



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111194495 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 201880065725.5

(22) 申请日 2018.10.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111194495 A

(43) 申请公布日 2020.05.22

(30) 优先权数据
2017-209270 2017.10.30 JP
2018-031003 2018.02.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/036824 2018.10.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/087652 JA 2019.05.09

(73) 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 细田一辉 北原隆宏 藤泽学
井口贵视 浅野和哉 篠田千紘

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 孟伟青 褚瑶杨

(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
C08F 214/22 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 4/139 (2006.01)

审查员 赵晔

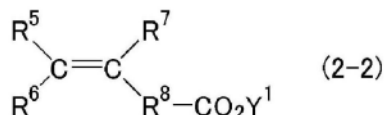
权利要求书1页 说明书27页

(54) 发明名称

二次电池用粘结剂、二次电池用电极合剂、二次电池用电极和二次电池

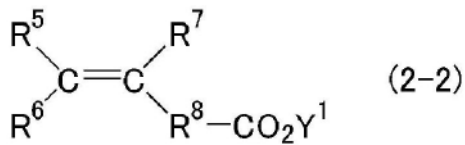
(57) 摘要

本发明提供一种电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性以及浆料的粘度维持率均优异的二次电池用粘结剂。一种二次电池用粘结剂,其特征在于,其包含含氟聚合物(A)以及聚偏二氟乙烯(B),该含氟聚合物(A)具有基于偏二氟乙烯的聚合单元、基于四氟乙烯的聚合单元和基于下述通式(2-2)所表示的单体(2-2)的聚合单元。通式(2-2)中,R⁵、R⁶和R⁷相互独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烃基。R⁸表示碳原子数1~8的烃基。Y¹表示无机阳离子或有机阳离子。



1. 一种二次电池用粘结剂,其特征在於,其包含含氟聚合物(A)以及聚偏二氟乙烯(B),该含氟聚合物(A)具有基於偏二氟乙烯的聚合单元、基於四氟乙烯的聚合单元和基於下述通式(2-2)所表示的单体(2-2)的聚合单元,

[化1]



式中, R^5 、 R^6 和 R^7 相互独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烃基, R^8 表示碳原子数1~8的烃基, Y^1 表示无机阳离子或有机阳离子。

2. 如权利要求1所述的二次电池用粘结剂,其中,所述含氟聚合物(A)与聚偏二氟乙烯(B)的质量比(A)/(B)为5/95~95/5。

3. 如权利要求1或2所述的二次电池用粘结剂,其中,所述含氟聚合物(A)中,相对于全部聚合单元,基于偏二氟乙烯的聚合单元为50摩尔%~95摩尔%、基于四氟乙烯的聚合单元为4.8摩尔%~49.95摩尔%、基于所述单体(2-2)的聚合单元为0.05摩尔%~2.0摩尔%。

4. 如权利要求1、2或3所述的二次电池用粘结剂,其中,所述含氟聚合物(A)的重均分子量为200000~2400000。

5. 如权利要求1、2、3或4所述的二次电池用粘结剂,其中,所述含氟聚合物(A)在25℃的储能模量为1000MPa以下。

6. 如权利要求1、2、3、4或5所述的二次电池用粘结剂,其中,所述含氟聚合物(A)在25℃的储能模量为800MPa以下。

7. 一种二次电池用电极合剂,其是至少将权利要求1、2、3、4、5或6所述的二次电池用粘结剂、电池用粉末电极材料、以及水或非水溶剂混合而成的。

8. 一种二次电池用电极,其包含权利要求1、2、3、4、5或6所述的二次电池用粘结剂。

9. 一种二次电池,其具备权利要求8所述的二次电池用电极。

二次电池用粘结剂、二次电池用电极合剂、二次电池用电极和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用粘结剂、二次电池用电极合剂、二次电池用电极和二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等二次电池由于高电压、高能量密度、自放电少、记忆效应少、能够实现超轻量化等理由,而被用于笔记本型个人电脑、移动电话、智能手机、平板电脑、超级笔记本等小型且适于携带的电气·电子设备等中,并且进一步作为广泛用至汽车用途等的驱动用车载电源或固定用大型电源等的电源正在进行实用化。对于二次电池,要求进一步实现高能量密度化,要求电池特性进一步改善。

[0003] 例如,专利文献1中,出于提供改善了充放电循环特性的非水电解质二次电池的目的,公开了下述技术:将作为正极活性物质的 LiCoO_2 之类的含锂氧化物和作为导电剂的石墨与聚偏二氟乙烯混合而制作正极合剂,将该正极合剂分散于N-甲基吡咯烷酮中使其形成浆料状,将该浆料状物涂布于铝箔的正极集电体上,另外将作为负极活性物质的碳质材料与聚偏二氟乙烯混合而制作负极合剂,将该负极合剂分散于N-甲基吡咯烷酮中使其形成浆料状,将该浆料状物涂布于作为负极集电体的铜箔上,分别干燥后,利用辊压机进行压塑成型,加工成电极片。

[0004] 专利文献2的目的在于提供一种粘结剂,该粘结剂即使在用量减少的情况下也可良好地保持粉末电极材料,并且与集电基材的密合性优异,即使在为了提高密度而将电极厚涂并进行卷绕、压制时,电极也不会破裂,具有柔软性;该文献所提供的粘结剂是包含含氟聚合物的粘结剂,其特征在于,上述含氟聚合物具有基于偏二氟乙烯的聚合单元、以及基于具有酰胺基(-CO-NRR' (R和R' 相同或不同,分别表示氢原子或者具有或不具有取代基的烷基))或酰胺键(-CO-NR'' (R'' 表示氢原子、具有或不具有取代基的烷基或者具有或不具有取代基的苯基))的单体的聚合单元,溶液粘度为 $10\sim 20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0005] 另外,专利文献3的目的在于提供一种电极合剂,该电极合剂的粘度变化小,能够制造出电极密度高、柔软性优异、并且能够制成电特性优异的电池的电极;该文献所提供的电极合剂为包含粉末电极材料、粘结剂以及有机溶剂的电极合剂,其特征在于,上述粘结剂含有含氟聚合物以及聚偏二氟乙烯,该含氟聚合物含有基于偏二氟乙烯的聚合单元和基于四氟乙烯的聚合单元;上述含氟聚合物中,相对于全部聚合单元,含有 $80.0\sim 90.0$ 摩尔%的基于偏二氟乙烯的聚合单元;上述聚偏二氟乙烯的数均分子量为 $150000\sim 1400000$ 。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平4-249859号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-219016号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2013/176093号

发明内容

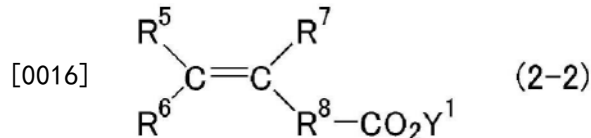
[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明的目的在于提供一种电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性以及浆料的粘度维持率均优异的二次电池用粘结剂和二次电池用电极合剂。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明涉及一种二次电池用粘结剂,其特征在于,其包含含氟聚合物(A)以及聚偏二氟乙烯(B),该含氟聚合物(A)具有基于偏二氟乙烯的聚合单元、基于四氟乙烯的聚合单元和基于下述通式(2-2)所表示的单体(2-2)的聚合单元。

[0015] [化1]



[0017] (式中, R^5 、 R^6 和 R^7 相互独立地表示氢原子或碳原子数1~8的烃基。 R^8 表示碳原子数1~8的烃基。 Y^1 表示无机阳离子或有机阳离子。)

[0018] 上述含氟聚合物(A)与聚偏二氟乙烯(B)的质量比(A)/(B)优选为5/95~95/5。

[0019] 上述含氟聚合物(A)中,相对于全部聚合单元,优选基于偏二氟乙烯的聚合单元为50~95摩尔%、基于四氟乙烯的聚合单元为4.8~49.95摩尔%、基于上述单体(2-2)的聚合单元为0.05~2.0摩尔%。

[0020] 上述含氟聚合物(A)的重均分子量优选为200000~2400000。

[0021] 上述含氟聚合物(A)在25℃的储能模量优选为1000MPa以下、更优选为800MPa以下。

[0022] 本发明还涉及一种二次电池用电极合剂,其是至少将上述二次电池用粘结剂、电池用粉末电极材料、以及水或非水溶剂混合而成的。

[0023] 本发明还进一步涉及一种二次电池用电极,其包含上述的二次电池用粘结剂。

[0024] 本发明还涉及一种二次电池,其具备上述的二次电池用电极。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的粘结剂由于具有上述构成,因此电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性以及浆料的粘度维持率均优异。

[0027] 本发明的电极合剂由于具有上述构成,因此能够形成电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性、浆料的粘度维持率均优异的电极材料层。

具体实施方式

[0028] 以下对本发明进行具体说明。

[0029] 在提高二次电池的能量密度方面,电极制作技术是很重要的一点。例如,对于锂离子二次电池的电极,在以焦炭、碳等碳质材料作为负极活性物质来制作负极的情况下,通常将碳质材料制成粉末,与粘结剂和增稠剂一起分散在溶剂中来制备负极合剂,将其涂布至负极集电体后,干燥除去溶剂,进行压延,由此来制作负极。另外,关于正极,例如将含锂的氧化物作为正极活性物质并将其制成粉末,与导电剂和粘结剂一起分散在溶剂中来制备正极合剂,将其涂布至正极集电体后,干燥除去溶剂,进行压延,由此来制作正极。

[0030] 例如在被用于电动汽车的锂离子二次电池中,关于正极合剂涂膜的密度,目前3.4~3.6g/cc成为主流,但为了实现能量高密度化,正在寻求正极合剂涂膜进一步的高密度化。

[0031] 本发明的粘结剂的特征在于,其包含含氟聚合物(A)和聚偏二氟乙烯[PVdF](B),由于该特征而使电极的高密度化优异,因此能够期待电池进一步的高容量化。进而,与集电体的密合性、电极的柔软性以及浆料的粘度维持率均优异。

[0032] 粘结剂本身对电极的电化学性能几乎没有帮助,因而为了提高电极的密度、降低电极的内部电阻,优选其用量尽量少。本发明的粘结剂与集电体的密合性优异,因此能够减少用量。其结果,能够提高电池容量,并且还能够降低电极的电阻,能够提高电池性能。另外,粘结剂的用量减少,相应地还能够削减制造成本。

[0033] 另外,使用了本发明的粘结剂的电极片由于柔软性优异,因此能够利用对正极合剂涂膜进行压延的工序容易地进行高密度化。另外,作为代表性用途的锂离子二次电池的形态为圆筒型、方型、层压型等,电极片在卷绕、压制后进行导入,因此存在容易发生电极片破裂、粉末电极材料脱落、或从集电体上剥离的问题。但是,本发明的粘结剂与集电体的密合性以及柔软性优异,因此即使为了高密度化而将电极材料厚涂并进行卷绕、压制时,电极也不会破裂,也不会出现粉末电极材料的脱落或从集电体上的剥离。

[0034] 进而,面向锂离子二次电池的高容量化,活性物质的镍含量增加,但在电极合剂制作时由于变为碱条件下,因此具有电极合剂发生凝胶化、难以涂布在集电体上的问题。但是,本发明的粘结剂即使在使用镍含量高的活性物质的情况下,浆料的粘度维持率也优异,电极合剂制作后即使长时间放置也不会发生凝胶化,能够维持流动性。

[0035] 另外,若粘结剂中使用的聚合物的浆料分散性差,则容易发生电极不均。本发明的粘结剂由于浆料的粘度维持率优异,因此电极合剂制作后即使长时间放置浆料分散性也良好,不容易发生电极不均等,能够期待其倍率特性优异。

[0036] 上述含氟聚合物(A)具有基于偏二氟乙烯的聚合单元、基于四氟乙烯的聚合单元、以及基于后述的通式(2-2)所表示的单体(2-2)的聚合单元。

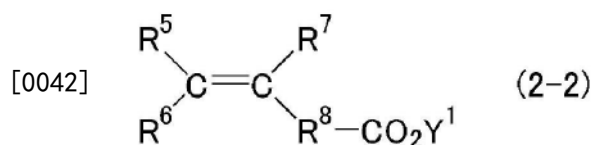
[0037] 上述含氟聚合物(A)具有基于上述单体(2-2)的聚合单元。上述单体(2-2)具有特定的官能团,因此通过与PVdF(B)合用,能够提高与集电体的密合性。

[0038] 例如,与如专利文献2和3这样使用不具有基于上述单体(2-2)的聚合单元但包含基于VdF的聚合单元和基于TFE的聚合单元的含氟聚合物相比,能够提高与集电体的密合性,因此能够进一步削减粘结剂量、实现电池容量进一步的高容量化。

[0039] 进而,本发明的粘结剂不仅能够提高与集电体的密合性,而且令人惊讶的是,耐凝胶化性和浆料分散性也优异、进而还能够提高所得到的电极的柔软性。

[0040] 上述单体(2-2)为下述通式(2-2)所表示的单体。上述单体(2-2)可以使用1种或2种以上。

[0041] [化2]



[0043] (式中, R^5 、 R^6 和 R^7 相互独立表示氢原子或碳原子数1~8的烷基。 R^8 表示碳原子数1

~8的烃基。 Y^1 表示无机阳离子或有机阳离子。)

[0044] 上述通式(2-2)中, Y^1 为无机阳离子或有机阳离子。作为无机阳离子,可以举出H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等阳离子。作为有机阳离子,可以举出 NH_4^+ 、 NH_3R^x 、 $NH_2R_2^x$ 、 NHR_3^x 、 NR_4^x (R^x 相互独立地表示碳原子数1~4的烷基)等阳离子。作为 Y^1 ,优选H、Li、Na、K、Mg、Ca、Al、 NH_4^+ ,更优选H、Li、Na、K、Mg、Al、 NH_4^+ ,进一步优选H、Li、Al、 NH_4^+ ,特别优选H。需要说明的是,方便起见,上述无机阳离子和有机阳离子的具体例的记载中省略了符号和价数。

[0045] 上述通式(2-2)中, R^5 、 R^6 和 R^7 相互独立表示氢原子或碳原子数1~8的烃基。上述烃基为1价的烃基。上述烃基的碳原子数优选为4以下。作为上述烃基,可以举出上述碳原子数的烷基、烯基、炔基等,优选甲基、乙基等。 R^5 和 R^6 相互独立地优选为氢原子、甲基或乙基, R^7 优选为氢原子或甲基。

[0046] 上述通式(2-2)中, R^8 表示碳原子数1~8的烃基。上述烃基为2价的烃基。上述烃基的碳原子数优选为4以下。作为上述烃基,可以举出上述碳原子数的亚烷基、亚烯基等,其中优选亚甲基、亚乙基、乙叉基、丙叉基、异丙叉基等,更优选亚甲基。

[0047] 作为上述单体(2-2),其中优选为选自由乙烯基乙酸(3-丁烯酸)及其盐、3-戊烯酸及其盐、4-戊烯酸及其盐、3-己烯酸及其盐、4-己烯酸及其盐、以及5-己烯酸及其盐组成的组中的至少一种,特别优选为选自由3-丁烯酸及其盐以及4-戊烯酸及其盐组成的组中的至少一种。

[0048] 上述含氟聚合物(A)中,基于上述单体(2-2)的聚合单元相对于全部聚合单元优选为0.05~2.0摩尔%。上述聚合单元的含量为上述范围内时,能够在不损害基于偏二氟乙烯和四氟乙烯的特性的情况下提高粘结剂与集电体的密合性。上述聚合单元的含量更优选为0.10摩尔%以上、进一步优选为0.30摩尔%以上、进而优选为0.40摩尔%以上,并且更优选为1.5摩尔%以下。

[0049] 上述含氟聚合物(A)具有基于偏二氟乙烯的聚合单元。由此,上述粘结剂的溶剂溶解性、耐氧化性、耐电解液侵蚀性优异。

[0050] 上述含氟聚合物(A)具有基于四氟乙烯的聚合单元。由此,上述粘结剂的柔软性优异。另外,耐化学药品性(特别是耐碱性)也提高。

[0051] 上述含氟聚合物(A)中,相对于全部聚合单元,优选基于偏二氟乙烯的聚合单元为50~95摩尔%、基于四氟乙烯的聚合单元为4.8~49.95摩尔%。由此,能够在不损害基于其他聚合单元的特性的情况下提高所得到的电极的柔软性和耐化学药品性。更优选基于偏二氟乙烯的聚合单元为60~90摩尔%、基于四氟乙烯的聚合单元为9.8~39.95摩尔%。

[0052] 基于偏二氟乙烯的聚合单元的含量上限可以为94摩尔%、也可以为89摩尔%。

[0053] 基于四氟乙烯的聚合单元的含量上限可以为49.90摩尔%、可以为49.70摩尔%、可以为49.60摩尔%、可以为49摩尔%、可以为39.90摩尔%、可以为39.70摩尔%、可以为39.60摩尔%、也可以为39.00摩尔%。

[0054] 上述含氟聚合物(A)只要具有基于偏二氟乙烯的聚合单元、基于四氟乙烯的聚合单元和基于上述单体(2-2)的聚合单元即可,也可以进一步具有基于能够与这些单体共聚的其他单体的聚合单元。

[0055] 作为上述其他单体,可以使用氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、氟代烷基乙烯基醚、六氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。其中,从柔软性和耐化学

药品性的方面出发,特别优选六氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯。

[0056] 在使用这些单体的情况下,基于该单体的聚合单元相对于全部聚合单元优选为0.1~50摩尔%。

[0057] 上述含氟聚合物(A)的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0058] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0059] 从电池特性提高的方面出发,上述含氟聚合物(A)的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0060] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0061] 上述含氟聚合物(A)在25℃的储能模量优选为1000MPa以下。25℃的储能模量为1000MPa以下时,上述粘结剂的柔软性进一步提高。上述储能模量更优选为800MPa以下、进一步优选为600MPa以下。上述储能模量还优选为100MPa以上、更优选为200MPa以上、进一步优选为250MPa以上。

[0062] 上述含氟聚合物(A)在100℃的储能模量优选为200MPa以下。100℃的储能模量为200MPa以下时,上述粘结剂的柔软性进一步提高。上述储能模量更优选为160MPa以下、进一步优选为140MPa以下、进而更优选为110MPa以下。上述储能模量还优选为1MPa以上、更优选为5MPa以上、进一步优选为10MPa以上。

[0063] 上述储能模量为如下得到的测定值:对于长度30mm、宽度5mm、厚度40μm的样品,利用IT Keisokuseigy公司制造的动态粘弹性装置DVA220,通过动态粘弹性测定在拉伸模式、夹持宽度20mm、测定温度-30℃至160℃、升温速度2℃/min、频率1Hz的条件下进行测定时,在25℃和100℃的测定值为上述储能模量。

[0064] 测定样品例如可以如下制作:按照浓度为8质量%的方式称量粘结剂(含氟聚合物(A)),将其溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中而得到粘结剂溶液,将该粘结剂溶液浇注到玻璃板上,在100℃干燥12小时,进而在真空下于100℃干燥12小时,将所得到的成型为厚度40μm的膜切割成长度30mm、宽度5mm,由此制作出测定样品。

[0065] 含氟聚合物(A)若如上所述储能模量低,则容易利用对使用了本发明的粘结剂的正极合剂涂膜进行压延的工序进行高密度化。另外,即使在将使用了本发明的粘结剂的电极厚涂且进行高密度化后进行卷绕,电极也不会破裂。

[0066] 偏二氟乙烯、四氟乙烯、上述单体(2-2)、以及必要时的能够与这些单体共聚的其他单体的共聚可以采用悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等方法,从后处理的容易性等的方面出发,优选水系的悬浮聚合、乳液聚合。

[0067] 上述的共聚中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂、链转移剂以及溶剂,分别可以使用现有公知的物质。作为上述聚合引发剂,可以使用油性自由基聚合引发剂或水溶性自由基聚合引发剂。

[0068] 作为油性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,例如可以举出下述物质作为代表性示例:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化

酯类；二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等；以及二(ω-氢-十二氟庚酰基)过氧化物、二(ω-氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二(ω-氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω-氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω-氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω-氯-十四氟辛酰基)过氧化物、ω-氢-十二氟庚酰基-ω-氢十六氟壬酰基-过氧化物、ω-氯-六氟丁酰基-ω-氯-十氟己酰基-过氧化物、ω-氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十二氟二十二酰基)过氧化物等二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类；等等。

[0069] 作为水溶性自由基聚合引发剂，可以为公知的水溶性过氧化物，例如可以举出过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐；过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等。还可以在过氧化物中组合使用亚硫酸酯类、亚硫酸盐类之类的还原剂，其用量相对于过氧化物可以为0.1~20倍。

[0070] 作为上述表面活性剂，可以使用公知的表面活性剂，例如可以使用非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂等。其中，优选含氟阴离子型表面活性剂，更优选可以包含醚键的(即在碳原子间可以插入有氧原子)、碳原子数4~20的直链或带支链的含氟阴离子型表面活性剂。添加量(相对于聚合水)优选为50ppm~5000ppm。

[0071] 作为上述链转移剂，例如可以举出乙烷、异戊烷、正己烷、环己烷等烃类；甲苯、二甲苯等芳香族类；丙酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯类；甲醇、乙醇等醇类；甲基硫醇等硫醇类；四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等卤代烃；等等。添加量可以根据所使用的化合物的链转移常数的大小而变化，通常相对于聚合溶剂以0.01~20质量%的范围使用。

[0072] 作为上述溶剂，可以举出水、水与醇的混合溶剂等。

[0073] 在上述悬浮聚合中，除了水以外，还可以使用氟系溶剂。作为氟系溶剂，可以举出 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等氢氯氟烷烃类； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等氯氟烷烃类；全氟环丁烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等全氟烷烃类； $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 等氢氟烷烃类； $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 等(全氟烷基)烷基醚类； $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 等氢氟烷基醚类等，其中优选全氟烷烃类。从悬浮性和经济性的方面出发，氟系溶剂的用量相对于水性介质优选为10~100质量%。

[0074] 作为聚合温度没有特别限定，可以为0~100℃。聚合压力根据所使用的溶剂的种类、量和蒸气压、聚合温度等其他聚合条件适宜地设定，通常可以为0~9.8MPaG。

[0075] 在以水为分散介质的悬浮聚合中，相对于水，可以在0.005~1.0质量%、优选0.01~0.4质量%的范围添加使用甲基纤维素、甲氧基化甲基纤维素、丙氧基化甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、聚氧乙烯、明胶等悬浮剂。

[0076] 作为这种情况下的聚合引发剂,可以使用过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二正七氟丙酯、异丁酰基过氧化物、二(氯氟酰基)过氧化物、二(全氟酰基)过氧化物等。其用量相对于单体总量(偏二氟乙烯、四氟乙烯、上述单体(2-2)、以及必要时的能够与这些单体共聚的其他单体的总量)优选为0.1~5质量%。

[0077] 另外,还可以添加乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、乙醛、丙基醛、丙酸乙酯、四氯化碳等链转移剂,对所得到的聚合物的聚合度进行调节。其用量通常相对于单体总量为0.1~5质量%、优选为0.5~3质量%。

[0078] 单体的合计投料量以单体总量:水的重量比为1:1~1:10、优选1:2~1:5,聚合在温度10~50℃下进行10~100小时。

[0079] 通过上述悬浮聚合,能够容易地使偏二氟乙烯、四氟乙烯、上述单体(2-2)、以及必要时的其他单体共聚。

[0080] 上述乳液聚合在水性介质的存在下实施。作为上述水性介质,优选水。上述聚合中使用的水优选使用离子交换水,其电导率为10 μ S/cm以下、越低越优选。离子成分多时,反应速度有时不稳定。在氟系溶剂中,制造工序中的酸、含有氯基的化合物等成分的含量尽量少的高纯度的氟系溶剂是优选的。酸成分、含有氯等的化合物可能会具有链转移性,因此从使聚合速度或分子量稳定的方面出发是优选的。此外,在聚合中使用的其他原料(偏二氟乙烯或四氟乙烯等单体、引发剂、链转移剂等)中,也同样优选使用链转移性的成分少的高纯度的物质。在反应的准备阶段,在投入水的状态后,一边对槽内进行搅拌一边进行气密试验,之后对槽内反复进行减压、氮微加压、减压,确认到将槽内的氧浓度降低至1000ppm以下的尽可能小的氧浓度后,再次减压,投入单体等原料而开始反应,这对于反应速度的稳定化、分子量的调节是优选的。

[0081] 在上述乳液聚合中,作为聚合温度没有特别限定,可以为0~150℃。聚合压力根据聚合温度等其他聚合条件而适宜设定,通常可以为0~9.8MPaG。

[0082] 在上述乳液聚合中,可以加入1种或2个以上的表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用公知的乳化剂,例如可以使用下述表面活性剂组[A]~[G]等。

[0083] (表面活性剂组[A])

[0084] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ 等含氟阴离子性烷基表面活性剂类。

[0085] (表面活性剂组[B])

[0086] 式: $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-\text{CX}^a(\text{CF}_3)-\text{Y}^a$ (式中, X^a 表示H或F, Y^a 表示 $-\text{COOM}^1$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NM}^3\text{M}^4$ 或 $-\text{PO}_3\text{M}^5\text{M}^6$ 。上述 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、 M^5 和 M^6 相同或不同,表示H、 NH_4 或一价阳离子)、或者式: $\text{CF}_3\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CFX}^a\text{CF}_2-\text{Y}^a$ (式中, X^a 表示H或F, Y^a 与上述相同)、或者式: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-\text{CFX}^a-\text{Y}^a$ (式中, X^a 表示H或F, Y^a 与上述相同)所表示的含氟阴离子性烷基醚表面活性剂类。

[0087] (表面活性剂组[C])

[0088] $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COONH}_4$ 等含氟烯丙基醚类。

[0089] (表面活性剂组[D])

[0090] 线性1-辛烷磺酸、线性2-辛烷磺酸、线性1,2-辛烷二磺酸、线性1-癸烷磺酸、线性2-癸烷磺酸、线性1,2-癸烷二磺酸、线性1,2-十二烷二磺酸、线性1-十二烷磺酸、线性2-十

二烷磺酸、线性1,2-十二烷二磺酸等烷烃磺酸或它们的盐、1-辛基硫酸酯、2-辛基硫酸酯、1,2-辛基二硫酸酯、1-癸基硫酸酯、2-癸基硫酸酯、1,2-癸基二硫酸酯、1-十二烷基硫酸酯、2-十二烷基硫酸酯、1,2-十二烷基二硫酸酯等烷基硫酸酯或它们的盐、聚乙烯基膦酸或其盐、聚丙烯酸或其盐、聚乙烯基磺酸或其盐等非氟化表面活性剂类。

[0091] (表面活性剂组[E])

[0092] 聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇、聚乙二醇酚氧化物、聚丙二醇丙烯酸酯和聚丙二醇等非氟醚表面活性剂类。

[0093] (表面活性剂组[F])

[0094] 选自自由非氟表面活性剂(例如选自表面活性剂组[D]中的至少一种)以及分子量小于400的含氟表面活性剂组成的组中的至少一种表面活性剂、以及官能性氟聚醚(包含氟代聚氧化亚烷基链(例如包含1个以上的式: $-(CF_2)_j-CFZ^eO-$ (式中, Z^e 为F或碳原子数1~5的(全)氟(氧基)烷基,j为0~3的整数)作为重复单元的链)和官能团(例如选自自由羧基、膦酸基、磺酸基和它们的酸盐形式的基团组成的组中的至少一种)的化合物)的混合物类。

[0095] (表面活性剂组[G])

[0096] 惰性化的非氟表面活性剂类(例如使十二烷基硫酸钠、直链状烷基聚醚磺酸钠、硅氧烷表面活性剂等含烃的表面活性剂与过氧化氢或后述聚合引发剂等反应而成的试剂)。

[0097] 作为上述表面活性剂的用量,优选为水性介质的1~50000ppm。

[0098] 作为上述乳液聚合的聚合引发剂,可以使用油溶性自由基聚合引发剂或者水溶性自由基聚合引发剂,优选使用水溶性自由基聚合引发剂。

[0099] 作为油溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的油溶性的过氧化物,例如可以举出下述物质作为代表性示例:过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化碳酸二烷基酯类;过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯等过氧化酯类;二叔丁基过氧化物等二烷基过氧化物类等;以及二(ω -氢-十二氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十四氟庚酰基)过氧化物、二(ω -氢-十六氟壬酰基)过氧化物、二(全氟丁酰基)过氧化物、二(全氟戊酰基)过氧化物、二(全氟己酰基)过氧化物、二(全氟庚酰基)过氧化物、二(全氟辛酰基)过氧化物、二(全氟壬酰基)过氧化物、二(ω -氯-六氟丁酰基)过氧化物、二(ω -氯-十氟己酰基)过氧化物、二(ω -氯-十四氟辛酰基)过氧化物、 ω -氢-十二氟庚酰基- ω -氢十六氟壬酰基-过氧化物、 ω -氯-六氟丁酰基- ω -氯-十氟己酰基-过氧化物、 ω -氢十二氟庚酰基-全氟丁酰基-过氧化物、二(二氯五氟丁酰基)过氧化物、二(三氯八氟己酰基)过氧化物、二(四氯十一氟辛酰基)过氧化物、二(五氯十四氟癸酰基)过氧化物、二(十一氯三十二氟二十二酰基)过氧化物等二[全氟(或氟氯)酰基]过氧化物类;等等。

[0100] 作为水溶性自由基聚合引发剂,可以为公知的水溶性过氧化物,例如可以举出过硫酸、过硼酸、高氯酸、过磷酸、过碳酸等的铵盐、钾盐、钠盐;过氧化马来酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢等。还可以在过氧化物中组合使用亚硫酸酯类、亚硫酸盐类之类的还原剂,其用量相对于过氧化物可以为0.1~20倍。

[0101] 作为上述乳液聚合的聚合引发剂,其中更优选过硫酸盐。其用量相对于水性介质以0.001~20质量%的范围使用。

[0102] 上述乳液聚合中可以使用链转移剂。作为上述链转移剂,例如可以举出乙烷、异戊烷、正己烷、环己烷等烃类;甲苯、二甲苯等芳香族类;丙酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙

酸酯类;甲醇、乙醇等醇类;甲基硫醇等硫醇类;四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯代甲烷等卤代烃;等等。添加量可以根据所使用的化合物的链转移常数的大小而变化,相对于水性介质以0.001~20质量%的范围使用。

[0103] 在将通过上述乳液聚合得到的乳液加工成粉末的情况下,对其方法没有特别限定,可以利用现有公知的方法进行。例如可以利用酸添加所致的沉析、无机金属盐添加所致的沉析、有机溶剂添加所致的沉析、冻析等。酸沉析中使用的沉析剂可以利用公知的沉析剂,可以举出例如盐酸、硫酸、硝酸等。盐沉析中使用的沉析剂可以利用公知的沉析剂,可以举出硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝等。沉析后,可以使用水或有机溶剂将残留的表面活性剂或聚合引发剂、链转移剂、多余的沉析剂等清洗除去。之后将湿润的聚合物干燥,由此可以得到干燥粉末。

[0104] 通过上述乳液聚合,可以容易地使偏二氟乙烯、四氟乙烯、上述单体(2-2)、以及必要时的其他单体共聚。

[0105] 与偏二氟乙烯和四氟乙烯共聚的单体(即上述单体(2-2)以及必要时的其他单体)的投料量考虑所得到的共聚物的粘接性、耐化学药品性、分子量、聚合收率等来决定。

[0106] 上述粘结剂进一步包含PVdF(B)。本发明中发现,作为粘结剂通过将上述含氟聚合物(A)混配至PVdF(B)中,即使在合剂制备后经过24小时,也能够减小粘度变化,进而可得到耐凝胶化性优异、电极密度高、与集电体的密合性以及柔软性也优异的电极。

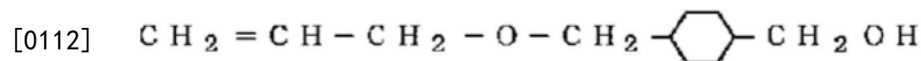
[0107] 上述PVdF可以是仅包含基于VdF的聚合单元的均聚物,也可以含有基于VdF的聚合单元、以及基于能够与上述基于VdF的聚合单元共聚的单体(α)的聚合单元。

[0108] 作为上述单体(α),可以举出例如四氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、氟代烷基乙烯基醚、六氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。

[0109] 另外还可以使用丙烯酸等(甲基)丙烯酸单体(优选亲水性(甲基)丙烯酸单体)等。

[0110] 进而还可以举出日本特开平6-172452号公报中记载的不饱和二元酸单酯、例如马来酸单甲酯、柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、碳酸亚乙烯酯等;以及日本特开平7-201316号公报中记载的具有 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ (M表示碱金属)或作为胺系极性基团的 $-\text{NHR}^1$ 、 $-\text{NR}^2\text{R}^3$ (R^1 、 R^2 、 R^3 表示烷基)等亲水性极性基团的化合物、例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^4)-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Y}$ (Y表示亲水性极性基团,并且 R^4 表示烷基);以及马来酸或马来酸酐等。此外, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($3 \leq n \leq 8$)、

[0111] [化3]



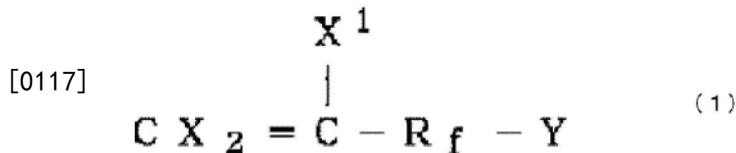
[0113] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$)等氢氧化烯丙基醚单体、或者羧基化和/或取代有 $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ ($3 \leq n \leq 8$)的烯丙基醚和酯单体、例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 等也同樣地可以作为能够共聚的单体使用。

[0114] 另外,根据迄今为止的研究可以类推,即使是包含上述极性基团等的化合物以外

的化合物,通过稍微降低PVDF的结晶性而对材料赋予柔软性,也能够提高与由铝或铜的金属箔构成的集电体的粘接性。由此,还可以使用例如乙烯、丙烯等不饱和烃系单体($\text{CH}_2=\text{CHR}$ 、R为氢原子、烷基或Cl等卤素);作为氟系单体的三氟氯乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯或 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n为1以上的整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n为1以上的整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ (n为1以上的整数)、以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (m、n为1以上的整数)。

[0115] 除此以外,还可以使用由式(1):

[0116] [化4]



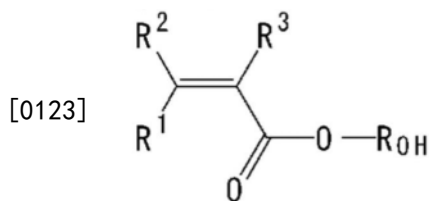
[0118] (式中,Y为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、羧酸盐、羧酯基或环氧基,X和 X^1 相同或不同,均为氢原子或氟原子, R_f 表示碳原子数1~40的2价含氟亚烷基或碳原子数1~40的含有醚键的2价含氟亚烷基)所表示的具有至少一种官能团的含氟烯键式单体。通过共聚1种或2种以上的这些单体,与集电体的粘接性进一步提高,即使反复进行充放电,电极活性物质也不会从集电体剥落,可得到良好的充放电循环特性。

[0119] 上述PVdF(B)优选不包含基于上述单体(2-2)的聚合单元。

[0120] 上述PVdF(B)还优选包含基于作为单体(α)的亲水性(甲基)丙烯酸单体(MA)的聚合单元。上述PVdF(B)中,亲水性(甲基)丙烯酸单体可以包含1种、也可以包含2种以上。

[0121] 上述亲水性(甲基)丙烯酸单体优选为由式:

[0122] [化5]

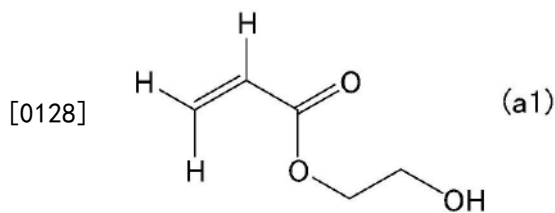


[0124] (式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,为氢原子或碳原子数1~3的烃基。 R_{OH} 为氢原子或包含至少1个羟基的碳原子数1~5的2价烃基)所表示的单体。

[0125] 作为上述亲水性(甲基)丙烯酸单体,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙基己酯等,但并不限于这些。

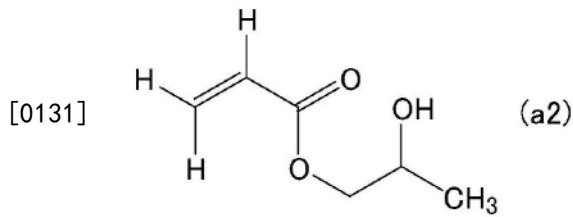
[0126] 亲水性(甲基)丙烯酸单体优选为选自由式:

[0127] [化6]



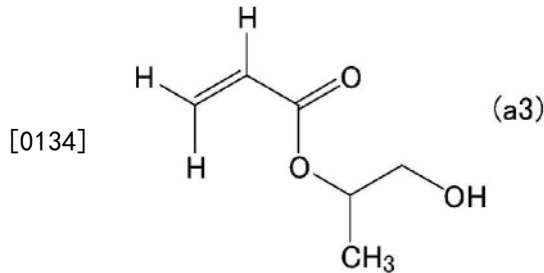
[0129] 所表示的丙烯酸羟乙酯、下式:

[0130] [化7]



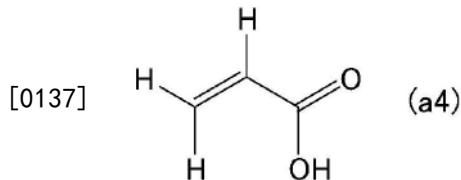
[0132] 所表示的丙烯酸-2-羟丙酯、下式:

[0133] [化8]



[0135] 所表示的丙烯酸-2-羟丙酯、以及下式:

[0136] [化9]



[0138] 所表示的丙烯酸组成的组中的至少一种。上述丙烯酸酯、丙烯酸可以单独使用,也可以将两种以上合用。

[0139] 作为上述亲水性(甲基)丙烯酸单体,最优选为选自由式(a2)所表示的丙烯酸-2-羟丙酯、式(a3)所表示的丙烯酸-2-羟丙酯以及式(a4)所表示的丙烯酸组成的组中的至少一种。

[0140] 上述PVdF(B)包含基于作为单体(α)的亲水性(甲基)丙烯酸单体(MA)的单元(MA)的情况下,从与集电体的密合性、亲水性、耐热性的方面出发,上述PVdF(B)中随机分布的单元(MA)的分数优选为40%以上。上述分数更优选为50%以上、进一步优选为60%以上、特别优选为70%以上。

[0141] 关于上述“随机分布的单元(MA)的分数”,根据下式:

[0142] [数1]

[0143] 随机分布的单元(MA)的分数 = $\frac{(\text{MA})\text{排列的平均数}(\%)}{(\text{MA})\text{单元的总平均数}(\%)} \cdot 100$

[0144] 是指来自VdF的2个聚合单元间包含的(MA)排列的平均数(%)与(MA)单元的总平均数(%)的百分比。

[0145] (MA)单元各自孤立、即包含在VdF的2个聚合单元间时,(MA)排列的平均数与(MA)单元的总平均数相等,因此随机分布的单元(MA)的分数为100%,该值相当于(MA)单元完全随机分布。因此,孤立(MA)单元的数目相对于(MA)单元的总数越大,上述的随机分布的单元(MA)的分数的百分数值越高。

[0146] 上述PVdF(B)中的(MA)单元的总平均数的测定可以通过任意合适的方法进行。特

别是可以举出例如适合于丙烯酸含量的测定的酸碱滴定法、适合于侧链中包含脂肪族氢的(MA)单体(例如HPA、HEA)的定量的NMR法、基于在PVdF(B)制造中的总供给(MA)单体以及未反应残留(MA)单体的重量平衡法(重量收支)。上述(MA)排列的平均数(%)可以根据标准方法通过例如 ^{19}F -NMR进行测定。

[0147] 作为上述单体(α),优选为选自自由亲水性(甲基)丙烯酸单体(MA)、马来酸以及三氟氯乙烯组成的组中的至少一种,从与集电体的密合性的方面出发,特别优选亲水性(甲基)丙烯酸单体(MA)。

[0148] 上述PVdF(B)中,基于单体(α)的聚合单元优选为全部聚合单元的10摩尔%以下、更优选为5摩尔%以下、进一步优选为3摩尔%以下。

[0149] 上述PVdF(B)的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。上述重均分子量更优选为400000以上、进一步优选为600000以上,更优选为2200000以下、进一步优选为2000000以下。

[0150] 从密合性的方面出发,上述PVdF(B)的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为150000以上、更优选为200000以上、进一步优选为400000以上。

[0151] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50°C进行测定。

[0152] 上述PVdF(B)的数均分子量(聚苯乙烯换算)为70000~1200000。

[0153] 上述数均分子量优选为140000以上、优选为1100000以下。

[0154] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50°C进行测定。

[0155] 本发明的粘结剂中,上述含氟聚合物(A)与PVdF(B)的质量比(A)/(B)优选为5/95~95/5、更优选为10/90~90/10、进一步优选为15/85~85/15。

[0156] 通过使该质量比为上述范围,能够进一步改善电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性、浆料的粘度维持率。

[0157] 从进一步改善浆料的粘度维持率的方面出发,质量比(A)/(B)还优选为5/95~70/30。

[0158] 从电极的高密度化以及与集电体的密合性的方面出发,质量比(A)/(B)优选为10/90~95/5、更优选为15/85~95/5。

[0159] 本发明的粘结剂中,通过将含氟聚合物(A)与PVdF(B)合用,与单独使用含氟聚合物(A)的情况相比,特别能够提高浆料的粘度维持率。并且,尽管浆料的粘度维持率提高,也仍旧能够维持优异的电极的高密度化、与集电体的密合性、电极的柔软性。

[0160] 另外,与PVdF相比,含氟聚合物(A)具有提高制造成本的倾向,但本发明的粘结剂中,通过将含氟聚合物(A)与PVdF(B)合用,能够削减含氟聚合物(A)的用量,从成本的方面出发存在显著优势。

[0161] 本发明的粘结剂中,作为上述含氟聚合物(A),可以使用1种、还可以将两种以上合用。另外,作为上述PVdF(B),也是可以使用1种、还可以将两种以上合用。

[0162] 例如,可以将1种含氟聚合物(A)与2种以上的PVdF(B)合用,也可以将2种以上的含氟聚合物(A)与1种PVdF(B)合用。当然也可以将2种以上的含氟聚合物(A)与2种以上的PVdF(B)合用。

[0163] 本发明的粘结剂只要包含上述含氟聚合物(A)和PVdF(B),也可以进一步包含其他成分,该其他成分可以使用1种或2种以上。

[0164] 作为可用于上述粘结剂中的上述其他成分,可以举出VdF聚合物(其中不包括含氟聚合物(A)和PVdF(B))、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯、苯乙烯橡胶、丁二烯橡胶等。这些之中,优选VdF聚合物。

[0165] 相对于含氟聚合物(A)和PVdF(B)的总量,这些其他成分的含量优选为10质量%以下、更优选为7质量%以下。另外,相对于含氟聚合物(A)和PVdF(B)的总量,该含量可以为0.01质量%以上。

[0166] 上述VdF聚合物包含基于VdF的聚合单元,是与上述含氟聚合物(A)和PVdF(B)不同的聚合物。

[0167] 上述VdF聚合物优选不包含基于上述单体(2-2)的聚合单元。

[0168] 上述VdF聚合物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0169] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0170] 上述VdF聚合物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0171] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0172] 上述VdF聚合物可以为仅包含基于VdF的聚合单元的聚合物,也可以为包含基于VdF的聚合单元、以及基于能够与VdF共聚的单体的聚合单元的聚合物。

[0173] 上述VdF聚合物中,相对于全部聚合单元,基于VdF的聚合单元优选包含50摩尔%以上、更优选包含60摩尔%以上。另外,基于VdF的聚合单元可以为100摩尔%以下。

[0174] 上述VdF聚合物中,作为上述能够与VdF共聚的单体没有特别限定,可以举出四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、三氟氯乙烯[CTFE]、2,3,3,3-四氟丙烯、(甲基)丙烯酸类单体(优选亲水性(甲基)丙烯酸类单体)、氟乙烯、三氟乙烯、氟代烷基乙烯基醚、丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯等。

[0175] 另外,还可以使用作为VdF聚合物例示出的、可以包含在后述的VdF/TFE共聚物等中的单体。

[0176] 上述VdF聚合物中,相对于全部聚合单元,基于能够与VdF共聚的单体的聚合单元优选包含50摩尔%以下、更优选包含40摩尔%以下。另外,基于能够与VdF共聚的单体的聚合单元可以为0摩尔%以上。

[0177] 作为上述VdF聚合物,例如优选为选自由VdF/四氟乙烯[TFE]共聚物、VdF/六氟丙烯[HFP]共聚物、VdF/三氟氯乙烯[CTFE]共聚物以及VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物组成的组中的至少一种聚合物。

[0178] 上述VdF/TFE共聚物是包含基于VdF的聚合单元(VdF单元)和基于TFE的聚合单元(TFE单元)的共聚物。

[0179] 上述VdF/TFE共聚物中,相对于全部聚合单元,优选包含50~95摩尔%的VdF单元。VdF单元若小于50摩尔%,则电极合剂的粘度的经时变化可能会增大;若大于95摩尔%,则

由合剂得到的电极的柔软性可能会降低。

[0180] 上述VdF/TFE共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元优选包含55摩尔%以上、更优选包含60摩尔%以上。另外,上述VdF/TFE共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元更优选包含92摩尔%以下、进一步优选包含89摩尔%以下。

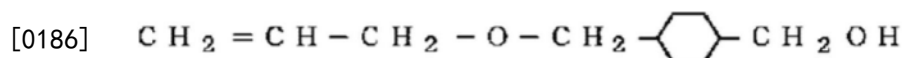
[0181] 上述VdF/TFE共聚物的组成可以使用NMR分析装置进行测定。

[0182] 上述VdF/TFE共聚物中,除了VdF单元和TFE单元以外,还可以包含基于能够与VdF和TFE共聚的单体的聚合单元。以不会损害共聚物的优异的耐电解液溶胀性的程度使能够与它们共聚的单体共聚时,能够进一步提高粘接性。

[0183] 相对于上述VdF/TFE共聚物的全部聚合单元,上述基于能够与VdF和TFE共聚的单体的聚合单元的含量优选小于3.0摩尔%。若为3.0摩尔%以上,则通常VdF与TFE的共聚物的结晶性降低,其结果耐电解液溶胀性倾向于降低。

[0184] 作为上述能够与VdF和TFE共聚的单体,可以举出日本特开平6-172452号公报中记载的不饱和二元酸单酯、例如马来酸单甲酯、柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯或碳酸亚乙烯酯等;以及日本特开平7-201316号公报中记载的具有 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OPO}_3\text{M}$ (M表示碱金属)或作为胺系极性基团的 $-\text{NHR}^a$ 、 $-\text{NR}^b\text{R}^c$ (R^a 、 R^b 、 R^c 表示烷基)等亲水性极性基团的化合物、例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^d)-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{A}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{A}$ (A表示亲水性极性基团、并且 R^d 表示烷基);以及马来酸或马来酸酐等。此外, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($3 \leq n \leq 8$)、

[0185] [化10]

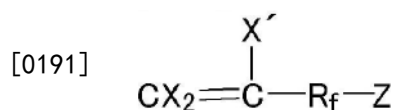


[0187] $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{H}$ ($1 \leq n \leq 14$)等氢氧化烯丙基醚单体、或者羧基化和/或取代有 $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ ($3 \leq n \leq 8$)的烯丙基醚和酯单体、例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 等也同样地可以作为能够共聚的单体使用。

[0188] 另外,根据迄今为止的研究可以类推,即使是包含上述极性基团等的化合物以外的化合物,通过稍微降低上述含氟聚合物(A)的结晶性而对材料赋予柔软性,也能够提高与由铝或铜的金属箔构成的集电体的粘接性。由此,还可以使用例如乙烯、丙烯等不饱和烃系单体($\text{CH}_2=\text{CHR}$ 、R为氢原子、烷基或Cl等卤素);作为氟系单体的三氟氯乙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯、2,3,3,3-四氟丙烯、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n为1以上的整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n为1以上的整数)、 $\text{CH}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ (n为1以上的整数)、以及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (m、n为1以上的整数)。

[0189] 除此以外,还可以使用由式:

[0190] [化11]



[0192] (式中,Z为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、羧酸盐、羧酯基或环氧基,X和X'相同或不同,均为氢原

子或氟原子, R_f 表示碳原子数1~40的2价含氟亚烷基或碳原子数1~40的含有醚键的2价含氟亚烷基)所表示的具有至少一种官能团的含氟烯键式单体。通过共聚1种或2种以上的这些单体,与集电体的粘接性进一步提高,即使反复进行充放电,电极活性物质也不会从集电体剥落,可得到良好的充放电循环特性。

[0193] 这些单体中,从柔软性和耐化学药品性的方面出发,特别优选六氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯。

[0194] 这样,上述VdF/TFE共聚物中,除了VdF单元和TFE单元以外,还可以包含其他聚合单元,但更优选仅包含VdF单元和TFE单元。

[0195] 上述VdF/TFE共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0196] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0197] 上述VdF/TFE共聚物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0198] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0199] 作为上述VdF/TFE共聚物的制造方法,例如可以采用将形成聚合单元的VdF和TFE等单体、聚合引发剂等添加剂适宜混合并进行悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等的方法,但是从后处理的容易性等方面出发,优选水系的悬浮聚合、乳液聚合。

[0200] 上述聚合中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂、链转移剂和溶剂,分别可以使用现有公知的物质。

[0201] 上述VdF/HFP共聚物是包含基于VdF的聚合单元(VdF单元)和基于HFP的聚合单元(HFP单元)的共聚物。

[0202] 上述VdF/HFP共聚物中,相对于全部聚合单元,优选包含80~98摩尔%的VdF单元。VdF单元若小于80摩尔%,则所得到的电极相对于电解液的溶胀性大,电池特性大幅降低;VdF单元若大于98摩尔%,则由合剂得到的电极的柔软性倾向于变差。

[0203] 上述VdF/HFP共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元优选包含83摩尔%以上、更优选包含85摩尔%以上。另外,上述VdF/HFP共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元更优选包含97摩尔%以下、进一步优选包含96摩尔%以下。

[0204] 上述VdF/HFP共聚物的组成可以使用NMR分析装置进行测定。

[0205] 上述VdF/HFP共聚物中,除了VdF单元和HFP单元以外,还可以包含基于能够与VdF和HFP共聚的单体的聚合单元。VdF与HFP的共聚物对用于实现本发明的效果来说即为充分的,但在以不损害共聚物的优异的耐电解液溶胀性的程度进一步共聚能够与它们共聚的单体时,还能够进一步提高粘接性。

[0206] 上述基于能够与VdF和HFP共聚的单体的聚合单元的含量相对于上述VdF/HFP共聚物的全部聚合单元优选小于3.0摩尔%。该含量为3.0摩尔%以上时,通常VdF与HFP的共聚物的结晶性降低,其结果,耐电解液溶胀性可能会降低。

[0207] 作为上述能够与VdF和HFP共聚的单体,可以举出与上述VdF/TFE共聚物中例示出的能够与VdF和TFE共聚的单体同样的单体、以及TFE。

[0208] 上述VdF/HFP共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0209] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0210] 上述VdF/HFP共聚物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0211] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0212] 作为上述VdF/HFP共聚物的制造方法,例如可以采用将形成聚合单元的VdF和TFE等单体、聚合引发剂等添加剂适宜混合并进行悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等的方法,但是从后处理的容易性等方面出发,优选水系的悬浮聚合、乳液聚合。

[0213] 上述聚合中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂、链转移剂和溶剂,分别可以使用现有公知的物质。

[0214] 上述VdF/CTFE共聚物是包含基于VdF的聚合单元(VdF单元)和基于CTFE的聚合单元(CTFE单元)的共聚物。

[0215] 上述VdF/CTFE共聚物中,相对于全部聚合单元,优选包含80~98摩尔%的VdF单元。VdF单元无论是小于80摩尔%还是大于98摩尔%,电极合剂的粘度的经时变化均可能会增大。另外,上述VdF/CTFE共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元更优选包含97.5摩尔%以下、进一步优选包含97摩尔%以下。

[0216] 上述VdF/CTFE共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元优选包含85摩尔%以上、更优选包含90摩尔%以上。

[0217] 上述VdF/CTFE共聚物的组成可以使用NMR分析装置进行测定。

[0218] 上述VdF/CTFE共聚物中,除了VdF单元和CTFE单元以外,还可以包含基于能够与VdF和CTFE共聚的单体的聚合单元。VdF与CTFE的共聚物对于实现本发明的效果来说即为充分的,但在以不损害共聚物的优异的耐电解液溶胀性的程度进一步共聚能够与它们共聚的单体时,能够进一步提高粘接性。

[0219] 相对于上述VdF/CTFE共聚物的全部聚合单元,上述基于能够与VdF和CTFE共聚的单体的聚合单元的含量优选为10.0摩尔%以下、更优选为5.0摩尔%以下。若大于10.0摩尔%,则通常VdF与CTFE的共聚物的结晶性显著降低,其结果耐电解液溶胀性倾向于降低。

[0220] 作为上述可与VdF和CTFE共聚的单体,可以举出与上述VdF/TFE共聚物中例示出的可与VdF和TFE共聚的单体同样的单体、TFE和HFP。

[0221] 上述VdF/CTFE共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0222] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0223] 上述VdF/CTFE共聚物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0224] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0225] 作为上述VdF/CTFE共聚物的制造方法,例如可以采用将形成聚合单元的VdF和CTFE等单体、聚合引发剂等添加剂适宜混合并进行悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等的方法,但是从后处理的容易性等方面出发,优选水系的悬浮聚合、乳液聚合。

[0226] 上述聚合中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂、链转移剂和溶剂,分别可以使用现有公知的物质。

[0227] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物是包含基于VdF的聚合单元(VdF单元)和基于2,3,3,3-四氟丙烯的聚合单元(2,3,3,3-四氟丙烯单元)的共聚物。

[0228] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物中,相对于全部聚合单元,优选包含80~98摩尔%的VdF单元。VdF单元无论是小于80摩尔%还是大于98摩尔%,电极合剂的粘度的经时变化均可能会增大。另外,上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元更优选包含97.5摩尔%以下、进一步优选包含97摩尔%以下。

[0229] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物中,相对于全部聚合单元,VdF单元优选包含85摩尔%以上、更优选包含90摩尔%以上。

[0230] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物的组成可以使用NMR分析装置进行测定。

[0231] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物中,除了VdF单元和2,3,3,3-四氟丙烯单元以外,还可以包含基于能够与VdF和2,3,3,3-四氟丙烯共聚的单体的聚合单元。VdF与2,3,3,3-四氟丙烯的共聚物对用于实现本发明的效果来说即为充分的,但在以不损害共聚物的优异的耐电解液溶胀性的程度进一步共聚能够与它们共聚的单体时,还能够进一步提高粘接性。

[0232] 相对于上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物的全部聚合单元,上述基于能够与VdF和2,3,3,3-四氟丙烯共聚的单体的聚合单元的含量优选小于3.0摩尔%。该含量为3.0摩尔%以上时,通常VdF与2,3,3,3-四氟丙烯的共聚物的结晶性降低,其结果耐电解液溶胀性可能会降低。

[0233] 作为上述能够与VdF和2,3,3,3-四氟丙烯共聚的单体,可以举出与上述VdF/TFE共聚物中例示出的能够与VdF和TFE共聚的单体同样的单体、TFE和HFP。

[0234] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)优选为200000~2400000。更优选为400000~2200000、进一步优选为600000~2000000。

[0235] 上述重均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0236] 上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物的数均分子量(聚苯乙烯换算)优选为70000~1200000。更优选为140000~1100000。

[0237] 上述数均分子量可以利用凝胶渗透色谱(GPC)并使用N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂在50℃进行测定。

[0238] 作为上述VdF/2,3,3,3-四氟丙烯共聚物的制造方法,例如可以采用将形成聚合单元的VdF和CTFE等单体、聚合引发剂等添加剂适宜混合并进行悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合等的方法,但是从后处理的容易性等方面出发,优选水系的悬浮聚合、乳液聚合。

[0239] 上述聚合中,可以使用聚合引发剂、表面活性剂、链转移剂和溶剂,分别可以使用现有公知的物质。

[0240] 本发明的粘结剂通过包含含氟聚合物(A)和PVdF(B),与集电体的密合性良好、柔

软性也优异,进而耐凝胶化性和浆料分散性也优异,因此作为二次电池的电极中使用的粘结剂是合适的。另外,还能够实现高密度化,能够期待使正极合剂涂膜的密度为3.4g/cc以上。另外,还能够使该密度为3.6g/cc以上。本发明的粘结剂也可以用于二次电池的隔膜涂层的粘结剂。本说明书中,二次电池用粘结剂包括被用于二次电池的正极、负极、隔膜中的粘结剂。上述二次电池优选为锂离子二次电池。

[0241] 本发明的粘结剂还可以与活性物质、水或非水溶剂一起构成电极合剂。作为适用本发明的粘结剂的对象二次电池具备:正极合剂被保持于正极集电体而成的正极、负极合剂被保持于负极集电体而成的负极、以及电解液。

[0242] 下面,对使用了本发明的粘结剂的电池的电极制造用合剂(电极合剂)的示例进行说明。

[0243] 在锂离子二次电池这样的使用了有机或非水系电解液作为电解液的非水系电解液电池中,为了改良由于非水系电解液的电导率小所导致的重负载性能低的情况,进行了减薄活性物质层来增大电极面积的操作。

[0244] 作为用于上述改良的方法,尝试了在由铁、不锈钢、铜、铝、镍、钛等的金属箔或金属网等形成的集电体上涂布粘接由微粉状的活性物质、碳等导电剂和粘结剂构成的电极合剂形成用组合物,从而制成电极。需要尽量减少粘结剂的用量,要求即使为少量也可良好地保持活性物质等,在集电体上的粘接性优异。另外,粘结剂通常为电绝缘性,因此其用量的增大会使电池的内部电阻增大。从这方面考虑,也要求粘结剂以尽可能少的用量发挥其功能。

[0245] 通常,粘结剂量为极少的量,相对于全部电极合剂优选为30质量%以下。在这么少的粘结剂量的情况下,粘结剂无法完全填充电极合剂的微粒成分之间或微粒成分与集电体之间的空隙。在含有颜料等填充剂的涂料、衬层材料等的情况下,为了使粘结剂完全填充填充剂间等的空隙要使用足够大量的粘结剂,因此在填充剂的保持方面基本上不会产生问题。但是,在电极用的粘结剂的情况下,如上所述用量为极少量,要求即使为少量也可良好地保持活性物质,在集电体上的粘接性优异。

[0246] 本发明还涉及一种二次电池用电极合剂,其是至少将上述本发明的二次电池用粘结剂、电池用粉末电极材料、以及水或非水溶剂混合而成的。上述电极合剂优选为将使上述本发明的二次电池用粘结剂分散或溶解于水或非水溶剂中而成的溶液或分散液与电池用粉末电极材料混合而成的二次电池用电极合剂。更优选为锂离子二次电池用电极合剂。本发明的电极合剂由于包含上述粘结剂,因此能够形成与集电体的密合性以及电极的柔软性均优异的电极材料层。另外,由于不容易发生电极不均等,因此能够期待电池的倍率特性的提高。上述电极合剂可以为用于正极的制作的正极合剂,也可以为用于负极的制作的负极合剂,但优选为正极合剂。

[0247] 上述粉末电极材料优选包含电极活性物质。电极活性物质分成正极活性物质和负极活性物质。在锂离子二次电池的情况下,作为正极活性物质,只要能够以电化学方式包藏·释放锂离子就没有特别限制,优选锂复合氧化物、更优选锂过渡金属复合氧化物。作为上述正极活性物质,还优选含锂的过渡金属磷酸化合物。上述正极活性物质还优选为锂过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物等含有锂和至少一种过渡金属的物质。

[0248] 作为锂过渡金属复合氧化物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为

锂过渡金属复合氧化物的具体例,可以举出 LiCoO_2 等锂·钴复合氧化物; LiNiO_2 等锂·镍复合氧化物; LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等锂·锰复合氧化物;将作为这些锂过渡金属复合氧化物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金属进行置换而得到的物质等。作为上述置换而得到的物质,可以进行锂·镍·锰复合氧化物、锂·镍·钴·铝复合氧化物、锂·镍·钴·锰复合氧化物、锂·锰·铝复合氧化物、锂·钛复合氧化物等,更具体地说,可以举出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 等。

[0249] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为含锂的过渡金属磷酸化合物的具体例,例如可以举出 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等磷酸铁类; LiCoPO_4 等磷酸钴类;将作为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金属进行置换而得到的物质等。

[0250] 特别是从高电压、高能量密度或者充放电循环特性等方面出发,优选 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 。

[0251] 另外,也可以在这些正极活性物质的表面附着与构成作为主体的正极活性物质的物质不同组成的物质,使用由此得到的正极活性物质。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物;硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐;碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;等等。

[0252] 这些表面附着物质例如可以通过下述方法附着于正极活性物质表面:溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中并进行干燥的方法;将表面附着物质前体溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中,之后通过加热等使其反应的方法;添加到正极活性物质前体中同时进行烧制的方法;等等。

[0253] 作为表面附着物质的量,相对于正极活性物质,以质量计作为下限优选为0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上;作为上限优选为20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下,以这样的量进行使用。利用表面附着物质能够抑制在正极活性物质表面的非水系电解液的氧化反应,能够提高电池寿命;但是,在其附着量过少的情况下,无法充分表现出其效果;在其附着量过多的情况下,会阻碍锂离子的出入,因此电阻可能会增加。

[0254] 正极活性物质颗粒的形状使用以往所使用的块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等,其中优选的是一次颗粒凝聚形成二次颗粒而成,其二次颗粒的形状为球状或椭圆球状。通常在电化学元件中,伴随着其充放电,电极中的活性物质发生膨胀收缩,因此容易发生其应力导致的活性物质的破坏或导电通路断开等劣化。因此,与为仅一次颗粒的单一颗粒活性物质相比,一次颗粒凝聚形成二次颗粒而成的物质可缓和膨胀收缩的应力、防止劣化,因而优选。另外,与为板状等轴取向性的颗粒相比,在球状或椭圆球状的颗粒的情况下电极成型时的取向少,因此充放电时的电极的膨胀收缩也少,而且在制作电极时与导电剂的混合中也可均匀地混合,因而优选。

[0255] 正极活性物质的振实密度通常为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选

为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、最优选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。若正极活性物质的振实密度小于上述下限,则在正极活性物质层形成时所需要的分散介质质量增加,同时导电材料或粘结剂的需要量增加,有时正极活性物质层中的正极活性物质的填充率会受到限制、电池容量会受到限制。通过使用振实密度高的金属复合氧化物粉体,能够形成高密度的正极活性物质层。振实密度通常越大越好,没有特别的上限,但是若过大则正极活性物质层内的以非水系电解液作为介质的锂离子的扩散成为控速,有时负荷特性容易降低,因此通常为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、优选为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0256] 关于正极活性物质的振实密度,使其通过网孔 $300\mu\text{m}$ 的筛,使试样下落到 20cm^3 的振实槽(tapping cell)中并填满槽容积,之后使用粉体密度测定器(例如Seishin Enterprise公司制造的Tap Denser)进行1000次冲程长10mm的振荡,由此时的体积和试样的重量求出密度,将该密度定义为振实密度。

[0257] 正极活性物质的颗粒的中值径 d_{50} (一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下为二次粒径)通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $3\mu\text{m}$ 以上;通常为 $20\mu\text{m}$ 以下、优选为 $18\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $16\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。若小于上述下限,则可能得不到高堆积密度产品;若超过上限,则颗粒内的锂的扩散花费时间,因此会引起电池性能的降低,或者在电池的正极制作也即将活性物质和导电剂、粘结剂等利用溶剂制成浆料并以薄膜状进行涂布时,有时会产生条纹等问题。此处,通过将两种以上的具有不同的中值径 d_{50} 的正极活性物质混合,还可以进一步提高正极制作时的填充性。

[0258] 需要说明的是,本发明中的中值径 d_{50} 利用公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定。在使用HORIBA公司制造的LA-920作为粒度分布计时,作为测定时使用的分散介质,使用0.1质量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声波分散后将测定折射率设为1.24来进行测定。

[0259] 在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,作为正极活性物质的平均一次粒径,通常为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上;通常为 $3\mu\text{m}$ 以下、优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。若超过上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,对粉体填充性造成不良影响,或者比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性有时会变大。相反地,若小于上述下限,通常有时会因结晶不发达而产生充放电的可逆性差等问题。需要说明的是,一次粒径通过使用扫描电子显微镜(SEM)的观察进行测定。具体地说,在倍率为10000倍的照片中,对任意的50个一次颗粒求出相对于水平方向的直线的一次颗粒的左右交界线所产生的切片的最长值,取平均值,由此求出一次粒径。

[0260] 正极活性物质的BET比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上;为 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、优选为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低;若BET比表面积大于该范围,则振实密度难以提高,正极活性物质形成时的涂布性有时容易产生问题。

[0261] BET比表面积如下定义:使用表面积计(例如大仓理研公司制造的全自动表面积测定装置),在氮气流通下于 150°C 对试样进行30分钟预干燥,之后使用精确地调整至氮相对于大气压的相对压力值为0.3的氮氮混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附BET单点法进行测定,用所得到的值定义BET比表面积。

[0262] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法的常见方法。特别是为了制作球状或椭圆球状的活性物质而考虑了各种方法,例如可以举出下述方法:将过渡金属硝酸盐、硫酸盐等过渡金属原料物质与必要时的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,在搅拌下调节pH,制作球状的前体并回收,根据需要对其进行干燥,之后加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源并在高温下烧制而得到活性物质的方法;将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质与必要时的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,利用喷雾干燥机等对其进行干燥成型,制成球状或椭圆球状的前体,向其中加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源并在高温下烧制而得到活性物质的方法;以及将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质与LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源、以及必要时的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散于水等溶剂中,利用喷雾干燥机等对其进行干燥成型,制成球状或椭圆球状的前体,在高温下对其进行烧制而得到活性物质的方法;等等。

[0263] 需要说明的是,本发明中,正极活性物质粉体可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上不同组成或不同粉体物性的正极活性物质粉体。

[0264] 作为负极活性物质,只要能够以电化学方式包藏·释放锂离子就没有特别限制,可以举出碳质材料、氧化锡或氧化硅等金属氧化物、金属复合氧化物、锂单质或锂铝合金等锂合金、Sn或Si等能够与锂形成合金的金属等。它们可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。其中,从安全性的方面出发,优选使用碳质材料或锂复合氧化物。

[0265] 作为金属复合氧化物,只要能够包藏·释放锂就没有特别限制,从高电流密度充放电特性的方面出发,优选含有钛和/或锂作为构成成分。

[0266] 作为碳质材料,出于初期不可逆容量、高电流密度充放电特性的平衡良好的原因,优选从下述物质中选择:

[0267] (1)天然石墨;

[0268] (2)人造碳质物质以及人造石墨质物质;将碳质物质{例如天然石墨、煤炭系焦炭、石油系焦炭、煤炭系沥青、石油系沥青、或对这些沥青进行氧化处理而得到的物质、针状焦炭、沥青焦炭和将它们部分石墨化而得到的碳材、炉黑、乙炔黑、沥青系碳纤维等有机物的热分解物、能够碳化的有机物(例如软沥青至硬沥青的煤焦油沥青、或干馏液化油等煤炭系重油、常压残油、减压残油的直馏系重油、原油、石脑油等热分解时副生成的乙烯焦油等分解系石油重油、以及萘烯、十环烯、蒽、菲等芳香族烃、吩嗪或吡啶等N环化合物、噻吩、联噻吩等S环化合物、联苯、三联苯等聚苯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、这些物质的不溶化处理物、含氮性的聚丙烯腈、聚吡咯等有机高分子、含硫性的聚噻吩、聚苯乙烯等有机高分子、以纤维素、木质素、甘露聚糖、聚半乳糖醛酸、壳聚糖、蔗糖为代表的多糖类等天然高分子、聚苯硫醚、聚苯醚等热塑性树脂、糠醇树脂、苯酚-甲醛树脂、酰亚胺树脂等热固性树脂)和它们的碳化物、或者使能够碳化的有机物溶解于苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有机溶剂中而得到的溶液和它们的碳化物}在400℃至3200℃的范围进行一次以上热处理而得到的碳质材料;

[0269] (3)负极活性物质层由至少两种以上具有不同结晶性的碳质构成且/或具有该不同结晶性的碳质相接触的界面的碳质材料;

[0270] (4)负极活性物质层由至少两种以上具有不同取向性的碳质构成且/或具有该不

同取向性的碳质相接触的界面的碳质材料。

[0271] 为了增加所得到的电极的容量,电极活性物质(正极活性物质或负极活性物质)的含量优选在电极合剂中为80质量%以上。

[0272] 上述粉末电极材料可以进一步包含导电剂。作为导电剂,可以举出例如乙炔黑、科琴黑等炭黑类或石墨等碳材料、碳纤维、碳纳米管、碳纳米突等。

[0273] 电极合剂中的粉体成分(活性物质和导电剂)与上述含氟聚合物(A)和PVdF(B)的合计的比例通常以重量比计为80:20~99.5:0.5左右,可考虑粉体成分的保持、在集电体上的粘接性、电极的导电性来决定。

[0274] 在为上述这样的混合比例时,在集电体上所形成的电极合剂层中,上述含氟聚合物(A)无法完全填充粉体成分间的空隙;若使用可良好地溶解或分散上述含氟聚合物(A)和PVdF(B)的液体作为溶剂,则在干燥后的电极合剂层中,上述含氟聚合物(A)和PVdF(B)均匀地分散、形成网眼状,可良好地保持粉体成分,因而优选。

[0275] 作为上述液体,可以举出水或非水溶剂。作为非水溶剂,可以举出例如N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;四氢呋喃、二氧六环等醚系溶剂;以及它们的混合溶剂等低沸点的通用有机溶剂。

[0276] 其中,作为上述液体,从电极合剂的稳定性、涂布性优异的方面出发,优选为N-甲基-2-吡咯烷酮和/或N,N-二甲基乙酰胺。

[0277] 上述电极合剂中的上述液体的量可以考虑在集电体上的涂布性、干燥后的薄膜形成性等来决定。通常,上述粘结剂与上述液体的比例以重量比计优选为0.5:99.5~20:80。

[0278] 另外,为了能够在上述液体中迅速溶解或分散,上述含氟聚合物(A)和PVdF(B)优选以平均粒径为1000 μm 以下、特别是30~350 μm 的小粒径供于使用。

[0279] 为了进一步提高与集电体的粘接性,上述电极合剂还可以进一步包含例如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂、聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺系树脂等。另外,也可以添加交联剂,并照射 γ 射线或电子射线等放射线来形成交联结构。作为交联处理法,不限于放射线照射,也可以为其他交联方法,例如添加能够进行热交联的含胺基的化合物、含氰尿酸酯基的化合物等而使其进行热交联。

[0280] 为了提高电极浆料的分散稳定性,上述电极合剂也可以添加具有表面活性作用等的树脂系或阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂等分散剂。

[0281] 上述电极合剂中的本发明的粘结剂的混合比例优选为电极合剂的0.1~10质量%、更优选为0.5~5质量%。

[0282] 上述电极合剂的粘度维持率优选为70%以上、更优选为80%以上。并且优选小于300%。

[0283] 上述粘度维持率为在25 $^{\circ}\text{C}$ 中使用B型粘度计分别测定合剂制备时的粘度(η_0)、合剂制备后经过24小时后的粘度(η_a)并通过下式求出的值。

[0284] 浆料稳定性(X_a) = $\eta_a/\eta_0 \times 100$ [%]

[0285] 此处, η_0 和 η_a 为使用M3转子在旋转速度6rpm的条件下在测定开始后经过10分钟后的粘度的值。

[0286] 作为制备包含上述粘结剂的电极合剂的方法,一般的方法是在将该粘结剂溶解或

分散于上述液体中并在所得到的溶液或分散液中分散、混合上述粉末电极材料。然后,将所得到的电极合剂均匀地涂布于金属箔或金属网等集电体上并干燥,根据需要进行压制,在集电体上形成薄的电极合剂层,制成薄膜状电极。

[0287] 除此以外,例如可以将粘结剂粉末与电极材料的粉末彼此先混合,之后添加上述液体,制作合剂。另外,还可以将粘结剂与电极材料的粉末彼此加热熔融,用挤出机挤出,预先制作薄膜的合剂,并贴合至涂布有导电性粘结剂、通用性有机溶剂的集电体上,制作出电极片。此外,也可以将粘结剂的溶液或分散液涂布于预先预成型的电极材料上。这样,对作为粘结剂的适用方法没有特别限定。

[0288] 本发明还涉及一种二次电池用电极,其包含上述本发明的二次电池用粘结剂。本发明的电极由于包含上述粘结剂,因此即便为了高密度化而将电极材料厚涂并进行卷绕、压制,电极也不会破裂,也不会发生粉末电极材料的脱落和从集电体上的剥离。

[0289] 上述电极优选具有集电体和形成于该集电体上的由上述粉末电极材料和上述粘结剂构成的电极材料层。上述电极可以为正极,也可以为负极,优选为正极。

[0290] 作为集电体(正极集电体和负极集电体),可以举出例如铁、不锈钢、铜、铝、镍、钛等的金属箔或金属网等。其中,作为正极集电体优选铝箔等,作为负极集电体优选铜箔等。

[0291] 本发明的电极中,集电体与电极材料层的剥离强度优选为0.20N/cm以上、更优选为0.25N/cm以上。剥离强度越高越好,上限不特别设定。

[0292] 将切割成长1.2cm、宽7.0cm的电极的电极材料层侧用双面胶带固定于可动式夹具,利用Autograph测定以100mm/分钟的速度将集电体以90度牵引时的应力(N/cm),所得到的值为上述剥离强度。

[0293] 本发明的电极的电极极限密度优选为3.4g/cc以上。更优选为3.6g/cc以上。

[0294] 上述电极极限密度是将电极利用辊压机以10t加压进行反复压延至无密度变化为止后的电极材料层的密度。密度是测定电极材料层的面积/膜厚/重量而计算出的值。

[0295] 本发明还涉及一种二次电池,其具备上述本发明的二次电池用电极。本发明的二次电池中,只要正极和负极中的至少一者为上述本发明的二次电池用电极即可,优选正极为上述本发明的二次电池用电极。二次电池优选为锂离子二次电池。

[0296] 本发明的二次电池优选进一步具备非水系电解液。对上述非水系电解液没有特别限定,作为有机溶剂,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁基内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等公知的烃系溶剂;氟代碳酸亚乙酯、氟醚、氟化碳酸酯等氟系溶剂中的1种或2种以上。电解质也可以使用现有公知的电解质中的任一种,可以使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、碳酸铯等。此外,为了进一步提高与集电体的粘接性,还可以在本发明的正极合剂和/或负极合剂中合用例如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂、聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺系树脂等。

[0297] 另外,在正极与负极之间还可以夹设隔膜。作为隔膜,可以使用现有公知的隔膜,也可以使用将上述本发明的粘结剂用于涂层而成的隔膜。

[0298] 还优选在二次电池(优选锂离子二次电池)的正极、负极和隔膜中的至少1者中使用上述本发明的粘结剂。

[0299] 包含上述本发明的粘结剂的二次电池用膜也是本发明的优选方式之一。

[0300] 具有基材和形成于该基材上的包含上述本发明的粘结剂的层的二次电池用层积体也是本发明的优选方式之一。作为上述基材,可以举出作为上述集电体所例示的物质、在二次电池的隔膜中使用的公知的基材(多孔质膜等)等。

[0301] 实施例

[0302] 接着,举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于上述实施例。

[0303] 聚合例1(含氟聚合物(a)的制造)

[0304] 向具备搅拌机的内容积2L的高压釜中投入纯水0.6kg和甲基纤维素0.6g,充分进行氮气置换后,投入1,1,1,3,3-五氟丁烷0.57kg,将体系内保持在37℃。投入TFE/VdF=5/95摩尔比的混合气体,使槽内压力为1.5MPa。添加3-丁烯酸0.20g、过氧化二碳酸二正丙酯的50质量%甲醇溶液0.5g,引发聚合。为了保持槽内压力,供给TFE/VdF=10/90摩尔比的混合气体,至反应终止为止追加了70g的混合气体。对应于混合气体的供给连续地追加3-丁烯酸,至反应终止为止追加了0.54g。混合气体70g追加完成后,放出槽内气体,终止反应。

[0305] 对反应生成物进行水洗、干燥,得到含氟聚合物(a)69g。

[0306] 所得到的含氟聚合物(a)的组成和物性如下。

[0307] 含氟聚合物(a):TFE/VdF=14/86(mol%)、3-丁烯酸:0.39(mol%)、重均分子量1260000

[0308] 另外,除了变更所投入的TFE和VdF的比例、将3-丁烯酸变更为4-戊烯酸以外,利用与聚合例1基本相同的方法制造下述含氟聚合物(b)~(e)。

[0309] 含氟聚合物(b):TFE/VdF=33/67(mol%)、3-丁烯酸:0.70(mol%)、重均分子量1160000

[0310] 含氟聚合物(c):TFE/VdF=18/82(mol%)、4-戊烯酸:0.45(mol%)、重均分子量820000

[0311] 含氟聚合物(d):TFE/VdF=32/68(mol%)、4-戊烯酸:0.70(mol%)、重均分子量930000

[0312] 含氟聚合物(e):TFE/VdF=19/81(mol%)、重均分子量980000

[0313] 聚合例2(含氟聚合物(f)的制造)

[0314] 向具备搅拌机的内容积2L的高压釜中投入纯水0.6kg和甲基纤维素0.6g,充分进行氮气置换后,投入1,1,1,3,3-五氟丁烷0.57kg,将体系内保持在37℃。投入四氟乙烯/偏二氟乙烯=4/96摩尔比的混合气体,使槽内压力为1.5MPa。添加4-戊烯酸0.14g、过氧化二碳酸二正丙酯的50质量%甲醇溶液0.2g,引发聚合。为了保持槽内压力,供给四氟乙烯/偏二氟乙烯=11/89摩尔比的混合气体,至反应终止为止追加了70g的混合气体。对应于混合气体的供给连续地追加4-戊烯酸,至反应终止为止追加了0.62g。混合气体70g追加完成后,放出槽内气体,终止反应。

[0315] 对反应生成物进行水洗、干燥,得到含氟聚合物(f)68g。

[0316] 所得到的含氟聚合物(f)的组成和物性如下。

[0317] 含氟聚合物(f):TFE/VdF=13/87(mol%)、4-戊烯酸:0.61(mol%)、重均分子量810000

[0318] 此外,实施例和比较例中使用了下述聚合物。

[0319] PVdF(A):均聚PVdF、重均分子量900000

- [0320] PVdF(B):均聚PVdF、重均分子量1800000
- [0321] PVdF(C):丙烯酸改性PVdF、重均分子量1100000、改性量:1.0摩尔%
- [0322] PVdF(D):马来酸改性PVdF、重均分子量900000、改性量:0.5摩尔%
- [0323] PVdF(E):CTFE改性PVdF、重均分子量800000、改性量:2.4摩尔%
- [0324] 实施例1~12和比较例1~4
- [0325] 如表1所示,使用含氟聚合物和PVdF,通过以下方法测定·评价各种物性。将结果示于表1。
- [0326] (聚合物组成1)
- [0327] 关于VdF与TFE的比例,使用NMR分析装置(Agilent Technologies株式会社制造, VNS400MHz),通过¹⁹F-NMR测定以聚合物的DMF-d₇溶液状态进行测定。
- [0328] 通过¹⁹F-NMR测定求出下述峰的面积(A、B、C、D),计算VdF与TFE的比例。
- [0329] A:-86ppm~-98ppm的峰的面积
- [0330] B:-105ppm~-118ppm的峰的面积
- [0331] C:-119ppm~-122ppm的峰的面积
- [0332] D:-122ppm~-126ppm的峰的面积
- [0333] VdF的比例: $X_{\text{VdF}} = (4A+2B) / (4A+3B+2C+2D) \times 100 [\text{mol}\%]$
- [0334] TFE的比例: $X_{\text{TFE}} = (B+2C+2D) / (4A+3B+2C+2D) \times 100 [\text{mol}\%]$
- [0335] 关于3-丁烯酸或4-戊烯酸的含量,通过羧基的酸碱滴定进行测定。以下详细说明所依照的步骤。
- [0336] 将约0.5g的含氟聚合物在70℃~80℃的温度下溶解于15g的丙酮中。接着加入5ml的水,使聚合物不发生凝固。接着,在约-270mV下的中性转移中,用具有0.1N的浓度的水性NaOH实施滴定至酸性度的完全中和为止。由测定结果求出1g含氟聚合物中包含的3-丁烯酸或4-戊烯酸的含有物质量 α [mol/g]。基于 α 、利用上述方法求出的含氟聚合物的VdF/TFE组成、TFE、VdF、3-丁烯酸或4-戊烯酸的分子量,以满足下式的方式求出含氟聚合物的3-丁烯酸或4-戊烯酸的比例Y [mol%]。
- [0337] $\alpha = Y / [\{ \text{TFE的分子量} \} \times \{ X_{\text{TFE}} \times (100-Y) / 100 \} + \{ \text{VdF的分子量} \} \times \{ X_{\text{VdF}} \times (100-Y) / 100 \} + \{ \text{3-丁烯酸或4-戊烯酸的分子量} \} \times Y]$
- [0338] 由所得到的 X_{VdF} 、 X_{TFE} 、Y的值,如下计算最终组成比。
- [0339] VdF的比例: $X_{\text{VdF}} \times (100-Y) / 100 [\text{mol}\%]$
- [0340] TFE的比例: $X_{\text{TFE}} \times (100-Y) / 100 [\text{mol}\%]$
- [0341] 3-丁烯酸或4-戊烯酸的比例:Y [mol%]
- [0342] (重均分子量)
- [0343] 通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。使用东曹株式会社制造的AS-8010、CO-8020、柱(将3根GMHHR-H串联连接)和株式会社岛津制作所制造的RID-10A,以1.0ml/分钟的流速流入作为溶剂的二甲基甲酰胺(DMF),通过所测定的数据(参比:聚苯乙烯)计算出重均分子量。
- [0344] 另外,如下所述制作正极,对各种物性进行测定·评价。将结果示于表1。
- [0345] (正极合剂用浆料的制造)
- [0346] 将正极活性物质(NMC(622)($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$))、导电剂乙炔黑(AB)以及粘结剂

(含氟聚合物和PVdF)按照表1所示的质量比进行称量。将其溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中使含氟聚合物和PVdF的合计浓度达到8质量%,之后向该粘结剂的NMP溶液中加入规定量的正极活性物质和导电剂,用搅拌机充分混合,使良好的均质性变得可靠。浆料中的固体成分浓度为70%。

[0347] (正极的制作)

[0348] 将所制备的上述正极合剂用浆料均匀地涂布至由厚度20 μm 的铝箔构成的电极集电带上,使NMP完全挥发,制作出正极。

[0349] (正极的电极极限密度的测定)

[0350] 将所制作的电极利用辊压机以10t加压进行反复压延至无密度变化为止,将此时的正极合剂涂膜的密度作为电极极限密度。测定面积/膜厚/重量,计算出密度。

[0351] (电极柔软性评价(正极的弯曲测试))

[0352] 利用辊压机压延至正极合剂涂膜的密度达到规定密度(3.3g/cc)为止,将所制作的正极切割成长3cm、宽6cm,之后折叠180°后展开,通过目视确认正极有无损伤、破裂。将未确认到损伤、破裂的情况评价为○,将确认到龟裂的情况评价为△,将正极发生了断裂的情况评价为×。

[0353] 对表1所示的电极密度实施该评价。

[0354] (电极密合性评价(正极的剥离试验))

[0355] 将切割成长1.2cm、宽7.0cm的正极的电极侧用双面胶带固定于可动式夹具,利用Autograph测定以100mm/分钟的速度将集电体以90度牵引时的应力(N/cm)。

[0356] (粘度维持率评价(浆料分散性))

[0357] 使用B型粘度计(东机产业株式会社制造、TV-10M)在25℃测定所制备的上述正极合剂用浆料的粘度。分别测定合剂用浆料制备时的粘度(η_0)、合剂用浆料制备后经过24小时后的粘度(η_a),通过下述式求出粘度维持率(X_a)。此处的合剂粘度是指使用M3转子在旋转速度6rpm的条件下在开始后经过10分钟后的粘度的值。

[0358] $X_a = \eta_a / \eta_0 \times 100 [\%]$

[0359] (包含镍含量高的活性物质的正极合剂用浆料的制造)

[0360] 将正极活性物质NCA($\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$)、导电剂乙炔黑(AB)以及粘结剂(含氟聚合物和PVdF)按照质量比为活性物质/AB/聚合物=93/4/3进行称量。将其溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中使含氟聚合物和PVdF的合计浓度达到8质量%,之后向该粘结剂的NMP溶液中加入规定量的正极活性物质和导电剂,用搅拌机充分混合,使良好的均质性变得可靠。组合物的固体成分浓度为70%。

[0361] (粘度维持率评价(凝胶化试验))

[0362] 对于上述制作的使用了NCA的正极合剂用浆料,利用B型粘度计(东机产业株式会社制造、TV-10M)在25℃进行测定。分别测定合剂制备时的粘度(η_0)、合剂制备后经过24小时后的粘度(η_a),通过下述式求出粘度维持率(X_a)。此处的合剂粘度是指使用M3转子在旋转速度6rpm的条件下在开始后经过10分钟后的粘度的值。

[0363] $X_a = \eta_a / \eta_0 \times 100 [\%]$

[0364] 将通过上述计算为300(%)以上的情况评价为×(凝胶化)、小于300(%)的情况评价为○。

[0365]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
PVdF	A	70	80	65	80				35			75	100			80	80
	B				85												
	C					80				13				100			
	D						75				93						20
	E							70									
	a	30															
含氟聚合物	b		20							87	7						
	c			35													
	d				20	15	20	25	30	65							
	e															20	
	f											25					
凝胶化试验 (浆料制作 24hr 后) ※活性物质：使用 NCA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×
浆料分散性																	
A: 100-80%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
B: 79-70%																	
C: 69%以下																	
剥离试验(N/cm)	0.34	0.32	0.35	0.32	0.38	0.5	0.31	0.3	0.43	0.49	0.29	0.32	0.19	0.49	0.14	0.23	0.23
电极极限密度																	
A: 3.6g/cc 以上	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	C	C	A	A	C
B: 3.4g/cc 以上																	
C: 小于 3.4g/cc																	
电极柔软性(3.3g/cc)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	×