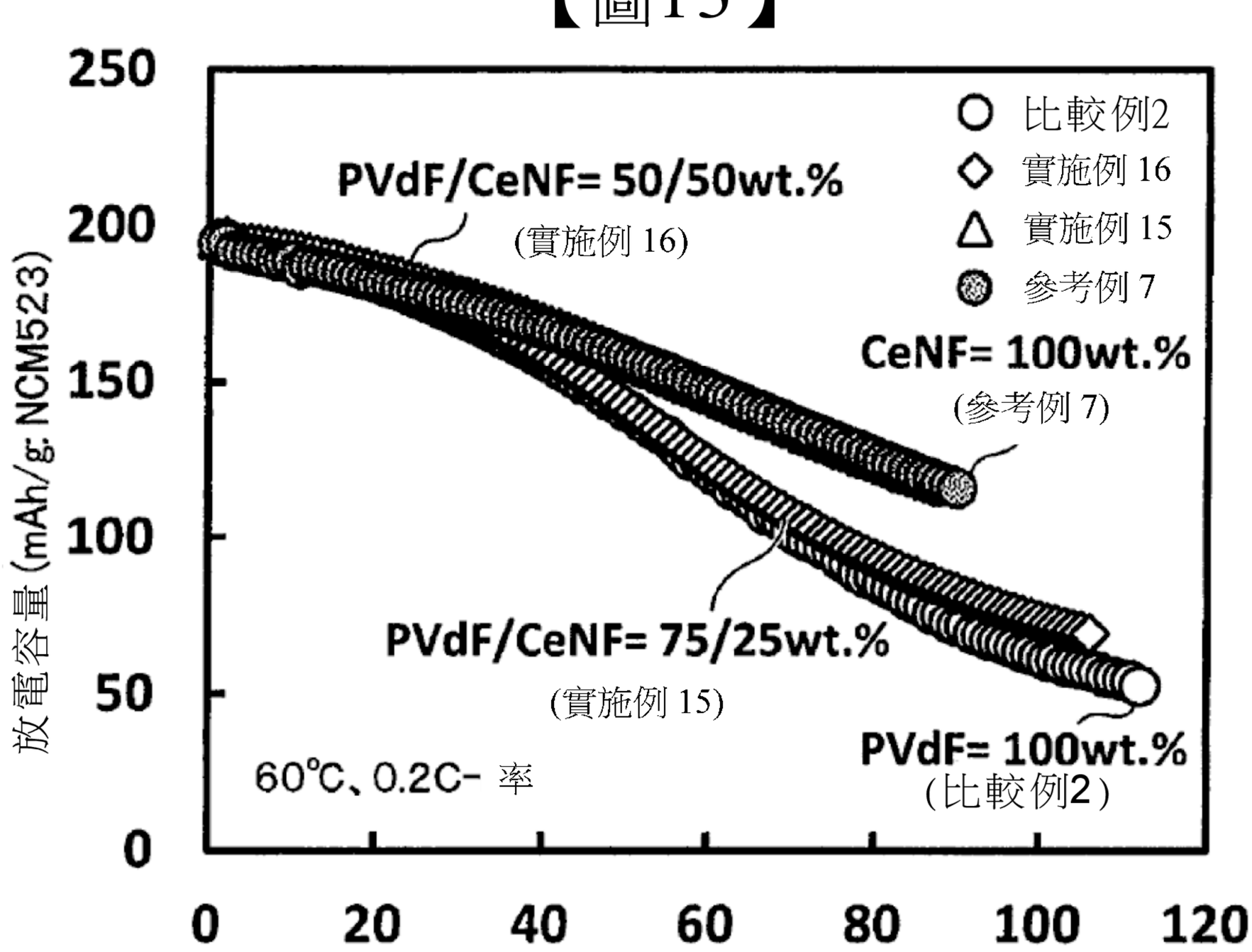
【圖11】


220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
放電容量 (mAh/g: NCA)
0.1~1C
3C
奈米黏土 /PVdF= 0:4 wt.%
奈米黏土 CeNF/PVdF= 1:3 wt.%
奈米黏土 CeNF/PVdF= 2:2 wt.%
奈米黏土 CeNF/PVdF= 3:1 wt.%
奈米黏土的檢討
80℃
(比較例1)
(參考例6)
(參考例5)
(參考例4)
0
10
20
30
40
50
循環

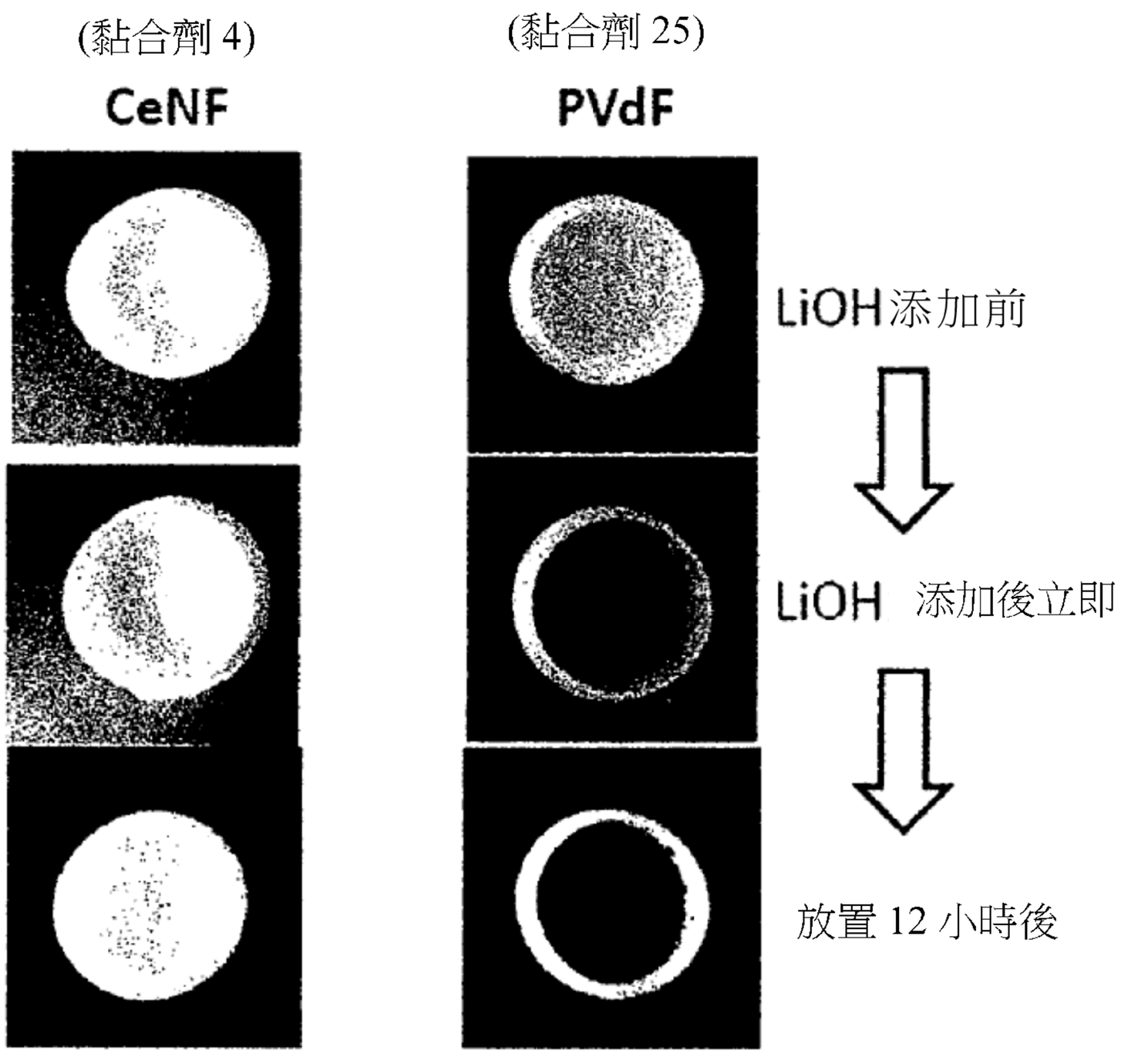
【圖12】


250
200
150
100
50
0
放電容量(mAh/g: NCM523)
PVdF/CeNF= 50/50wt.%
(實施例 16)
PVdF/CeNF= 75/25wt.%
(實施例 15)
CeNF= 100wt.%
(參考例 7)
PVdF= 100wt.%
(比較例2)
30℃、0.2C- 率
比較例2
實施例 16
實施例 15
參考例 7
0
20
40
60
80
100
循環

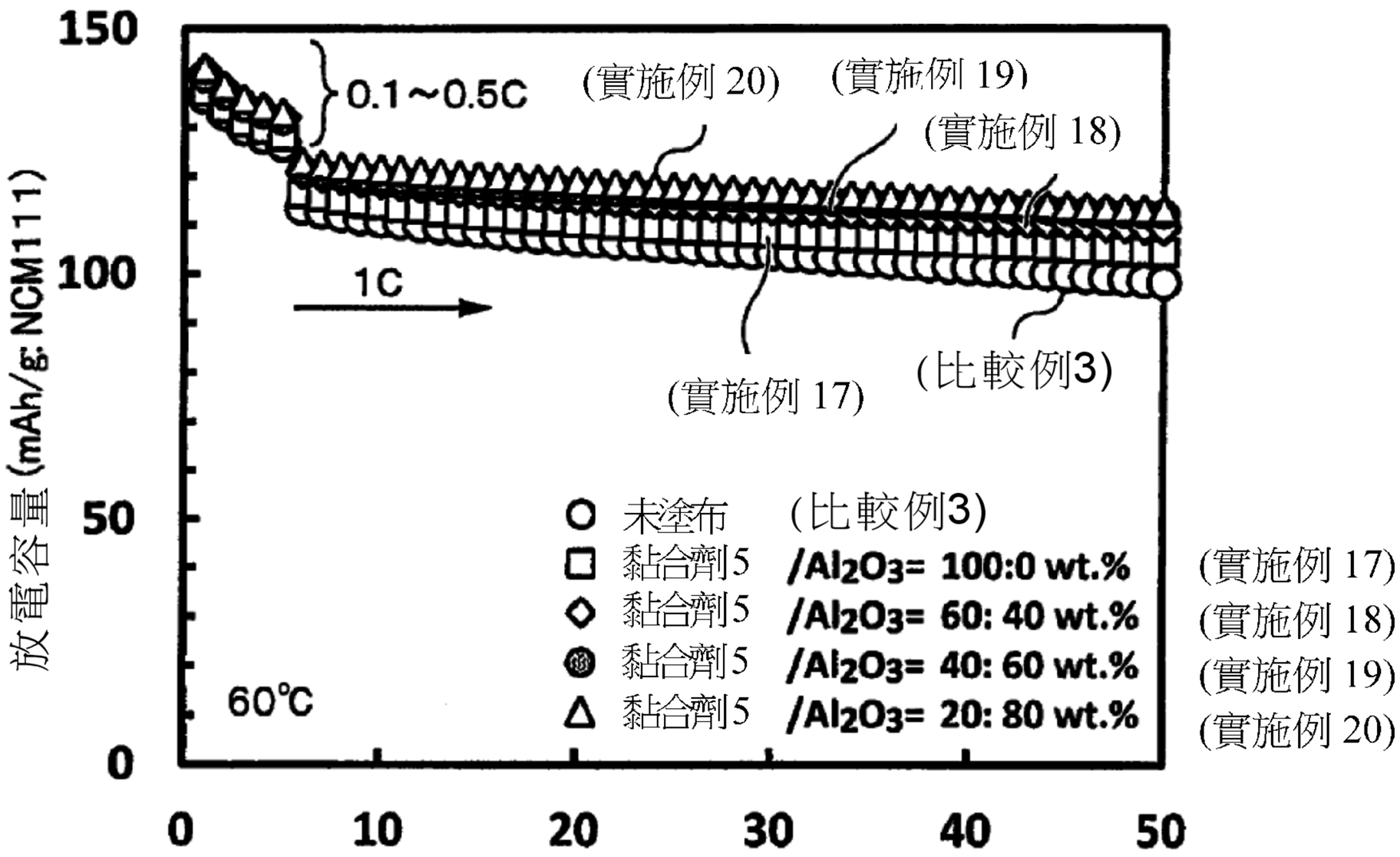
【圖13】


250
200
150
100
50
0
放電容量(mAh/g: NCM523)
比較例2
實施例 16
實施例 15
參考例 7
PVdF/CeNF= 50/50wt.%
(實施例 16)
CeNF= 100wt.%
(參考例 7)
PVdF/CeNF= 75/25wt.%
(實施例 15)
PVdF= 100wt.%
(比較例2)
60℃、0.2C- 率
0
20
40
60
80
100
120
循環

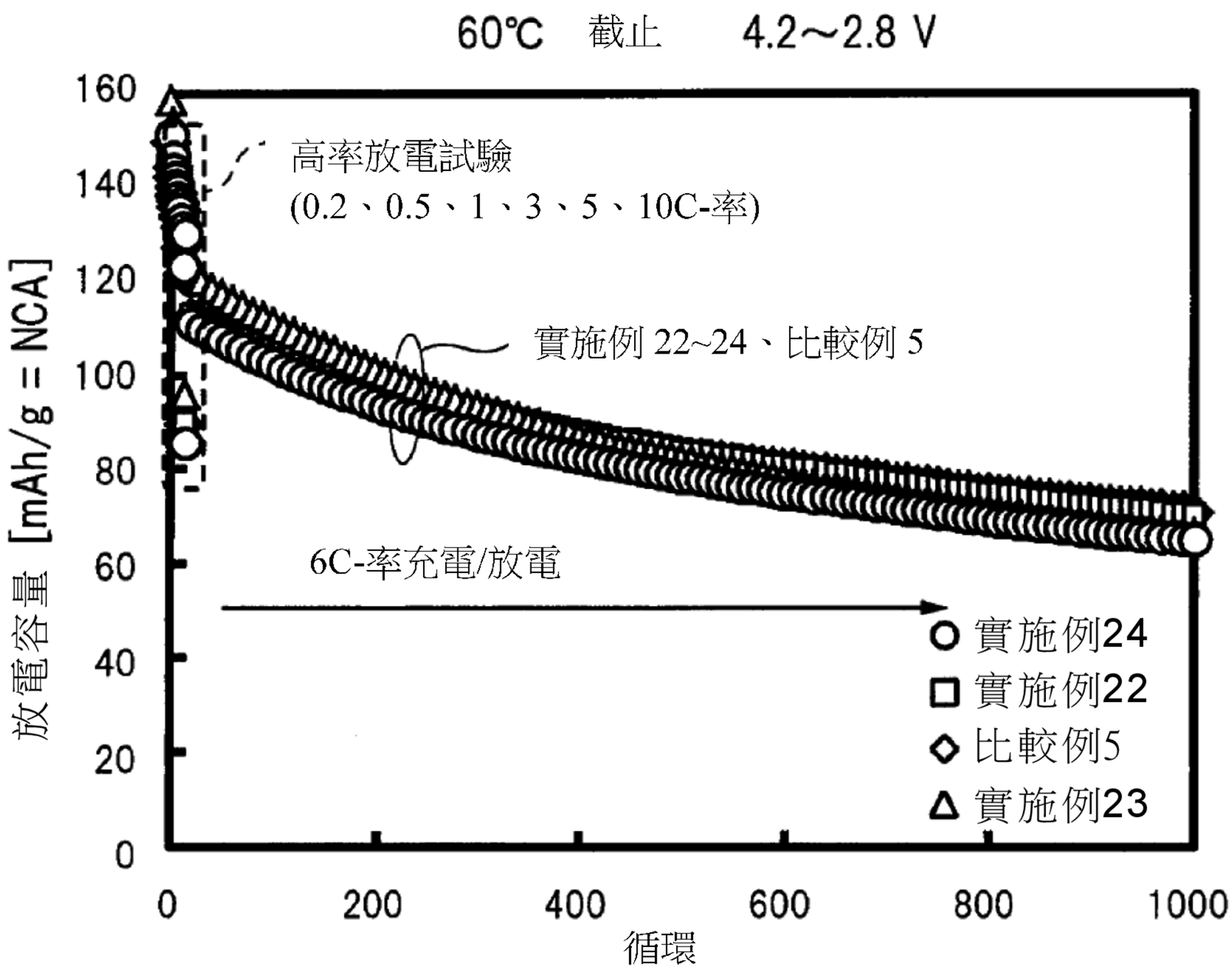
【圖14】


(黏合劑 4)
CeNF
(黏合劑 25)
PVdF
LiOH添加前
LiOH 添加後立即
放置 12 小時後
凝膠化耐性試驗 1
凝膠化耐性試驗 2

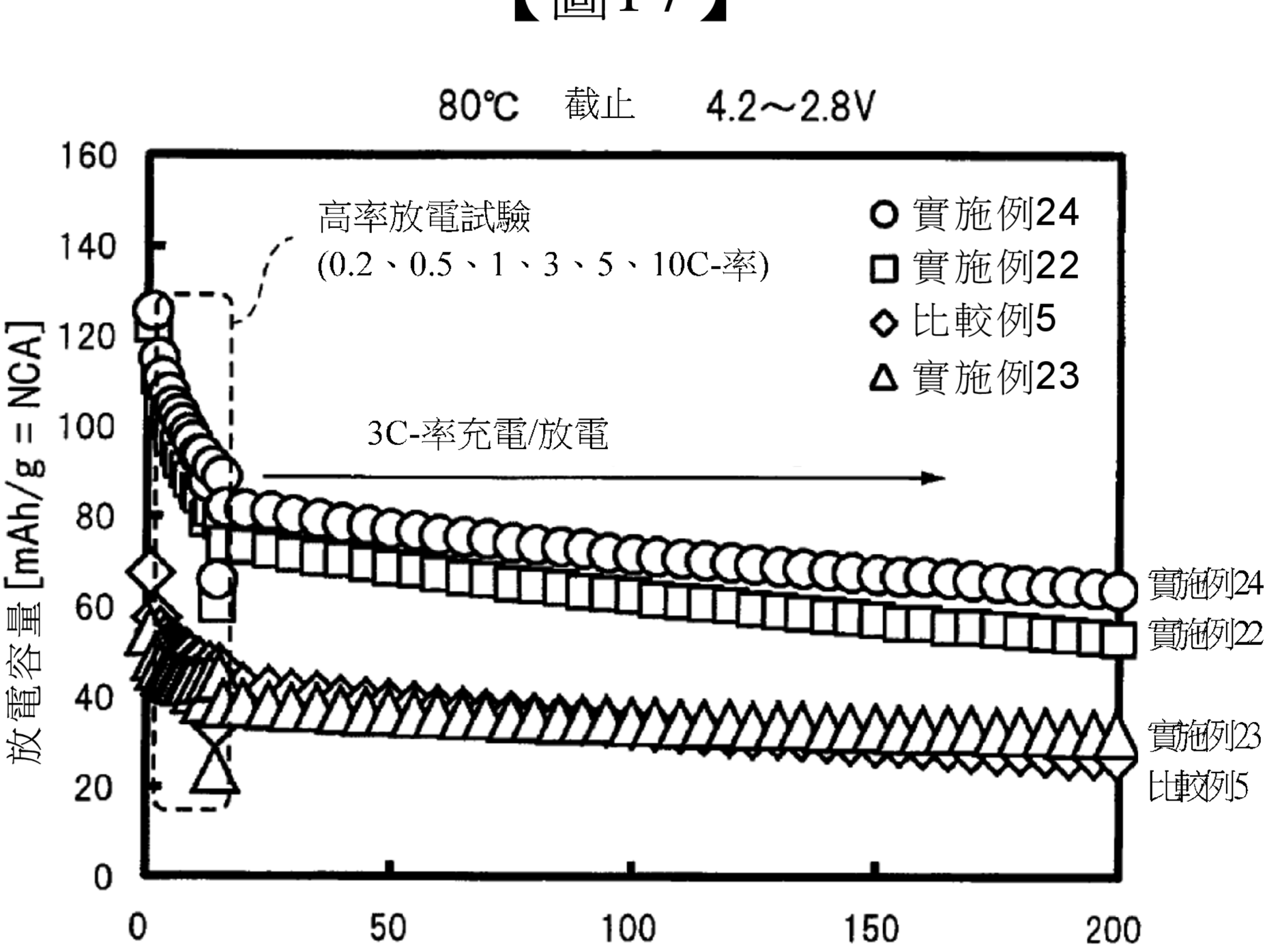
【圖15】


150
100
50
0
0.1~0.5C
1C
60℃
(實施例 20)
(實施例 19)
(實施例 18)
(實施例 17)
(比較例3)
○ 未塗布 (比較例3)
□ 黏合劑5 /Al2O3= 100:0 wt.% (實施例 17)
◇ 黏合劑5 /Al2O3= 60: 40 wt.% (實施例 18)
黏合劑5 /Al2O3= 40: 60 wt.% (實施例 19)
△ 黏合劑5 /Al2O3= 20: 80 wt.% (實施例 20)
放電容量 (mAh/g NCM111)
0
10
20
30
40
50
循環

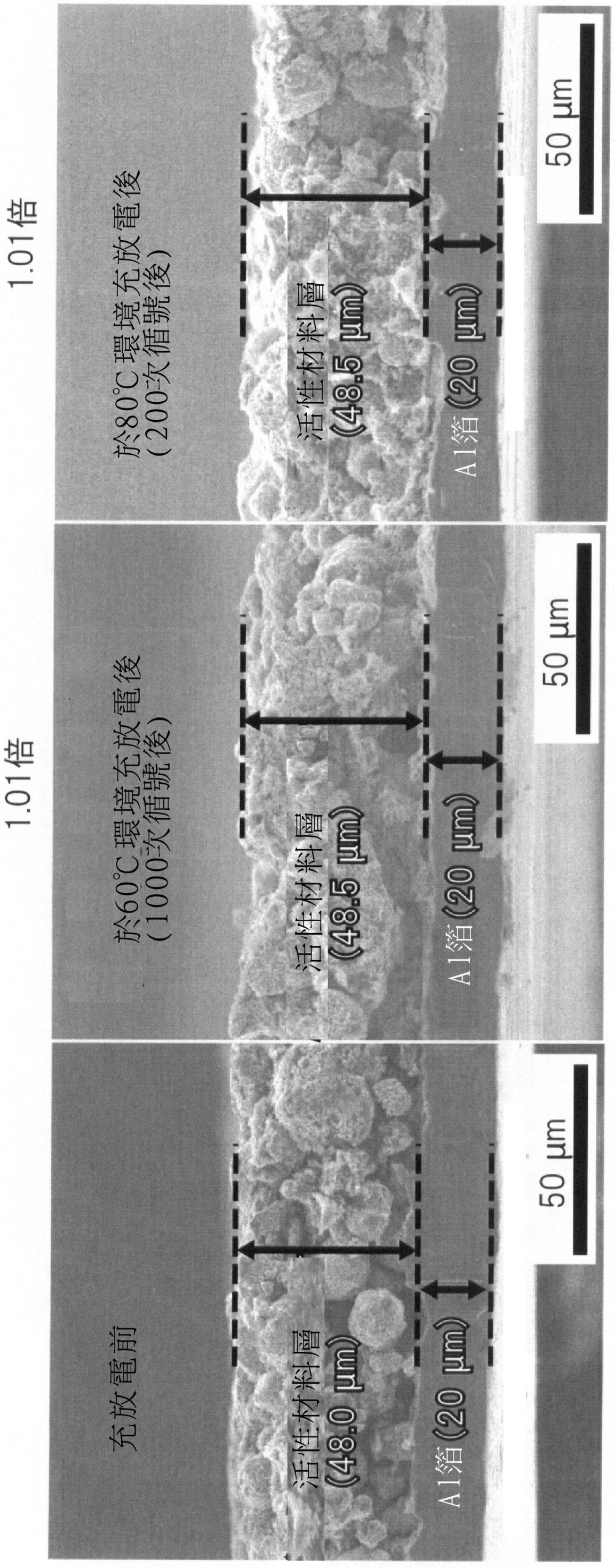
【圖16】


60℃ 截止 4.2～2.8 V
高率放電試驗
(0.2、0.5、1、3、5、10C-率)
實施例 22~24、比較例 5
6C-率充電/放電
實施例24
實施例22
比較例5
實施例23
放電容量 [mAh/g = NCA]
循環
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
200
400
600
800
1000

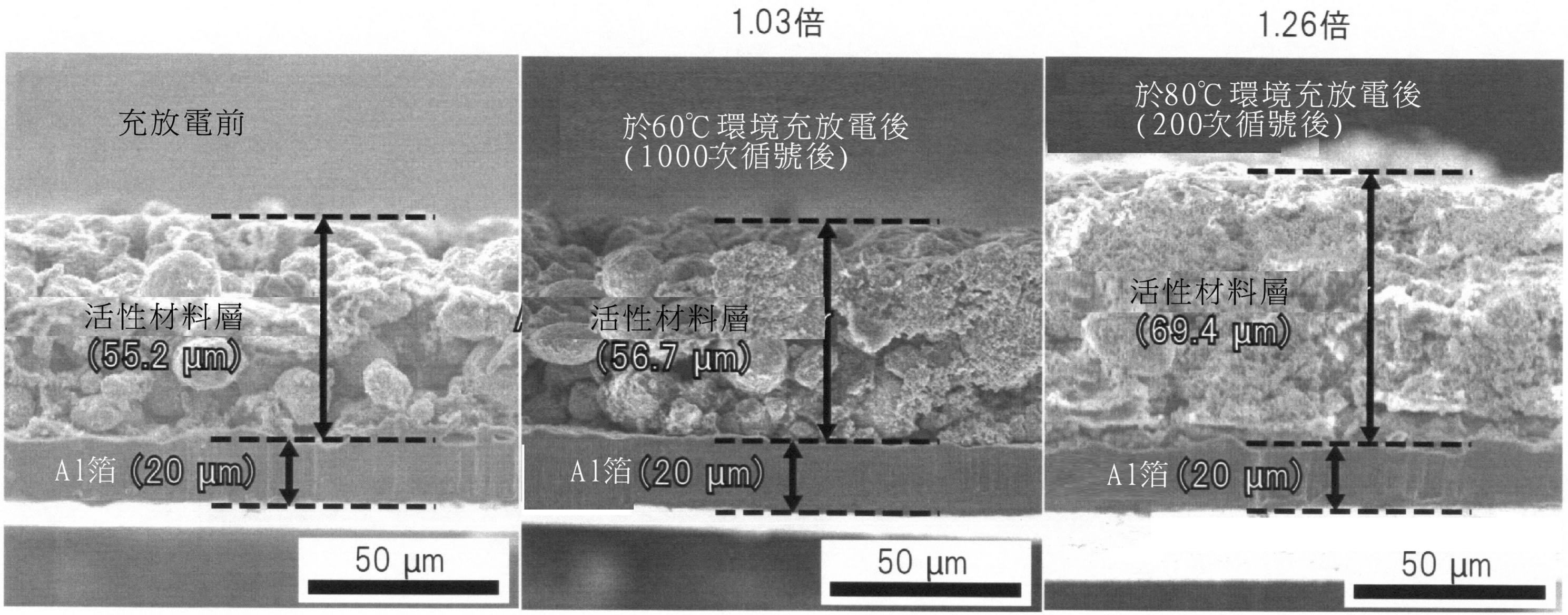
【圖17】


80℃ 截止 4.2～2.8V
高率放電試驗
(0.2、0.5、1、3、5、10C-率)
3C-率充電/放電
實施例24
實施例22
比較例5
實施例23
放電容量 [mAh/g = NCA]
循環
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200

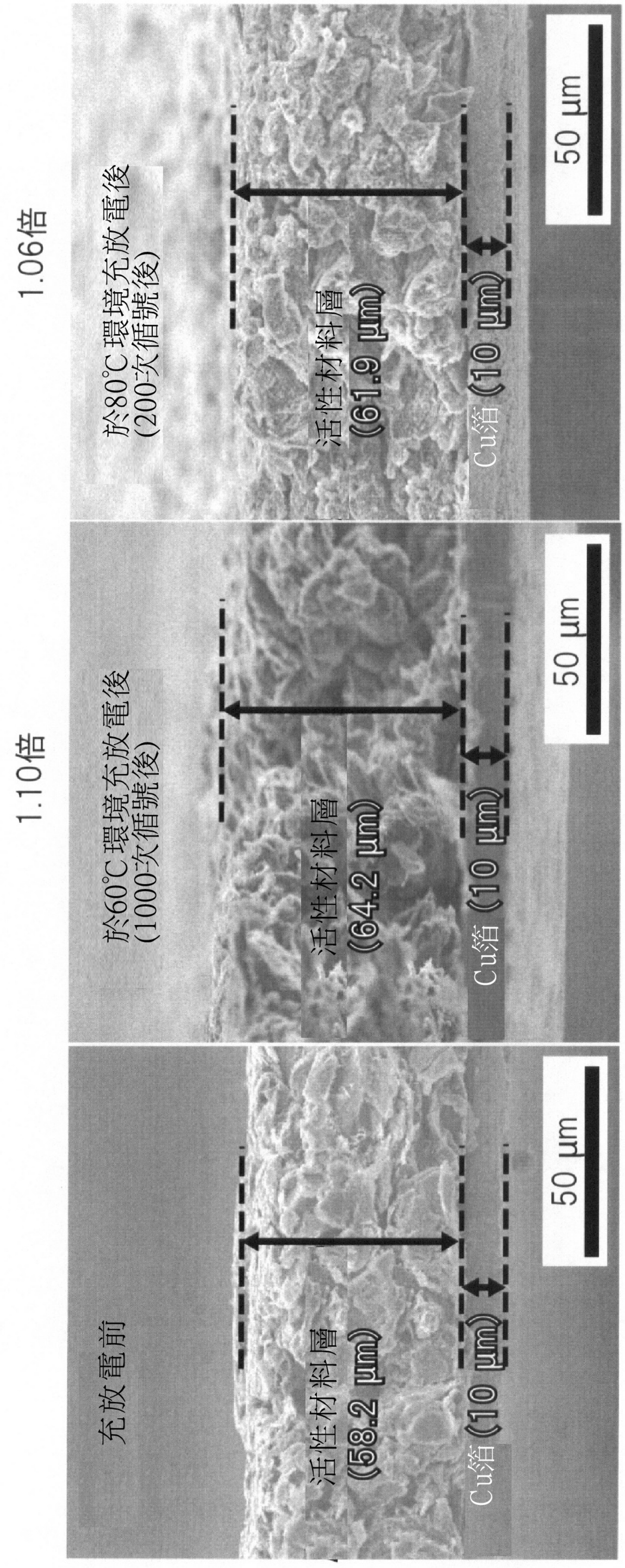
【圖18】


充放電前
活性材料層
(48.0 μm)
Al箔(20 μm)
50 μm
於60℃環境充放電後
(1000次循號後)
活性材料層
(48.5 μm)
Al箔(20 μm)
50 μm
於80℃環境充放電後
(200次循號後)
活性材料層
(48.5 μm)
Al箔(20 μm)
50 μm
1.01倍
1.01倍
1.01倍

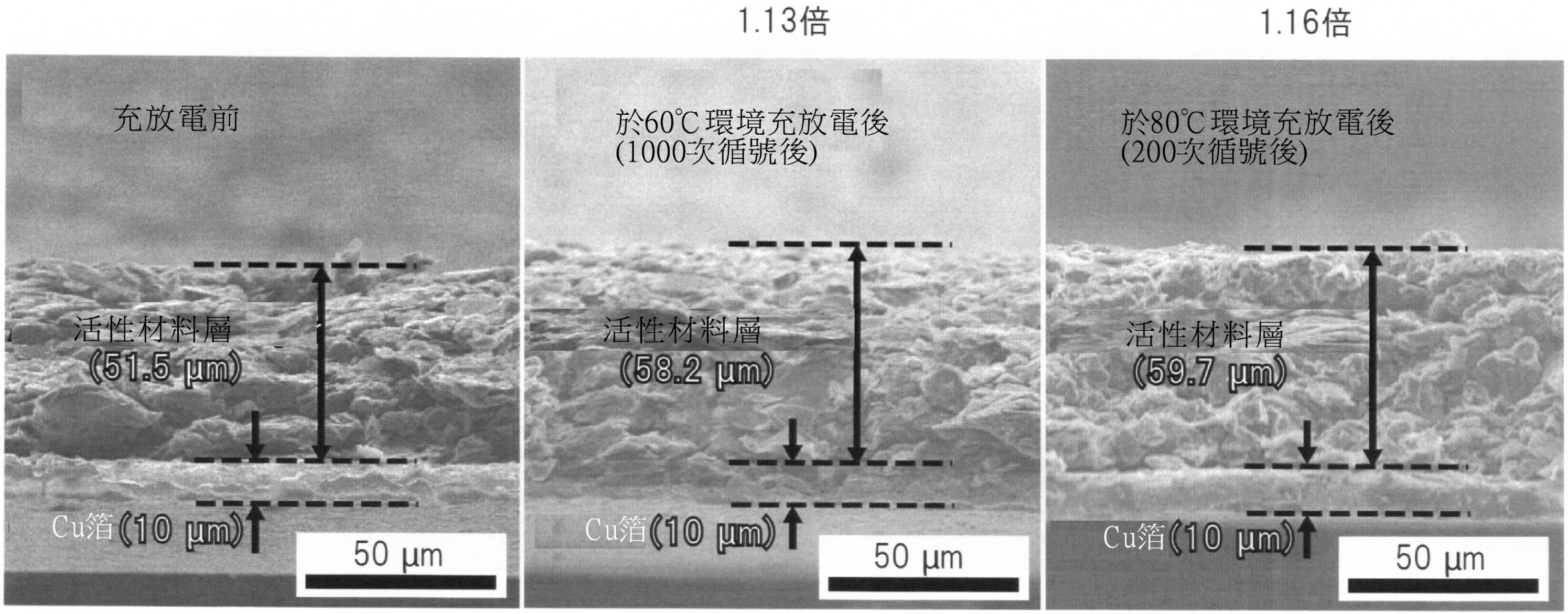
【圖19】


1.03倍
1.26倍
充放電前
活性材料層
(55.2 μm)
A1箔 (20 μm)
50 μm
於60℃環境充放電後
(1000次循號後)
活性材料層
(56.7 μm)
A1箔 (20 μm)
50 μm
於80℃環境充放電後
(200次循號後)
活性材料層
(69.4 μm)
A1箔 (20 μm)
50 μm

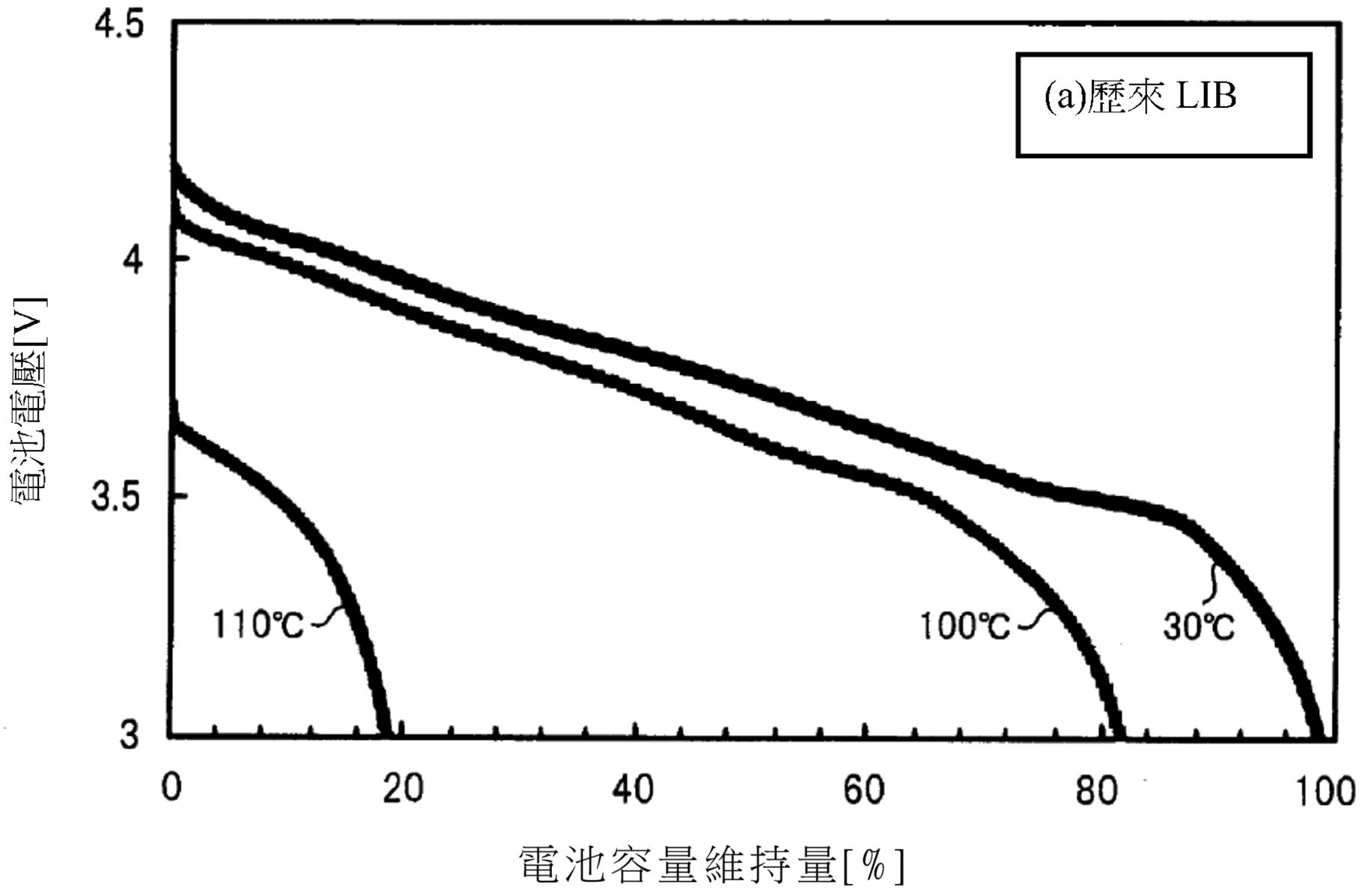
【圖20】


1.06倍
於80℃環境充放電後
(200次循環號後)
活性材料層
(61.9 μm)
Cu箔 (10 μm)
50 μm
1.10倍
於60℃環境充放電後
(1000次循環號後)
活性材料層
(64.2 μm)
Cu箔 (10 μm)
50 μm
充放電前
活性材料層
(58.2 μm)
Cu箔 (10 μm)
50 μm

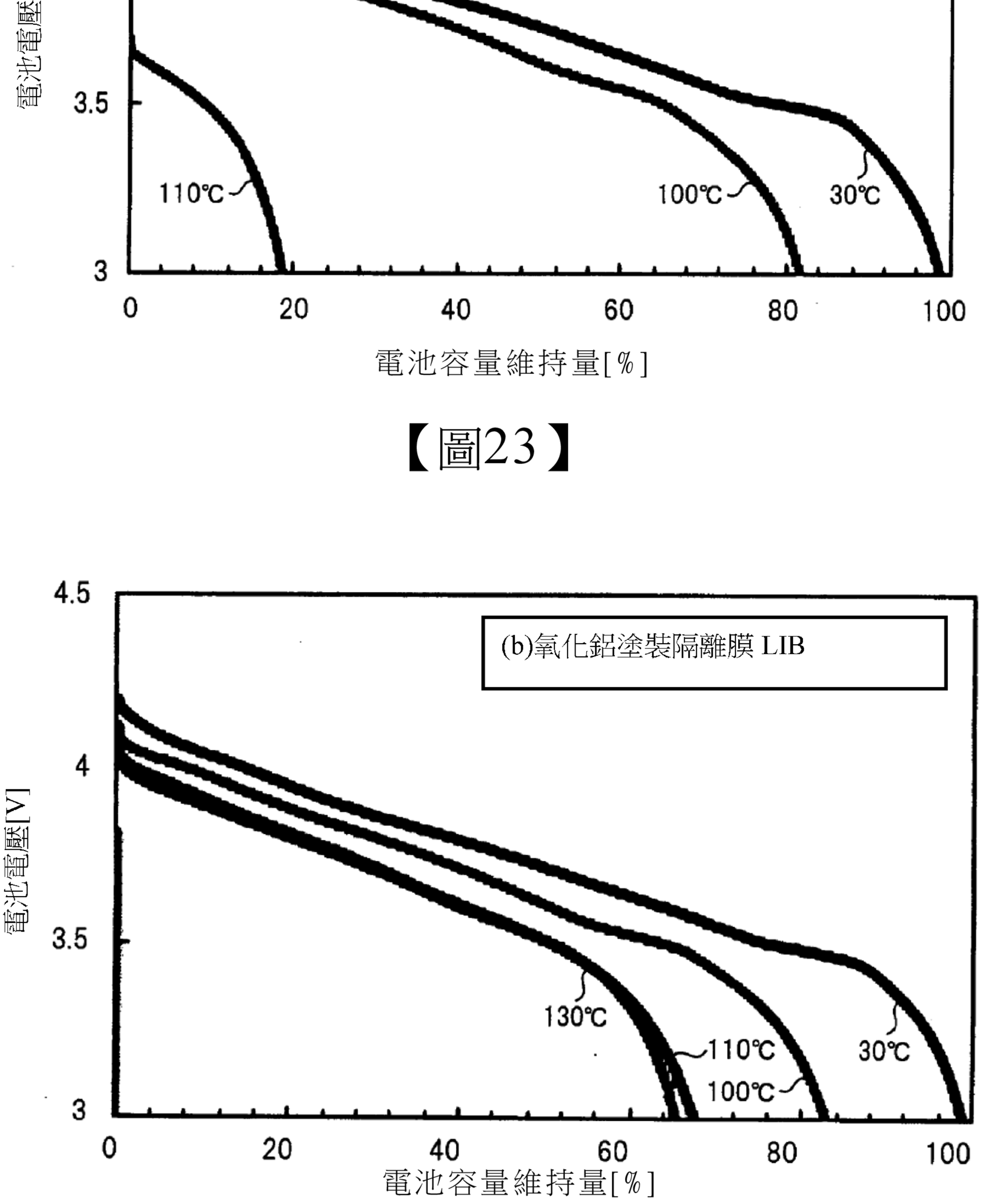
【圖21】


充放電前
活性材料層
(51.5 μm)
Cu箔(10 μm)
50 μm
1.13倍
於60℃環境充放電後
(1000次循號後)
活性材料層
(58.2 μm)
Cu箔(10 μm)
50 μm
1.16倍
於80℃環境充放電後
(200次循號後)
活性材料層
(59.7 μm)
Cu箔(10 μm)
50 μm

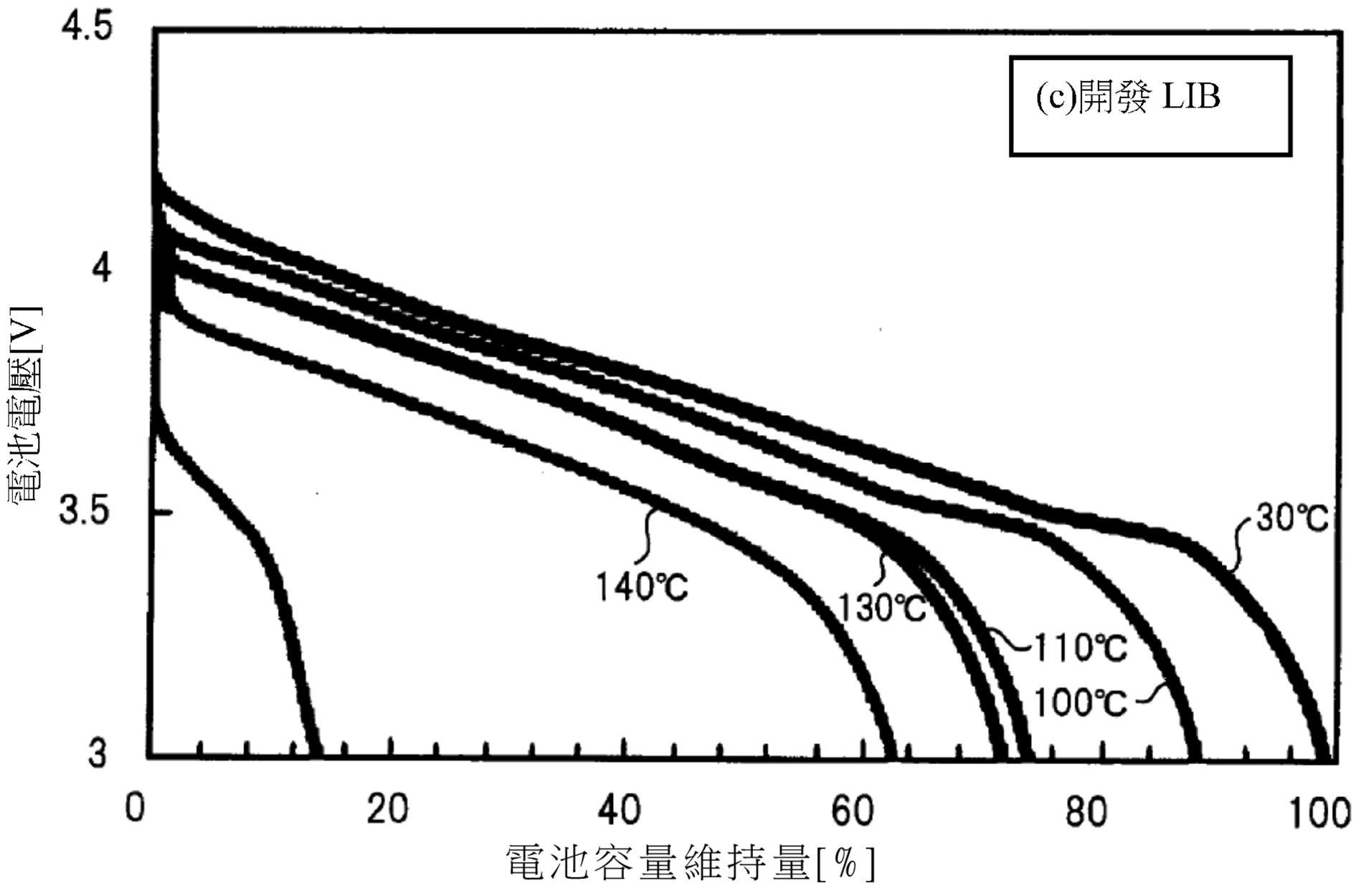
【圖22】


(a)歷來 LIB
電池電壓[V]
4.5
4
3.5
3
110℃
100℃
30℃
0
20
40
60
80
100
電池容量維持量[%]

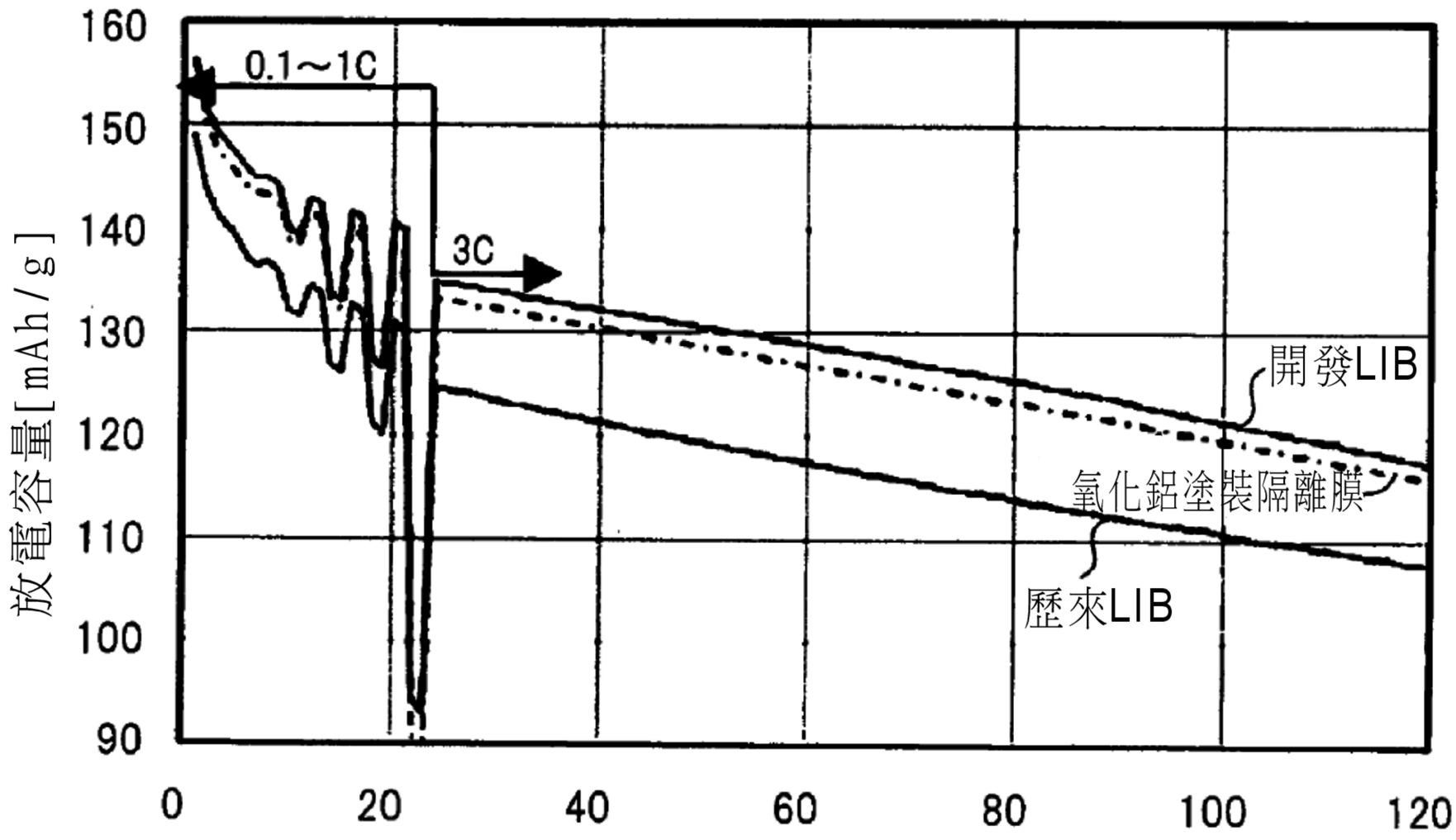
【圖23】


(b)氧化鋁塗裝隔離膜 LIB
電池電壓[V]
4.5
4
3.5
3
130℃
110℃
100℃
30℃
0
20
40
60
80
100
電池容量維持量[%]

【圖24】


(c)開發 LIB
4.5
4
3.5
3
電池電壓[V]
30℃
110℃
100℃
130℃
140℃
0
20
40
60
80
100
電池容量維持量[%]

【圖25】


160
150
140
130
120
110
100
90
放電容量[mAh/g]
0.1～1C
3C
開發LIB
氧化鋁塗裝隔離膜
歷來LIB
0
20
40
60
80
100
120
循環數

【圖26】