



(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 202224243 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：110132473

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 01 日

(51) Int. Cl. : H01M4/62 (2006.01)

(30) 優先權：2020/09/01 日本

JP2020-146852

(71) 申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：山田貴哉 YAMADA, TAKAYA (JP)；山田雅彥 YAMADA, MASAHIKO (JP)；山崎穰輝 YAMAZAKI, SHIGEAKI (JP)；寺田純平 TERADA, JUNPEI (JP)；藤原花英 FUJIWARA, KAE (JP)；平賀健太郎 HIRAGA, KENTAROU (JP)；隨猷偉 SUI, XIANWEI (CN)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 41 頁

(54) 名稱

二次電池用電極合劑、二次電池用電極合劑片及其製造方法、以及二次電池

(57) 摘要

本發明提供一種具有良好性質之二次電池用電極合劑、含有該電極合劑之二次電池用電極合劑片、及使用該二次電池用電極合劑片之二次電池。又，本發明提供一種電極合劑片之製造方法，該電極合劑片含有具有微細纖維結構之聚四氟乙烯樹脂。

本發明之二次電池用電極合劑含有電極活性物質及黏結劑，且特徵在於：黏結劑為聚四氟乙烯樹脂，聚四氟乙烯樹脂具有原纖維直徑（中央值）為 70 nm 以下之纖維狀結構。又，本發明之二次電池用電極合劑片含有該電極合劑。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 二次電池用電極合劑、二次電池用電極合劑片及其製造方法、以及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種具有良好性質之二次電池用電極合劑、含有該電極合劑之二次電池用電極合劑片、及使用該二次電池用電極合劑片之二次電池。又，本發明提供一種電極合劑片之製造方法，該電極合劑片含有具有微細纖維結構之聚四氟乙烯樹脂。

本發明之二次電池用電極合劑含有電極活性物質及黏結劑，且特徵在於：黏結劑為聚四氟乙烯樹脂，聚四氟乙烯樹脂具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構。又，本發明之二次電池用電極合劑片含有該電極合劑。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 二次電池用電極合劑、二次電池用電極合劑片及其製造方法、以及二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種二次電池用電極合劑、二次電池用電極合劑片及其製造方法、以及二次電池。

【先前技術】

【0002】 於鋰離子二次電池中，一般進行：對電極活性物質及導電助劑混合黏結劑及溶劑而獲得漿料，藉由塗佈該漿料並使其乾燥而製作電極合劑。

【0003】 另一方面，聚四氟乙烯樹脂係容易原纖化之聚合物，故亦藉由使其原纖化而用作黏結劑。

【0004】 專利文獻1中提出了一種電極之製作方法，其係利用噴射磨機對包含活性材料及聚四氟乙烯混合黏合劑材之混合物進行高剪切處理，藉此使聚四氟乙烯原纖化。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本特表2017-517862號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種具有良好性質之二次電池用電極合

劑、含有該電極合劑之二次電池用電極合劑片、及使用該電極合劑片之二次電池。

又，本發明之目的在於提供一種電極合劑片之製造方法，該電極合劑片含有具有微細纖維結構之聚四氟乙烯樹脂。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明係一種二次電池用電極合劑，其含有電極活性物質及黏結劑，且特徵在於：

黏結劑為聚四氟乙烯樹脂，

聚四氟乙烯樹脂具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構。

【0008】 上述二次電池用電極合劑較佳為用於鋰離子電池。

上述二次電池用電極合劑較佳為使用含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物而得者，且原料組成物之黏結劑為粉末狀之聚四氟乙烯樹脂。

上述原料組成物較佳為實質上不含液體介質。

【0009】 上述粉末狀之聚四氟乙烯樹脂較佳為含水量為500 ppm以下。

上述粉末狀之聚四氟乙烯樹脂較佳為標準比重為2.11~2.20。

【0010】 上述粉末狀之聚四氟乙烯樹脂較佳為包含50質量%以上之二次粒徑為500 μm以上之聚四氟乙烯樹脂。

上述粉末狀之聚四氟乙烯樹脂較佳為包含80質量%以上之二次粒徑為500 μm以上之聚四氟乙烯樹脂。

【0011】 本發明亦為一種二次電池用電極合劑片，其含有上述二次電池用電極合劑。

上述二次電池用電極合劑片較佳為用於負極，且電極活性物質包含矽作為構成元素。

上述二次電池用電極合劑片較佳為用於正極，且密度為3.00 g/cc以上。

上述二次電池用電極合劑片較佳為用於負極，且密度為1.3 g/cc以上。

【0012】 本發明亦為一種二次電池用電極合劑片之製造方法，其具有下述步驟：步驟（1），其混合含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物，同時賦予剪力；

步驟（2），其使藉由上述步驟（1）所獲得之電極合劑成形為塊狀；及

步驟（3），其將藉由上述步驟（2）所獲得之塊狀之電極合劑壓延成片狀；

且該二次電池用電極合劑片之製造方法之特徵在於：

黏結劑為粉末狀之聚四氟乙烯樹脂。

【0013】 本發明亦為一種二次電池，其具有上述二次電池用電極合劑片。

[發明之效果]

【0014】 於本發明中，可獲得一種用於獲得柔軟性及性能優異之電極之電極合劑。因此，可製成初始容量較高，電阻較低，且氣體產生較少之電池。進而，於本發明之製造方法中，可製造一種用於製作柔軟性優異之電極及性能優異之電池之電極合劑片。

【圖式簡單說明】

【0015】

[圖1]係表示實施例5中所使用之負極合劑片之剖面狀態之掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0016】 以下，對本發明進行詳細說明。

本發明提供一種用於二次電池之電極合劑。尤其提供一種能夠良好地用於使用電解液之類型之二次電池的電極合劑。

本發明之電極合劑使用聚四氟乙烯樹脂（PTFE）作為黏結劑。關於習知之二次電池用電極合劑，一般方法為使用聚偏二氟乙烯等可溶於溶劑中之樹脂作為黏結劑，藉由塗佈含有其之漿料並進行乾燥而製作電極合劑。

【0017】 已知，若對粉末狀態之PTFE施加剪應力，則容易原纖化。利用此種原纖化之性質，可將PTFE用作黏結劑。即，藉由使原纖化之PTFE纏繞至其他粉體成分等，而使粉體成分黏結，藉此PTFE可作為使粉體成分成形時之黏合劑而發揮作用。

【0018】 然而，即便於使用原纖化之PTFE作為黏結劑之情形時，若原纖化不夠充分，則於用作電極合劑時無法發揮良好之性能。於本發明中，針對該方面進行研究，以PTFE具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構之方式進行微細之原纖化加工，藉此原纖化之PTFE可作為電極合劑用黏結劑而發揮良好之性能。

【0019】 即，本發明發現，於使用PTFE作為黏結劑時，藉由使其具有微細纖維結構，可獲得具有良好性質之電極合劑，藉此完成了本發明。

【0020】 本發明之電極合劑係使用含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物而獲得者，黏結劑較佳為粉末狀PTFE。藉由使用PTFE粉體而非PTFE水分散液作為原料，使得電極合劑中源自原料之水分較少，從而不會產生由水分之混合存在引起之問題，藉此亦具有可提高電池性能之優點。

【0021】 進而，上述原料組成物較佳為實質上不含液體介質。如此，本發明之電極合劑具有於製造中不使用溶劑之優點。即，先前之電極合劑形成方法一般係使用溶解有黏結劑之溶劑，製備分散有作為電極合劑成分之粉體之漿料，藉由塗佈該漿料並進行乾燥而製備電極合劑。於該情形時，使用使黏結劑溶解之溶劑。然而，能夠使先前通常使用之黏合劑樹脂即聚偏二氟乙烯溶解之溶劑僅限於N-甲基吡咯啉酮等特定之溶劑。因此，須使用高價之溶劑，而導致成本增加。

【0022】 本發明之電極合劑具有下述PTFE作為構成要素，該PTFE具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構。於本發明中，重要的是原纖維直徑（中央值）為70 nm以下。如此，原纖維直徑較細之PTFE存在於電極合劑中，其發揮出使構成電極合劑之成分的粉體彼此黏結之作用及柔軟性，藉此達成本發明之目的。

【0023】 上述原纖維直徑（中央值）係藉由以下方法所測得之值。

（1）使用掃描式電子顯微鏡（S-4800型 日立製作所製造）拍攝電極合劑片之放大照片（7000倍）而獲得圖像。

（2）於該圖像上沿水平方向以等間隔劃2條線，將圖像三等分。

（3）對於位於上方直線上之所有PTFE纖維，對每根PTFE纖維測定3個部位之直徑，將平均值作為該PTFE纖維之直徑。關於測定之3個部位，選擇PTFE纖維與直線之交點、自交點向上偏移0.5 μm 之位置及自交點向下偏移0.5 μm 之位置。（未纖維化之PTFE一次粒子除外）。

（4）對於位於下方直線上之所有PTFE纖維進行上述（3）之作業。

（5）以第1張圖像作為起點向畫面右方向移動1 mm，再次進行拍攝，藉由上述（3）及（4）而測定PTFE纖維之直徑。反覆進行上述操作，於所測定之纖維數超過80根之時間點結束。

（6）將上述所測得之所有PTFE纖維之直徑之中央值作為原纖維直徑之大小。

【0024】 上述原纖維直徑（中央值）較佳為65 nm以下。再者，若過度進行原纖維化，則呈失去柔軟性之趨勢。下限並無特別限定，但就強度之觀點而言，例如較佳為15 nm以上，進而較佳為20 nm以上。

【0025】 作為獲得具有上述原纖維直徑（中央值）之PTFE之方法，並無特別限定，例如可例舉藉由下述步驟進行之方法：

步驟（1），其混合含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物，同時賦予剪力；

步驟（2），其使藉由上述步驟（1）所獲得之電極合劑成形為塊狀；及

步驟（3），其將藉由上述步驟（2）所獲得之塊狀之電極合劑壓延成片狀。

【0026】 於此種方法中，例如在步驟（1）中，藉由將原料組成物之混合條件設為1000 rpm以下，可維持柔軟性並且進行PTFE之原纖化，藉由控制所施加之剪應力，可使PTFE之原纖維直徑（中央值）成為70 nm以下。

【0027】 又，於步驟（3）之後具有下述步驟（4）亦佳，該步驟（4）係對所獲得之壓延片施加更大之荷重而將其壓延成更薄之片狀。又，反覆進行步驟（4）亦佳。

又，於步驟（3）或步驟（4）之後具有下述步驟（5），該步驟（5）係將所獲得之壓延片進行粗粉碎後，再次成形為塊狀，並壓延成片狀，藉此亦可調整原纖維直徑。步驟（5）較佳為例如反覆進行1次以上且12次以下。

【0028】 即，藉由施加剪力，而使PTFE粉體原纖化，其與電極活性物質等粉體成分交纏，藉此可製造電極合劑。再者，關於該製造方法，將於下文敘述。

【0029】 於本發明中，作為上述PTFE，並無特別限定，可為均聚物，亦可為可原纖化之共聚物，更佳為均聚物。

於共聚物之情形時，關於作為共聚單體之含氟原子之單體，可例舉三氟氯乙烯、六氟丙烯、氟烷基乙烯、全氟烷基乙烯、氟烷基-氟乙烯基醚等。

【0030】 再者，上述「PTFE粉體」意指作為粉體之固體狀態，而非與液體介質混合存在之分散狀態。利用此種狀態之PTFE粉體，使用不存在液體介質之狀態之PTFE來製造電極合劑，藉此可良好地達成本發明之目的。

【0031】 成為製備本發明之電極合劑時之原料之粉末形狀PTFE較佳為含水量為500 ppm以下。

藉由使含水量成為500 ppm以下，可製造作為初始特性而氣體產生較少之二次電池，就該方面而言較佳。

上述含水量進而較佳為300 ppm以下。

【0032】 成為製備本發明電極合劑時之原料之粉末形狀PTFE較佳為標準比重為2.11~2.20。藉由使標準比重處於該範圍內，而具有可製造強度較高之電極合劑片之優點。上述標準比重之下限更佳為2.12以上。上述標準比重之上限更佳為2.19以下，進而較佳為2.18以下。

【0033】 標準比重[SSG]係依據ASTM D-4895-89而製作試樣，藉由水置換法而測定所獲得之試樣之比重。

【0034】 上述粉末狀PTFE較佳為包含50質量%以上之二次粒徑為500 μm 以上之PTFE，更佳為包含80質量%以上。藉由使二次粒徑為500 μm 以上之PTFE處於該範圍內，而具有可製作強度較高之電極合劑片之優點。

藉由使用二次粒徑為500 μm 以上之PTFE，可獲得電阻更低，且富有韌性之電極合劑片。

【0035】 上述粉末狀PTFE之二次粒徑之下限更佳為300 μm ，進而較佳為350 μm 。上述二次粒徑之上限更佳為700 μm 以下，進而較佳為600 μm 以下。二次粒徑例如可藉由篩分法等而求出。

【0036】 就可獲得強度更高且均質性優異之電極合劑片之方面而言，上述粉末狀PTFE較佳為平均一次粒徑為150 nm以上。更佳為180 nm以上，進而較佳為210 nm以上，尤佳為220 nm以上。

PTFE之平均一次粒徑越大，於使用該粉末進行擠出成形時，越可抑制擠出壓力之上升，成形性亦優異。上限並無特別限定，可為500 nm。就聚合步驟中之生產性之觀點而言，較佳為350 nm。

【0037】 上述平均一次粒徑能以下述方式決定，即，使用藉由聚合所獲得

之PTFE之水性分散液，製作550 nm之投射光對聚合物濃度被調整為0.22質量%之水性分散液之單位長度的穿透率、與穿透式電子顯微鏡照片中之測定單向粒徑而決定之平均一次粒徑之校準曲線，對於作為測定對象之水性分散液，測定上述穿透率，基於上述校準曲線而決定平均一次粒徑。

【0038】 本發明中所使用之PTFE可具有核殼結構。作為具有核殼結構之PTFE，例如可例舉下述聚四氟乙烯，其在粒子中包含高分子量之聚四氟乙烯之核、與更低分子量之聚四氟乙烯或改質聚四氟乙烯之殼。作為此種聚四氟乙烯，例如可例舉日本特表2005-527652號公報中所記載之聚四氟乙烯等。

【0039】 可藉由習知之製造方法而獲得滿足如上所述之各參數之粉末形狀PTFE。例如，只要依據國際公開第2015-080291號或國際公開第2012-086710號等中所記載之製造方法進行製造即可。

【0040】 本發明之二次電池用電極合劑含有電極活性物質及黏結劑等。黏結劑之含量在二次電池用電極合劑中較佳為0.2~10質量%，更佳為0.3~6.0質量%。若結合劑處於上述範圍內，則可在抑制電極電阻之上升之同時，成形出處理性優異之具有自支撐性之片。

【0041】 又，本發明之二次電池用電極合劑亦可視需要含有導電助劑。

以下，對電極活性物質、導電助劑等進行說明。

【0042】 （電極活性物質）

首先，作為正極活性物質，只要為能夠以電化學形式對鹼金屬離子進行吸藏、釋出者，便無特別限制，例如較佳為含有鹼金屬及至少一種過渡金屬之物質。作為具體例，可例舉：含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物、含鹼金屬之過渡金屬磷酸化合物、導電性高分子等。

其中，作為正極活性物質，尤其較佳為產出高電壓之含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物。作為上述鹼金屬離子，可例舉鋰離子、鈉離子、鉀離子等。於較佳之

態樣中，鹼金屬離子可為鋰離子。即，於該態樣中，鹼金屬離子二次電池為鋰離子二次電池。

【0043】 作為上述含鹼金屬之過渡金屬複合氧化物，例如可例舉：

式： $M_aMn_{2-b}M^1_bO_4$ 所表示之鹼金屬-錳尖晶石複合氧化物

(式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬； $0.9 \leq a$ ； $0 \leq b \leq 1.5$ ； M^1 為選自由Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中至少一種金屬)；

式： $MNi_{1-c}M^2_cO_2$ 所表示之鹼金屬-鎳複合氧化物

(式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬； $0 \leq c \leq 0.5$ ； M^2 為選自由Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中至少一種金屬)；或者

式： $MCo_{1-d}M^3_dO_2$ 所表示之鹼金屬-鈷複合氧化物

(式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬； $0 \leq d \leq 0.5$ ； M^3 為選自由Fe、Ni、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中至少一種金屬)。

上述中，M較佳為選自由Li、Na及K所組成之群中一種金屬，更佳為Li或Na，進而較佳為Li。

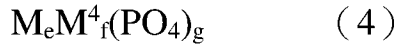
【0044】 其中，就可提供能量密度較高且為高輸出之二次電池之觀點而言，較佳為 $MCoO_2$ 、 $MMnO_2$ 、 $MNiO_2$ 、 MMn_2O_4 、 $MNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 、或 $MNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等，較佳為下述通式(3)所表示之化合物。



(式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬， M^5 表示選自由Fe、Cu、Zn、Al、Sn、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、B、Ga、In、Si及Ge所組成之群中至少一種， $(h+i+j+k) = 1.0$ ， $0 \leq h \leq 1.0$ ， $0 \leq i \leq 1.0$ ， $0 \leq j \leq 1.5$ ， $0 \leq k \leq$

0.2)

【0045】 作為上述含鹼金屬之過渡金屬磷酸化合物，例如可例舉下述式(4)所表示之化合物：



(式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中之至少一種金屬，M⁴表示選自由V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu所組成之群中至少一種， $0.5 \leq e \leq 3$ ， $1 \leq f \leq 2$ ， $1 \leq g \leq 3$)。

上述中，M較佳為選自由Li、Na及K所組成之群中之一種金屬，更佳為Li或Na，進而較佳為Li。

【0046】 作為含鋰之過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為具體例，例如可例舉：LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸鐵類、LiCoPO₄等磷酸鈷類、將成為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體之過渡金屬原子之一部分取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他元素而成者等。

作為上述含鋰之過渡金屬磷酸化合物，較佳為具有橄欖石型結構者。

【0047】 作為其他正極活性物質，可例舉：MFePO₄、MNi_{0.8}Co_{0.2}O₂、M_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O₂、MNi_{0.5}Mn_{1.5}O₂、MV₃O₆、M₂MnO₃（式中，M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬）等。尤其是M₂MnO₃、MNi_{0.5}Mn_{1.5}O₂等正極活性物質，於以超過4.4 V之電壓、或4.6 V以上之電壓使二次電池作動之情形時，晶體結構不會崩解，就該方面而言較佳。因此，關於使用含有上述所例示之正極活性物質之正極材料的二次電池等電化學裝置，即便於高溫保管時，剩餘容量亦不易降低，電阻增加率亦不易發生變化，而且即便以高電壓使其作動，電池性能亦不劣化，就該方面而言較佳。

【0048】 作為其他正極活性物質，亦可例舉M₂MnO₃與MM⁶O₂（式中，M

為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬， M^6 為Co、Ni、Mn、Fe等過渡金屬）之固溶體材料等。

【0049】 作為上述固溶體材料，例如為通式 $M_x[Mn_{(1-y)}M^7_y]O_z$ 所表示之鹼金屬錳氧化物。此處，式中之M為選自由Li、Na及K所組成之群中至少一種金屬， M^7 由除M及Mn以外之至少一種金屬元素所構成，例如包含選自由Co、Ni、Fe、Ti、Mo、W、Cr、Zr及Sn所組成之群中一種或兩種以上之元素。又，式中之x、y、z之值為 $1 < x < 2$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $1.5 < z < 3$ 之範圍。其中，就可提供具有高能量密度之鹼金屬離子二次電池之觀點而言，較佳為如 $Li_{1.2}Mn_{0.5}Co_{0.14}Ni_{0.14}O_2$ 之以 Li_2MnO_3 為基質而固溶有 $LiNiO_2$ 或 $LiCoO_2$ 之含錳之固溶體材料。

【0050】 又，若正極活性物質中含有磷酸鋰，則連續充電特性提高，故較佳。磷酸鋰之使用並無限制，較佳為將上述正極活性物質與磷酸鋰加以混合而使用。相對於上述正極活性物質與磷酸鋰之合計，所使用之磷酸鋰之量之下限較佳為0.1質量%以上，更佳為0.3質量%以上，進而較佳為0.5質量%以上，且上限較佳為10質量%以下，更佳為8質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

【0051】 作為上述導電性高分子，可例舉p-摻雜型之導電性高分子或n-摻雜型之導電性高分子。作為導電性高分子，可例舉聚乙炔系、聚丙烯系、雜環聚合物、離子性聚合物、梯狀及網狀聚合物等。

【0052】 又，可使用上述正極活性物質之表面附著有組成與其不同之物質者。作為表面附著物質，可例舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物、硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽、碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽、碳等。

【0053】 該等表面附著物質例如可藉由下述方法而附著於正極活性物質表面：溶解或懸浮於溶劑中，並含浸或添加至該正極活性物質中後，進行乾燥之方法；使表面附著物質前驅物溶解或懸浮於溶劑中，並含浸添加至該正極活性物

質中後，藉由加熱等進行反應之方法；添加至正極活性物質前驅物中同時進行燒成之方法；等。再者，於使碳附著之情形時，亦可使用下述方法，即，使碳質例如以活性碳等形式在後續步驟中機械性附著。

【0054】 作為表面附著物質之量，相對於上述正極活性物質，以質量計按下述量使用：下限較佳為0.1 ppm以上，更佳為1 ppm以上，進而較佳為10 ppm以上，上限較佳為20%以下，更佳為10%以下，進而較佳為5%以下。藉由表面附著物質，可抑制正極活性物質表面之電解液之氧化反應，而可提高電池壽命。於其附著量過少之情形時，無法充分地表現出該效果，於過多之情形時，會阻礙鋰離子之進出，因此可能導致電阻增加。

【0055】 關於正極活性物質之粒子之形狀，可例舉如先前使用之塊狀、多面體狀、球狀、橢圓球狀、板狀、針狀、柱狀等。又，一次粒子可凝聚而形成二次粒子。

【0056】 正極活性物質之敲緊密度較佳為0.5 g/cm³以上，更佳為0.8 g/cm³以上，進而較佳為1.0 g/cm³以上。若該正極活性物質之敲緊密度低於上述下限，則可能導致於形成正極活性物質層時，所需之分散介質量增加，同時所需之導電材料或黏結劑之量增加，正極活性物質在正極活性物質層中之填充率受限，電池容量受限。藉由使用敲緊密度較高之複合氧化物粉體，可形成高密度之正極活性物質層。敲緊密度一般而言越大越佳，並無特別上限，但若過大，則可能導致正極活性物質層內之以電解液作為介質之鋰離子之擴散被限速，負載特性容易降低，因此上限較佳為4.0 g/cm³以下，更佳為3.7 g/cm³以下，進而較佳為3.5 g/cm³以下。

再者，本發明中，敲緊密度以下述方式求出，即，將正極活性物質粉體5~10 g放入至10 ml之玻璃製量筒中，以衝程約20 mm敲緊200次，求出此時之粉體填充密度（敲緊密度）g/cm³。

【0057】 正極活性物質之粒子之中值粒徑d50（於一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時，係指二次粒徑）較佳為0.3 μm以上，更佳為0.5 μm以上，進而較佳為0.8 μm以上，最佳為1.0 μm以上，又，較佳為30 μm以下，更佳為27 μm以下，進而較佳為25 μm以下，最佳為22 μm以下。若低於上述下限，則可能無法獲得高敲緊密度製品，若超過上限，則可能會產生如下問題：粒子內之鋰之擴散耗時，因此可能導致電池性能降低，或者於製作電池之正極時、即利用溶劑將活性物質與導電材料或黏合劑等進行漿料化並塗佈成薄膜狀時，產生條紋等。此處，藉由將具有不同中值粒徑d50之上述正極活性物質混合兩種以上，可進一步提高製作正極時之填充性。

【0058】 再者，本發明中，中值粒徑d50係利用公知之雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置進行測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分佈計之情形時，使用0.1質量%六偏磷酸鈉水溶液作為測定時所使用之分散介質，於5分鐘超音波分散後，將測定折射率設為1.24而測定。

【0059】 於一次粒子凝聚而形成二次粒子之情形時，作為上述正極活性物質之平均一次粒徑，較佳為0.05 μm以上，更佳為0.1 μm以上，進而較佳為0.2 μm以上，上限較佳為5 μm以下，更佳為4 μm以下，進而較佳為3 μm以下，最佳為2 μm以下。若超過上述上限，則難以形成球狀之二次粒子，而對粉體填充性產生不良影響，或者導致比表面積大幅降低，因此輸出特性等電池性能降低之可能性變大。反之，若低於上述下限，通常而言，可能因結晶不發達而產生充放電之可逆性欠佳等問題。

【0060】 再者，本發明中，上述正極活性物質之平均一次粒徑係藉由使用掃描電子顯微鏡（SEM）進行觀察而測定。具體而言，藉由以下方式而求出：於10000倍之倍率之照片中，對任意50個一次粒子求出一一次粒子之左右邊界線相對於水平方向直線之截距之最長值，取平均值。

【0061】 正極活性物質之BET比表面積較佳為0.1 m²/g以上，更佳為0.2 m²/g以上，進而較佳為0.3 m²/g以上，上限較佳為50 m²/g以下，更佳為40 m²/g以下，進而較佳為30 m²/g以下。若BET比表面積小於該範圍，則電池性能容易降低，若大於該範圍，則敲緊密度難以提高，有時於形成正極活性物質層時塗佈性容易產生問題。

【0062】 再者，本發明中，BET比表面積係如下定義，即，使用表面積計（例如大倉理研公司製造之全自動表面積測定裝置），氮氣流通下以150℃對試樣進行30分鐘預乾燥後，使用氮氣相對於大氣壓之相對壓力值已精確地調整為0.3之氮氫混合氣體，藉由基於氣體流動法之氮氣吸附BET單點法進行測定，以所測得之值定義上述BET比表面積。

【0063】 於使用本發明之二次電池作為油電混合車用或分散電源用之大型鋰離子二次電池之情形時，會對其要求高輸出，因此上述正極活性物質之粒子較佳為二次粒子為主體。

上述正極活性物質之粒子較佳為包含0.5~7.0體積%之二次粒子之平均粒徑為40 μm以下且平均一次粒徑為1 μm以下之微粒子。藉由含有平均一次粒徑為1 μm以下之微粒子，使得與電解液之接觸面積變大，可進一步加速電極合劑與電解液之間之鋰離子之擴散，結果可提高電池之輸出性能。

【0064】 作為正極活性物質之製造法，可使用作為無機化合物之製造法之一般方法。尤其於製作球狀或橢圓球狀之活性物質時，可考慮多種方法，例如可例舉以下等方法：將過渡金屬之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，一面攪拌一面調節pH值而製作球狀之前驅物並進行回收，視需要使其乾燥後，加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，於高溫進行燒成而獲得活性物質。

【0065】 為了製造正極，可單獨使用上述正極活性物質，亦能以任意組合或比率併用組成不同之兩種以上。作為此時之較佳之組合，可例舉：LiCoO₂與

$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等三元系之組合、 LiCoO_2 與 LiMn_2O_4 或將該Mn之一部分取代為其他過渡金屬等而成者之組合、或者 LiFePO_4 與 LiCoO_2 或將該Co之一部分取代為其他過渡金屬等而成者之組合。

【0066】 就電池容量較高之觀點而言，上述正極活性物質之含量在正極合劑中較佳為50~99.5質量%，更佳為80~99質量%。

又，正極活性物質之含量較佳為80質量%以上，更佳為82質量%以上，尤佳為84質量%以上。又，上限較佳為99質量%以下，更佳為98質量%以下。若正極合劑中之正極活性物質之含量較低，則可能導致容量不足。反之，若含量過高，則可能導致正極之強度不足。

【0067】 作為負極活性物質，並無特別限定，例如可例舉選自下述物質中之任一種、或兩種以上之混合物等：鋰金屬、人造石墨、石墨碳纖維、樹脂燒成碳、熱分解氣相生長碳、焦炭、中間相微碳球(MCMB)、呔喃甲醇樹脂燒成碳、多并苯、瀝青系碳纖維、氣相生長碳纖維、天然石墨及難石墨化碳等含有碳質材料者、矽及矽合金等含矽化合物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。其中，尤其適宜使用至少一部分含有碳質材料者、或含矽化合物。

【0068】 本發明中所使用之負極活性物質較佳為包含矽作為構成元素。藉由包含矽作為構成元素，可製作高容量之電池。

【0069】 作為包含矽之粒子，較佳為矽粒子、具有矽之微粒子分散於矽系化合物中之結構之粒子、通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)所表示之氧化矽粒子、或其等之混合物。藉由使用其等，可獲得初次充放電效率更高，高容量且循環特性優異之鋰離子二次電池用負極合劑。

【0070】 本發明中之氧化矽係指非晶質之矽氧化物之總稱，歧化前之氧化矽由通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)表示。 x 較佳為 $0.8 \leq x < 1.6$ ，更佳為 $0.8 \leq x < 1.3$ 。該氧化矽例如可藉由以下方式獲得，即，對二氧化矽與金屬矽之混合物進行加熱

而生成一氧化矽氣體，對該一氧化矽氣體進行冷卻、析出而獲得上述氧化矽。

【0071】 關於具有矽之微粒子分散於矽系化合物中之結構之粒子，例如可藉由以下方法而獲得：對矽之微粒子與矽系化合物之混合物進行燒成之方法；或者對通式 SiO_x 所表示之歧化前之氧化矽粒子，於氫氣等非活性之非氧化性環境中以 400°C 以上、較佳為 $800\sim 1,100^\circ\text{C}$ 之溫度進行熱處理，進行歧化反應。尤其是後者之方法中所獲得之材料，矽之微晶得到均勻地分散，故較佳。藉由如上所述之歧化反應，可使矽奈米粒子之尺寸成為 $1\sim 100\text{ nm}$ 。再者，關於具有矽奈米粒子分散於氧化矽中之結構之粒子中之氧化矽，較理想為二氧化矽。再者，藉由穿透電子顯微鏡，可確認矽之奈米粒子（結晶）分散於無定形之氧化矽中。

【0072】 包含矽之粒子之物性可根據目標複合粒子進行適當選定。例如，平均粒徑較佳為 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ ，下限更佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上。上限更佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。再者，本發明中之平均粒徑係指以基於雷射繞射法之粒度分佈測定中之重量平均粒徑進行表示者。

【0073】 包含矽之粒子之BET比表面積較佳為 $0.5\sim 100\ \text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1\sim 20\ \text{m}^2/\text{g}$ 。若BET比表面積為 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上，則塗佈至電極時之接著性降低，而無電池特性降低之虞。又，若為 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下，則粒子表面之二氧化矽之比率變大，於用作鋰離子二次電池用負極材料時，無電池容量降低之虞。

【0074】 藉由對上述包含矽之粒子進行碳被覆，而賦予導電性，可見電池特性提高。作為用以賦予導電性之方法，可例舉：與石墨等具有導電性之粒子進行混合之方法；以碳被膜之形式被覆上述包含矽之粒子之表面之方法；以及將該兩者加以組合之方法；等。較佳為以碳被膜之形式進行被覆之方法，作為進行被覆之方法，更佳為進行化學蒸鍍（CVD）之方法。

【0075】 為了增加所獲得之電極合劑之容量，上述負極活性物質之含量在電極合劑中較佳為40質量%以上，更佳為50質量%以上，尤佳為60質量%以上。

又，上限較佳為99質量%以下，更佳為98質量%以下。

【0076】 （導電助劑）

作為上述導電助劑，可任意地使用公知之導電材料。作為具體例，可例舉：銅、鎳等金屬材料、天然石墨、人造石墨等石墨（graphite）、乙炔黑、科琴黑、煙囪黑、爐黑、燈黑、熱碳黑等碳黑、針狀焦炭（needle coke）、奈米碳管、富勒烯、VGCF（氣相生長碳纖維）等無定形碳等碳材料等。再者，其等可單獨使用一種，亦可按任意之組合及比率併用兩種以上。

【0077】 導電助劑係以於電極合劑中含有下述量之方式使用：通常為0.01質量%以上，較佳為0.1質量%以上，更佳為1質量%以上，又，通常為50質量%以下，較佳為30質量%以下，更佳為15質量%以下。若含量低於該範圍，則可能導致導電性不足。反之，若含量高於該範圍，則可能導致電池容量降低。

【0078】 （其他成分）

電極合劑可進而含有熱塑性樹脂。作為熱塑性樹脂，可例舉偏二氟乙烯、或聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚環氧乙烷等。可單獨使用一種，亦可按任意之組合及比率併用兩種以上。

【0079】 相對於電極活性物質，熱塑性樹脂之比率為以下範圍：通常為0.01質量%以上，較佳為0.05質量%以上，更佳為0.10質量%以上，又，通常為3.0質量%以下，較佳為2.5質量%以下，更佳為2.0質量%以下。藉由添加熱塑性樹脂，可提高電極之機械強度。又，若高於該範圍，則電極合劑中電極活性物質所占之比率降低，可能產生電池之容量降低之問題或活性物質間之電阻增大之問題。

【0080】 於本發明之電極合劑中，黏結劑之含量係以電極合劑中之黏結劑之比率計，通常為0.1質量%以上，較佳為0.5質量%以上，進而較佳為1.0質量%以上，又，通常為50質量%以下，較佳為40質量%以下，進而較佳為30質量%以下，最佳為10質量%以下。若黏結劑之比率過低，則可能無法充分地保持電極合

劑活性物質，而使電極合劑片之機械強度不足，使循環特性等電池性能變差。另一方面，若黏結劑之比率過高，則可能導致電池容量或導電性降低。

【0081】 本發明之電極合劑可用作二次電池用電極合劑。尤其是本發明之電極合劑適合鋰離子二次電池。

本發明之電極合劑在用於二次電池中時，通常以片狀之形態使用。

【0082】 以下，示出包含電極合劑之電極合劑片之具體製造方法之一例。

本發明之電極合劑片可藉由具有下述步驟之二次電池用電極合劑片之製造方法而獲得：

步驟(1)，其混合含有電極活性物質及黏結劑、以及視需要而含有之導電助劑之原料組成物，同時賦予剪力；

步驟(2)，其使藉由上述步驟(1)所獲得之電極合劑成形為塊狀；及

步驟(3)，其將藉由上述步驟(2)所獲得之塊狀之電極合劑壓延成片狀。

【0083】 於上述步驟(1)中混合原料組成物同時賦予剪力之階段中，所獲得之電極合劑以電極活性物質、黏結劑等單純地混合在一起而無固定形狀之狀態存在。作為具體之混合方法，可例舉使用下述機器進行混合之方法：W型混合機、V型混合機、轉筒型混合機、帶型混合機、圓錐螺旋型混合機、單軸混練機、雙軸混練機、混合碾壓機、攪拌混合機、行星式混合機等。

【0084】 上述步驟(1)中，關於混合條件，只要適當地設定轉速及混合時間即可。例如，轉速適宜設為1000 rpm以下。較佳為10 rpm以上，更佳為15 rpm以上，進而較佳為20 rpm以上，又，較佳為900 rpm以下，更佳為800 rpm以下，進而較佳為700 rpm之範圍。若低於上述範圍，則混合耗時，而對生產性產生影響。又，若高於上述範圍，則原纖化過度進行，而有成為強度及柔軟性欠佳之電極合劑片之虞。

【0085】 於上述步驟(2)中，成形為塊狀係指使電極合劑成為1個塊。

作為成形為塊狀之具體方法，可例舉擠出成形、加壓成形等。

又，「塊狀」之形狀並無特別限定，只要為1個塊狀之狀態即可，包含桿狀、片狀、球狀、正方體狀等形態。上述塊之大小較佳為其截面之直徑或最小一邊為10000 μm 以上。更佳為20000 μm 以上。

【0086】 作為上述步驟（3）中之具體之壓延方法，可例舉使用滾筒壓機、平板壓機、研光滾筒機等進行壓延之方法。

【0087】 又，於步驟（3）之後具有下述步驟（4）亦較佳，該步驟（4）係對所獲得之壓延片施加更大之荷重而將其壓延成更薄之片狀。反覆進行步驟（4）亦較佳。如此，分階段地逐漸進行壓延，而非使壓延片一次性變薄，藉此柔軟性會變得更良好。

作為步驟（4）之次數，較佳為2次以上且10次以下，更佳為3次以上且9次以下。

作為具體之壓延方法，例如可例舉藉由使2個或多個輥進行旋轉並使壓延片通過其間而加工成更薄之片狀的方法等。

【0088】 又，就調整原纖維直徑之觀點而言，於步驟（3）或步驟（4）之後具有下述步驟（5）亦較佳，該步驟（5）係將壓延片粗粉碎後，再次成形為塊狀，並壓延成片狀。反覆進行步驟（5）亦較佳。作為步驟（5）之次數，較佳為1次以上且12次以下，更佳為2次以上且11次以下。

【0089】 步驟（5）中，作為將壓延片粗粉碎後成形為塊狀之具體方法，可例舉：摺疊壓延片之方法、或成形為桿或薄膜片狀之方法、進行碎片化之方法等。本發明中，「進行粗粉碎」意指為了於下一步驟中壓延成片狀，而將步驟（3）或步驟（4）中所獲得之壓延片之形態改變成其他形態，如僅摺疊壓延片之情況亦包含在其中。

【0090】 又，可於步驟（5）之後進行步驟（4），亦可反覆進行。

又，可於步驟（2）、或（3）、（4）、（5）中進行單軸延伸或雙軸延伸。

又，藉由步驟（5）中之粗粉碎程度，亦可調整原纖維直徑（中央值）。

【0091】 於上述步驟（3）、（4）或（5）中，壓延率較佳為10%以上，進而較佳為20%以上，又，較佳為80%以下，更佳為65%以下，進而較佳為50%以下之範圍。若低於上述範圍，則在壓延次數增加之同時還耗時，而對生產性產生影響。又，若高於上述範圍，則原纖化過度進行，而有成為強度及柔軟性欠佳之電極合劑片之虞。

再者，此處所述之壓延率係指試樣之壓延加工後之厚度相對於加工前之厚度之減少率。壓延前之試樣可為塊狀之原料組成物，亦可為片狀之原料組成物。試樣之厚度係指壓延時施加荷重之方向的厚度。

【0092】 如上所述，藉由施加剪力而使PTFE粉末原纖化。並且，於製作具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構之PTFE粉末時，若剪應力過度，則可能過度促進原纖化，使柔軟性受損。又，若剪應力較弱，則可能導致強度不足。因此，於混合時或壓延時，對PTFE施加適度之剪應力而促進原纖化，對樹脂進行壓延而拉伸成片狀，在上述範圍內進行上述此等步驟，藉此可製成具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構者。

【0093】 本發明之電極合劑片可用作二次電池用電極合劑片。亦可作為負極、正極之任一者。尤其是本發明之電極合劑片適合鋰離子二次電池。

【0094】 （正極）

於本發明中，正極較佳為由集電體、及含有上述正極活性物質之電極合劑片所構成。

作為正極用集電體之材質，可例舉：鋁、鈦、鈮、不鏽鋼、鎳等金屬、或其合金等金屬材料；碳布、碳紙等碳材料。其中，較佳為金屬材料，尤其是鋁或其合金。

【0095】 作為集電體之形狀，若為金屬材料，則可例舉金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、多孔金屬、沖孔金屬、發泡金屬等；若為碳材料，則可例舉碳板、碳薄膜、碳圓柱等。其中，較佳為金屬箔。再者，金屬箔可適當地形成為網狀。

金屬箔之厚度不限，通常為1 μm 以上，較佳為3 μm 以上，更佳為5 μm 以上，又，通常為1 mm以下，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下。若金屬箔比該範圍更薄，則可能導致作為集電體所需之強度不足。反之，若金屬箔比該範圍更厚，則可能導致處理性受損。

【0096】 又，就降低集電體與正極合劑片之接觸電阻之觀點而言，亦較佳為於集電體之表面塗佈有導電助劑。作為導電助劑，可例舉碳、或金、鉑、銀等貴金屬類。

【0097】 關於集電體與正極合劑片之厚度之比，並無特別限定，較佳為(即將注入電解液之前之單面之正極合劑片之厚度) / (集電體之厚度) 之值為20以下，更佳為15以下，最佳為10以下，又，較佳為0.5以上，更佳為0.8以上，最佳為1以上之範圍。若高於該範圍，則於以高電流密度進行充放電時，集電體可能產生焦耳熱所引起之發熱。若低於該範圍，則可能導致集電體相對於正極活性物質之體積比增加，電池之容量減少。

【0098】 正極之製造只要藉由常規方法進行即可。例如，可例舉經由接著劑將上述電極合劑片與集電體進行積層，並進行真空乾燥之方法等。

【0099】 正極合劑片之密度為如下範圍：較佳為3.00 g/cm^3 以上，更佳為3.10 g/cm^3 以上，進而較佳為3.20 g/cm^3 以上，又，較佳為3.80 g/cm^3 以下，更佳為3.75 g/cm^3 以下，進而較佳為3.70 g/cm^3 以下。若高於該範圍，則可能導致電解液對集電體與活性物質之界面附近之滲透性降低，尤其是高電流密度時之充放電特性降低而無法獲得高輸出。又，若低於該範圍，則可能導致活性物質間之導電

性降低，電池電阻增大而無法獲得高輸出。

【0100】 就高輸出且使高溫時之穩定性提高之觀點而言，正極合劑片之面積較佳為比電池包裝外殼之外表面積大。具體而言，相對於二次電池之包裝之表面積，正極之電極合劑面積之總和以面積比計較佳設為15倍以上，進而更佳設為40倍以上。關於電池包裝外殼之外表面積，若為有底方型形狀，則係指根據填充有除端子之突起部分以外之發電元件之外殼部分的縱、橫及厚度之尺寸進行計算而求出之總面積。若為有底圓筒形狀，則係指以填充有除端子之突起部分以外之發電元件之外殼部分作為圓筒進行近似之幾何表面積。正極之電極合劑面積之總和係指與包含負極活性物質之合劑層對向之正極合劑層之幾何表面積，於介隔集電體在兩面形成正極合劑層而成之結構中，上述正極之電極合劑面積之總和係指分別計算各個面所得之面積之總和。

【0101】 正極之厚度並無特別限定，但就高容量且高輸出之觀點而言，相對於集電體之單面，減去集電體之厚度所得之合劑片之厚度之下限較佳為10 μm 以上，更佳為20 μm 以上，又，較佳為500 μm 以下，更佳為450 μm 以下。

【0102】 又，亦可使用上述正極之表面附著有組成與其不同之物質者。作為表面附著物質，可例舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物、硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽、碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽、碳等。

【0103】 （負極）

本發明中，負極較佳為由集電體、及包含上述負極活性物質之電極合劑片所構成。

作為負極用集電體之材質，可例舉：銅、鎳、鈦、鉭、不鏽鋼等金屬、或其合金等金屬材料；碳布、碳紙等碳材料。其中，較佳為金屬材料，尤其是銅、鎳、或其合金。

【0104】 作為集電體之形狀，若為金屬材料，則可例舉金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、多孔金屬、沖孔金屬、發泡金屬等；若為碳材料，則可例舉碳板、碳薄膜、碳圓柱等。其中，較佳為金屬箔。再者，金屬箔可適當地形成為網狀。

金屬箔之厚度不限，通常為1 μm 以上，較佳為3 μm 以上，更佳為5 μm 以上，又，通常為1 mm以下，較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下。若金屬箔比該範圍更薄，則可能導致作為集電體所需之強度不足。反之，若金屬箔比該範圍更厚，則可能導致處理性受損。

【0105】 負極之製造只要藉由常規方法進行即可。例如，可例舉經由接著劑將上述電極合劑片與集電體進行積層，並進行真空乾燥之方法等。

【0106】 負極合劑片之密度為下述範圍：較佳為1.3 g/cm^3 以上，更佳為1.4 g/cm^3 以上，進而較佳為1.5 g/cm^3 以上，又，較佳為2.0 g/cm^3 以下，更佳為1.9 g/cm^3 以下，進而較佳為1.8 g/cm^3 以下。若高於該範圍，則可能導致電解液對集電體與活性物質之界面附近之滲透性降低，尤其是高電流密度時之充放電特性降低而無法獲得高輸出。又，若低於該範圍，則可能導致活性物質間之導電性降低，電池電阻增大而無法獲得高輸出。

【0107】 負極之厚度並無特別限定，但就高容量且高輸出之觀點而言，相對於集電體之單面，減去集電體之厚度所得之合劑片之厚度之下限較佳為10 μm 以上，更佳為20 μm 以上，又，較佳為500 μm 以下，更佳為450 μm 以下。

【0108】 （二次電池）

本發明亦為一種二次電池，其使用上述電極合劑片。本發明之二次電池可使用公知之二次電池中所使用之電解液、間隔件等。以下，對其等進行詳細敘述。

【0109】 （電解液）

作為非水電解液，可使用將公知之電解質鹽溶解於公知之電解質鹽溶解用

有機溶劑中而成者。

【0110】 作為電解質鹽溶解用有機溶劑，並無特別限定，可使用碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等公知之烴系溶劑；碳酸氟仲乙酯、氟醚、氟化碳酸酯等氟系溶劑之一種或兩種以上。

【0111】 作為電解質鹽，例如可例舉 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等，就循環特性良好之觀點而言，尤其較佳為 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 或其等之組合。

【0112】 電解質鹽之濃度須為0.8莫耳/公升以上、進而為1.0莫耳/公升以上。上限亦取決於電解質鹽溶解用有機溶劑，通常為1.5莫耳/公升。

【0113】 (間隔件)

本發明之二次電池較佳為進而具備間隔件。

關於上述間隔件之材質或形狀，只要在電解液中穩定，且保液性優異，便無特別限定，可使用公知者。其中，可使用由對於本發明之電解液或本發明之鹼金屬二次電池中所使用之電解液而言穩定之材料所形成之樹脂、玻璃纖維、無機物等，較佳為使用保液性優異之多孔性片或不織布狀形態之物體等。

【0114】 作為樹脂、玻璃纖維間隔件之材料，例如可使用：聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴、芳香族聚醯胺、聚四氟乙烯、聚醚砜、玻璃過濾器。聚丙烯/聚乙烯2層膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯3層膜等材料可單獨使用一種，亦可按任意之組合及比率併用兩種以上。

其中，就電解液之滲透性及斷路效應 (shutdown effect) 良好之觀點而言，上述間隔件較佳為以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作為原料之多孔性片或不織布等。

【0115】 間隔件之厚度不限，通常為1 μm 以上，較佳為5 μm 以上，進而較佳為8 μm 以上，又，通常為50 μm 以下，較佳為40 μm 以下，進而較佳為30 μm 以

下。若間隔件較上述範圍變得過薄，則可能導致絕緣性或機械強度降低。又，若較上述範圍變得過厚，則不僅可能導致速率特性等電池性能降低，而且還可能導致作為電解液電池整體之能量密度降低。

【0116】 進而，於使用多孔性片或不織布等多孔質者作為間隔件之情形時，間隔件之孔隙率不限，通常為20%以上，較佳為35%以上，進而較佳為45%以上，又，通常為90%以下，較佳為85%以下，進而較佳為75%以下。若孔隙率較上述範圍變得過小，則膜電阻變大，速率特性呈變差趨勢。又，若較上述範圍變得過大，則間隔件之機械強度降低，絕緣性呈降低趨勢。

【0117】 又，間隔件之平均孔徑亦不限，通常為0.5 μm 以下，較佳為0.2 μm 以下，又，通常為0.05 μm 以上。若平均孔徑高於上述範圍，則容易發生短路。又，若低於上述範圍，則可能導致膜電阻變大，速率特性降低。

【0118】 另一方面，作為無機物之材料，例如可使用氧化鋁或二氧化矽等氧化物、氮化鋁或氮化矽等氮化物、硫酸鋇或硫酸鈣等硫酸鹽，可使用粒子形狀或纖維形狀者。

【0119】 作為形態，可使用不織布、織布、微孔性膜等薄膜形狀者。若為薄膜形狀，則適宜使用孔徑為0.01~1 μm 且厚度為5~50 μm 者。除上述獨立之薄膜形狀以外，可使用下述間隔件，該間隔件係使用樹脂製之黏結劑將含有上述無機物之粒子之複合多孔層形成於正極及/或負極之表層而成。

例如，可例舉於正極之兩面，將90%粒徑未達1 μm 之氧化鋁粒子以氟樹脂作為黏結劑而形成多孔層。

【0120】 (電池設計)

電極合劑組可為將上述正極與負極介隔上述間隔件而成之積層構造、及將上述正極與負極介隔上述間隔件捲繞成螺旋狀而成之結構之任一種。電極合劑組之體積在電池內容積中所占之比率(以下稱為電極合劑組佔有率)通常為40%

以上，較佳為50%以上，又，通常為90%以下，較佳為80%以下。

【0121】 若電極合劑組佔有率低於上述範圍，則可能導致電池容量變小。又，若高於上述範圍，則空隙空間較少，構件因電池達到高溫而膨脹，或電解質之液體成分之蒸氣壓變高而使得內部壓力上升，使作為電池之充放電重複性能或高溫保存等諸特性降低，進而可能導致將內部壓力釋放至外部之釋氣閥進行作動。

【0122】 集電結構並無特別限制，要想更有效地實現藉由電解液使高電流密度之充放電特性提高，較佳為採用使配線部分或接合部分之電阻降低之結構。於如此使內部電阻降低之情形時，會尤其良好地發揮使用電解液之效果。

【0123】 若電極合劑組為上述積層構造，則適宜使用將各電極合劑層之金屬芯部分加以束集並熔接於端子而形成之構造。於一片電極合劑面積較大之情形時，內部電阻變大，因此亦適宜使用於電極合劑內設置多個端子而降低電阻。若電極合劑組為上述捲繞構造，則在正極及負極分別設置多個引線結構，並束集於端子，藉此可降低內部電阻。

【0124】 包裝外殼之材質只要為對於所使用之電解液而言穩定之物質，便無特別限制。具體而言，可使用鍍鎳鋼板、不鏽鋼、鋁或鋁合金、鎂合金等金屬類、或樹脂與鋁箔之積層膜（層壓膜）。就輕量化之觀點而言，適宜使用鋁或鋁合金之金屬、層壓膜。

【0125】 若為使用金屬類之包裝外殼，則可例舉藉由雷射熔接、電阻熔接、超音波熔接將金屬彼此加以熔接而製成密封密閉構造者、或者經由樹脂製襯墊使用上述金屬類而製成壓接構造者。若為使用上述層壓膜之包裝外殼，則可例舉藉由對樹脂層彼此進行熱熔而製成密封密閉構造者等。為了提高密封性，可於上述樹脂層之間介置與層壓膜中所使用之樹脂不同之樹脂。尤其於介隔集電端子對樹脂層進行熱熔而製成密閉構造之情形時，會使金屬與樹脂接合，因此適宜使

用具有極性基之樹脂或導入了極性基之改質樹脂作為介置樹脂。

【0126】 本發明之二次電池之形狀不限，例如可例舉圓筒型、方型、層壓型、硬幣型、大型等形狀。再者，關於正極、負極、間隔件之形狀及構成，可根據各個電池之形狀進行變更而使用。

實施例

【0127】 以下，基於實施例對本發明進行具體說明。

以下實施例中，於並未特別提及之情形時，「份」、「%」分別表示「質量份」、「質量%」。

【0128】 [製作例1]

參考國際公開第2015-080291號之製作例2而製作粉末狀PTFE-A。

【0129】 [製作例2]

參考國際公開第2015-080291號之製作例3而製作粉末狀PTFE-B。

【0130】 [製作例3]

參考國際公開第2012/086710號之製作例1而製作粉末狀PTFE-C。

【0131】 [製作例4]

參考國際第2012-063622號之調整例1而製作粉末狀PTFE-D。

將所製作之PTFE之物性示於表1。

【0132】 [表1]

| 製作PTFE | 形態 | 標準比重 | 真空乾燥後之含水量(ppm) |
|--------|-----|------|----------------|
| PTFE-A | 粉末狀 | 2.16 | < 250 |
| PTFE-B | 粉末狀 | 2.15 | < 250 |
| PTFE-C | 粉末狀 | 2.16 | < 250 |
| PTFE-D | 粉末狀 | 2.19 | < 250 |

【0133】 (實施例1)

<正極合劑片之製作>

稱量作為正極活性物質之 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622)、及作為導電助劑

之碳黑，於研鉢中以200 rpm攪拌1小時而獲得混合物。

粉末狀PTFE-C係於真空乾燥機中以50°C乾燥1小時而使用。再者，粉末狀PTFE係事先使用網眼500 μm 之不鏽鋼篩進行篩分，使用殘留在篩上之粉末狀PTFE。

然後，向裝有混合物之容器中添加作為黏結劑之粉末狀PTFE，以40 rpm攪拌2小時而獲得混合物。以質量比計設為正極活性物質：黏結劑：導電助劑=95：2：3。

使所獲得之混合物成形為塊狀，並壓延成片狀。

然後，將下述步驟反覆進行4次：利用對折來將上述所獲得之壓延片粗粉碎，再次成形為塊狀後，於平板上使用金屬輥將其壓延成片狀，藉此促進原纖化。然後，進一步進行壓延，藉此獲得厚度約500 μm 之正極合劑片。進而，將正極合劑片切成5 cm \times 5 cm，投入至滾筒壓機進行壓延。進而，為了促進原纖化，反覆施加2 kN之荷重來調整厚度。調整間隙，以最終之正極合劑層之厚度成為101 μm 之方式進行調整。初次之壓延率最大，為27%。

【0134】 <正極之製作>

與20 μm 之鋁箔接著。接著劑使用下述漿料，該漿料係使聚偏二氟乙烯（PVDF）溶解至N-甲基吡咯啉酮（NMP）中，且分散有奈米碳管（CNT）者。將上述接著劑塗佈於鋁箔，並以氣泡不會進入之方式放置所製作之片狀正極合劑，於100°C真空乾燥30分鐘，而製作與集電體成為一體之正極片。

【0135】 <負極之製作>

添加作為負極活性物質之人造石墨粉末、作為增黏劑之羧甲基纖維素鈉之水性分散液（羧甲基纖維素鈉之濃度1.5質量%）、作為黏結劑之苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）之水性分散液（苯乙烯-丁二烯橡膠之濃度50質量%）、及作為溶劑之水，以固形物成分計按97.6：1.2：1.2（質量%比）於水溶劑中利用混合機進行混

合而準備負極合劑漿料。均勻地塗佈於厚度20 μm 之銅箔，並進行乾燥（110 $^{\circ}\text{C}$ ，30分鐘）後，利用加壓機施加10 kN之荷重而壓縮形成，製作與集電體成為一體之負極片。負極合劑層之厚度為99 μm 。

【0136】 <電解液之製作>

於樣品瓶中量取碳酸仲乙酯（EC）及碳酸甲乙酯（EMC）之混合溶劑（EC：EMC=30：70（體積比））作為有機溶劑，使碳酸氟仲乙酯（FEC）與伸乙烯基碳酸酯（VC）分別以1質量%之量溶解至其中而製備電解液。使電解液中之 LiPF_6 鹽之濃度成為1.0莫耳/L，於23 $^{\circ}\text{C}$ 進行混合，藉此獲得電解液。

【0137】 <電池之製作>

將上述所製作之負極片、正極片及聚乙烯製間隔件，按照負極、間隔件、正極之順序進行積層而製作電池元件。

將該電池元件在突出設置正極與負極之端子之狀態下插入至由層壓膜所構成之袋內，該層壓膜係鋁（厚度40 μm ）之兩面被樹脂層被覆者，然後將電解液分別注入至袋內，進行真空密封而製作片狀之鋰離子二次電池。

【0138】 （實施例2~4）

除分別使用表2中所示之PTFE以外，均與實施例1同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0139】 （比較例1）

<正極合劑片之製作>

稱量作為正極活性物質之NMC622、及作為導電助劑之碳黑，於研鉢中以200 rpm攪拌1小時而獲得混合物。

然後，向裝有混合物之容器中添加作為黏結劑之表2中所示之粉末狀PTFE，以40 rpm攪拌2小時後，利用混合機以1400 rpm混練5分鐘而獲得混合物。固形物成分係以質量比計設為正極活性物質：黏結劑：導電助劑=95：2：3。

使所獲得之混合物成形為塊狀，並壓延成片狀。

然後，將下述步驟反覆進行4次：利用對折來將上述所獲得之壓延片粗粉碎，再次成形為塊狀後，於平板上使用金屬輥壓延成片狀，藉此促進原纖化。然後，進而進行壓延，藉此獲得厚度500 μm 之正極合劑片。進而，將正極合劑片切成5 cm \times 5 cm，投入至滾筒壓機中進行壓延。進而，為了促進原纖化，而反覆施加10 kN之荷重以調整厚度。調整間隙，以最終之正極合劑層之厚度成為101 μm 之方式進行調整。初次之壓延率最大，為52%。

【0140】 <電池之製作>

使用上述所製作之正極合劑片，除此以外，均與實施例1同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0141】 (比較例2)

使用表2中所示之PTFE，除此以外，均與比較例1同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0142】 (實施例5)

<負極合劑片之製作>

稱量作為負極活性物質之人造石墨粉末25.65 g、SiO₂ 2.85 g，於研鉢中以200 rpm攪拌1小時而獲得混合物。粉末狀PTFE係於真空乾燥機中以50°C乾燥1小時而使用。再者，粉末狀PTFE-C係事先使用網眼500 μm 之不鏽鋼篩進行篩分，使用殘留在篩上之粉末狀PTFE-C。

然後，向裝有混合物之容器中添加作為黏結劑之粉末狀PTFE 2.0 g，以40 rpm攪拌2小時而獲得混合物。使所獲得之混合物成形為塊狀，並壓延成片狀。

然後，將下述步驟反覆進行4次：利用對折來將上述所獲得之壓延片粗粉碎，再次成形為塊狀後，於平板上使用金屬輥壓延成片狀，藉此促進原纖化。然後，進而進行壓延，藉此獲得厚度500 μm 之負極合劑片。進而，將負極合劑片切成5

cmx5 cm，投入至滾筒壓機中進行壓延。進而，為了促進原纖化，而反覆施加2 kN之荷重以調整厚度。調整間隙，使最終之負極合劑層之厚度成為101 μm 。初次之壓延率最大，為38%。

【0143】 <負極之製作>

與20 μm 之銅箔接著。接著劑使用下述漿料，該漿料係使PVDF溶解至NMP中，且分散有CNT。將上述接著劑塗佈於銅箔，並以氣泡不會進入之方式放置所製作之負極合劑片，於100 $^{\circ}\text{C}$ 真空乾燥30分鐘而獲得與集電體成為一體之負極片。

【0144】 <正極之製作>

將作為正極活性物質之 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC111) 95質量%、作為導電助劑之乙炔黑3質量%、及作為黏結劑之PVdF 2質量%於NMP溶劑中進行混合而進行漿料化。將所獲得之漿料均勻地塗佈於厚度20 μm 之鋁箔，並進行乾燥（110 $^{\circ}\text{C}$ ，30分鐘）後，利用加壓機施加10 kN之荷重進行壓縮形成而製作與集電體成為一體之正極片。電極合劑層之厚度為約100 μm 。

【0145】 <電池之製作>

使用上述所製作之負極、正極，除此以外，均與實施例1同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0146】 （實施例6~8）

分別使用表3中所示之PTFE，除此以外，均與實施例5同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0147】 （比較例3）

<負極合劑片之製作>

稱量作為負極活性物質之人造石墨粉末25.65 g、 SiO_2 2.85 g，於研鉢中以200 rpm攪拌1小時而獲得混合物。

然後，向裝有混合物之容器中添加作為黏結劑之表3中所示之粉末狀PTFE 2.0 g，以1400 rpm混練5分鐘而獲得混合物。使所獲得之混合物成形為塊狀，並壓延成片狀。

然後，將下述步驟反覆進行4次：利用對折來將上述所獲得之壓延片粗粉碎，並再次成形為塊狀後，於平板上使用金屬輥壓延成片狀，藉此促進原纖化。然後，進而進行壓延，藉此獲得厚度500 μm 之負極合劑片。進而，將負極合劑片切成5 cm \times 5 cm，投入至滾筒壓機中進行壓延。反覆施加10 kN之荷重以調整厚度。調整間隙，使最終之負極合劑層之厚度成為101 μm 。初次之壓延率最大，為78%。

【0148】 <電池之製作>

使用上述所製作之負極合劑片，除此以外，與實施例5同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0149】 (比較例4)

使用表2中所示之PTFE，除此以外，與比較例3同樣地進行而獲得鋰離子二次電池。

【0150】 (參考例1)

<SiO負極之製作方法 漿料>

將作為負極活性物質之人造石墨粉末25.65 g、SiO 2.85 g、作為黏結劑之聚丙烯酸2.0 g、及作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮(NMP) 20 g於混合機中進行混合而製備SiO負極合劑漿料。均勻地塗佈於厚度20 μm 之銅箔，並進行乾燥(110 $^{\circ}\text{C}$ ，30分鐘)後，利用加壓機進行壓縮形成而製作與集電體成為一體之負極片。電極合劑層之厚度為95 μm 。

【0151】 <電池之製作>

使用上述所製作之負極片，除此以外，均與實施例5同樣地進行而製作鋰離子二次電池。

【0152】 各試驗係藉由以下方法而進行。

[含水量測定]

粉末狀PTFE係於真空乾燥機中以50°C乾燥1小時而使用。真空乾燥後之PTFE之水分量係如下測定，即，使用具有舟型水分氣化裝置之卡氏水分計(ADP-511/MKC-510N 京都電子工業(股)製造)，於水分氣化裝置中加熱至210°C，測定已氣化之水分。將氮氣作為載氣以流量200 mL/min流入，將測定時間設為30分鐘。又，使用KEMAQUA作為卡-費試劑。樣品量設為1.5 g。

【0153】 [PTFE之原纖維直徑(中央值)(nm)]

(1) 使用掃描式電子顯微鏡(S-4800型 日立製作所製造)拍攝電極合劑片之放大照片(7000倍)而獲得圖像。

(2) 於該圖像上沿水平方向以等間隔劃2條線，將圖像三等分。

(3) 對位於上方直線上之所有PTFE纖維，對每根PTFE纖維測定3個部位之直徑，將平均值作為該PTFE纖維之直徑。關於進行測定之3個部位，選擇PTFE纖維與直線之交點、自交點向上偏移0.5 μm之位置及自交點向下偏移0.5 μm之位置。(未纖維化之PTFE一次粒子除外)。

(4) 對於位於下方直線上之所有PTFE纖維進行上述(3)之作業。

(5) 以第1張圖像作為起點向畫面右方向移動1 mm，再次進行拍攝，藉由上述(3)及(4)而測定PTFE纖維之直徑。反覆進行上述操作，於所測定之纖維數超過80根之時間點結束。

(6) 將上述所測得之所有PTFE纖維之直徑之中央值作為原纖維直徑之大小。

【0154】 作為參考，而將表示實施例5中所使用之電極合劑片之剖面狀態的掃描電子顯微鏡照片示於圖1。

【0155】 [強度測定]

使用拉力試驗機（島津製作所公司製造之 Autograph AGS-X series AGS-100NX），於100 mm/分鐘之條件下利用4 mm寬之短條狀電極合劑試片進行測定。夾頭間距離設為30 mm。進行位移直至斷裂為止，將所測得之結果之最大應力作為各樣品之強度。表2中將比較例1設為100%，表3中將比較例3設為100%，以此作為標準。

【0156】 [柔軟性]

切出所製作之電極合劑片而製作2 cm×10 cm之試片。捲繞至直徑4 mm尺寸之圓桿，目視確認電極合劑片，並根據以下之基準進行評價。

○：未觀察到裂紋。

△：雖觀察到裂紋，但未觀察到斷裂。

x：已斷裂。

【0157】 <電池試驗>

[初始放電容量試驗]

將上述所製造之鋰離子二次電池用板夾住並進行加壓，於該狀態下，在25°C下以相當於1 C之電流進行定電流-定電壓充電（以下記為CC/CV充電）（0.1 C截止）直至4.2 V為止，然後以1 C之定電流進行放電直至3 V為止，將上述一連串之動作設為1個循環，自第3個循環之放電容量求出初始放電容量。表2中將比較例1設為100%，表3中將比較例3設為100%，以此作為標準。

【0158】 [60°C 2 W保存試驗及氣體產生量之測定]

將上述所製造之鋰離子二次電池用板夾住並進行加壓，於該狀態下，以相當於1 C之電流進行CC/CV充電（0.1 C截止）直至4.2 V為止，然後藉由阿基米德法來測定電池之體積，將其作為保存前體積。繼而，向設定為60°C之恆溫槽中投入上述充電結束後之電池，並保持2週。然後，自恆溫槽中取出該等電池，於常溫下放置2小時後，藉由阿基米德法來測定體積，將其作為保存後體積。求出保存

後之體積與保存前之體積之差，將該差作為氣體產生量（ml），表2中將比較例1設為100%，表3中將比較例3設為100%，以此作為標準。

$$(\text{保存後體積}) - (\text{保存前體積}) = \text{氣體產生量 (ml)}$$

【0159】 [電阻之評價]

對於在25°C之10個循環後之放電容量之評價結束後之電池，於25°C以1 C之定電流進行充電，以成為初始放電容量之一半容量。於25°C對其施加10 mV之交流電壓振幅，藉此測定電池之阻抗，求出0.1 Hz之實軸電阻。表2中將比較例1設為100%，表3中將比較例3設為100%，以此作為標準。

【0160】 將試驗結果示於表2、3。

【0161】 [表2]

| | | 正極 | | | | 負極 (漿料) | | | 評價 | | | | | |
|-----|---|--------|-----------|--------|--------|---------|----|------|------|-----|-----|-----|-----|---------|
| | | 黏結劑 | 原纖維直徑[nm] | 溶劑 | 活性物質 | 黏結劑 | 溶劑 | 活性物質 | 初始容量 | 氣體 | 電阻 | 強度 | 柔軟性 | 密度 g/cc |
| 比較例 | 1 | PTFE-D | 76 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 100 | 100 | 100 | 100 | × | 3.8 |
| 比較例 | 2 | PTFE-A | 71 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 125 | 100 | 100 | 120 | × | 3.8 |
| 實施例 | 1 | PTFE-C | 41 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 144 | 97 | 90 | 181 | ○ | 3.4 |
| 實施例 | 2 | PTFE-B | 33 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 143 | 97 | 88 | 170 | ○ | 3.4 |
| 實施例 | 3 | PTFE-A | 47 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 149 | 96 | 88 | 208 | ○ | 3.4 |
| 實施例 | 4 | PTFE-B | 28 | 無 (乾式) | NMC622 | SBR | 水 | 人造石墨 | 146 | 96 | 95 | 125 | ○ | 3.4 |

【0162】 [表3]

| | | 負極 | | | | 正極 (漿料) | | | 評價 | | | | | |
|-----|---|--------|-----------|--------|-------------|---------|-----|---------|------|-----|-----|-----|-----|---------|
| | | 黏結劑 | 原纖維直徑[nm] | 溶劑 | 活性物質 | 黏結劑 | 溶劑 | 活性物質 | 初始容量 | 氣體 | 電阻 | 強度 | 柔軟性 | 密度 g/cc |
| 比較例 | 3 | PTFE-D | 85 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 100 | 100 | 100 | 100 | × | 1.5 |
| 比較例 | 4 | PTFE-A | 76 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 111 | 100 | 100 | 107 | × | 1.5 |
| 實施例 | 5 | PTFE-C | 41 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 125 | 97 | 90 | 172 | ○ | 1.5 |
| 實施例 | 6 | PTFE-B | 65 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 124 | 97 | 88 | 197 | ○ | 1.5 |
| 實施例 | 7 | PTFE-A | 51 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 126 | 96 | 88 | 154 | ○ | 1.5 |
| 實施例 | 8 | PTFE-B | 23 | 無 (乾式) | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 125 | 98 | 98 | 124 | ○ | 1.5 |
| 參考 | 1 | 聚丙烯酸 | - | NMP | 人造石墨 SiO | PVDF | NMP | NMC 111 | 94 | 110 | 80 | - | ○ | 1.5 |

【0163】 據表2、3之結果所示，實施例之電極合劑片之柔軟性優異，且二次電池之物性亦良好。

[產業上之可利用性]

【0164】 本發明之二次電池用電極合劑可用於製造鋰離子二次電池。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種二次電池用電極合劑，其含有電極活性物質及黏結劑，且特徵在於：

黏結劑為聚四氟乙烯樹脂，

聚四氟乙烯樹脂具有原纖維直徑（中央值）為70 nm以下之纖維狀結構。

【請求項2】如請求項1之二次電池用電極合劑，其用於鋰離子二次電池。

【請求項3】如請求項1或2之二次電池用電極合劑，其係使用含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物而得者，且

原料組成物之黏結劑為粉末狀之聚四氟乙烯樹脂。

【請求項4】如請求項3之二次電池用電極合劑，其中，原料組成物實質上不含液體介質。

【請求項5】如請求項3或4之二次電池用電極合劑，其中，粉末狀之聚四氟乙烯樹脂之含水量為500 ppm以下。

【請求項6】如請求項3、4或5之二次電池用電極合劑，其中，粉末狀之聚四氟乙烯樹脂之標準比重為2.11~2.20。

【請求項7】如請求項3、4、5或6之二次電池用電極合劑，其中，粉末狀之聚四氟乙烯樹脂包含50質量%以上之二次粒徑為500 μm以上之聚四氟乙烯樹脂。

【請求項8】如請求項3、4、5或6之二次電池用電極合劑，其中，粉末狀之聚四氟乙烯樹脂包含80質量%以上之二次粒徑為500 μm以上之聚四氟乙烯樹脂。

【請求項9】一種二次電池用電極合劑片，其含有請求項1至8中任一項之二次電池用電極合劑。

【請求項10】如請求項9之二次電池用電極合劑片，其用於負極，且電極活性物質包含矽作為構成元素。

【請求項11】如請求項9之二次電池用電極合劑片，其用於正極，且密度為

3.0 g/cc以上。

【請求項12】如請求項9或10之二次電池用電極合劑片，其用於負極，且密度為1.3 g/cc以上。

【請求項13】一種二次電池用電極合劑片之製造方法，其具有下述步驟：

步驟（1），其混合含有電極活性物質及黏結劑之原料組成物，同時賦予剪力；

步驟（2），其使藉由上述步驟（1）所獲得之電極合劑成形為塊狀；及

步驟（3），其將藉由上述步驟（2）所獲得之塊狀之電極合劑壓延成片狀；

且該二次電池用電極合劑片之製造方法之特徵在於：

黏結劑為粉末狀之聚四氟乙烯樹脂。

【請求項14】一種二次電池，其具有請求項9至12中任一項之二次電池用電極合劑片。

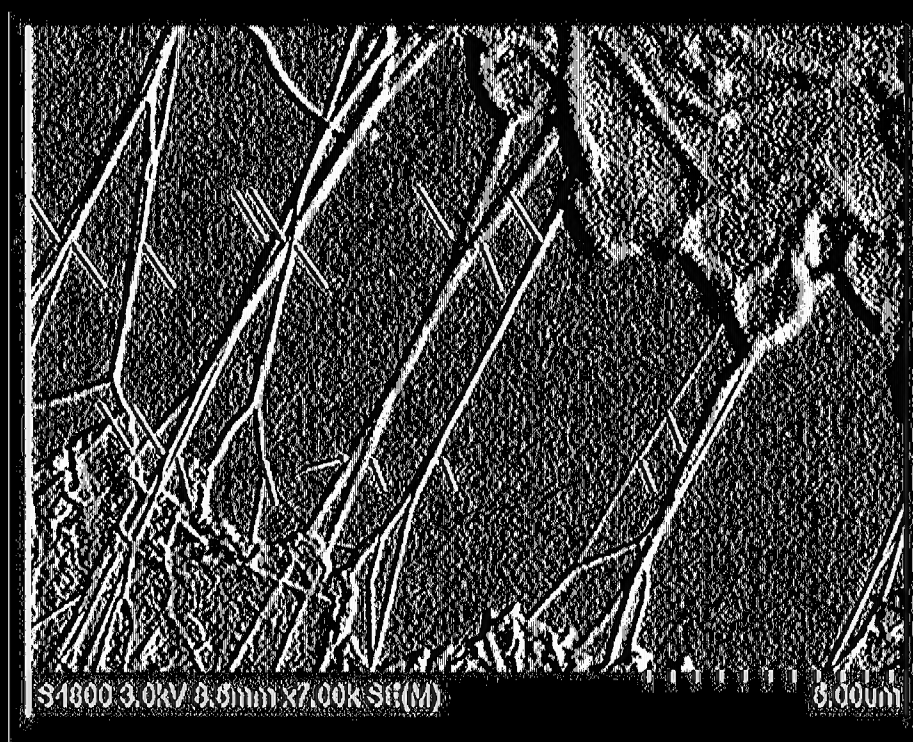


圖1