



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105103349 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201480018491. 0

H01M 2/16(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 25

H01M 4/13(2006. 01)

(30) 优先权数据

2013-066216 2013. 03. 27 JP

C08F 220/04(2006. 01)

C08F 220/12(2006. 01)

C08F 220/42(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/059388 2014. 03. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/157715 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大塚巧治 藤原伸行 宫内裕之

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 左嘉勋 顾晋伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/62(2006. 01)

H01G 11/30(2006. 01)

H01G 11/52(2006. 01)

权利要求书1页 说明书44页 附图2页

(54) 发明名称

蓄电设备用粘结剂组合物

(57) 摘要

一种蓄电设备用粘结剂组合物，其特征在于，含有聚合物，该聚合物在全部重复单元为 100 质量% 时，至少具有来自不饱和羧酸酯的第一重复单元 3 ~ 40 质量% 和来自 α , β - 不饱和腈化合物的第二重复单元 1 ~ 40 质量%，上述不饱和羧酸酯具有脂环烃基。

1. 一种蓄电设备用粘结剂组合物, 其特征在于, 含有聚合物, 该聚合物以全部重复单元为 100 质量% 时, 至少具有:

来自具有脂环烃基的不饱和羧酸酯的第一重复单元 3 ~ 40 质量%、和
来自 α, β - 不饱和腈化合物的第二重复单元 1 ~ 40 质量%,
所述不饱和羧酸酯。

2. 根据权利要求 1 所述的蓄电设备用粘结剂组合物, 其中, 所述聚合物中的第一重复单元的质量 M1 与第二重复单元的质量 M2 的比 M1/M2 为 0.3 ~ 30。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物, 其中, 来自所述具有脂环烃基的不饱和羧酸酯的重复单元是来自从不饱和羧酸的单环式环烷基酯、二环式环烷基酯、具有 3 个以上的环的环烃酯以及螺环式环烷基酯中选择的至少一种的重复单元。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物, 其中, 所述聚合物进一步具有来自不饱和羧酸的重复单元 1 ~ 15 质量%。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物, 其中, 所述聚合物进一步具有来自含有氟原子的单体的重复单元 1 ~ 50 质量%。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物, 其中, 所述聚合物进一步具有来自从共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物中选择的至少一种的重复单元 45 ~ 75 质量%, 且不具有来自含有氟原子的单体的重复单元。

7. 一种蓄电设备的电极用浆料, 其特征在于, 至少含有:

权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物、和
电极活性物质。

8. 一种蓄电设备的电极, 其特征在于, 具备:

集电体、和

在所述集电体的表面上涂布权利要求 7 所述的电极用浆料并
干燥而形成的层。

9. 一种蓄电设备的保护膜用浆料, 其特征在于, 至少含有:

权利要求 1 或 2 所述的蓄电设备用粘结剂组合物、和
填料。

10. 一种蓄电设备的保护膜, 其特征在于, 由权利要求 9 所述的保护膜用浆料形成。

11. 一种蓄电设备的带有保护膜的间隔件, 其特征在于, 具备权利要求 10 所述的保护膜。

12. 一种蓄电设备, 其特征在于, 具有权利要求 10 所述的保护膜被夹持在正极与负极之间的结构。

蓄电设备用粘结剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电设备用粘结剂组合物。

背景技术

[0002] 近年来,作为电子设备的驱动用电源,要求高电压且具有高能量密度的蓄电设备。作为该用途的蓄电设备,期待锂离子电池、锂离子二次电池、锂离子电容器等。

[0003] 这样的蓄电设备中使用的电极,通常将电极活性物质和作为粘结剂发挥功能的聚合物粒子的混合物在集电体表面涂布・干燥而制造。作为该聚合物粒子所要求的特性,可举出电极活性物质彼此的结合能力和电极活性物质与集电体的粘合能力、卷绕电极的工序中的耐擦性以及在其后的剪切等时不会从被涂布的电极组合物层(以下,也称为“电极活性物质层”或者简称为“活性物质层”)产生电极活性物质的微粉等的抗掉粉性等。通过使聚合物粒子满足这些各种要求特性,能够使得到的电极的折叠方法、缠绕半径的设定等蓄电设备的结构设计的自由度高,能够实现设备的小型化。应予说明,经验上已知道,对于上述的电极活性物质彼此的结合能力和电极活性物质层与集电体的粘合能力以及抗掉粉性,性能的优劣大致呈比例关系。因此本说明书中,以下,有时将这些特性概括地使用“密合性”这个用语来表示。

[0004] 对粘结剂材料的要求性能越来越严格。将该材料用于正极时要求对氧化具有高度的耐性,用于负极时要求对还原具有高度的耐性,此外还要求粘结剂材料以绝妙的平衡兼得如下性质,例如通过与电解液接触而适当溶胀使电解质的移动变得容易的性质和上述溶胀不导致电极电阻增加和密合性降低的性质。此外近年来,作为电动汽车用驱动电源搭载时,要求一种能应对快速加速的可高速放电的蓄电设备。

[0005] 根据上述状况,现有技术中,为了提高密合性、充放电特性和耐久性,提出了各种用于调整粘结剂材料与电解液的亲和性的技术。例如提出了向作为粘结剂材料的聚合物导入环己基的技术(日本特开2012-104406号公报(专利文献1))、导入腈基的技术(日本特开平08-287915号公报(专利文献2)和日本特开2006-48932号公报(专利文献3))等。

[0006] 根据上述的现有技术,仍无法实现可作为电动汽车用驱动电源搭载的等级的高速放电特性。即,专利文献1的技术基于想要通过提高粘结剂材料的电解液耐性来提高蓄电设备的经时耐久性的思想。然而,根据该技术,粘结剂成分与电解液的亲和性受损,高速放电特性达不到要求等级。另一方面,专利文献2和3的技术是想要通过提高粘结剂材料的电解液亲和性来实现高速放电特性。然而,由于该材料在与电解液接触时的溶胀性过大,所以蓄电设备无法在特别是高温下使用或者保管时的劣化明显,耐久性存在问题。

[0007] 由此,现有技术中,认为蓄电设备的耐久性和充放电特性(特别是高速放电特性)存在此消彼长的关系。

[0008] 为了实现蓄电设备的小型化,还需要使隔离正极和负极的间隔件薄膜化。通过使间隔件变薄,缩短正极与负极的距离,由此能够减小蓄电设备的高度。然而,如果正极与负极的距离缩短,则发生短路的可能性变大。特别是在利用金属离子导体(例如锂离子)的

蓄电设备中,由于反复充放电容易在电极表面产生树枝状晶体,更容易短路。树枝状晶体是金属离子变成金属的析出物,通常呈针状生长。因此树枝状晶体有时贯通作为多孔膜的间隔件生长,如果其到达对置极的表面,则发生蓄电设备的短路。

[0009] 根据上述的理由,如果随着间隔件的薄膜化使正极与负极的距离变短,则树枝状晶体引起短路的危险性增高。为了避免该现象,尝试了在间隔件表面上设置多孔膜,以提高间隔件的耐贯通性。作为构成上述多孔膜的材料,例如,在国际公开第 2009/041395 号(专利文献 4)和日本特开 2009-87562 号公报(专利文献 5)中,提出了由无机微粒以及选自聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂和聚酰胺酰亚胺树脂中的树脂粘结剂构成的材料,日本特开 2009-54455 号公报(专利文献 6)中,提出了由金属氧化物微粒以及含有氟系树脂和橡胶系树脂的粘合剂构成的材料。

[0010] 认为专利文献 4~6 的技术确实对防止利用金属离子导体的蓄电设备中树枝状晶体引起的短路有一定的效果。然而,这些保护膜由于电解液的渗透性和保液性不充分,所以蓄电设备的内部电阻上升,结果充放电特性受损。

发明内容

[0011] 本发明是为了解决如上的现状而进行的。

[0012] 因此本发明的目的在于提供能够得到氧化还原耐性优异并且兼得耐久性和充放电特性(特别是高速放电特性)的蓄电设备的粘结剂材料。

[0013] 本发明的上述目的和优点利用如下技术能实现,即,

[0014] 一种蓄电设备用粘结剂组合物,其特征在于,含有聚合物,该聚合物在全部重复单元为 100 质量%时,至少具有:

[0015] 来自不饱和羧酸酯的第一重复单元 3~40 质量%、和

[0016] 来自 α , β -不饱和腈化合物的第二重复单元 1~40 质量%,

[0017] 上述不饱和羧酸酯具有脂环烃基。

[0018] 上述蓄电设备用粘结剂组合物通过配合电极活性物质可适用作蓄电设备的电极用浆料;

[0019] 通过配合填料可适用作蓄电设备的保护膜用浆料。

附图说明

[0020] 图 1 是表示蓄电设备的基本结构的截面示意图。

[0021] 图 2 是表示具有保护膜的蓄电设备的结构的一个例子的截面示意图。

[0022] 图 3 是表示具有保护膜的蓄电设备的结构的另一个例子的截面示意图。

[0023] 图 4 是表示具有保护膜的蓄电设备的结构的又一个例子的截面示意图。

[0024] 图 5 是表示具有保护膜代替间隔件的蓄电设备的结构的截面示意图。

具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的优选的实施方式进行详细说明。本发明并不只限于下述记载的实施方式,可以理解为还包括在不变更本发明的主旨的范围内实施的各种变型例。

[0026] 本说明书中的“(甲基)丙烯酸～”是指包括“丙烯酸～”和“甲基丙烯酸～”这两

者的概念。另外，“～(甲基)丙烯酸酯”是指包括“～丙烯酸酯”和“～甲基丙烯酸酯”这两者的概念。

[0027] 1. 蓄电设备用粘结剂组合物

[0028] 本实施的蓄电设备用粘结剂组合物是含有聚合物的组合物。

[0029] 本实施的蓄电设备用粘结剂组合物通过配合电极活性物质可适用作蓄电设备的电极用浆料；

[0030] 通过配合填料可适用作蓄电设备的保护膜用浆料。

[0031] 1.1 聚合物

[0032] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物包含至少具有来自具有脂环烃基的不饱和羧酸酯(以下,称为“化合物(a1)”)的第一重复单元、和

[0033] 来自 α , β -不饱和腈化合物(以下,称为“化合物(a2)”)的第二重复单元的聚合物。

[0034] 认为如果活性物质层或者保护膜中的粘结剂成分因电解液溶胀,则锂离子的扩散性提高,其结果,可期待蓄电设备的内部电阻下降。然而,如果粘结剂成分过度溶胀,则其粘合能力下降,因此伴随充放电发生活性物质或者填料剥落等,充放电特性反而下降。由此,现有的技术中难以取得对电解液的溶胀性与密合性的平衡,认为两者为此消彼长的特性。然而,本发明中,通过将来自化合物(a1)的第一结构单元和来自化合物(a2)的第二结构单元的各含有比例调整为上述的范围内,成功地取得了电解液溶胀性与密合性的平衡,成功地兼得了良好的充放电特性(特别是高速放电特性)和耐久性。

[0035] 除上述以外,上述聚合物还可以具有选自如下重复单元中的一种以上的重复单元,即,

[0036] 来自不饱和羧酸(以下,称为“化合物(a3)”)的重复单元,

[0037] 来自含有氟原子的单体(以下,称为“化合物(a4)”)的重复单元,

[0038] 来自不饱和羧酸酯(但是,不包括与上述化合物(a1)和(a4)相当的化合物。以下相同。以下,称为“化合物(a5)”)的重复单元,

[0039] 来自从共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物中选择的至少一种(以下,称为“化合物(a6)”)的重复单元,

[0040] 来自交联性单体(以下,称为“化合物(a7)”)的重复单元,以及

[0041] 来自 α -烯烃(以下,称为“化合物(a8)”)的重复单元。

[0042] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物优选不具有来自化合物(a1)～(a8)以外的单体的重复单元。

[0043] 1.1.1 聚合物的重复单元

[0044] 1.1.1.1 来自化合物(a1)的重复单元

[0045] 化合物(a1)是具有脂环烃基的不饱和羧酸酯。作为化合物(a1),优选选自不饱和羧酸的单环式环烷基酯、二环式环烷基酯、具有3个以上的环的环烃酯和螺环式环烷基酯中的至少一种。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a1)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时为3～40质量%。该值优选为3～30质量%,更优选为3～25质量%。以上述的范围具有来自化合物(a1)的重复单元的聚合物在活性物质层或者保护膜中作为粘结剂发挥功能时,能够抑制电解质产生的溶解。因

此,能够将特别是高温下的使用或保管时的性能劣化控制到最小限度,因而优选。

[0046] 作为不饱和羧酸的单环式环烷基酯,优选具有碳原子数5~12的单环式环烷基的酯化合物。作为其具体例,例如可举出(甲基)丙烯酸环戊酯、

[0047] (甲基)丙烯酸环己酯、

[0048] (甲基)丙烯酸环庚酯、

[0049] (甲基)丙烯酸4-甲基环己酯、

[0050] (甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、

[0051] (甲基)丙烯酸环辛酯、

[0052] (甲基)丙烯酸环癸酯、

[0053] (甲基)丙烯酸薄荷酯等。

[0054] 作为不饱和羧酸的二环式环烷基酯,优选具有碳原子数6~20的二环式环烷基的酯化合物。作为其具体例,例如可举出:

[0055] (甲基)丙烯酸降冰片酯、

[0056] (甲基)丙烯酸十氢萘酯、

[0057] (甲基)丙烯酸双环十一烷酯、

[0058] (甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0059] 作为不饱和羧酸的具有3个以上的环的环烃酯,例如

[0060] (甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸酯、

[0061] (甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-基酯、

[0062] (甲基)丙烯酸2-金刚烷酯、

[0063] (甲基)丙烯酸2-(2-甲基金刚烷基)酯、

[0064] (甲基)丙烯酸2-(2-乙基金刚烷基)酯等;

[0065] 除上述以外,还可优选使用具有甾族化合物骨架的不饱和羧酸酯。作为该具有甾族化合物骨架的不饱和羧酸酯,可使用具有饱和或者不饱和的甾族化合物骨架的不饱和羧酸酯,例如可举出:

[0066] (甲基)丙烯酸3-胆甾烷酯、

[0067] (甲基)丙烯酸3-胆甾醇酯、

[0068] (甲基)丙烯酸3-羊毛甾烷酯、

[0069] (甲基)丙烯酸3-雌甾烷酯等。

[0070] 作为不饱和羧酸的螺环式环烷基酯,例如可举出:

[0071] (甲基)丙烯酸螺环[5,5]十一烷酯等。

[0072] 将本发明中的化合物(a1)表示为RCOOR'时,可以使用与R'基相当的基团被1个以上的醚键中断的化合物或者与R'基相当的基团所具有氢原子的1个以上被羟基取代的化合物。作为这样的化合物,例如可举出:

[0073] 1,4-环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯、

[0074] (甲基)丙烯酸双环戊烯氧基乙酯、

[0075] (甲基)丙烯酸1-(3-羟基金刚烷基)酯、

[0076] (甲基)丙烯酸1-(5-羟基金刚烷基)酯、

[0077] (甲基)丙烯酸1-(3,5-二羟基金刚烷基)酯等。

[0078] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a1)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0079] 1.1.1.2 来自化合物(a2)的重复单元

[0080] 化合物(a2)为 α , β -不饱和腈化合物。

[0081] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a2)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时为1~40质量%。该值优选为2~25质量%,更优选为3~15质量%。以上述的范围具有来自化合物(a2)的重复单元的聚合物在与电解液接触时显示适当的溶胀性,其结果,在能够长时间维持密合性这点上优选。

[0082] 作为化合物(a2)的具体例,例如可举出(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、 α -乙基丙烯腈、偏二氟乙烯等。其中,优选使用(甲基)丙烯腈,特别优选丙烯腈。

[0083] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a2)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0084] 1.1.1.3 来自化合物(a3)的重复单元

[0085] 化合物(a3)为不饱和羧酸。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a3)的重复单元,并且优选具有它。

[0086] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a3)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为15质量%以下,更优选为1~12质量%,进一步优选为3~10质量%。

[0087] 具有来自化合物(a3)的重复单元的聚合物使活性物质和填料的分散性优异。因此,制备电极用浆料时活性物质(和根据需要存在的导电性赋予剂)不凝聚;

[0088] 制备保护膜用浆料时填料不凝聚,

[0089] 任何情况下均能够制备均匀性和稳定性优异的浆料,因而优选。因此,使用该蓄电设备用浆料制造的电极和保护膜的粘合缺陷会尽量减少,所以密合性和均匀性优异。

[0090] 作为化合物(a3),可使用不饱和单羧酸、不饱和二羧酸等,作为其具体例,

[0091] 作为不饱和单羧酸,例如可举出(甲基)丙烯酸、巴豆酸等;

[0092] 作为不饱和二羧酸,例如可举出马来酸、富马酸、衣康酸等。可以使用这些不饱和二羧酸的酸酐。作为化合物(a3),特别优选选自(甲基)丙烯酸和衣康酸中的一种以上。

[0093] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a3)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0094] 1.1.1.4 来自化合物(a4)的重复单元

[0095] 化合物(a4)为含有氟原子的单体。

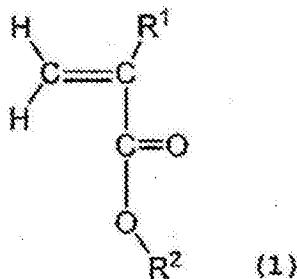
[0096] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a4)的重复单元。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a4)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为50质量%以下,更优选为5~40质量%,进一步优选为15~30质量%。然而本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物具有来自后述的化合物(a6)的重复单元时,优选不具有该来自化合物(a4)的重复单元。

[0097] 具有来自化合物(a4)的重复单元的聚合物的耐氧化性优异,因此可期待具备使用含有该聚合物的蓄电设备用粘结剂组合物制造的正极或者保护膜的蓄电设备对过充电

的耐久性提高,因而优选。

[0098] 作为化合物(a4),例如可举出具有氟原子的烯烃化合物、具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯等。作为具有氟原子的烯烃化合物,例如可举出偏氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、全氟烷基乙烯基醚等。作为具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出下述通式(1)表示的化合物、(甲基)丙烯酸3[4(1-三氟甲基-2,2-双(双(三氟甲基)氟甲基)乙炔氧基)苯并氧基]2-羟基丙酯等。

[0099]



[0100] (通式(1)中,R¹为氢原子或者甲基,R²为含有氟原子的碳原子数1~18的烃基。)

[0101] 作为上述通式(1)中的R²,例如可举出碳原子数1~12的氟化烷基、碳原子数6~16的氟化芳基、碳原子数7~18的氟化芳烷基等,优选碳原子数1~12的氟化烷基。作为上述通式(1)中的R²的优选具体例,例如可举出2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷-2-基、β-(全氟辛基)乙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,3,4,4,4-六氟丁基、1H,1H,5H-八氟戊基、1H,1H,9H-全氟-1-壬基、1H,1H,11H-全氟十一烷基、全氟辛基等。作为含有氟原子的单体,其中,优选具有氟原子的烯烃化合物,特别优选选自偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯中的至少一种。

[0102] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a4)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0103] 1.1.1.5 来自化合物(a5)的重复单元

[0104] 化合物(a5)为不饱和羧酸酯。但是,不包括与上述化合物(a1)和(a4)相当的化合物。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a5)的重复单元。

[0105] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a5)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为95质量%以下,更优选为30~90质量%,进一步优选为40~85质量%。

[0106] 具有来自化合物(a5)的重复单元的聚合物通过适当地选择化合物(a5)的种类和比例,能够任意地调整得到的聚合物的玻璃化转变温度T_g,因此含有该聚合物的蓄电设备用粘结剂组合物在能够获得显示高的密合性的电极和保护膜这点上优选。

[0107] 作为化合物(a5),例如可举出不饱和羧酸的烷基酯、不饱和羧酸的羟基烷基酯、不饱和羧酸的多元醇酯等。上述不饱和羧酸的烷基酯所具有烷基的碳原子数优选为1~18;

[0108] 不饱和羧酸的羟基烷基酯所具有羟基烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为2~4;

[0109] 不饱和羧酸的多元醇酯所具有多元醇部位的碳原子数优选为2~12,更优选为3~6。

[0110] 作为上述不饱和羧酸的烷基酯,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸正戊基、(甲基)丙烯酸异戊基、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸正十八烷酯等。这些不饱和羧酸的烷基酯所具有烷基的碳原子数优选为1~12。作为上述不饱和羧酸的羟基烷基酯,例如可举出(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等;

[0111] 作为上述不饱和羧酸的多元醇酯,例如可举出(甲基)丙烯酸亚乙基2,3-二羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2,6-二羟基己酯等。

[0112] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a5)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0113] 1.1.1.6 来自化合物(a6)的重复单元

[0114] 化合物(a6)为选自共轭二烯化合物和芳香族乙烯基化合物中的至少一种。但是,上述芳香族乙烯基化合物中不包括与后述的化合物(a7)相当的化合物。

[0115] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a6)的重复单元。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a6)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为90质量%以下,更优选为30~85质量%,进一步优选为40~80质量%。然而本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物具有上述的来自化合物(a4)的重复单元时,优选不具有该来自化合物(a6)的重复单元。

[0116] 具有来自化合物(a6)的重复单元的聚合物的耐还原性优异,因此含有该聚合物的蓄电设备用粘结剂组合物优先用于制造负极和用于制造与负极接触的保护膜。

[0117] 作为化合物(a6)的具体例,作为共轭二烯化合物,例如可举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯等;

[0118] 作为芳香族乙烯基化合物,例如可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯苯乙烯、羟基苯乙烯等。

[0119] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a6)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0120] 1.1.1.7 来自化合物(a7)的重复单元

[0121] 化合物(a7)为交联性单体。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a7)的重复单元。

[0122] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a7)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0123] 作为化合物(a7)的具体例,例如可举出二乙烯基苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0124] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中,来自化合物(a7)的结构单元可以单独存在一种或者组合二种以上存在。

[0125] 1.1.1.8 来自化合物(a8)的重复单元

[0126] 化合物(a8)为 α -烯烃。本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物可以具有来自化合物(a8)的重复单元。

[0127] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物中的来自化合物(a6)的重复单元的含有比例在全部重复单元为100质量%时,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0128] 作为化合物(a8)的具体例,例如可举出乙烯、丙烯、1-丁烯等。

[0129] 1.1.2 聚合物的形态

[0130] 作为本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物,优选:

[0131] 具有分别来自化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)、化合物(a4)和化合物(a5)的重复单元且任意进一步具有来自化合物(a7)的重复单元的聚合物(以下称为“聚合物(A)”),或者

[0132] 具有分别来自化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)、化合物(a5)和化合物(a6)的重复单元且任意进一步具有来自化合物(a7)的重复单元的聚合物(以下称为“聚合物(B)”)。

[0133] 优选聚合物(A)和(B)均不具有来自上述以外的单体的重复单元。

[0134] 1.1.2.1 聚合物(A)

[0135] 上述聚合物(A)可以是将如上所述的化合物的混合物聚合而得的聚合物;或者可以是由聚合物(Aa)和聚合物(Ab)构成的聚合物合金粒子,

[0136] 上述聚合物(Aa)具有(只具有)上述中的来自化合物(a4)的重复单元,

[0137] 上述聚合物(Ab)具有分别来自化合物(a1)、化合物(a2)、化合物(a3)和化合物(a5)的重复单元且任意进一步具有来自化合物(a7)的重复单元。

[0138] 聚合物(A)为聚合物合金时,在能够同时呈现离子导电性和耐氧化性以及密合性这点上优选。

[0139] “聚合物合金”根据“岩波理化学辞典第5版·岩波书店”中的定义,是“2个成分以上的高分子的混合或者化学键合而得的多成分系高分子的通称”,是指“不同种类高分子物理混合而成的聚合物共混物、不同种类高分子成分以化学键键合而成的嵌段和接枝共聚物、不同种类高分子靠分子间力缔合而成的高分子配合物、不同种类高分子相络合而成的IPN(Interpenetrating Polymer Network,互穿聚合物网络)等”。然而,本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物合金优选为由“不同种类高分子成分不以化学键键合的聚合物合金”中的IPN构成的粒子。

[0140] 认为构成聚合物合金的聚合物(Aa)的离子导电性优异,并且结晶性树脂的硬链段凝聚而对主链赋予C-H…F-C这样的伪交联点。因此如果单独使用聚合物(Aa)作为粘结剂树脂,则其离子导电性和耐氧化性良好,但密合性和柔软性不充分,因此密合性低。另一方面,构成聚合物合金的聚合物(Ab)的密合性和柔软性优异,但耐氧化性低,因此单独使用它作为粘结剂树脂时,因反复充放电导致氧化分解而变质,所以得不到良好的充放电特性。然而,通过使用含有聚合物(Aa)和聚合物(Ab)的聚合物合金,能够同时呈现离子导电

性和耐氧化性以及密合性,能够制造具有良好的充放电特性的正极和保护膜。

[0141] 聚合物合金在通过基于 JIS K7121 的差示扫描量热测定 (DSC) 进行测定时,优选在 - 50 ~ 250°C 的温度范围仅具有 1 个吸热峰。该吸热峰的温度更优选在 - 30 ~ +30°C 的范围。

[0142] 构成聚合物合金的聚合物 (Aa) 在其单独存在时一般在 - 50 ~ 250°C 具有吸热峰 (熔解温度)。另外,构成聚合物合金的聚合物 (Ab) 一般具有与聚合物 (Aa) 不同的吸热峰 (玻璃化转变温度)。因此,聚合物中的聚合物 (Aa) 和聚合物 (Ab) 例如以核 - 壳结构的形式相分离存在时,在 - 50 ~ 250°C 应该观察到 2 个吸热峰。然而,在 - 50 ~ 250°C 的吸热峰仅为 1 个时,则可以推断该聚合物为聚合物合金。

[0143] 此外,聚合物合金仅具有的一个吸热峰的温度在 - 30 ~ +30°C 的范围时,该聚合物合金能够对活性物质层赋予更良好的柔软性和粘合性,因此密合性进一步提高,因而优选。

[0144] 1. 1. 2. 1. 1 聚合物 (Aa)

[0145] 作为本发明的蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物 (A1) 的聚合物合金含有具有来自化合物 (a4) 的重复单元的聚合物 (Aa)。作为导入构成该聚合物 (Aa) 的重复单元的单体,优选选自偏氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯中的至少一种,最优选仅由它们构成。

[0146] 来自聚合物 (Aa) 中的各单体的重复单元的优选含有比例以聚合物 (Aa) 的总质量为基准,分别如下。

[0147] 聚合物 (Aa) 中的来自偏氟乙烯的重复单元:优选为 50 ~ 99 质量%,更优选为 70 ~ 98 质量%,进一步优选为 75 ~ 96 质量;

[0148] 来自四氟乙烯的重复单元:优选为 50 质量%以下,更优选为 1 ~ 30 质量%,进一步优选为 2 ~ 25 质量%;而且,

[0149] 来自六氟丙烯的重复单元:优选为 50 质量%以下,更优选为 1 ~ 30 质量%,进一步优选为 2 ~ 25 质量。

[0150] 1. 1. 2. 1. 2 聚合物 (Ab)

[0151] 作为本发明中的聚合物 (A) 的聚合物合金具有来自化合物 (a4) 以外的可共聚的其它的不饱和单体的重复单元。

[0152] 一般认为聚合物 (Ab) 这样的成分的密合性良好,但离子导电性和耐氧化性不良,一直以来不用于正极。但是本发明中,通过将这样的聚合物 (Ab) 与聚合物 (Aa) 一起用作聚合物合金,能够成功地维持良好的密合性,并且呈现充分的离子导电性和耐氧化性。

[0153] 聚合物 (Ab) 中的来自各单体的重复单元的含有比例分别如下。以下均是聚合物 (Ab) 的质量为 100 质量% 时的值。

[0154] 来自化合物 (a1) 的重复单元:优选为 3 ~ 40 质量%,更优选为 5 ~ 30 质量%;

[0155] 来自化合物 (a2) 的重复单元:优选为 1 ~ 40 质量%,更优选为 4 ~ 30 质量%;

[0156] 来自化合物 (a3) 的重复单元:优选为 1 ~ 15 质量%,更优选为 2 ~ 10 质量%;

[0157] 来自化合物 (a5) 的重复单元:优选为 5 ~ 95 质量%,更优选为 30 ~ 89 质量%;

[0158] 来自化合物 (a7) 的重复单元:优选为 5 质量%以下,更优选为 3 质量%以下。

[0159] 1. 1. 2. 1. 3 聚合物合金的制造

[0160] 作为本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物 (A) 的聚合物合金只要

能得到如上所述的构成，其合成方法没有特别限定，例如通过公知的乳液聚合工序或者对其适当地组合能够容易地合成。

[0161] 例如利用如下方法能够容易地制造聚合物合金的粒子，首先，利用公知的方法合成由具有来自化合物 (a4) 的重复单元的聚合物 (Aa) 构成的粒子，接着，向由该聚合物 (Aa) 构成的粒子加入用于构成聚合物 (Ab) 的单体，使由聚合物 (Aa) 构成的粒子的网眼结构中充分吸收上述单体后，在聚合物 (Aa) 的网眼结构中，将吸收的单体聚合而合成聚合物 (Ab)。利用这样的方法制造聚合物合金时，必须使聚合物 (Aa) 充分吸收聚合物 (Ab) 的单体。吸收温度过低时或者吸收时间过短时，变成单纯的核壳型的聚合物或者仅表层的一部分为 IPN 型的结构的聚合物，大多情况下无法得到本发明中的聚合物合金。但是，如果吸收温度过高则聚合体系的压力过高，从反应体系的操作和反应控制方面考虑不利，即便吸收时间过长，也得不到更有利的结果。

[0162] 从如上所述的观点考虑，吸收温度优选为 30 ~ 100°C，更优选为 40 ~ 80°C；

[0163] 吸收时间优选为 1 ~ 12 小时，更优选为 2 ~ 8 小时。此时，吸收温度低时优选延长吸收时间，吸收温度高时短的吸收时间便充分。吸收温度 (°C) 与吸收时间 (h) 相乘而得的值大致为 120 ~ 300 (°C · h)，优选为 150 ~ 250 (°C · h) 的范围的条件是适当的。

[0164] 使由聚合物 (Aa) 构成的粒子的网络结构中吸收聚合物 (Ab) 的单体的操作优选在用于乳液聚合的公知的介质中，例如在水中进行。

[0165] 聚合物合金中的聚合物 (Aa) 的含量在聚合物合金 100 质量% 中，优选为 3 ~ 60 质量%，更优选为 5 ~ 55 质量%，进一步优选为 10 ~ 50 质量%，特别优选为 20 ~ 40 质量%。聚合物合金通过以上述范围含有聚合物 (Aa)，从而离子导电性和耐氧化性与密合性的平衡更良好。另外，使用来自各单体的重复单元的含有比例在上述的优选的范围的聚合物 (Ab) 时，聚合物合金通过以上述范围含有聚合物 (Aa)，从而能够将该聚合物合金整体的各重复单元的含有比例设定在上述的优选范围，由此确保蓄电设备的充放电特性良好。

[0166] 聚合条件后述。

[0167] 1. 1. 2. 2 聚合物 (B)

[0168] 聚合物 (B) 中的来自各单体的重复单元的含有比例分别如下。以下均是聚合物 (B) 的质量为 100 质量% 时的值。

[0169] 来自化合物 (a1) 的重复单元：优选为 3 ~ 40 质量%，更优选为 5 ~ 25 质量%；

[0170] 来自化合物 (a2) 的重复单元：优选为 1 ~ 40 质量%，更优选为 3 ~ 25 质量%；

[0171] 来自化合物 (a3) 的重复单元：优选为 1 ~ 15 质量%，更优选为 2 ~ 10 质量%；

[0172] 来自化合物 (a5) 的重复单元：优选为 4 ~ 30 质量%，更优选为 5 ~ 15 质量%；

[0173] 来自化合物 (a6) 的重复单元：优选为 90 质量% 以下，更优选为 85 质量% 以下。

[0174] 来自化合物 (a7) 的重复单元：优选为 5 质量% 以下，更优选为 3 质量% 以下。

[0175] 利用 DSC 对该聚合物粒子 (B) 进行测定时，优选在 -40 ~ +25°C 的温度范围仅具有 1 个吸热峰。该吸热峰的温度更优选在 -30 ~ +20°C 的范围，进一步优选在 -25 ~ +10°C 的范围。DSC 分析中的聚合物粒子 (B) 的吸热峰仅为 1 个且该峰温度在上述的范围时，该聚合物显示良好的密合性，并且能够对厚物质层赋予适当的柔软性，因而优选。

[0176] 1. 1. 3 聚合物的制造

[0177] 本发明中的聚合物的制造，即，

- [0178] 聚合物 (Aa) 的聚合、
- [0179] 聚合物 (Aa) 存在下的聚合物 (A1b) 的聚合、和
- [0180] 聚合物 (B) 的聚合可分别在公知的乳化剂 (表面活性剂)、聚合引发剂、分子量调节剂等的存在下进行。
- [0181] 作为上述乳化剂,例如可举出高级醇的硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、脂肪族磺酸盐、脂肪族羧酸盐、脱氢枞酸盐、萘磺酸·甲醛缩合物、非离子性表面活性剂的硫酸酯盐等阴离子性表面活性剂;
- [0182] 聚乙二醇的烷基酯、聚乙二醇的烷基苯基醚、聚乙二醇的烷基醚等非离子性表面活性剂;
- [0183] 全氟丁基磺酸盐、含有全氟烷基的磷酸酯、含有全氟烷基的羧酸盐、全氟烷基环氧乙烷加成物等氟系表面活性剂等,可以使用从中选择的一种以上。
- [0184] 乳化剂的使用比例相对于使用的单体的合计(聚合物 (Aa) 的制造中导入聚合物 (Aa) 的单体的合计、在聚合物 (Aa) 的存在下将聚合物 (Ab) 聚合时导入聚合物 (Ab) 的单体的合计、聚合物 (B) 的制造中导入聚合物 (B) 的单体的合计。以下相同。)100 质量份,优选为 0.01 ~ 10 质量份,更优选为 0.02 ~ 5 质量份。
- [0185] 作为上述聚合引发剂,例如适当地选择使用过硫酸锂、过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等水溶性聚合引发剂;
- [0186] 氢过氧化枯烯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢、过氧化乙酰、过氧化氢二异丙苯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)等油溶性聚合引发剂等。其中,特别优选使用硫酸钾、过硫酸钠、氢过氧化枯烯或者叔丁基过氧化氢。聚合引发剂的使用比例没有特别限制,考虑单体组成、聚合反应体系的 pH、其它的添加剂等的组合等适当地设定。
- [0187] 聚合引发剂的使用比例相对于使用的单体的合计 100 质量份,优选为 0.3 ~ 3 质量份。
- [0188] 作为上述分子量调整剂,例如可举出正己基硫醇、正辛基硫醇、叔辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇等烷基硫醇;
- [0189] 二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸酯化合物;
- [0190] 蒂品油烯、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、单硫化四甲基秋兰姆等秋兰姆化合物;
- [0191] 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等苯酚化合物;
- [0192] 烯丙醇等烯丙基化合物;
- [0193] 二氯甲烷、二溴甲烷、四溴化碳等卤代烃化合物;
- [0194] α -苄氧基苯乙烯、 α -苄氧基丙烯腈、 α -苄氧基丙烯酰胺等乙烯基醚化合物等,以及,
- [0195] 三苯乙烷、五苯乙烷、丙烯醛、甲基丙烯醛、巯基乙酸、巯代苹果酸、巯基乙酸 2-乙基己酯、 α -甲基苯乙烯二聚物等,可使用从中选择的一种以上。
- [0196] 分子量调节剂的使用比例相对于使用的单体的合计 100 质量份,优选为 5 质量份以下。
- [0197] 乳液聚合优选在适当的水系介质中进行,特别优选在水中进行。该水系介质中的

单体的合计的含有比例可以为 10 ~ 50 质量%，优选为 20 ~ 40 质量%。

[0198] 聚合温度优选为 40 ~ 95℃，更优选为 50 ~ 85℃。聚合时间优选为 1 ~ 24 小时，更优选为 2 ~ 18 小时。

[0199] 上述各聚合可以通过一步聚合进行，也可以利用二步聚合法进行。利用二步聚合法进行聚合时，第一步聚合中使用的单体的使用比例相对于单体的总质量（第一步聚合中使用的单体的质量与第二步聚合中使用的单体的质量的合计）优选为 20 ~ 80 质量% 的范围，优选为 40 ~ 75 质量% 的范围。通过以这样的量的单体进行第一步聚合，能够使分散稳定性优异，能够得到不易产生凝聚物的聚合物粒子，并且还能够抑制组合物的浆料粘度的经时上升，因而优选。第一步聚合中使用的单体的种类及其使用比例与第二步聚合中使用的单体的种类及其使用比例可以相同，也可以不同。

[0200] 1.1.4 聚合物的最频粒径

[0201] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物所含有的聚合物优选为分散在液态介质中的胶乳状的聚合物粒子。该情况下，聚合物粒子的最频粒径优选在 50 ~ 800nm 的范围，更优选在 75 ~ 500nm 的范围，特别优选在 100 ~ 250nm 的范围。通过使聚合物粒子的最频粒径在上述范围，从而聚合物粒子向电极活性物质或者填料的表面的吸附高效，由此随着这些移动聚合物粒子也能够追随移动。其结果，能够抑制两者粒子中仅一者单独迁移，能够抑制电特性的劣化。

[0202] 该最频粒径是使用以光散射法为测定原理的粒度分布测定装置测定粒度分布，将粒子从粒径小的依次累积时的粒子数的累积频数达到 50% 的粒径 (D50) 的值。作为这样的粒度分布测定装置，例如可举出 Coulter LS230、LS100、LS13320 (以上为 Beckman Coulter. Inc 制)，FPAR-1000 (大塚电子株式会社制) 等。这些粒度分布测定装置不只是能以聚合物粒子的一次粒子为评价对象，还能以一次粒子凝聚而形成的二次粒子为评价对象。因此，利用这些粒度分布测定装置测定的粒度分布可以作为蓄电设备用粘结剂组合物中所含有的聚合物粒子的分散状态的指标。

[0203] 聚合物粒子的最频粒径还可以利用如下方法测定，即将后述的电极用浆料或者保护膜用浆料进行离心分离使电极活性物质沉降后，利用上述的粒度分布测定装置测定其上清液。

[0204] 1.2 液态介质

[0205] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物优选含有液态介质。

[0206] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物中优选含有的液态介质优选为含有水的水系介质。该水系介质可以含有水以外的非水介质。作为该非水介质，例如可举出酰胺化合物、烃、醇、酮、酯、胺化合物、内酯、亚砜、砜化合物等，可使用从中选择的一种以上。液态介质为含有水和水以外的非水介质的水系介质时，作为水在液态介质的总量 100 质量% 中所占的比例，优选为 90 质量% 以上，进一步优选为 98 质量% 以上。

[0207] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物通过使用水系介质作为液态介质，对环境造成不良影响的程度低，对操作作业者的安全性也高。

[0208] 液态介质的使用比例优选蓄电设备用粘结剂组合物的固体成分浓度（是指蓄电设备用粘结剂组合物中的液态介质以外的成分的合计质量在蓄电设备用粘结剂组合物的总质量中所占的比例。以下相同。）为 5 ~ 80 质量% 的比例，更优选为 10 ~ 60 质量% 的

比例。

[0209] 1.3 蓄电设备用粘结剂组合物

[0210] 如上所述,本发明的蓄电设备用粘结剂组合物优选为聚合物以粒子状分散在液态介质中的胶乳状。通过使蓄电设备用粘结剂组合物为胶乳状,从而配合电极活性物质等而制备的电极用浆料和配合填料而制备的保护膜用浆料的稳定性良好,另外这些浆料的涂布性良好,因而优选。

[0211] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造蓄电设备的正极时,作为其所含有的聚合物,优选为由聚合物(A)构成的粒子。另一方面,使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造蓄电设备的负极时,作为其所含有的聚合物,优选为由聚合物(B)构成的粒子。

[0212] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造蓄电设备的保护膜时,根据该保护膜配置的位置优选的聚合物的种类不同。保护膜配置在与正极接触的位置时,用于制造该保护膜的蓄电设备用粘结剂组合物优选含有由聚合物(A)构成的粒子。另一方面,保护膜配置在与负极接触的位置时,蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物可以为由聚合物(A)构成的粒子,也可以为由聚合物(B)构成的粒子,两者均可。

[0213] 通过乳液聚合制造聚合物时,得到的胶乳可以直接供于制备胶乳状的蓄电设备用粘结剂组合物。因此,本发明的蓄电设备用粘结剂组合物除含有聚合物和液态介质以外,即便含有聚合物的合成中使用的聚合催化剂或其残渣、残留的单体、乳化剂、表面活性剂、中和剂等,也不会减小本发明的效果。然而,从将得到的蓄电设备的电池特性维持在足够高的水平的观点考虑,优选这些聚合物的制造中产生的成分的含有比例尽量少,相对于蓄电设备用粘结剂组合物的固体成分,优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,特别优选完全不含有这些成分。

[0214] 本发明的蓄电设备用粘结剂组合物的液性优选为中性附近,更优选为pH6.0~8.5,特别优选为pH7.0~8.0。组合物的液性的调整可使用公知的酸或者碱。作为酸,例如可举出盐酸、硝酸、硫酸、磷酸等;作为碱,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨水等。

[0215] 因此本发明的蓄电设备用粘结剂组合物以液性的调整所需的范围含有上述的酸或者碱。

[0216] 2. 电极用浆料

[0217] 使用如上所述的本发明的蓄电设备用粘结剂组合物能够制造电极用浆料。电极用浆料是指用于在集电体的表面上形成电极活性物质层的分散液。本发明中的电极用浆料至少含有本发明的蓄电设备用粘结剂组合物和电极活性物质。

[0218] 2.1 电极活性物质

[0219] 作为使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造的电极用浆料所用的电极活性物质,例如可举出碳材料、含有锂原子的氧化物、含有硅原子的化合物、铅化合物、锡化合物、砷化合物、锑化合物、铝化合物、多并苯系有机半导体(PAS)等。

[0220] 作为上述碳材料,例如可举出无定形碳、石墨、天然石墨、中间相炭微球(MCMB)、沥青系碳纤维等。

[0221] 作为上述含有锂原子的氧化物,例如可举出钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、三元系镍钴锰酸锂、LiFePO₄、LiCoPO₄、LiMnPO₄、Li_{0.90}Ti_{0.05}Nb_{0.05}Fe_{0.30}Co_{0.30}Mn_{0.30}PO₄等。

[0222] 作为上述含有硅原子的化合物,例如可举出硅单体、硅氧化物、硅合金等,除此之外,可使用日本特开2004-185810号公报中记载的硅材料。作为上述硅氧化物,优选组成式 SiO_x ($0 < x < 2$,优选为 $0.1 \leq x \leq 1$)表示的硅氧化物。作为上述硅合金,优选硅与选自钛、锆、镍、铜、铁和钼中的至少一种过渡金属的合金。这些过渡金属的硅化物具有高的电导率且具有高强度,因而优选使用。另外,活性物质通过含有这些过渡金属,从而存在于活性物质的表面的过渡金属被氧化而在表面形成具有羟基的氧化物,因此在与粘结剂的粘合力更良好这点上也优选。作为硅合金,更优选使用硅-镍合金或者硅-钛合金,特别优选使用硅-钛合金。硅合金中的硅的含有比例相对于该合金中的全部金属元素优选为10摩尔%以上,更优选为20~70摩尔%。含有硅原子的化合物可以为单晶、多晶和非晶中的任一种。

[0223] 上述中的“氧化物”是指由氧和电负性比氧小的元素构成的化合物或者盐的概念,除金属氧化物以外,还包含金属的磷酸盐、硝酸盐、卤素含氧酸盐、磺酸盐等。

[0224] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造蓄电设备的正极时,作为电极用浆料所含的活性物质,优选含有锂原子的氧化物。

[0225] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造蓄电设备的负极时,作为电极用浆料所含的活性物质,优选含有包含硅原子的化合物。由于锂向硅原子的嵌入力大,所以活性物质含有包含硅原子的化合物,能够提高得到的蓄电设备的蓄电容量,其结果,能够提高蓄电设备的输出和能量密度。作为负极用的活性物质,优选由含有硅原子的化合物和碳材料的混合物构成。由于碳材料伴随充放电的体积变化小,所以通过使用含有硅原子的化合物和碳材料的混合物作为负极用活性物质,能够缓和含有硅原子的化合物的体积变化的影响,能够进一步提高活性物质层与集电体的密合性。负极用活性物质特别优选由含有硅原子的化合物和石墨的混合物构成。含有硅原子的化合物在活性物质中所占的比例优选为1质量%以上,更优选为1~50质量%,进一步优选为5~45质量%,特别优选为10~40质量%。

[0226] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造电气双层电容器用的电极时,作为电极用浆料所含的活性物质,例如优选使用碳材料、铝化合物、硅氧化物等。

[0227] 此外,使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造锂离子电容器用的电极时,作为电极用浆料所含的活性物质,例如优选使用碳材料、多并苯系有机半导体(PAS)等。

[0228] 作为活性物质的形状,优选为粒状。作为粒子的粒径(平均中值粒径),优选为0.1~100μm,更优选为1~20μm。

[0229] 活性物质的使用比例优选蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物的量相对于活性物质100质量份成为0.1~25质量份的比例,更优选成为0.5~15质量份的比例。通过成为这样的使用比例,能够制造密合性更优异并且电极电阻小、充放电特性更优异的电极。

[0230] 2.2任意的添加成分

[0231] 本发明中的电极用浆料除含有上述成分以外,根据需要可以含有其它的成分。作为这样的其它的成分,例如可举出导电剂、增粘剂、液态介质(但是不包括从蓄电设备用粘结剂组合物带入的部分)等。

[0232] 2.2.1导电剂

[0233] 作为导电剂的具体例,在锂离子二次电池中可举出碳等。作为碳,可举出活性炭、乙炔黑、Ketjen Black、炉法炭黑、石墨、碳纤维、富勒烯等。其中,可优选使用乙炔黑或者炉

法炭黑。导电剂的比例相对于活性物质 100 质量, 优选为 20 质量份以下, 更优选为 1 ~ 15 质量份, 特别优选为 2 ~ 10 质量份。

[0234] 2.2.2 增粘剂

[0235] 对于电极用浆料, 从改善其涂覆性的观点考虑, 可以含有增粘剂。作为增粘剂的具体例, 例如可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟基甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羟基乙基甲基纤维素等纤维素衍生物;

[0236] 上述纤维素衍生物的铵盐或者碱金属盐;

[0237] 聚(甲基)丙烯酸、改性聚(甲基)丙烯酸等多元羧酸;

[0238] 上述多元羧酸的碱金属盐;

[0239] 聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物等聚乙烯醇系(共)聚合物;

[0240] (甲基)丙烯酸、马来酸和富马酸等不饱和羧酸与乙烯酯的共聚物的皂化物等水溶性聚合物等。

[0241] 作为增粘剂的使用比例, 电极用浆料中的增粘剂的重量(W_v)与活性物质的重量(W_a)的比(W_v/W_a)为 0.001 ~ 0.1 的比例。该比(W_v/W_a)优选为 0.005 ~ 0.05。

[0242] 2.2.3 液态介质

[0243] 电极用浆料由于含有蓄电设备用粘结剂组合物, 所以含有该蓄电设备用粘结剂组合物所含的液态介质。然而电极用浆料除含有从蓄电设备用粘结剂组合物带入的液态介质以外, 还可以进一步追加液态介质。

[0244] 向电极用浆料追加含有的液态介质可以与蓄电设备用粘结剂组合物所含的液态介质相同, 也可以不同, 对于蓄电设备用粘结剂组合物中的液态介质, 优选从上述的液态介质中选择使用。

[0245] 电极用浆料中的液态介质(只包括从蓄电设备用粘结剂组合物带入的部分)的使用比例优选电极用浆料的固体成分浓度(是指电极用浆料中的液态介质以外的成分的合计质量在电极用浆料的总质量中所占的比例。以下相同)为 30 ~ 70 质量%的比例, 更优选为 40 ~ 60 质量%的比例。

[0246] 2.3 电极用浆料的制造方法

[0247] 电极用浆料只要含有上述的各成分, 则可以利用任意的方法制造。

[0248] 然而, 从更有效且低廉地制造具有更良好的分散性和稳定性的电极用浆料的观点考虑, 可以通过向蓄电设备用粘结剂组合物中加入活性物质和根据需要使用的任意的添加成分, 将这些物质混合而制造。

[0249] 为了将蓄电设备用粘结剂组合物和其它的成分混合, 可以通过基于公知的手法的搅拌进行。

[0250] 优选电极用浆料的制备(各成分的混合操作)中至少其部分工序在减压下进行。由此, 能够防止在得到的活性物质层内产生气泡。作为减压的程度, 以绝对压力计, 优选为 $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 左右。

[0251] 作为用于制造电极用浆料的混合搅拌, 需要选择可搅拌成浆料中不残留活性物质粒子的凝聚体的程度的混合机和必要且充分的分散条件。分散的程度可利用粒度计进行测定, 优选混合分散到至少没有大于 $100 \mu\text{m}$ 的凝聚物。作为适合这样的条件的混合机, 例如可例示球磨机、珠磨机、砂磨机、脱泡机、颜料分散机、擂溃机、超声波分散机、均化器、行星

式混合器、霍巴特混合器等。

[0252] 2.4 蓄电设备用电极的制造方法

[0253] 蓄电设备用电极可以通过在金属箔等适当的集电体的表面涂布使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造的电极用浆料而形成涂膜，接着从该涂膜除去液态介质来制造。由此制造的电极是在集电体上粘合含有前述的聚合物和活性物质以及根据需要使用的任意添加成分的活性物质层而成的。在集电体的表面具有由上述的电极用浆料形成的层的电极能够形成集电体与活性物质层间的粘合性优异并且充放电特性（特别是高速放电特性）优异的蓄电设备。

[0254] 集电体只要由导电性材料构成就没有特别限制。锂离子二次电池中，使用铁、铜、铝、镍、不锈钢等金属制的集电体，特别是正极使用铝、负极使用铜时，本发明的正极用浆料的效果能最好地展现。作为镍氢二次电池中的集电体，使用冲孔合金、膨胀合金、金属网、泡沫金属、网状金属纤维烧结体、金属镀覆树脂板等。

[0255] 集电体的形状和厚度没有特别限制，优选厚度为 0.001 ~ 0.5mm 左右的片状。

[0256] 将电极用浆料涂布到集电体的方法没有特别限制。涂布例如可以利用刮刀法、浸染法、逆向辊法、直接辊法、凹版法、挤压法、浸渍法、刷涂法等适当的方法进行。电极用浆料的涂布量也没有特别限制，除去液态介质后形成的活性物质层的厚度优选成为 0.005 ~ 5mm 的量，更优选成为 0.01 ~ 2mm 的量。

[0257] 从涂布后的涂膜除去液态介质的方法也没有特别限制，例如可采用利用温风、热风、低湿风的干燥；真空干燥；利用（远）红外线、电子束等的照射的干燥等。作为干燥速度，可以在不引起因应力集中导致活性物质层龟裂、或活性物质层从集电体剥离的程度的速度范围内，以能够尽快除去液态介质的方式适当地设定。

[0258] 此外，优选对液态介质除去后的集电体进行加压，从而提高活性物质层的密度。作为加压方法，可举出模压、辊压等方法。压力的条件要根据使用的加压设备的种类和活性物质层的密度的所希望值适当地设定。对于该条件，本领域技术人员通过少量的预备实验就能够容易设定，例如辊压的情况下，可以在辊压机的线压力为 0.1 ~ 10t/cm、优选为 0.5 ~ 5t/cm 的压力下，例如以辊温度为 20 ~ 100℃，分散介质除去后的涂膜的输送速度（辊的旋转速度）为 1 ~ 80m/分钟、优选为 5 ~ 50m/分钟进行。

[0259] 关于加压后的活性物质层的密度，由于比重根据活性物质的种类而不同，所以不能一概而论，优选以活性物质层的空隙率成为 10 ~ 50% 的方式设定密度。在使用例如磷酸铁锂作为活性物质时，活性物质层的密度优选为 1.5 ~ 2.5g/cm³，更优选为 1.7 ~ 2.1g/cm³；

[0260] 使用例如石墨作为活性物质时，优选为 1.2 ~ 1.9g/cm³，更优选为 1.3 ~ 1.8g/cm³。

[0261] 优选加压后的涂膜进一步在减压下加热而完全除去液态介质。作为此时的减压的程度，以绝对压力计优选为 200Pa 以下，更优选为 150Pa 以下。作为加热温度，优选为 100 ~ 200℃，更优选为 120 ~ 180℃。加热时间优选为 1 ~ 24 小时，更优选为 2 ~ 12 小时。

[0262] 由此制造的蓄电设备用电极的集电体与活性物质层之间的密合性优异。

[0263] 3. 保护膜用浆料

[0264] 可以使用如上所述的本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造保护膜用浆料。保护

膜用浆料是用于在适当的基材的表面上形成保护膜的分散液。本发明中的保护膜用浆料至少含有本发明的蓄电设备用粘结剂组合物和填料。

[0265] 3.1 填料

[0266] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造的保护膜用浆料所用的填料可以是无机粒子和有机粒子中的任一者。其中优选无机粒子。

[0267] 作为本发明的保护膜用浆料中的填料，优选使用金属的氧化物或者半金属的氧化物，具体而言例如可举出氧化硅 (silica)、氧化钛 (titania)、氧化铝 (alumina)、氧化锆 (zirconia)、氧化镁 (magnesia) 等。作为上述氧化钛，优选金红石型的氧化钛。其中，使用氧化钛或者氧化铝能够提高形成的保护膜的韧性，因而优选。

[0268] 本发明中的填料的最频粒径 (D_c) 优选为 $1 \mu\text{m}$ 以下，更优选为 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 。

[0269] 间隔件通常为多孔体。在为多孔体的间隔件的表面上形成保护膜时，填料的最频粒径优选比间隔件具有的细孔的平均孔径大。由此，能够防止填料堵塞间隔件具有的细孔内，因此不会阻碍电解液中的离子的移动。

[0270] 上述的填料的最频粒径 (D_c) 是利用与本发明的蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物粒子的最频粒径同样的方法测定的 D_{50} 值。填料的最频粒径是对保护膜用浆料进行离心分离使填料沉降后，除去上清液，对沉降的填料进行测定。

[0271] 填料的使用比例优选蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物的量相对于填料 100 质量份为 $0.1 \sim 20$ 质量份的比例，更优选为 $1 \sim 10$ 质量份的比例。通过成为这样的使用比例，能够制造密合性更优异并且电阻小的保护膜。

[0272] 3.2 任意的添加成分

[0273] 本发明中的保护膜用浆料除含有上述的成分以外，根据需要可以含有其它的成分。作为这样的其它的成分，例如可举出表面活性剂增粘剂、液态介质（但是不包括从蓄电设备用粘结剂组合物带入的部分）等。

[0274] 出于进一步提高保护膜用浆料的分散性和分散稳定性的目的，本发明的保护膜用浆料可含有上述表面活性剂。作为保护膜用浆料中的表面活性剂，例如可举出阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、两性表面活性剂、非离子系表面活性剂等。作为这些表面活性剂的例子，

[0275] 作为上述阴离子系表面活性剂，例如可举出脂肪酸盐、单烷基硫酸盐、单烷基磷酸盐、烷基苯磺酸盐等；

[0276] 作为上述阳离子系表面活性剂，例如可举出烷基三甲基铵盐、二烷基二甲基铵盐、烷基苄基二甲基铵盐等；

[0277] 作为上述两性表面活性剂，例如可举出烷基二甲基氧化胺、烷基羧基甜菜碱等；

[0278] 作为上述非离子系表面活性剂，例如可举出脂肪酸失水山梨糖醇酯、脂肪酸二乙醇酰胺、烷基聚葡萄糖苷、烷基单甘油醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚乙烯醇系聚合物等。这些表面活性剂可单独使用，或者组合多种使用。

[0279] 表面活性剂的使用比例相对于填料 100 质量份，优选为 10 质量份以下，更优选为 5 质量份以下。

[0280] 关于增粘剂和液态介质，与电极用浆料中的任意的添加成分中所述的增粘剂和液态介质同样。

[0281] 其中,保护膜用浆料中的液态介质(包括从蓄电设备用粘结剂组合物带入的部分)的使用比例优选保护膜用浆料的固体成分浓度(保护膜用浆料中的液态介质以外的成分的合计质量在保护膜用浆料的总质量中所占的比例。以下相同)为10~80质量%的比例,更优选为15~60质量%的比例。

[0282] 3.3 保护膜用浆料的制造方法

[0283] 保护膜用浆料只要含有上述的各成分,则可以利用任意的方法制造。

[0284] 然而,从更有效且低廉地制造具有更良好的分散性和稳定性的保护膜用浆料的观点考虑,可以通过向蓄电设备用粘结剂组合物中加入填料和根据需要使用的任意的添加成分,将这些成分混合而制造。

[0285] 蓄电设备用粘结剂组合物与其它的成分的混合可以使用与电极用浆料的制造方法中所述的装置同样的装置进行。

[0286] 3.4 蓄电设备用保护膜的制造方法

[0287] 本发明中的蓄电设备用保护膜可以通过将上述的保护膜用浆料涂布在正极、负极或者间隔件的表面上而形成涂膜,接着从该涂膜除去液态介质来制造。

[0288] 作为上述正极和负极,可以是具有分别使用由本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制备的电极用浆料制造的活性物质层的正极和负极,或者可以是现有技术中的正极和负极。

[0289] 上述间隔件是具有多个细孔的多孔体。作为构成间隔件的材质,例如可举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系聚合物;

[0290] 聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等聚偏氟乙烯系聚合物;

[0291] 聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯系聚合物;

[0292] 聚酰胺系聚合物;

[0293] 聚酰亚胺系聚合物;

[0294] 聚苯乙烯系聚合物;

[0295] 聚砜系聚合物;

[0296] 聚乙烯醇系聚合物;聚苯醚系聚合物;

[0297] 聚苯硫醚系聚合物;乙酸纤维素系聚合物;

[0298] 聚丙烯腈系聚合物等。

[0299] 如上所述,间隔件具有的细孔的平均孔径优选比保护膜用浆料所含有的填料的最频粒径小。因此,作为间隔件的细孔的平均孔径,优选为1μm以下,更优选为0.01~0.5μm。通过使用具有该范围的孔径的间隔件,能够防止填料堵塞间隔件具有的细孔内。

[0300] 间隔件的空隙率优选为20~80体积%,更优选为30~75体积%。通过使用具有该范围的空隙率的间隔件,即便在形成保护膜时,也不会损害蓄电设备的输出特性,因而优选。

[0301] 间隔件的厚度优选为2~50μm,更优选为5~40μm。通过使用该范围的厚度的间隔件,有形成保护膜时的操作性良好的优点。另外通过使用该范围的厚度的间隔件,保护膜形成后的间隔件的占有体积不会过大,因此不会损害得到的蓄电设备的每体积的蓄电容量。

[0302] 关于保护膜用浆料的涂布方法,可以与在集电体上涂布电极用浆料的方法中所述

的方法同样地进行。保护膜用浆料的涂布量优选除去液态介质后形成的保护膜的厚度成为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 的量。

[0303] 通过使保护膜的厚度为该范围，蓄电设备的内部电阻不会上升，能够尽量减小树枝状晶体引起的短路的危险，因而优选。

[0304] 从涂布后的涂膜除去液态介质例如可采用利用温风、热风、低湿风的干燥；真空干燥；利用（远）红外线、电子束等的照射的干燥等进行。涂膜的干燥处理优选在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、更优选在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 的温度范围，优选进行 $1 \sim 120$ 分钟，更优选进行 $5 \sim 60$ 分钟。

[0305] 4. 蓄电设备

[0306] 本发明的蓄电设备具备选自如上所述制造的蓄电设备用电极（正极和负极）和蓄电设备用保护膜中的一个以上，进一步含有电解液，可以使用其它适当的部件根据常规方法制造。

[0307] 作为具体的制造方法，例如可举出将负极与电极隔着间隔件重叠，并按照电池形状对其进行卷绕、折叠等后收纳在电池容器中，向该电池容器注入电解液并封口的方法等。电池的形状可以为硬币型、圆筒型、四方形、层压型等适当的形式。

[0308] 电解液可以为液态也可以为凝胶状，根据负极活性物质、电极活性物质的种类，从蓄电设备中使用的公知的电解液中选择有效展现作为电池的功能的电解液即可。

[0309] 电解液可以为将电解质溶于适当的溶剂而得的溶液。

[0310] 作为上述电解质，例如锂离子二次电池中，一直以来公知的锂盐均可使用，作为其具体例，例如可例示 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低级脂肪酸羧酸锂等。

[0311] 用于溶解上述电解质的溶剂没有特别限制，作为其具体例，例如可举出碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等碳酸酯化合物；

[0312] γ -丁内酯等丁内酯化合物；

[0313] 三甲氧基甲烷、1, 2-二甲氧基乙烷、二乙醚、2-乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚化合物；

[0314] 二甲基亚砜等亚砜化合物等，可使用从中选择的一种以上。

[0315] 作为电解液中的电解质的浓度，优选为 $0.5 \sim 3.0$ 摩尔/L，更优选为 $0.7 \sim 2.0$ 摩尔/L。

[0316] 以下，参照图对本发明的蓄电设备的具体的实施方式进行说明。

[0317] 首先，图1中将蓄电设备的最基本的结构以截面示意图的形式示出。

[0318] 图1的蓄电设备在正极1与负极2之间夹持了间隔件3。正极1是在正极集电体11的表面上层叠正极活性物质层12的结构，

[0319] 负极2是在负极集电体21的表面上层叠负极活性物质层22的结构。而且，在正极活性物质层12、负极集电体21和间隔件3的区域，电解液（未图示）以浸渗于它们中的状态存在。

[0320] 图1的蓄电设备中，正极活性物质层12和负极集电体21中的至少一方由使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制备的电极用浆料形成时，该蓄电设备为本发明的蓄电设备。

[0321] 图2中将具有保护膜的蓄电设备的一个例子的结构以截面示意图的形式示出。

[0322] 图 2 的蓄电设备是在图 1 的蓄电设备中在正极 1 与间隔件 3 之间形成了保护膜 101。该保护膜 101 可以形成在正极活性物质层 12 的表面上，也可以形成在间隔件 3 的正极侧表面上。

[0323] 图 3 ~ 5 分别是具有保护膜的蓄电设备的其它的例子。

[0324] 图 3 ~ 5 中的正极活性物质层 12 和负极活性物质层 22 可以分别由使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制备的电极用浆料形成，也可以是现有技术中的物质。

[0325] 图 3 的蓄电设备是在图 1 的蓄电设备中在负极 2 与间隔件 3 之间形成了保护膜 102。该保护膜 102 可以形成在负极活性物质层 22 的表面上，也可以形成在间隔件 3 的负极侧表面上。

[0326] 图 4 的蓄电设备是在图 1 的蓄电设备中，

[0327] 在正极 1 与间隔件 3 之间形成了保护膜 101，

[0328] 在负极 2 与间隔件 3 之间形成了保护膜 102。

[0329] 保护膜 101 和 102 各自可以形成在活性物质的表面上，但形成在间隔件 3 的两面在工艺上便利。

[0330] 图 2 ~ 4 的蓄电设备中的保护膜 101 和 102 的厚度分别优选为 0.5 ~ 10 μm，更优选为 1 ~ 5 μm。

[0331] 图 5 的蓄电设备具有在正极 1 与负极 2 之间夹持了保护膜 103 的结构。该蓄电设备不具有间隔件，但保护膜 103 兼具间隔件的功能。此时的保护膜 103 的厚度优选为 5 ~ 30 μm，更优选为 7 ~ 20 μm。具有这样的保护膜 103 的蓄电设备可以通过在例如正极活性物质层 12 的表面上或者负极活性物质层 22 的表面上形成该保护膜而制造。

[0332] 实施例

[0333] 以下，基于实施例对本发明进行具体说明，但本发明不限于这些实施例。

[0334] 以下的实施例中，聚合物粒子的合成根据需要按照下述的规模反复进行，确保以下实验的所需量。

[0335] <粘结剂组合物的制备和评价>

[0336] 实施例 C1

[0337] [粘结剂组合物的制备]

[0338] (1) 聚合物 (Aa) 的聚合

[0339] 用氮对具备电磁搅拌机的内容积约 6L 的高压釜的内部进行充分置换后，投入脱氧的纯水 2.5L 和作为乳化剂的全氟癸酸铵 25g，边以 350rpm 进行搅拌边升温至 60℃。接着，吹入由作为单体的偏氟乙烯 (VdDF) 70 质量% 和 六氟丙烯 (HFP) 30 质量% 构成的混合气体直至内压达到 20kg/cm²。进一步使用氮气压入作为聚合引发剂的含有 20 质量% 过氧化二碳酸二异丙酯的氟利昂 113 (CCl₂F-CCl₂F) 溶液 25g，引发聚合。聚合中以内压维持在 20kg/cm² 的方式逐渐压入由 VdDF60 质量% 和 HFP40 质量% 构成的混合气体。随着聚合进行，聚合速度下降，因此聚合开始 3 小时后，使用氮气压入同量的与先前相同的聚合引发剂溶液，再持续反应 3 小时。其后，在冷却反应液的同时停止搅拌，放出未反应的单体停止反应，得到含有 40 质量% 聚合物 (Aa) 的微粒的水系分散体。利用 ¹⁹F-NMR 对得到的聚合物 (Aa) 进行分析，结果可知各单体的质量组成比为 VdF/HFP = 21/4。

[0340] (2) 粘结剂组合物的制备 (聚合物粒子的合成、聚合物 (Ab) 的聚合)

[0341] 用氮对容量 7L 的可分离式烧瓶的内部进行充分置换后,依次投入上述的工序中得到的含有聚合物 (Aa) 的微粒的水系分散体 1600g(以聚合物 (Aa) 换算相当于 25 质量份)、乳化剂“ADEKARIA Soap SR1025”(商品名, ADEKA 株式会社制)0.5 质量份、甲基丙烯酸环己酯 (CHMA) 20 质量份、丙烯酸 2-乙基己酯 (EHA) 50 质量份、丙烯腈 (AN) 20 质量份、丙烯酸 (AA) 8 质量份和乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EDMA) 2 质量份以及水 130 质量份后,在 70℃ 搅拌 3 小时使聚合物 (Aa) 吸收单体。接着添加含有作为油溶性聚合引发剂的偶氮二异丁腈 0.5 质量份的四氢呋喃溶液 20mL,升温至 75℃ 进行 3 小时反应,进一步在 85℃ 进行 2 小时反应。其后,冷却后停止反应,用 2.5N 氢氧化钠水溶液调节至 pH7.0,由此得到含有 40 质量% 由聚合物 (A) 构成的粒子的水系分散体(蓄电设备用粘结剂组合物 (C1))。

[0342] [粘结剂用组合物的评价]

[0343] (1) 电解液不溶物・溶胀度的测定(电解液浸渍试验)

[0344] 向直径 8cm 的 Teflon(注册商标) 平皿中称取上述中得到的蓄电设备用粘结剂组合物 10g,在 120℃ 加热 1 小时而除去溶剂(水),得到膜。将得到的膜(聚合物)中的 1g 浸渍在后述的蓄电设备的制造中作为电解液使用的由碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯构成的混合液 (EC/DEC = 1/2(容量比)),以下将该混合液称为“EC/DEC”)400mL 中,在 60℃ 振摇 24 小时。接着,用 300 目的金属网过滤,分离出不溶物后,测定蒸发除去溶解物的 EC/DEC 而得的残留物的重量 (Y(g)),由测定的值根据下述数学式 (1) 求出电解液不溶物,结果上述聚合物粒子的电解液不溶物为 98 质量%。另外用纸吸收附在通过上述过滤分离出来的不溶物(膜)的表面的 EC/DEC 将其除去后,测定该不溶物膜的重量 (Z(g)),由测得的值根据下述数学式 (2) 测定电解液溶胀度,结果上述聚合物粒子的电解液溶胀度为 300 质量%。

[0345] 电解液不溶物(质量%) = ((1 - Y)/1) × 100 (1)

[0346] 电解液溶胀度(质量%) = (Z/(1 - Y)) × 100 (2)

[0347] (2) DSC 分析

[0348] 此外,利用差示扫描量热仪 (DSC) 对得到的聚合物粒子进行测定,结果在 -2℃ 只观察到 1 个单一的玻璃化转变温度 Tg。虽然该聚合物粒子由二种聚合物构成,但只显示了 1 个 Tg,因此推测为聚合物合金粒子。

[0349] (3) 聚合物粒子的最频粒径的测定

[0350] 使用以动态光散射法为测定原理的粒度分布测定装置(大塚电子株式会社制,型号“FPAR-1000”),测定上述聚合物粒子的粒度分布。由该粒度分布求出的最频粒径为 300nm。

[0351] 实施例 C2 ~ 11 和比较例 c1 ~ c7

[0352] 使上述实施例 C1 的“1.(1) 聚合物 (Aa) 的聚合”中的用于合成聚合物 (Aa) 的单体的种类和量、“1.(2) 粘结剂组合物的制备”中的聚合物 (Aa) 的使用量和用于合成聚合物 (Ab) 的单体的种类和量、以及用于使聚合物 (Aa) 吸收单体的搅拌时间(第 1 表中表达为“用于吸收单体的搅拌时间”)分别如第 1 表所述,另外根据需要调整乳化剂量,除此之外,与实施例 C1 同样地制备固体成分浓度 40 质量% 的含有由聚合物 (A) 构成的粒子的水系分散体(蓄电设备用粘结剂组合物 (C2) ~ (C11) 和 (rc1) ~ (rc7))。使用这些粘结剂组合物,与实施例 C1 同样地进行各种评价。将评价结果示于第 1 表。

[0353] 应予说明,实施例 C6 和 C8 以及比较例 c4 中,没有进行使聚合物 (Aa) 吸收单体的

操作,因此在 DSC 分析中,除玻璃化转变温度 T_g 以外还观测到熔点 T_m 。另外,实施例 C5 以及比较例 c5 和 c7 的 DSC 分析中,认为没有观测到玻璃化转变温度 T_g 是由于聚合物 (Ab) 形成了稳固的交联结构。

[0354] 实施例 C12

[0355] 向容量 7 升的可分离式烧瓶中投入水 150 质量份和十二烷基苯磺酸钠 0.2 质量份,用氮对可分离式烧瓶的内部进行充分置换。

[0356] 另一方面,向另一个容器中加入水 60 质量份、作为乳化剂的醚硫酸盐型乳化剂(商品名“Adekaria SoapSR1025”,ADEKA 株式会社制)固体成分换算为 0.8 质量份、以及作为单体的 2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯(TFEMA)20 质量份、甲基丙烯酸环己酯(CHMA)丙烯腈(AN)8 质量份、甲基丙烯酸甲酯(MMA)5 质量份、丙烯酸 2-乙基己酯(EHA)40 质量份以及丙烯酸(AA)5 质量份,充分搅拌而制备含有上述单体的混合物的单体乳化液。

[0357] 开始上述可分离式烧瓶内部的升温,在内部的温度达到 60℃的时刻,加入作为聚合引发剂的过硫酸铵 0.5 质量份。然后,在可分离式烧瓶的内部的温度达到 70℃的时刻,开始添加上述制备的单体乳化液,在可分离式烧瓶的内部的温度维持于 70℃的状态下用 3 小时缓慢地添加单体乳化液。其后,将可分离式烧瓶的内部的温度升温至 85℃,维持该温度 3 小时进行聚合反应。3 小时后,将可分离式烧瓶冷却停止反应后,加入氨水将 pH 调节至 7.6,由此得到含有 30 质量%由聚合物 (B) 构成的粒子的水系分散体(蓄电设备用粘结剂组合物(C12))。

[0358] 使用上述的粘结剂组合物 (C12),与实施例 C1 同样地进行各种评价。将评价结果示于第 2 表。

[0359] 实施例 C13、C14 和比较例 c8 ~ c10

[0360] 上述实施例 C12 中,使各单体的种类和量分别如第 2 表所述,除此之外,与实施例 C12 同样地制备固体成分浓度 30 质量%的含有由聚合物 (B) 构成的粒子的水系分散体(蓄电设备用粘结剂组合物 (C13), (C14) 和 (rc8) ~ (rc10)),与实施例 C1 同样地进行各种评价。将评价结果示于第 2 表。

[0361] 实施例 C15

[0362] 在具备搅拌机的可调节温度的高压釜中,一并投入水 200 质量份、十二烷基苯磺酸钠 0.6 质量份、过硫酸钾 1.0 质量份、亚硫酸氢钠 0.5 质量份、 α -甲基苯乙烯二聚物 0.2 质量份、十二烷基硫醇 0.2 质量份以及第 3 表所示的第一步聚合成分,升温至 70℃进行 2 小时聚合反应。确认聚合添加率为 80 质量%以上后,在将反应温度维持于 70℃的状态下,用 6 小时添加第 3 表所示的第二步聚合成分。在第二步聚合成分的添加开始后经过 3 小时的时刻,添加 α -甲基苯乙烯二聚物 1.0 质量份和十二烷基硫醇 0.3 质量份。在第二步聚合成分添加结束后,将高压釜内的温度升温至 80℃,进一步继续 2 小时反应而得到胶乳。

[0363] 其后,将胶乳的 pH 调节至 7.5,加入三聚磷酸钠 5 质量份(固体成分换算值,以浓度 10 质量%的水溶液的形式添加)。接着,通过水蒸气蒸馏除去残留单体,在减压下浓缩,由此得到含有 50 质量%由聚合物 (B) 构成的粒子的水分散体(粘结剂组合物 (C15))。

[0364] 使用上述的粘结剂组合物 (C15),与实施例 C1 同样地进行各种评价。将评价结果示于第 3 表。

[0365] 实施例 C16 和 C17

[0366] 上述实施例 C15 中,使各单体的种类和量分别如第 3 表所述,除此之外,利用与实施例 C15 同样的二步聚合的手法,制备固体成分浓度 50 质量%的含有由聚合物 (B) 构成的粒子的水系分散体(蓄电设备用粘结剂组合物 (C16) 和 (C17)),与实施例 C1 同样地进行各种评价。将评价结果示于第 3 表。

[0367] 第 1 表 . 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价 (1/5)

[0368]

			实施例C1	实施例C2	实施例C3	实施例C4	
粘结剂组合物的名称			C1	C2	C3	C4	
聚合物(a)	化合物(a4)	VdDF(质量份)	21	4	20	21	
		HFP(质量份)	4	0.5	4.75	-	
		TFE(质量份)	-	0.5	-	3.5	
		2VE(质量份)	-	-	0.25	0.5	
		使用量(质量份)	25	5	25	25	
	化合物(a1)	CHMA(质量份)	20	3	12	6	
		IMA(质量份)	-	-	-	-	
		MAdMA(质量份)	-	-	-	-	
		CMA(质量份)	-	-	-	-	
		合计(质量份)	20	3	12	6	
蓄电设备用粘结剂组合物	化合物(a2)	AN(质量份)	20	1	-	15	
		MAN(质量份)	-	-	4	-	
		合计(质量份)	20	1	4	15	
	化合物(a3)	AA(质量份)	8	4	-	6	
		MAA(质量份)	-	-	2	-	
		TA(质量份)	-	1	-	2	
		合计(质量份)	8	5	2	8	
	化合物(a5)	MMA(质量份)	-	20	9	10	
		EHA(质量份)	50	60	60	50	
		BA(质量份)	-	-	-	10	
		EA(质量份)	-	9	10	-	
		HEMA(质量份)	-	2	3	-	
		合计(质量份)	50	91	82	70	
	化合物(a7)	TMPTMA(质量份)	-	-	-	-	
		EDMA(质量份)	2	-	-	1	
		AMA(份)	-	-	-	-	
		合计(质量份)	2	0	0	1	
合成方法		二步聚合	二步聚合	二步聚合	二步聚合		
用于单体吸收的搅拌时间(h)		3	3	3	3		
聚合物粒子的最频粒径(nm)		300	460	850	250		
电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	98	92	98	97		
	电解液溶胀度(wt%)	300	210	280	280		
DSC	Tg(°C)	-2	-25	-26	-17		
	Tm(°C)	-	-	-	-		

[0369] (第1表有续表)

[0370] 第1表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价(2/5)

[0371]

			实施例C5	实施例C6	实施例C7	实施例C8
粘结剂组合物的名称			C5	C6	C7	C8
聚合物(a)	化合物(a4)	VdDF(质量份)	21	40	21	21
		HFP(质量份)	1.75	4	1.5	1.5
		TFE(质量份)	1.75	4	1.5	1.5
		2VE(质量份)	0.5	2	1	1
		使用量(质量份)	25	50	25	25
	化合物(a1)	CHMA(质量份)	9	18	40	38
		IMA(质量份)	—	—	—	—
		MAdMA(质量份)	—	—	—	—
		CMA(质量份)	—	—	—	—
		合计(质量份)	9	18	40	38
聚合物(b)	化合物(a2)	AN(质量份)	34	40	—	—
		MAN(质量份)	—	—	2	15
		合计(质量份)	34	40	2	15
	化合物(a3)	AA(质量份)	5	9	1	5
		MAA(质量份)	5	—	—	—
		TA(质量份)	5	1	—	2
		合计(质量份)	15	10	1	7
	化合物(a5)	MMA(质量份)	—	—	—	—
		EHA(质量份)	37	30	50	39
		BA(质量份)	—	—	—	—
		EA(质量份)	—	—	7	—
		HEMA(质量份)	—	—	—	0.5
		合计(质量份)	37	30	57	39.5
化合物(a7)	TMPTMA(质量份)	—	1	—	—	—
	EDMA(质量份)	5	—	—	—	—
	AMA(质量份)	—	1	—	—	0.5
	合计(质量份)	5	2	0	0	0.5
合成方法			二步聚合	二步聚合	二步聚合	二步聚合
用于单体吸收的搅拌时间(h)			3	0	3	0
聚合物粒子的最颗粒径(nm)			200	80	260	240
电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	96	90	90	95	
	电解液溶胀度(wt%)	250	190	200	320	
DSC	Tg(°C)	—	25	-18	8	
	Tm(°C)	—	110	—	110	

[0372] (第1表有续表)

[0373] 第1表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价(3/5)

[0374]

			实施例 C9	实施例 C10	实施例 C11		
蓄电设备用粘结剂组合物	聚合物(a4)	粘结剂组合物的名称					
		VdDF(质量份)	20	20	20		
		HFP(质量份)	4.75	4.75	4.75		
		TFE(质量份)	—	—	—		
		2VE(质量份)	0.25	0.25	0.25		
	化合物(a1)	使用量(质量份)	25	25	25		
		CHMA(质量份)	—	—	—		
		IMA(质量份)	5	—	—		
		MAdMA(质量份)	—	5	—		
		CMA(质量份)	—	—	5		
聚合物(b)	化合物(a2)	合计(质量份)	5	5	5		
		AN(质量份)	6	8	8		
		MAN(质量份)	—	—	—		
	化合物(a3)	合计(质量份)	8	8	8		
		AA(质量份)	4	4	4		
		MAA(质量份)	—	—	—		
	化合物(a5)	TA(质量份)	1	1	1		
		合计(质量份)	5	5	5		
		MMA(质量份)	8	13	13		
DSC	化合物(a7)	EHA(质量份)	—	—	10		
		BA(质量份)	61	61	56		
		EA(质量份)	10	5	—		
		HEMA(质量份)	2	2	2		
		合计(质量份)	81	81	81		
	合成方法	TMPTMA(质量份)	—	—	—		
		EDMA(质量份)	1	1	1		
		AMA(质量份)	—	—	—		
	合计(质量份)		1	1	1		
用于单体吸收的搅拌时间(h)			3	3	3		
聚合物粒子的最频粒径(nm)			230	220	240		
电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)		96	100	99		
	电解液溶胀度(wt%)		260	250	270		
DSC	Tg(°C)		-22	-15	-10		
	Tm(°C)		—	—	—		

[0375] (第1表有续表)

[0376] 第1表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价(4/5)

[0377]

			比较例c1	比较例c2	比较例c3	比较例c4	
粘结剂组合物的名称			rc1	rc2	rc3	rc4	
聚合物(a)	化合物(a4)	VdDF(质量份)	20	20	20	20	
		HFP(质量份)	—	—	—	—	
		TFE(质量份)	5	5	5	5	
		ZVE(质量份)	—	—	—	—	
		使用量(质量份)	25	25	25	25	
	化合物(a1)	CHMA(质量份)	—	—	—	20	
		JMA(质量份)	—	—	—	—	
		MAdMA(质量份)	—	—	—	—	
		CMA(质量份)	—	—	—	—	
		合计(质量份)	0	0	0	20	
蓄电设备用粘结剂组合物	化合物(a2)	AN(质量份)	—	18	55	—	
		MAN(质量份)	—	—	—	—	
		合计(质量份)	0	18	55	0	
	化合物(a3)	AA(质量份)	4	4	4	4	
		MAA(质量份)	—	—	—	—	
		TA(质量份)	1	1	1	1	
		合计(质量份)	5	5	5	5	
	化合物(a5)	MMA(质量份)	40	25	—	—	
		EHA(质量份)	55	50	39	—	
		BA(质量份)	—	—	—	50	
		EA(质量份)	—	—	—	22	
		HEMA(质量份)	—	—	—	3	
		合计(质量份)	95	75	39	75	
	化合物(a7)	TMPTMA(质量份)	—	—	—	—	
		EDMA(质量份)	—	2	—	—	
		AMA(质量份)	—	—	1	—	
		合计(质量份)	0	2	1	0	
合成方法		二步聚合	二步聚合	二步聚合	二步聚合		
用于单体吸收的搅拌时间(h)		3	3	3	0		
聚合物粒子的最频粒径(nm)		250	220	420	190		
电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	75	68	25	81		
	电解液溶胀度(wt%)	280	520	1050	140		
DSC	T _g (°C)	-16	-5	15	-17		
	T _m (°C)	—	—	—	100		

[0378] (第1表有续表)

[0379] 第1表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价(5/5)

[0380]

			比较例 e5	比较例 e6	比较例 e7
粘结剂组合物的名称			rc5	rc6	rc7
聚合物(a)	化合物(a4)	VDF(质量份)	20	20	20
		HFP(质量份)	—	—	—
		TFE(质量份)	5	5	5
		2VE(质量份)	—	—	—
		使用量(质量份)	25	25	25
聚合物(b)	化合物(a1)	CHMA(质量份)	20	50	50
		BMA(质量份)	—	—	—
		MAdMA(质量份)	—	—	—
		CMA(质量份)	—	—	—
		合计(质量份)	20	50	50
聚合物(c)	化合物(a2)	AN(质量份)	45	0.5	12
		MAN(质量份)	—	—	—
		合计(质量份)	45	0.5	12
		AA(质量份)	4	4	4
		MAA(质量份)	—	—	—
聚合物(d)	化合物(a3)	TA(质量份)	1	1	1
		合计(质量份)	5	5	5
		MMA(质量份)	—	11.5	—
		EHA(质量份)	—	33	—
		BA(质量份)	24	—	23
聚合物(e)	化合物(a5)	EA(质量份)	—	—	—
		HEMA(质量份)	—	—	—
		合计(质量份)	24	44.5	23
		TMPTMA(质量份)	—	—	—
		EDMA(质量份)	6	—	10
聚合物(f)	化合物(a7)	AMA(质量份)	—	—	—
		合计(质量份)	6	0	10
合成方法		二步聚合	二步聚合	二步聚合	
用于单体吸收的搅拌时间(h)		3	3	3	
聚合物粒子的最频粒径(nm)		380	250	220	
电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	99	95	99	
	电解液溶胀度(wt%)	120	130	160	
DSC	Tg(°C)	—	25	—	
	Tm(°C)	—	—	—	

[0381] (第1表完)

[0382] 第2表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价(1/2)

[0383]

		实施例 C12	实施例 C13	实施例 C14
蓄电设备用粘结剂组合物	粘结剂组合物的名称	C12	C13	C14
	化合物 (a1)	CHMA(质量份)	11	11
		合计(质量份)	11	11
	化合物 (a2)	AN(质量份)	8	—
		MAN(质量份)	—	8
		合计(质量份)	8	8
	化合物 (a3)	AA(质量份)	5	—
		MAD(质量份)	—	8
		TA(质量份)	—	1
		合计(质量份)	5	6
	化合物 (a4)	TFEMA(质量份)	20	—
		TFEA(质量份)	—	40
		HFIPA(质量份)	—	5
		合计(质量份)	20	40
化合物 (a5)	化合物 (a5)	MMA(质量份)	5	—
		EHA(质量份)	50	35
		BA(质量份)	—	55
		合计(质量份)	55	35
化合物 (a6)	化合物 (a6)	BD(质量份)	—	—
		ST(质量份)	—	—
化合物 (a7)	化合物 (a7)	DVB(质量份)	—	—
		EDMA(质量份)	1	—
		AMA(质量份)	—	1
		合计(质量份)	1	0
合成方法		一步聚合	一步聚合	一步聚合
平均粒径 (nm)		180	220	120
电解液浸渍试验	电解液不溶物 (wt%)	88	85	88
	电解液溶胀度 (wt%)	380	410	420
DSC	Tg(°C)	-12	-16	-4
	Tm(°C)	—	—	—

[0384] (第 2 表有续表)

[0385] 第 2 表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价 (2/2)

[0386]

		比较例e8	比较例e9	比较例e10
蓄电设备用粘结剂组合物	粘结剂组合物的名称	e8	e9	e10
	化合物(a1)	CHMA(质量份)	58	—
		合计(质量份)	58	0
	化合物(a2)	AN(质量份)	—	12
		MAN(质量份)	—	—
		合计(质量份)	0	12
	化合物(a3)	AA(质量份)	—	1
		MAA(质量份)	2	—
		TA(质量份)	—	2
		合计(质量份)	2	3
蓄电设备用粘结剂组合物	化合物(a4)	TFEMA(质量份)	—	—
		TFEA(质量份)	—	—
		HFIPA(质量份)	—	—
		合计(质量份)	0	0
	化合物(a5)	MMA(质量份)	—	10
		EHA(质量份)	40	—
		EA(质量份)	—	—
		合计(质量份)	40	10
	化合物(a6)	BD(质量份)	—	40
		ST(质量份)	—	35
		DVB(质量份)	—	1
		EDMA(质量份)	—	—
DSC	化合物(a7)	AMA(质量份)	—	—
		合计(质量份)	0	0
		合成方法	一步聚合	一步聚合
		平均粒径(nm)	220	150
	电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	99	88
		电解液溶胀度(wt%)	140	280
	Tg(°C)	8	-15	-9
	Tm(°C)	—	—	—

[0387] (第2表完)

[0388] 第3表. 蓄电设备用粘结剂组合物的制备和评价

[0389]

			实施例C15	实施例C16	实施例C17
黏结剂组合物的名称		C15	C16	C17	
第一 步聚 合成 分	化合物(a1)	CHMA(质量份)	1.0	-	5.0
	化合物(a2)	AN(质量份)	4.0	4.0	2.0
	化合物(a3)	AA(质量份)	2.0	0.2	-
		MAA(质量份)	-	-	1.0
		TA(质量份)	1.0	20	-
	化合物(a5)	MMA(质量份)	4.0	9.0	6.0
		HEMA(质量份)	1.0	-	-
第二 步聚 合成 分	化合物(a6)	BD(质量份)	10.0	7.0	17.0
		ST(质量份)	10.0	3.8	12.0
	化合物(a7)	DVB(质量份)	-	1.0	-
	第一步合计		33.0	27.0	43.0
	化合物(a1)	CHMA(质量份)	4.0	15.0	20.0
	化合物(a2)	AN(质量份)	8.0	20.0	4.0
	化合物(a3)	AA(质量份)	-	0.8	3.0
第一 步+ 第二 步聚 合成 分		MAA(质量份)	-	-	-
		TA(质量份)	-	-	-
	化合物(a5)	MMA(质量份)	-	3.0	-
		HEMA(质量份)	-	-	-
	化合物(a6)	BD(质量份)	35.0	23.0	18.0
		ST(质量份)	20.0	11.2	12.0
	化合物(a7)	DVB(质量份)	-	-	-
第二步合计			67.0	73.0	57.0
第一 步+ 第二 步聚 合成 分	化合物(a1)	CHMA(质量份)	5.0	15.0	25.0
	化合物(a2)	AN(质量份)	12.0	24.0	6.0
	化合物(a3)	AA(质量份)	2.0	1.0	3.0
		MAA(质量份)	-	-	1.0
		TA(质量份)	1.0	2.0	-
	化合物(a5)	MMA(质量份)	4.0	12.0	6.0
		HEMA(质量份)	1.0	-	-
DSC	化合物(a6)	BD(质量份)	45.0	30.0	35.0
		ST(质量份)	30.0	15.0	24.0
	化合物(a7)	DVB(质量份)	-	1.0	-
	第一步+第二步合计		100.0	100.0	100.0
	合成方法		二步聚合	二步聚合	二步聚合
	聚合物粒子的最频粒径(μm)		120	160	180
	电解液浸渍试验	电解液不溶物(wt%)	93	80	81
DSC		电解液溶胀度(wt%)	450	550	500
	T _g (℃)	-27	4	-6	
	T _m (℃)	-	-	-	

[0390] (第3表完)

[0391] 第1表~第3表中的单体的简称分别为以下的意思。单体栏中的“-”表示不使用该单体或者没有观测到该单体的评价值。

- [0392] <化合物 (a1) >
- [0393] CHMA : 甲基丙烯酸环己酯
- [0394] IMA : 甲基丙烯酸异冰片酯
- [0395] MADMA : 甲基丙烯酸 2-(2- 甲基金刚烷基) 酯
- [0396] CMA : 甲基丙烯酸 3- 胆甾醇酯
- [0397] <化合物 (a2) >
- [0398] AN : 丙烯腈
- [0399] MAN : 甲基丙烯腈
- [0400] <化合物 (a3) >
- [0401] AA : 丙烯酸
- [0402] MAA : 甲基丙烯酸
- [0403] TA : 衣康酸
- [0404] <化合物 (a4) >
- [0405] VdDF : 偏氟乙烯
- [0406] HFP : 六氟丙烯
- [0407] TFE : 四氟乙烯
- [0408] 2VE : 1, 1, 2, 2- 四氟 -1, 2- 双 ((三氟乙烯基) 氧) 乙烷
- [0409] TFEMA : 甲基丙烯酸 2, 2, 2- 三氟乙酯
- [0410] TFEA : 丙烯酸 2, 2, 2- 三氟乙酯
- [0411] HFIPA : 丙烯酸 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟异丙酯
- [0412] <化合物 (a5) >
- [0413] MMA : 甲基丙烯酸甲酯
- [0414] EHA : 丙烯酸 2- 乙基己酯
- [0415] BA : 丙烯酸正丁酯
- [0416] EA : 丙烯酸乙酯
- [0417] HEMA : 甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯
- [0418] <化合物 (a6) >
- [0419] BD : 1, 3- 丁二烯
- [0420] ST : 苯乙烯
- [0421] <化合物 (a7) >
- [0422] DVB : 二乙烯基苯
- [0423] TMPTMA : 三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷
- [0424] EDMA : 乙二醇二甲基丙烯酸酯
- [0425] AMA : 甲基丙烯酸烯丙酯
- [0426] <粘结剂组合物用于电极>
- [0427] 实施例 E1
- [0428] 1. 正极的制造和评价
- [0429] (1) 正极用浆料的制备
- [0430] 向双轴型行星式混合机 (PRIMIX 株式会社制, 商品名“TK HIVIS MIX 2P-03”) 中,

投入下述物质：

[0431] 增粘剂（商品名“CMC1120”，DAICEL 株式会社制）的 6 质量%水溶液 2 质量份（固体成分换算值）、

[0432] 电极活性物质（是将市售的磷酸铁锂（LiFePO₄）用玛瑙研钵粉碎，并使用筛分级而得到的粒径（D50 值）为 0.5 μm 的物质）100 质量份、

[0433] 作为导电剂的乙炔黑 3 质量份、以及

[0434] 水 15 质量份，

[0435] 以 90rpm 进行 1 小时搅拌。接着向其中加入上述实施例 C1 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物（C1），使该组合物中所含有的聚合物粒子的比例成为 4 质量份，再追加水 85 质量份后，搅拌 1 小时而得到糊料。向得到的糊料中加入水将固体成分浓度调整为 40 质量%，使用搅拌脱泡机（THINKY 株式会社制，商品名“Awa Tori RENTARO”），以 200rpm 搅拌混合 2 分钟，以 1800rpm 搅拌混合 5 分钟，进一步在减压下（约 5×10^3 Pa）以 1800rpm 搅拌混合 1.5 分钟，由此制备正极用浆料。

[0436] （2）正极的制造

[0437] 利用刮刀法将上述制备的正极用浆料以干燥后的膜厚成为 100 μm 的方式均匀地涂布在厚度 30 μm 的由铝箔构成的集电体的表面上，在 120℃ 干燥 20 分钟。其后，以膜（电极活性物质层）的密度成为 1.9g/cm³ 的方式利用辊压机进行冲压加工，进一步在绝对压力 75Pa 的减压下，在 150℃ 真空干燥 4 小时，由此得到正极。

[0438] （3）剥离强度的测定

[0439] 从上述得到的正极切下宽度 2cm × 长度 12cm 的试验片，使用宽度 25mm 的双面胶带（NICHIBAN 株式会社制，商品名“Nicetack（注册商标）”）将该试验片的电极活性物质层侧的表面贴附于铝板。另一方面，在试验片的集电体的表面贴附宽度 18mm 胶带（NICHIBAN 株式会社制，商品名“Cellotape（注册商标）”，JIS Z1522 中规定）。测定 6 次将该宽度 18mm 胶带沿 90° 方向以 50mm/min 的速度剥离 2cm 时的力（N/m），将其平均值算作密合强度（剥离强度，N/m），结果为 31N/m。

[0440] 该剥离强度的值越大，可以评价为集电体与电极活性物质层的密合强度越高，电极活性物质层越不易从集电体剥离。若定量，则剥离强度的值为 15N/m 以上时，可以判断为密合强度良好。

[0441] 2. 负极的制造

[0442] （1）负极用浆料的制备

[0443] 向双轴型行星式混合机（PRIMIX 株式会社制，商品名“TK HIVIS MIX 2P-03”）中，投入下述物质：

[0444] 增粘剂（商品名“CMC1120”，DAICEL 株式会社制）的 6 质量%水溶液 1 质量份（固体成分换算）、

[0445] 作为负极活性物质的石墨 100 质量份、

[0446] 作为导电剂的乙炔黑 4 质量份、以及

[0447] 离子交换水 55 质量份，

[0448] 以 60rpm 进行 1 小时搅拌。其后，加入上述实施例 C1 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物（C1）使该组合物中所含有的聚合物粒子的比例成为 2 质量份，再追加离子交换水

35 质量份后,搅拌 1 小时而得到糊料。向得到的糊料中加入离子交换水将固体成分浓度调整为 50 质量%后,使用搅拌脱泡机 (THINKY 株式会社制,商品名“Awa Tori RENTARO”),以 200rpm 搅拌・混合 2 分钟,接着以 1800rpm 搅拌・混合 5 分钟,进一步在减压下(约 5×10^3 Pa) 以 1800rpm 搅拌・混合 1.5 分钟,由此制备负极用浆料。

[0449] (2) 负极的制造

[0450] 利用刮刀法将上述制备的负极用浆料以干燥后的膜厚成为 $80 \mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布在厚度 $15 \mu\text{m}$ 的由铜箔构成的集电体的表面上,在 120°C 干燥 20 分钟。其后,以膜的密度成为 1.5g/cm^3 的方式使用辊压机进行冲压加工,进一步在绝对压力 75Pa 的减压下,在 150°C 真空干燥 4 小时,由此得到负极。

[0451] 3. 蓄电设备的制造和评价

[0452] (1) 锂离子二次电池单元的组装

[0453] 在用 Ar 置换使露点成为 -80°C 以下的手套箱内,将上述“3. (2) 负极的制造”中制造的负极冲裁成型为直径 16.16mm ,并将其载置于 2 极式硬币电池 (宝泉株式会社制,商品名“HSFLAT CELL”) 上。接着,载置将由聚丙烯制多孔膜构成的间隔件 (CELGARD 株式会社制,商品名“CELGARD#2400”) 冲裁成型为直径 24mm 的成型品,并且以不带入空气的方式注入 $500 \mu\text{L}$ 电解液后,载置将上述“1. (2) 正极的制造”中制造的正极冲裁成型为直径 15.95mm 的成型品,用螺丝拧紧上述 2 极式硬币电池的外装体,由此组装成锂离子二次电池单元 (蓄电设备)。这里使用的电解液是以 1mol/L 的浓度溶解 LiPF_6 的 EC/DEC 溶液。

[0454] (2) 充放电速率特性 (5C 速率特性) 的评价

[0455] 将上述中制造的电池单元放入 25°C 的恒温槽中,以恒定电流 (0.2C) 开始充电,在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电,将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束 (终止)。接着,以恒定电流 (0.2C) 开始放电,将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束 (终止)。(老化充放电)

[0456] 接下来,在将上述老化充放电后的相同的电池放入 25°C 的恒温槽中的状态下,以恒定电流 (0.2C) 开始充电,在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电,将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束 (终止),测定 0.2C 时的充电容量。接着,以恒定电流 (0.2C) 开始放电,将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束 (终止),测定 0.2C 时的放电容量 (C_1)。

[0457] 接着,在将以上述 0.2C 条件充放电后的相同的电池放入 25°C 的恒温槽中的状态下,以恒定电流 (0.2C) 开始充电,在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电,将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束 (终止),测定 0.2C 时的充电容量。接着,以恒定电流 (5.0C) 开始放电,将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束 (终止),测定 5.0C 时的放电容量 (C_2)。

[0458] 使用上述的测定值,根据下述数学式 (3) 计算蓄电设备的 5C 速率特性,结果为 82%。

$$[0459] 5\text{C 速率特性} (\%) = (C_2) / (C_1) \times 100 \quad (3)$$

[0460] 5C 速率特性的值越大,可以判断为高速放电下越能得到良好的输出特性。特别是 5C 速率特性的值为 60% 以上时,可以判断为该特性良好。

[0461] 应予说明,测定条件下“1C”表示对具有一定的电容量的电池进行恒定电流放电,

经 1 小时放电结束的电流值。例如“0.1C”是经 10 小时放电结束的电流值, 10C 是指经 0.1 小时放电结束的电流值(以下相同)。

[0462] (3) 残余容量率和电阻上升率的测定

[0463] 在将上述 5C 速率特性测定后的电池放入 25℃ 的恒温槽中的状态下, 以恒定电流 (0.2C) 开始充电, 在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电, 将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束(终止)。

[0464] 进行该充电状态的电池 EIS 测定 (“Electrochemical Impedance Spectroscopy”, “电化学阻抗测量”), 测定初始电阻值 EISa。

[0465] 接下来, 将测定了初始电阻值 EISa 的电池放入 60℃ 的恒温槽, 以恒定电流 (0.2C) 开始充电, 在电压为 4.4V 的时刻接着以恒定电压 (4.4V) 继续充电 240 小时(过充电的加速试验)。

[0466] 接着, 将该充电状态的电池放入 25℃ 的恒温槽, 使电池温度下降至 25℃ 后, 以恒定电流 (0.2C) 开始放电, 将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束(终止), 测定 0.2C 时的放电容量(试验后)的值, 即 C2。

[0467] 此外, 在将上述 C2 测定后的电池放入 25℃ 的恒温槽中的状态下, 以恒定电流 (0.2C) 开始充电, 在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电, 将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束(终止)。接着, 以恒定电流 (0.2C) 开始放电, 将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束(终止)。

[0468] 进行该电池 EIS 测定, 测定热应力和过充电应力施加后的电阻值, 即 EISb。

[0469] 将上述的各测定值代入下述数学式 (4) 而求出的残余容量率为 96%, 将上述的各测定值代入下述数学式 (5) 而求出的电阻上升率为 35%。

[0470] 残余容量率 (%) = $(C_2/C_1) \times 100$ (4)

[0471] 电阻上升率 (%) = $((EIS_b - EIS_a)/EIS_a) \times 100$ (5)

[0472] 该残余容量率为 75% 以上且电阻上升率为 300% 以下时, 可以评价为该蓄电设备对热应力和过充电的耐久性良好。上述电阻上升率优选为 225% 以下, 更优选为 150% 以下, 进一步优选为 100% 以下。

[0473] 实施例 E2 ~ E17 和比较例 e1 ~ e10

[0474] 上述实施例 E1 中, 分别使用上述实施例 C2 ~ C17 和比较例 c1 ~ c10 中得到的粘结剂组合物 (C2) ~ (C17) 和 (rc1) ~ (rc10) 代替蓄电设备用粘结剂组合物 (C1), 除此之外, 与实施例 1 同样地制造蓄电设备, 进行各种评价。将评价结果示于第 4 表。

[0475]

第4表. 电极和蓄电设备的评价结果

蓄电设备用粘结剂组合物的名称		实施例 E1	实施例 E2	实施例 E3	实施例 E4	实施例 E5	实施例 E6	实施例 E7	实施例 E8	实施例 E9
电极特性(正极)	剥离强度(N/m)	C1 31	C2 26	C3 34	C4 33	C5 31	C6 25	C7 27	C8 31	C9 21
蓄电设备	5C速率特性(%)	82	74	81	84	81	76	71	82	82
	残余容量率(%)	96	91	96	95	98	90	94	96	96
	电阻上升率(%)	35	78	38	48	38	96	53	29	49

蓄电设备用粘结剂组合物的名称		实施例 E10	实施例 E11	实施例 E12	实施例 E13	实施例 E14	实施例 E15	实施例 E16	实施例 E17	比较例 a1
电极特性(正极)	剥离强度(N/m)	C10 20	C11 23	C12 18	C13 16	C14 19	C15 34	C16 35	C17 36	rc1 21
蓄电设备	5C速率特性(%)	81	63	68	66	69	61	63	62	71
	残余容量率(%)	94	96	88	84	84	76	78	80	68
	电阻上升率(%)	47	50	161	121	109	290	206	208	480

蓄电设备用粘结剂组合物的名称		比较例 e2	比较例 e3	比较例 e4	比较例 e5	比较例 e6	比较例 e7	比较例 e8	比较例 e9	比较例 e10
电极特性(正极)	剥离强度(N/m)	rc2 16	rc3 18	rc4 26	rc5 10	rc6 7	rc7 2	rc8 8	rc9 36	rc10 22
蓄电设备	5C速率特性(%)	68	61	51	46	46	45	48	64	44
	残余容量率(%)	52	35	77	81	80	20	79	50	72
	电阻上升率(%)	450	621	201	250	180	1000	180	570	280

(第4表完)

[0476] 由上述的实施例可知,如果将本发明的蓄电设备用粘结剂组合物用于电极,则得到密合性优异的电极。确认了具备该电极的蓄电设备(锂离子二次电池)的高速放电特性

优异，并且对热应力和过充电的耐性也优异。

[0477] 与此相对，使用比较例 c1～c3 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物制造的蓄电设备（比较例 e1～e3）对热应力和过充电的耐久性差。认为这是由于这些粘结剂组合物对电解液的耐性不充分而引起的。使用比较例 c4～c6、c8 和 c10 的蓄电设备用粘结剂组合物制造的蓄电设备（比较例 e4～e6、e8 和 e10）的高速放电特性差。认为是由于这些粘结剂组合物对电解液的亲和性不足而引起的。由比较例 c7 的蓄电设备用粘结剂组合物形成的电极的密合性差，具备该电极的蓄电设备的高速放电特性以及对热应力和过充电的耐久性这两者差（比较例 e7）。认为是由于电极的密合性不足导致电极结构的劣化明显。并且，使用比较例 c8～c10 的蓄电设备用粘结剂组合物制造的蓄电设备对热应力和过充电的耐久性差（比较例 e8～e10）。认为是由于使用这些粘结剂组合物制造的电极的耐氧化性不足。

[0478] 应予说明，上述的实施例中，正极和负极两者使用了相同的粘结剂组合物制造蓄电设备，进行了其评价。这是要求本发明的材料对正极的氧化和负极的还原这两者均具有耐久性的非常苛酷的耐久试验。以往不知道具有这样全能的耐久性的粘结剂材料。特别是正极使用了含有不具有来自包含氟原子的单体（化合物（a4））的重复单元的聚合物的粘结剂组合物的实施例 e15～e17 中，5C 速率特性、残余容量率和电阻上升率全部均显示了可使用的等级的评价结果，实属出人意料。

[0479] <粘结剂组合物用于保护膜>

[0480] 实施例 P1

[0481] 1. 保护膜用浆料的制备

[0482] 向 500 质量份水中，投入如下物质：

[0483] 100 质量份作为填料的氧化钛（Titan 工业株式会社制，商品名“KR380”，金红石型，数均粒径 0.38 μm）、

[0484] 以固体成分换算相当于 5 质量份的量的上述实施例 C1 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物（C1）、以及

[0485] 1 质量份作为增粘剂的 DAICEL 株式会社制的商品名“CMC1120”，

[0486] 使用 PRIMIX 株式会社制的薄膜旋转型高速混合机“T. K. FILMICS(R) 56-50 型”进行混合分散处理，由此制备保护膜用浆料。

[0487] 2. 蓄电设备的制造和评价

[0488] (1) 正极的制造

[0489] 将市售的磷酸铁锂（LiFePO₄）用玛瑙研钵粉碎，并使用筛分级，由此制备粒径（D50 值）为 0.5 μm 的正极活性物质粒子。

[0490] 向双轴型行星式混合机（PRIMIX 株式会社制，商品名“TK HIVIS MIX 2P-03”）中，投入聚偏氟乙烯（PVDF）4 质量份、上述正极活性物质粒子 100 质量份、乙炔黑 5 质量份和 N-甲基吡咯烷酮（NMP）68 质量份，以 60rpm 进行 1 小时搅拌。其后，再追加投入 NMP32 质量份，继续搅拌 1 小时而得到糊料。对得到的糊料使用搅拌脱泡机（THINKY 株式会社制，商品名“Awa Tori RENTARO”），以 200rpm 搅拌混合 2 分钟，以 1800rpm 搅拌混合 5 分钟并且在真空下（约 5.0 × 10³Pa）以 1800rpm 搅拌混合 1.5 分钟，由此制备正极用浆料。

[0491] 利用刮刀法将上述正极用浆料以干燥后的膜厚成为 100 μm 的方式均匀地涂布在

由铝箔构成的集电体的表面上,在120℃干燥20分钟。其后,以膜(活性物质层)的密度成为2.0g/cm³的方式利用辊压机进行冲压加工,由此制造正极。

[0492] (2) 负极的制造

[0493] 向双轴型行星式混合机“TK HIVIS MIX 2P-03”中,投入聚偏氟乙烯(PVDF)4质量份、作为负极活性物质的石墨100质量份和N-甲基吡咯烷酮(NMP)80质量份,以60rpm进行1小时搅拌。向搅拌后的混合物中加入NMP20份,使用搅拌脱泡机“Awa Tori RENTARO”,以200rpm搅拌混合2分钟,以1800rpm搅拌混合5分钟并且在真空下以1800rpm搅拌混合1.5分钟,由此制备负极用浆料。

[0494] 利用刮刀法将上述负极用浆料以干燥后的膜厚成为150μm的方式均匀地涂布在由铜箔构成的集电体的表面上,在120℃干燥20分钟。其后,以膜的密度成为1.5g/cm³的方式使用辊压机进行冲压加工,由此制造负极。

[0495] (3) 保护膜的形成(带有保护膜的间隔件的制造)

[0496] 利用浸涂法在由聚丙烯制多孔膜构成的间隔件(CELGARD制,商品名“CELGARD#2400”)的两面涂布上述得到的保护膜用浆料后,在80℃干燥10分钟,由此在上述间隔件的两面形成保护膜。该保护膜的厚度是各面为2μm(两面合计为4μm)。

[0497] (4) 锂离子二次电池单元的组装

[0498] 在用Ar置换使露点成为-80℃以下的手套箱内,将上述“(2)负极的制造”中制造的负极冲裁成型为直径16.16mm,并将其载置于2极式硬币电池(宝泉株式会社制,商品名“HSFLAT CELL”)上。接着,载置将上述“(3)保护膜的形成(带有保护膜的间隔件的制造)”中制造的带有保护膜的间隔件冲裁成型为直径24mm的成型品,并且以不带入空气的方式注入500μL电解液后,载置将上述“(2)正极的制造”中制造的正极冲裁成型为直径15.95mm的成型品,用螺丝拧紧2极式硬币电池的外装体,由此组装成锂离子电池单元(蓄电设备)。这里使用的电解液是LiPF₆以1摩尔/L的浓度溶解于碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯=1/1(质量比)的溶剂而得的溶液。

[0499] (5) 残余容量率和电阻上升率的测定

[0500] 将上述制造的电池单元放入25℃的恒温槽,以恒定电流(0.2C)开始充电,在电压为4.1V的时刻接着以恒定电压(4.1V)继续进行充电,将电流值为0.01C的时刻作为充电结束(终止)。接着,以恒定电流(0.2C)开始放电,将电压为2.5V的时刻作为放电结束(终止),进行老化充放电。

[0501] 继续在25℃的恒温槽中,对上述老化充放电后的电池以恒定电流(0.2C)开始充电,在电压为4.1V的时刻接着以恒定电压(4.1V)继续进行充电,将电流值为0.01C的时刻作为充电结束(终止)。接着,以恒定电流(0.2C)开始放电,将电压为2.5V的时刻作为放电结束(终止),测定0.2C时的放电容量(初始)的值,即C1。

[0502] 进一步继续在25℃的恒温槽中,对上述放电容量(初始)测定后的电池以恒定电流(0.2C)开始充电,在电压为4.1V的时刻接着以恒定电压(4.1V)继续进行充电,将电流值为0.01C的时刻作为充电结束(终止)。

[0503] 进行该充电状态的电池EIS测定(“Electrochemical Impedance Spectroscopy”,“电化学阻抗测量”),测定初始的电阻值EISa。

[0504] 接下来,将初始电阻值EISa测定后的电池放入60℃的恒温槽,以恒定电流(0.2C)

开始充电,在电压为 4.4V 的时刻接着以恒定电压 (4.4V) 继续充电 240 小时 (过充电的加速试验)。

[0505] 接着,将该充电状态的电池放入 25℃的恒温槽使电池温度下降至 25℃后,以恒定电流 (0.2C) 开始放电,将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束 (终止),测定 0.2C 时的放电容量 (试验后) 的值,即 C2。

[0506] 此外,在将上述 C2 测定后的电池放入 25℃的恒温槽中的状态下,以恒定电流 (0.2C) 开始充电,在电压为 4.1V 的时刻接着以恒定电压 (4.1V) 继续进行充电,将电流值为 0.01C 的时刻作为充电结束 (终止)。接着,以恒定电流 (0.2C) 开始放电,将电压为 2.5V 的时刻作为放电结束 (终止)。

[0507] 进行该电池 EIS 测定,测定热应力和过充电应力施加后的电阻值,即 EISb。

[0508] 将上述的各测定值代入上述数学式 (4) 而求出的残余容量率为 94%,将上述的各测定值代入上述数学式 (5) 而求出的电阻上升率为 32%。以防万一,下述再次记载数学式 (4) 和 (5)。

[0509] 残余容量率 (%) = (C2/C1) × 100 (4)

[0510] 电阻上升率 (%) = ((EISb - EISa)/EISa) × 100 (5)

[0511] 实施例 P2 ~ P9 和比较例 p1 ~ p5

[0512] 上述实施例 P1 中,使“1. 保护膜用浆料的制备”中使用的填料的种类和量以及蓄电设备用粘结剂组合物的种类和量分别如第 5 表所述,除此之外,与实施例 P1 同样地制备保护膜用浆料,使用该保护膜用浆料制造锂离子二次电池单元 (蓄电设备),进行评价。

[0513] 将评价结果分别示于第 5 表。

[0514] 实施例 P10

[0515] 1. 保护膜用浆料的制备

[0516] 向 500 质量份水中,投入如下物质:

[0517] 100 质量份作为填料的氧化镁 (Tateho Chemical 工业株式会社制,商品名“PUREMAG(R) FNM-G”,数均粒径 0.50 μm)、

[0518] 以固体成分换算相当于 5 质量份的量的上述实施例 C10 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物 (C10)、以及

[0519] 1 质量份作为增粘剂的 DAICEL 株式会社制的商品名“CMC1120”,

[0520] 使用 PRIMIX 株式会社制的薄膜旋转型高速混合机“T. K. FILMICS(R) 56-50 型”进行混合分散处理,由此制备保护膜用浆料。

[0521] 2. 蓄电设备的制造和评价

[0522] (1) 带有保护膜的正极的制造

[0523] 与上述实施例 P1 的“(1) 正极的制造”同样地制造正极。

[0524] 利用模涂法在上述得到的正极的活性物质层的表面涂布上述制备的保护膜用浆料后,在 120℃干燥 5 分钟而在正极活性物质层表面形成厚度 3 μm 的保护膜,由此得到带有保护膜的正极。

[0525] (2) 锂离子二次电池单元的组装

[0526] 使用上述制造的带有保护膜的正极作为正极,

[0527] 使用将 CELGARD 制的商品名“CELGARD#2400”(不具有保护膜)冲裁成型为直径

24mm 的成型品作为间隔件,除此之外,与上述实施例 P1 同样地制造锂离子二次电池单元(蓄电设备),进行评价。应予说明,硬币电池中载置带有保护膜的正极时,保护膜为朝下(间隔件侧)的方向。

[0528] 将评价结果示于第 6 表。

[0529] 实施例 P11 ~ P14 和比较例 p6 ~ p8

[0530] 上述实施例 P10 中,使“1. 保护膜用浆料的制备”中使用的填料的种类和量以及蓄电设备用粘结剂组合物的种类和量分别如第 6 表所述,除此之外,与实施例 P1 同样地制备保护膜用浆料,使用该保护膜用浆料制造锂离子二次电池单元(蓄电设备),进行评价。

[0531] 将评价结果分别示于第 6 表。

[0532] 比较例 p9

[0533] 1. 保护膜用浆料的制备

[0534] (1) 聚酰亚胺溶液的制备

[0535] 在具备冷却管和氮导入口的烧瓶中,将 2, 2- 双 (3, 4- 二羧基苯基) 六氟丙烷二酸酐 1.0 摩尔和邻联甲苯二异氰酸酯 0.95 摩尔溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP), 制成单体浓度为 20 质量% 的溶液。向其中加入作为催化剂的二氮杂双环十一碳烯 0.01 摩尔进行混合后,在 120℃ 进行 4 小时反应,由此得到含有聚酰亚胺(酰亚胺化率 80%) 的溶液。

[0536] (2) 保护膜用浆料的制备

[0537] 向 500 质量份 NMP 中,投入如下物质:

[0538] 100 质量份作为填料的氧化铝(住友化学株式会社制,商品名“AKP-3000”,数均粒径 0.74 μm)、

[0539] 以固体成分换算相当于 5 质量份的量的上述得到的聚酰亚胺溶液、以及

[0540] 1 质量份作为增粘剂的 DAICEL 株式会社制的商品名“CMC1120”,

[0541] 使用 PRIMIX 株式会社制的薄膜旋转型高速混合机“T. K. FILMICS(R) 56-50 型”进行混合分散处理,由此制备保护膜用浆料。

[0542] 2. 蓄电设备的制造和评价

[0543] 上述实施例 P10 中,使用上述中得到的保护膜用浆料作为保护膜用浆料,除此之外,与实施例 P10 同样地制造锂离子二次电池单元(蓄电设备),进行评价。

[0544] 将评价结果示于第 6 表。

[0545] 比较例 p10

[0546] 1. 保护膜用浆料的制备

[0547] (1) 聚酰胺酰亚胺溶液的制备

[0548] 在具备冷却管、氮导入管和搅拌机的烧瓶中,将偏苯三酸酐 0.7 摩尔、3, 3', 4, 4'- 二苯甲酮四羧酸酐 0.3 摩尔、萘二异氰酸酯 1 摩尔和二氮杂双环十一碳烯 0.01 摩尔溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP), 制成单体浓度为 15 质量% 的溶液,在 80℃ 进行 3 小时反应,由此制备聚酰胺酰亚胺溶液。

[0549] (2) 保护膜用浆料的制备

[0550] 上述比较例 p9 的“(2) 保护膜用浆料的制备”中,使用上述得到的聚酰胺酰亚胺溶液代替聚酰亚胺溶液,除此之外,与比较例 p9 同样地制备保护膜用浆料。

[0551] 2. 蓄电设备的制造和评价

[0552] 上述实施例 P10 中, 使用上述中得到的保护膜用浆料作为保护膜用浆料, 与实施例 P10 同样地制造锂离子二次电池单元(蓄电设备), 进行评价。

[0553] 将评价结果示于第 6 表。

[0554] 实施例 P15

[0555] 1. 保护膜用浆料的制备

[0556] 向 500 质量份水中, 投入如下物质:

[0557] 100 质量份作为填料的氧化铝(住友化学株式会社制, 商品名“AKP-3000”, 数均粒径 0.74 μm)、

[0558] 以固体成分换算相当于 2 质量份的量的上述实施例 C15 中得到的蓄电设备用粘结剂组合物(C15)、以及

[0559] 1 质量份作为增粘剂的 DAICEL 株式会社制的商品名“CMC1120”,

[0560] 使用 PRIMIX 株式会社制的薄膜旋转型高速混合机“T. K. FILMICS(R) 56-50 型”进行混合分散处理, 由此制备保护膜用浆料。

[0561] 2. 蓄电设备的制造和评价

[0562] (1) 带有保护膜的负极的制造

[0563] 与上述实施例 P1 的“(2) 负极的制造”同样地制造正极。

[0564] 利用模涂法在上述得到的负极的活性物质层的表面涂布上述制备的保护膜用浆料后, 在 120℃ 干燥 5 分钟而在负极活性物质层表面形成厚度 3 μm 的保护膜, 由此得到带有保护膜的负极。

[0565] (2) 锂离子二次电池单元的组装

[0566] 使用上述制造的带有保护膜的负极作为负极,

[0567] 使用将 CELGARD 制的商品名“CELGARD#2400”(不具有保护膜)冲裁成型为直径 24mm 的成型品作为间隔件, 除此之外, 与上述实施例 P1 同样地制造锂离子二次电池单元(蓄电设备), 进行评价。应予说明, 硬币电池中载置带有保护膜的负极时, 保护膜为朝上(间隔件侧)的方向。

[0568] 将评价结果示于第 6 表。

[0569] 实施例 P16 和 P17 以及比较例 p11 和 p12

[0570] 上述实施例 P15 中, 使“1. 保护膜用浆料的制备”中使用的填料的种类和量以及蓄电设备用粘结剂组合物的种类和量分别如第 6 表所述, 除此之外, 与实施例 P15 同样地制备保护膜用浆料, 使用该保护膜用浆料制造锂离子二次电池单元(蓄电设备), 进行评价。

[0571] 将评价结果分别示于第 6 表。

[0572] 第 5 表. 蓄电设备的评价结果

[0573]

		实施例 P1	实施例 P2	实施例 P3	实施例 P4	实施例 P5
蓄电设备用粘结剂组合物		C1	C2	C3	C4	C5
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类 TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	AlO(1)
		粒径 (μm) 0.38	0.38	0.38	0.38	0.74
		使用量(质量份) 100	100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份) 5	5	5	5	2
蓄 电 设 备	保护膜形成位置 间隔件 两面		间隔件 两面	间隔件 两面	间隔件 两面	间隔件 两面
	残余容量率 (%) 94		91	90	90	93
	电阻上升率 (%) 32		83	37	48	45

		实施例 P6	实施例 P7	实施例 P8	实施例 P9
蓄电设备用粘结剂组合物		C6	C7	C8	C9
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类 TiO(2)	SiO(1)	TiO(3)	ZrO
		粒径 (μm) 0.12	0.98	0.08	0.67
		使用量(质量份) 100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份) 10	3	2	5
蓄 电 设 备	保护膜形成位置 间隔件 两面		间隔件 两面	间隔件 两面	间隔件 两面
	残余容量率 (%) 94		93	92	92
	电阻上升率 (%) 110		49	27	57

		比较例 p1	比较例 p2	比较例 p3	比较例 p4	比较例 p5
蓄电设备用粘结剂组合物		rc1	rc2	rc3	rc4	rc5
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类 TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)
		粒径 (μm) 0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
		使用量(质量份) 100	100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份) 5	5	5	5	5
蓄 电 设 备	保护膜形成位置 间隔件 两面		间隔件 两面	间隔件 两面	间隔件 两面	间隔件 两面
	残余容量率 (%) 70		84	77	64	58
	电阻上升率 (%) 290		220	450	30	360

[0574] (第 5 表完)

[0575] 第 6 表. 蓄电设备的评价结果

[0576]

			实施例P10	实施例P11	实施例P12	实施例P13	实施例P14
蓄电设备用粘结剂组合物			C10	C11	C12	C13	C14
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类	MgO	SiO(2)	AlO(2)	AlO(1)	AlO(2)
		粒径 (μm)	0.50	0.54	0.22	0.74	0.22
		使用量(质量份)	100	100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份)	5	5	4	0.5	10
蓄 电 设 备	保护膜形成位置		正极表面	正极表面	正极表面	正极表面	正极表面
	残余容量率(%)		88	95	90	87	88
	电阻上升率(%)		50	49	32	44	100

			比较例p6	比较例p7	比较例p8	比较例p9	比较例p10
蓄电设备用粘结剂组合物			rc6	rc7	rc8	聚酰亚胺	聚酰胺酰 亚胺
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类	TiO(1)	TiO(1)	TiO(1)	AlO(1)	AlO(1)
		粒径 (μm)	0.38	0.38	0.38	0.74	0.74
		使用量(质量份)	100	100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份)	5	5	5	5	5
蓄 电 设 备	保护膜形成位置		正极表面	正极表面	正极表面	正极表面	正极表面
	残余容量率(%)		68	66	70	90	85
	电阻上升率(%)		22	430	280	300	280

			实施例P15	实施例P16	实施例P17	实施例p11	实施例p12
蓄电设备用粘结剂组合物			C15	C16	C17	rc9	rc10
保 护 膜 用 浆 料	无 机 粒 子	种类	AlO(1)	TiO(2)	SiO(1)	AlO(1)	AlO(1)
		粒径 (μm)	0.74	0.12	0.98	0.74	0.74
		使用量(质量份)	100	100	100	100	100
		粘结剂使用量(质量份)	2	10	3	5	5
蓄 电 设 备	保护膜形成位置		负极表面	负极表面	负极表面	负极表面	负极表面
	残余容量率(%)		82	83	83	65	65
	电阻上升率(%)		150	90	180	240	120

[0577] (第6表完)

[0578] 第5表和第6表中的无机粒子种类栏的简称分别表示以下的意思。

[0579] TiO(1) :Titan 工业株式会社制,商品名“KR380”,金红石型,数均粒径 $0.38 \mu\text{m}$

[0580] TiO(2) :将 Titan 工业株式会社制的商品名“KR380”用玛瑙研钵粉碎,使用筛分级

成数均粒径 0.12 μm 的氧化钛

[0581] TiO(3) : 将 Titan 工业株式会社制的商品名“KR380”用玛瑙研钵粉碎, 使用筛分级成数均粒径 0.08 μm 的氧化钛

[0582] AlO(1) : 住友化学株式会社制, 商品名“AKP-3000”, 数均粒径 0.74 μm

[0583] AlO(2) : 住友化学株式会社制, 商品名“AKP-50”, 数均粒径 0.22 μm

[0584] SiO(1) : 日本触媒株式会社制, 商品名“SEAHOSTAR(R) KE-S100”, 数均粒径 0.98 μm

[0585] SiO(2) : “SEAHOSTAR(R) KE-S50”, 数均粒径 0.54 μm

[0586] ZrO : 第一希元素化学工业株式会社制, 商品名“UEP Zirconium Dioxide”, 数均粒径 0.67 μm

[0587] MgO : Tateho Chemical 工业株式会社制, 商品名“PUREMAG(R) FNM-G”, 数均粒径 0.50 μm

[0588] 由上述第 5 表和第 6 表可知将本发明的蓄电设备用粘结剂组合物用于保护膜时, 得到充放电特性优异的蓄电设备 (锂离子二次电池)。

[0589] 由使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制备的电极用浆料形成的电极的氧化还原耐性优异, 并且密合性也优异, 因此具有可长时间维持初始的优异的充放电特性的耐久性。具备该电极的蓄电设备 (例如锂离子二次电池) 的充放电特性, 特别是高速放电特性优异。

[0590] 由使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制备的保护膜用浆料形成的保护膜能够有效抑制树枝状晶体引起的短路, 并且电解液的渗透性和保液性足够高。因此, 具有该保护膜的蓄电设备在不损害充放电特性的条件下消除了短路的危险。

[0591] 使用本发明的蓄电设备用粘结剂组合物制造的蓄电设备例如可适用于电动汽车、混合动力汽车、电动工具等的驱动用电源;

[0592] 个人计算机、移动电话等的电池;

[0593] 太阳光发电、风力发电等发电装置附带的蓄电池等。

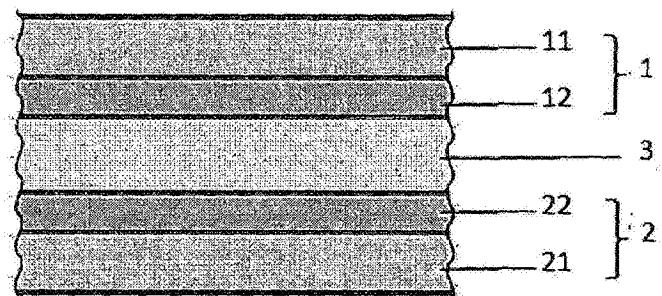


图 1

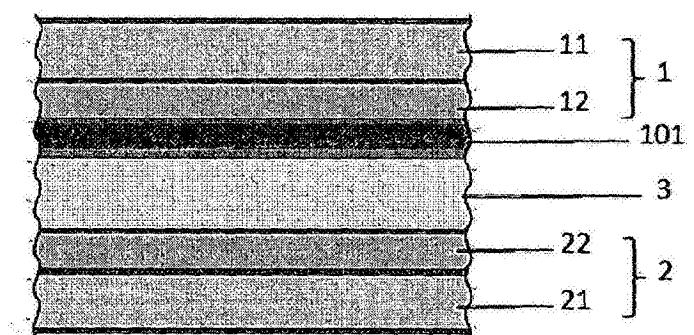


图 2

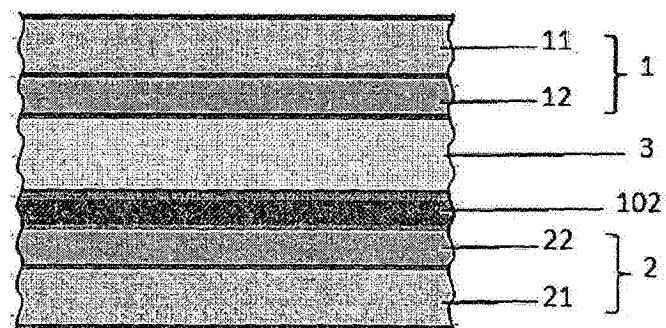


图 3

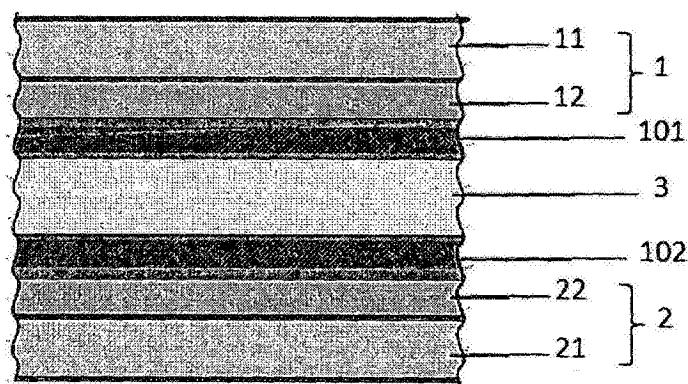


图 4

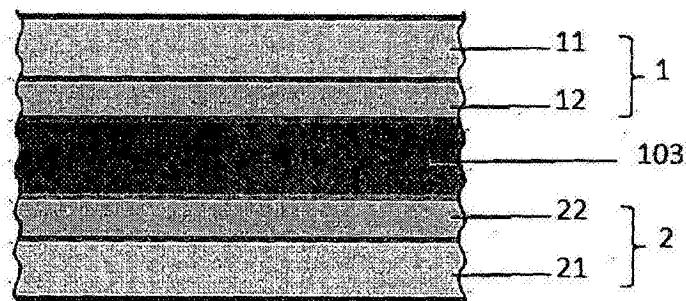


图 5