



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114514639 B

(45) 授权公告日 2024.10.18

(21) 申请号 202080071240.4

(22) 申请日 2020.10.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114514639 A

(43) 申请公布日 2022.05.17

(30) 优先权数据
2019-187584 2019.10.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/037497 2020.10.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/070738 JA 2021.04.15

(73) 专利权人 东亚合成株式会社
地址 日本国东京都港区西新桥一丁目14番
1号

(72) 发明人 斋藤直彦 仲野朋子 日笠山绫乃

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
WO 2018092676 A1, 2018.05.24
CN 107534150 A, 2018.01.02
CN 107004859 A, 2017.08.01

审查员 吴冰

权利要求书1页 说明书22页 附图1页

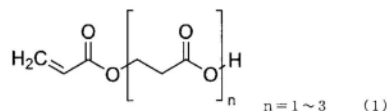
(54) 发明名称

二次电池电极用粘合剂、二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池

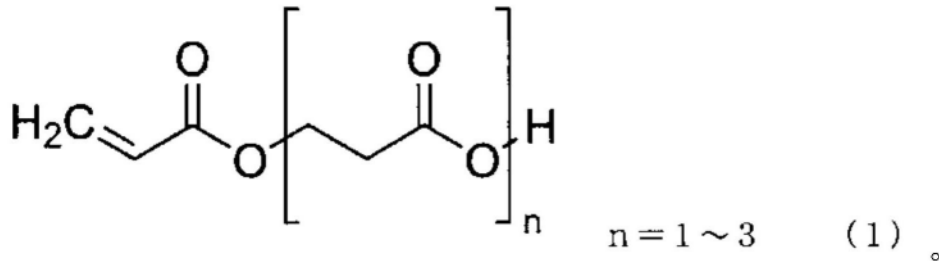
(57) 摘要

本发明提供能够发挥比以往优异的粘结性、并且即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下也能够降低电极浆料粘度的二次电池电极用粘合剂。另外,还一并提供使用上述粘合剂而得到的二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池。本发明涉及二次电池电极用粘合剂,其含有含羧基的聚合物或其盐,上述含羧基的聚合物或其盐包含源自通式(1)所示的单体的结构单元和源自与该通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元,相对于该含羧基的聚合物或其盐的全部结构单元,包含0.1质量%以上且20质量%以下的源自该通式(1)所示的单体的结构单元。

CN 114514639 B



1. 一种二次电池电极用粘合剂,其含有含羧基的聚合物或其盐,
 所述含羧基的聚合物或其盐包含源自通式(1)所示的单体的结构单元和源自与该通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元,
 相对于所述含羧基的聚合物或其盐的全部结构单元,所述含羧基的聚合物或其盐包含0.1质量%以上且20质量%以下的所述源自通式(1)所示的单体的结构单元,
 所述含羧基的聚合物或其盐相对于其全部结构单元包含50质量%以上且99.9质量%以下的所述源自与通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元,
 所述含羧基的聚合物或其盐不包括源自偏二氟乙烯的结构单元,



2. 根据权利要求1所述的二次电池电极用粘合剂,其中,所述含羧基的聚合物为将包含非交联性单体和交联性单体的单体组合物聚合而得到的交联聚合物。
3. 根据权利要求2所述的二次电池电极用粘合剂,其中,所述交联性单体的使用量相对于所述非交联性单体的总量为0.1摩尔%以上且1.0摩尔%以下。
4. 根据权利要求2或3所述的二次电池电极用粘合剂,其中,所述交联聚合物的溶胶分率小于40质量%。
5. 根据权利要求2或3所述的二次电池电极用粘合剂,其中,所述交联聚合物在pH8下的水溶胀度为4.0以上且60以下。
6. 根据权利要求2或3所述的二次电池电极用粘合剂,其中,所述交联性单体包含在分子内具有2个以上烯丙基醚基的化合物。
7. 一种二次电池电极合剂层用组合物,其包含权利要求1~6中任一项所述的二次电池电极用粘合剂、活性物质和水。
8. 一种二次电池电极,其在集电体表面具备含有权利要求1~6中任一项所述的二次电池电极用粘合剂的电极合剂层。
9. 一种二次电池,其具备权利要求8所述的二次电池电极。

二次电池电极用粘合剂、二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池电极用粘合剂、二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池。

背景技术

[0002] 作为二次电池,镍氢二次电池、锂离子二次电池、双电层电容器等各种各样的蓄电设备被实用化。这些二次电池中使用的电极通过将包含活性物质和粘合剂等的用于形成电极合剂层的组合物在集电体上涂布·干燥等而制作。例如,锂离子二次电池中,作为负极合剂层用组合物中使用的粘合剂,使用包含丁苯橡胶(SBR)胶乳和羧甲基纤维素(CMC)的水系的粘合剂。另一方面,作为正极合剂层中使用的粘合剂,广泛使用聚偏二氟乙烯(PVDF)的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液。

[0003] 另一方面,随着各种二次电池的用途扩大,存在对能量密度、可靠性和耐久性提高的要求增强的趋势。例如,为了提高锂离子二次电池的容量,作为负极用活性物质而使用硅系的活性物质的方式增加。然而,已知硅系活性物质在充放电时的体积变化大,随着反复使用而发生电极合剂层的剥离或脱落等,其结果是,存在电池的容量降低、循环特性(耐久性)恶化的问题。为了抑制这样的不良情况,一般而言有效的是利用粘合剂使活性物质间牢固地粘结(粘结性),出于改善耐久性的目的,进行了与粘合剂的粘结性提高相关的研究。

[0004] 其中,最近报告了丙烯酸系聚合物作为使用了硅系活性物质的负极合剂层中使用的粘合剂是有效的。例如,在专利文献1中,作为形成锂离子二次电池的负极涂膜的粘合剂,公开了通过特定的交联剂交联的丙烯酸聚合物。专利文献2中公开了一种二次电池用水系电极粘合剂,其含有水溶性高分子,所述水溶性高分子包含源自烯键式不饱和羧酸盐单体的结构单元和源自乙烯醇单体的结构单元。专利文献3中公开了一种二次电池用水系电极粘合剂,其含有水溶性高分子,所述水溶性高分子包含源自烯键式不饱和羧酸盐单体的结构单元和源自不含羧酸的亲水性高的烯键式不饱和单体的结构单元。专利文献4中公开了在1%NaCl水溶液中具有特定粒径的交联的丙烯酸聚合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2014/065407号

[0008] 专利文献2:国际公开第2014/207967号

[0009] 专利文献3:国际公开第2016/067633号

[0010] 专利文献4:国际公开第2017/073589号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 专利文献1~4中公开的粘合剂均能够赋予良好的粘结性,但随着二次电池的性能

提高,寻求粘结力更高的粘合剂的要求高涨。另外,通常二次电池电极是将包含活性物质和粘合剂的电极合剂层用组合物(以下,也称为“电极浆料”)在电极集电体表面上进行涂布干燥而得到的。此时,从提高电极浆料的干燥效率、提高电极的生产率的观点出发,提高电极合剂层用组合物中的活性物质浓度是有利的。然而,通常,随着提高活性物质浓度,电极浆料粘度也变高,因此难以确保良好的涂覆性。其中,专利文献1和4中记载的粘合剂通过微交联化而提高了丙烯酸系聚合物的粘结性,但由于微交联化而增加了在水中的扩展,即使少量,粘度也大幅上升,因此难以提高活性物质浓度。

[0013] 本发明是鉴于这样的情况而完成的,其目的在于提供一种二次电池电极用粘合剂,其能够发挥比以往优异的粘结性,并且即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下也能够降低电极浆料粘度。另外,同时还提供使用上述粘合剂得到的二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池。

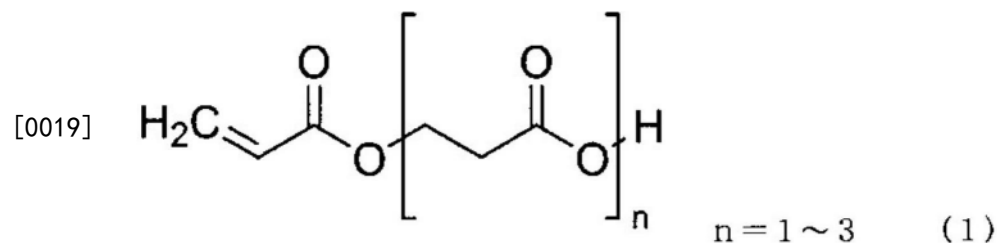
[0014] 用于解决课题的技术方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使含羧基的聚合物包含特定量的特定的结构单元,能够发挥比以往优异的粘结性,并且即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下也能够降低电极浆料粘度,从而完成了本发明。

[0016] 本发明如下。

[0017] (1)一种二次电池电极用粘合剂,其含有含羧基的聚合物或其盐,上述含羧基的聚合物或其盐包含源自通式(1)所示的单体的结构单元和源自与该通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元,相对于上述含羧基的聚合物或其盐的全部结构单元,上述含羧基的聚合物或其盐包含0.1质量%以上且20质量%以下的源自该通式(1)所示的单体的结构单元。

[0018] [化学式1]



[0020] (2)根据(1)所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述含羧基的聚合物或其盐相对于其全部结构单元包含50质量%以上且99.9质量%以下的上述源自与通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元。

[0021] (3)根据(1)或(2)所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述含羧基的聚合物为将包含非交联性单体和交联性单体的单体组合物聚合而得到的交联聚合物。

[0022] (4)根据(3)所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述交联性单体的使用量相对于上述非交联性单体的总量为0.1摩尔%以上且1.0摩尔%以下。

[0023] (5)根据(3)或(4)所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述交联聚合物的溶胶分率小于40质量%。

[0024] (6)根据(3)~(5)中任一项所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述交联聚合物在pH8下的水溶胀度为4.0以上且60以下。

[0025] (7)根据(3)~(6)中任一项所述的二次电池电极用粘合剂,其中,上述交联性单体

包含在分子内具有2个以上烯丙基醚基的化合物。

[0026] (8)一种二次电池电极合剂层用组合物,其包含(1)~(7)中任一项所述的二次电池电极用粘合剂、活性物质和水。

[0027] (9)一种二次电池电极,其在集电体表面具备含有(1)~(7)中任一项所述的二次电池电极用粘合剂的电极合剂层。

[0028] (10)一种二次电池,其具备(9)所述的二次电池电极。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明的二次电池电极用粘合剂,能够发挥优异的粘结性,并且即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下也能够降低电极浆料粘度。

附图说明

[0031] 图1是表示含羧基的聚合物或其盐的水溶胀度的测定中使用的装置的图。

具体实施方式

[0032] 本发明的二次电池电极用粘合剂含有含羧基的聚合物或其盐,可以通过与活性物质和水混合而制成二次电池电极合剂层用组合物。从发挥本发明效果的方面考虑,优选上述组合物为能够涂覆于集电体的浆料状态的电极浆料,但也可以制备成湿粉状态,使得能够应对针对集电体表面的冲压加工。通过在铜箔或铝箔等集电体表面上形成由上述组合物形成的电极合剂层,能够得到本发明的二次电池电极。

[0033] 以下,分别对本发明的二次电池电极用粘合剂、使用该粘合剂得到的二次电池电极合剂层用组合物、二次电池电极和二次电池进行详细说明。

[0034] 需要说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。另外,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0035] <粘合剂>

[0036] 本发明的粘合剂包含含羧基的聚合物或其盐,该含羧基的聚合物具有源自上述通式(1)所示的单体的结构单元以及源自与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元。

[0037] <含羧基的聚合物的结构单元>

[0038] <源自通式(1)所示的单体的结构单元>

[0039] 含羧基的聚合物(以下,也称为“本聚合物”)包含源自上述通式(1)所示的单体的结构单元(以下,也称为“(a)成分”),相对于该含羧基的聚合物或其盐的全部结构单元,包含0.1质量%以上且20质量%以下的该(a)成分。

[0040] 本聚合物通过以该范围含有(a)成分,从而即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下,也能够降低电极浆料粘度而确保良好的涂覆性,并且包含本聚合物的粘合剂发挥优异的粘结性,容易地确保对集电体的优异的粘接性。下限例如为0.15质量%以上,又例如为0.2质量%以上,又例如0.25质量%以上,又例如0.3质量%以上。在下限为0.1质量%以上的情况下,从电极浆料的涂覆性、粘结性和作为电池的耐久性良好的方面考虑是优选的。另外,上限例如为19质量%以下,又例如为18质量%以下,又例如为17质

量%以下,又例如为16质量%以下。作为范围,可以设为将这样的下限和上限适当组合而成的范围。

[0041] <源自与通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元>

[0042] 本聚合物除了(a)成分以外,还具有源自与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元(以下,也称为“(b)成分”)。

[0043] 通过使本聚合物具有(b)成分,从而对集电体的粘接性提高,并且锂离子的去溶剂化效果和离子传导性优异,因此可以得到电阻小、高倍率特性优异的电极。另外,由于赋予水溶胀性,所以能够提高电极合剂层用组合物中的活性物质等的分散稳定性。

[0044] 上述(b)成分例如可以通过将包含与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的单体聚合而导入到本聚合物中。此外,也可以通过将(甲基)丙烯酸酯单体(共)聚合后进行水解而得到。另外,可以在将(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈等聚合后用强碱进行处理,也可以是使酸酐与具有羟基的聚合物反应的方法。

[0045] 作为与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体,可举出(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸;(甲基)丙烯酰胺己酸和(甲基)丙烯酰胺十二烷酸等(甲基)丙烯酰胺烷基羧酸;琥珀酸单羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、 ω -羧基-己内酯单(甲基)丙烯酸酯等具有羧基的烯键式不饱和单体或它们的(部分)碱中和物,可以单独使用它们中的1种,也可以组合使用2种以上。上述中,从由于聚合速度大而可以得到一次链长长的聚合物、粘合剂的粘结力变得良好的方面考虑,优选具有丙烯酰基作为聚合性官能团的化合物,特别优选为丙烯酸。在使用丙烯酸作为烯键式不饱和羧酸单体的情况下,能够得到羧基含量高的聚合物。

[0046] 本聚合物中的(b)成分的含量没有特别限定,例如,相对于本聚合物的全部结构单元,可以包含10质量%以上且99.9质量%以下。通过以该范围含有(b)成分,能够降低电极浆料粘度而确保良好的涂覆性,并且容易地确保对集电体的优异的粘接性。下限例如为20质量%以上,又例如为30质量%以上,又例如为40质量%以上。在下限为10质量%以上的情况下,从电极浆料的涂覆性、粘结性和作为电池的耐久性变得良好的方面考虑是优选的。下限可以为50质量%以上,也可以为60质量%以上,还可以为70质量%以上,还可以为80质量%以上。另外,上限例如为99质量%以下,又例如为98质量%以下,又例如为95质量%以下,又例如为90质量%以下。作为范围,可以设为将这样的下限和上限适当组合而成的范围。

[0047] <其他结构单元>

[0048] 本聚合物除了(a)成分和(b)成分以外,还包含源自能够与它们共聚的其他烯键式不饱和单体的结构单元(以下,也称为“(c)成分”)。作为(c)成分,为源自除了(a)成分和(b)成分以外的具有烯键式不饱和基团的单体的结构单元,例如,可举出源自具有磺酸基和磷酸基等除了羧基以外的阴离子性基团的烯键式不饱和单体化合物、或非离子性的烯键式不饱和单体等的结构单元。这些结构单元可以通过将具有磺酸基和磷酸基等除了羧基以外的阴离子性基团的烯键式不饱和单体化合物、或包含非离子性的烯键式不饱和单体的单体共聚而导入。

[0049] (c)成分的比例相对于本聚合物的全部结构单元可以设为0质量%以上且89.9质量%以下。(c)成分的比例可以为0.5质量%以上且70质量%以下,也可以为1质量%以上且

60质量%以下,还可以为2质量%以上且50质量%以下,还可以为5质量%以上且40质量%以下,还可以为10质量%以上且30质量%以下。可以设为将这样的下限和上限适当组合而成的范围作为范围。在此,在相对于本聚合物的全部结构单元包含1质量%以上的(c)成分的情况下,对电解液的亲和性提高,因此也可以期待锂离子电导性提高的效果。

[0050] 作为(c)成分,在上述之中,从可以得到耐弯曲性良好的电极的观点出发,优选源自非离子性的烯键式不饱和单体的结构单元,作为非离子性的烯键式不饱和单体,可举出(甲基)丙烯酰胺及其衍生物、含脂环结构的烯键式不饱和单体、含羟基的烯键式不饱和单体等。

[0051] 作为(甲基)丙烯酰胺衍生物,例如可举出异丙基(甲基)丙烯酰胺、叔丁基(甲基)丙烯酰胺等N-烷基(甲基)丙烯酰胺化合物;N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺化合物;二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺化合物,可以单独使用它们中的1种,也可以组合使用2种以上。

[0052] 作为含脂环结构的烯键式不饱和单体,例如可举出(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸甲基环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸环癸酯和(甲基)丙烯酸环十二烷基酯等可以具有脂肪族取代基的(甲基)丙烯酸环烷基酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、以及环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯和环癸烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯等环烷基多元醇单(甲基)丙烯酸酯等,可以单独使用它们中的1种,也可以组合使用2种以上。

[0053] 作为含羟基的烯键式不饱和单体,例如可举出(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯和(甲基)丙烯酸羟基丁酯等,可以单独使用它们中的1种,也可以组合使用2种以上。

[0054] 作为其他非离子性的烯键式不饱和单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸酯。作为(甲基)丙烯酸酯,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯化合物;(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯基甲酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯等(甲基)丙烯酸芳烷基酯化合物;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯化合物等,可以单独使用它们中的1种,也可以组合使用2种以上。

[0055] 从粘合剂的粘结性优异的方面出发,本聚合物或其盐优选包含源自(甲基)丙烯酰胺及其衍生物、含脂环结构的烯键式不饱和单体等的结构单元。另外,作为(c)成分,在导入源自在水中的溶解性为1g/100ml以下的疏水性的烯键式不饱和单体的结构单元的情况下,能够实现与电极材料强的相互作用,能够对活性物质发挥良好的粘结性。由此,能够得到坚固且一体性良好的电极合剂层,因此,作为上述“在水中的溶解性为1g/100ml以下的疏水性的烯键式不饱和单体”,特别优选为含脂环结构的烯键式不饱和单体。

[0056] 从提高所得到的二次电池的循环特性的方面出发,本聚合物或其盐优选包含源自含羟基的烯键式不饱和单体的结构单元,优选包含0.5质量%以上且70质量%以下的该结构单元,更优选包含2.0质量%以上且50质量%以下,进一步优选包含10.0质量%以上且50质量%以下。

[0057] 在非离子性的烯键式不饱和单体中,从由于聚合速度快而可以得到一次链长长的聚合物、粘合剂的粘结力变得良好的方面出发,优选为具有丙烯酰基的化合物。

[0058] 本聚合物可以为盐。作为盐的种类,没有特别限定,可举出锂盐、钠盐和钾盐等碱金属盐;镁盐、钙盐和钡盐等碱土类金属盐;铝盐等其他金属盐;铵盐和有机胺盐等。其中,从不易产生对电池特性的不良影响的角度出发,优选为碱金属盐和镁盐,更优选为碱金属盐。另外,从可以得到电阻低的电池的观点出发,特别优选为锂盐。

[0059] <本聚合物的优选的方式>

[0060] 从包含该聚合物的粘合剂即使在高的活性物质浓度下也能够确保良好的电极浆料的涂覆性并且进一步发挥良好的粘结性能的方面出发,本发明的含羧基的聚合物优选为交联聚合物(以下,简称为“交联聚合物”)。交联聚合物中的交联方法没有特别限制,例如可例示基于以下方法的方式。

[0061] 1) 交联性单体的共聚

[0062] 2) 利用自由基聚合时的向聚合物链的链转移

[0063] 3) 合成具有反应性官能团的聚合物后,根据需要添加交联剂而进行后交联

[0064] 通过聚合物具有交联结构,从而包含该聚合物或其盐的粘合剂能够具有优异的粘结力。上述中,从操作简便、容易控制交联的程度的方面出发,优选为利用交联性单体的共聚的方法。

[0065] <交联性单体>

[0066] 作为交联性单体,可举出具有2个以上聚合性不饱和基团的多官能聚合性单体、和具有水解性甲硅烷基等能够自交联的交联性官能团单体等。

[0067] 上述多官能聚合性单体是在分子内具有2个以上(甲基)丙烯酰基、烯基等聚合性官能团的化合物,可举出多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能烯基化合物、具有(甲基)丙烯酰基和烯基这两者的化合物等。这些化合物可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。这些之中,从容易得到均匀的交联结构的方面考虑,优选为多官能烯基化合物,特别优选为在分子内具有2个以上烯丙基醚基的多官能烯丙基醚化合物。

[0068] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等二元醇的二(甲基)丙烯酸酯类;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改性物的三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等三元以上的多元醇的三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯;亚甲基双丙烯酰胺、羟基亚乙基双丙烯酰胺等双酰胺类等。

[0069] 作为多官能烯基化合物,可举出三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、四烯丙基氧基乙烷、聚烯丙基蔗糖等多官能烯丙基醚化合物;邻苯二甲酸二烯丙酯等多官能烯丙基化合物;二乙烯基苯等多官能乙烯基化合物等。

[0070] 作为具有(甲基)丙烯酰基和烯基这两者的化合物,可举出(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸异丙烯酯、(甲基)丙烯酸丁烯酯、(甲基)丙烯酸戊烯酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等。

[0071] 作为上述具有能够自交联的交联性官能团的单体的具体例,可举出含有水解性甲硅烷基的乙烯基单体、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基烷基(甲基)丙烯酰胺等。这些化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0072] 作为含有水解性甲硅烷基的乙烯基单体,只要是具有至少1个水解性甲硅烷基的乙烯基单体就没有特别限定。例如,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷等乙烯基硅烷类;丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙酯、丙烯酸甲基二甲氧基甲硅烷基丙酯等含甲硅烷基的丙烯酸酯类;甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸三乙氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸甲基二甲氧基甲硅烷基丙酯、甲基丙烯酸二甲基甲氧基甲硅烷基丙酯等含甲硅烷基的甲基丙烯酸酯类;三甲氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚等含甲硅烷基的乙烯基醚类;三甲氧基甲硅烷基十一烷酸乙烯基酯等含甲硅烷基的乙烯基酯类等。

[0073] 在交联聚合物通过交联性单体而交联的情况下,上述交联性单体的使用量相对于除了交联性单体以外的单体(非交联性单体)的总量优选为0.010~3.0摩尔%,更优选为0.050~2.0摩尔%,进一步优选为0.10~1.5摩尔%,更进一步优选为0.20~1.0摩尔%。如果交联性单体的使用量为0.010摩尔%以上,则在粘结性和电极浆料的稳定性变得更良好的方面是优选的。如果为3.0摩尔%以下,则在粘结性变得良好的方面是优选的。

[0074] 另外,交联性单体的使用量在交联聚合物的全部构成单体中优选为0.05~5.0质量%,更优选为0.10~3.0质量%,进一步优选为0.20~2.5质量%,更进一步优选为0.30~2.0质量%。

[0075] <交联聚合物的溶胶分率>

[0076] 交联聚合物或其盐的溶胶分率优选小于40质量%。在溶胶分率如上所述的情况下,可以得到显示优异的粘结性的电极,并且对于包含该电极的二次电池的循环特性提高也发挥优异的效果。溶胶分率的下限值可以为0.1质量%以上,也可以为0.2质量%以上,还可以为0.5质量%以上,还可以为1.0质量%以上。溶胶分率的上限值可以为35质量%以下,也可以为30质量%以下,还可以为25质量%以下,还可以为20质量%以下,还可以为15质量%以下。

[0077] 本说明书中的溶胶成分主要由不具有三维交联结构的聚合物构成,交联聚合物或其盐中所含的溶胶分率可以通过公知的方法进行调整。即,通过调整交联剂的种类及其使用量、聚合物的一次链长等,从而能够将溶胶分率设定为所期望的范围。例如,通过增加交联剂使用量、增大一次链长,溶胶分率通常减少。

[0078] <交联聚合物的溶胶成分的重均分子量>

[0079] 交联聚合物或其盐的溶胶成分的重均分子量以聚环氧乙烷/聚乙二醇换算的值计优选为300,000以下。更优选为200,000以下,进一步优选为150,000以下,更进一步优选为100,000以下。在溶胶成分的重均分子量为上述的情况下,电极浆料的涂覆性优异,可以得到显示优异的粘结性的电极,并且对于包含该电极的二次电池的循环特性提高也发挥优异的效果。溶胶成分的重均分子量的下限值可以为1,000以上,也可以为2,000以上,还可以为3,000以上,还可以为5,000以上,还可以为10,000以上。

[0080] 需要说明的是,上述交联聚合物的溶胶成分的重均分子量为聚环氧乙烷/聚乙二醇换算的值。

[0081] <交联聚合物的粒径>

[0082] 在电极合剂层用组合物中,在交联聚合物不以大粒径的块(二次凝聚体)的形式存在,而作为具有适度粒径的水溶胀粒子良好地分散的情况下,包含该交联聚合物的粘合剂能够发挥良好的粘结性能,因此优选。

[0083] 对于本发明的交联聚合物或其盐而言,使基于该交联聚合物所具有的羧基的中和度为80~100摩尔%的物质在水中分散时的粒径(水溶胀粒径)以体积基准中值粒径计优选处于0.1 μm 以上且10.0 μm 以下的范围。如果粒径为0.1 μm 以上且10.0 μm 以下的范围,则在电极合剂层用组合物中以适合大小均匀存在,因此电极合剂层用组合物的稳定性高,能够发挥优异的粘结性。如果粒径超过10.0 μm ,则如上所述,粘结性有可能变得不充分。另外,从难以得到平滑性的涂面的方面考虑,涂覆性有可能变得不充分。另一方面,在粒径小于0.1 μm 的情况下,从稳定制造性的观点考虑存在担忧。上述粒径的下限可以为0.2 μm 以上,也可以为0.3 μm 以上,还可以为0.5 μm 以上。粒径的上限可以为9.0 μm 以下,也可以为8.0 μm 以下,还可以为7.0 μm 以下,还可以为5.0 μm 以下,还可以为3.0 μm 以下。粒径的范围可以将上述下限值和上限值适当组合来设定,例如可以为0.1 μm 以上且9.0 μm 以下,也可以为0.2 μm 以上且8.0 μm 以下,还可以为0.3 μm 以上且5.0 μm 以下。

[0084] 需要说明的是,上述水溶胀粒径可以通过本说明书实施例中记载的方法进行测定。

[0085] 在交联聚合物未中和或中和度小于80摩尔%的情况下,利用碱金属氢氧化物等中和至中和度80~100摩尔%,测定分散于水中时的粒径即可。通常,交联聚合物或其盐在粉末或溶液(分散液)的状态下大多以一次粒子缔合、凝聚而得到的块状粒子的形式存在。使上述的水分散时的粒径为上述范围的情况下,该交联聚合物或其盐具有极其优异的分散性,通过中和至中和度80~100摩尔%并进行水分散,由此将块状粒子解离,形成大致一次粒子的分散体、或即使为2次凝聚体,也形成其粒径在0.1~10.0 μm 的范围内的稳定的分散状态。

[0086] 从粘结性和涂覆性的观点出发,水溶胀粒径的体积平均粒径除以个数平均粒径而得到的值、即粒径分布优选为10以下,更优选为5.0以下,进一步优选为3.0以下,更进一步优选为1.5以下。上述粒径分布的下限值通常为1.0。

[0087] 另外,本发明的交联聚合物或其盐的干燥时的粒径(干燥粒径)以体积基准中值粒径计优选处于0.03 μm 以上且3 μm 以下的范围。上述粒径的更优选的范围为0.1 μm 以上且1 μm 以下,进一步优选的范围为0.3 μm 以上且0.8 μm 以下。

[0088] 对于交联聚合物或其盐而言,优选在电极合剂层用组合物中以中和度成为20~100摩尔%的方式将源自烯键式不饱和羧酸单体的羧基等酸基被中和,以盐的方式使用。上述中和度更优选为50~100摩尔%,进一步优选为60~95摩尔%。在中和度为20摩尔%以上的情况下,水溶胀性变得良好,容易得到分散稳定化效果,从这方面考虑是优选的。在本说明书中,上述中和度可以根据具有羧基等酸基的单体和用于中和的中和剂的投料值计算来算出。需要说明的是,中和度可以通过对交联聚合物或其盐在减压条件下、80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥处理3小时后的粉末进行IR测定,根据源自羧酸的C=O基的峰与源自羧酸盐的C=O基的峰的强度比来确认。

[0089] <交联聚合物的分子量(一次链长)>

[0090] 交联聚合物具有三维交联结构,在水等介质中以微凝胶的形式存在。通常,这样的三维交联聚合物不溶于溶剂,因此无法测定其分子量。同样地,测定交联聚合物的一次链长并进行定量通常也是困难的。

[0091] <交联聚合物的水溶胀度>

[0092] 在本说明书中,水溶胀度根据交联聚合物或其盐的干燥时的质量“(W_A) g”、和将该交联聚合物或其盐用水进行饱和溶胀时吸收的水的质量“(W_B) g”,基于以下的式算出。

[0093] (水溶胀度) = {(W_A) + (W_B)} / (W_A)

[0094] 交联聚合物或其盐的pH8下的水溶胀度优选为4.0以上且60以下。如果水溶胀度为上述范围,则交联聚合物或其盐在水介质中适度溶胀,因此在形成电极合剂层时,能够确保对活性物质和集电体的充分的粘接面积,存在粘结性变得良好的趋势。上述水溶胀度例如可以为5.0以上,也可以为6.0以上,还可以为7.0以上,还可以为10以上,还可以为15以上。在水溶胀度为4.0以上的情况下,交联聚合物或其盐在活性物质、集电体的表面扩展,能够确保充分的粘接面积,因此能够得到良好的粘结性。pH8下的水溶胀度的上限值可以为55以下,也可以为50以下,还可以为45以下,还可以为40以下,还可以为35以下。如果水溶胀度超过60,则存在包含交联聚合物或其盐的电极合剂层用组合物(电极浆料)的粘度变高的趋势,合剂层的均匀性不足,其结果是,有时无法得到充分的粘结力。另外,电极浆料的涂覆性有可能降低。pH8下的水溶胀度的范围可以通过适当组合上述上限值和下限值而设定,例如为5.0以上且60以下,又例如为6.0以上且60以下,又例如为5.0以上且55以下。

[0095] pH8下的水溶胀度可以通过测定pH8的水中的交联聚合物或其盐的溶胀度而得到。作为上述pH8的水,例如可以使用离子交换水,可以根据需要使用适当的酸或碱、或缓冲液等来调整pH的值。测定时的pH例如为8.0±0.5的范围,优选为8.0±0.3的范围,更优选为8.0±0.2的范围,进一步优选为8.0±0.1的范围。另外,测定在25±5℃下进行。

[0096] 需要说明的是,如果是本领域技术人员,则能够通过控制交联聚合物或其盐的组成和结构等来进行其水溶胀度的调整。例如,通过在交联聚合物中导入酸性官能团、或亲水性高的结构单元,能够提高水溶胀度。另外,通过降低交联聚合物的交联度,通常其水溶胀度也变高。

[0097] <本聚合物或其盐的制造方法>

[0098] 本聚合物可以使用溶液聚合、沉淀聚合、悬浮聚合、乳液聚合等公知的聚合方法,从生产率的方面出发,优选为沉淀聚合和悬浮聚合(反相悬浮聚合)。从关于粘结性等可以得到更良好的性能的方面出发,优选为沉淀聚合、悬浮聚合、乳液聚合等非均相系的聚合法,其中,更优选为沉淀聚合法。

[0099] 沉淀聚合是通过在溶解作为原料的不饱和单体、但在实质上不溶解所生成的聚合物的溶剂中进行聚合反应而制造聚合物的方法。伴随着聚合的进行,聚合物粒子通过凝聚和成长而变大,可以得到数十nm~数百nm的一次粒子二次凝聚成数μm~数十μm的聚合物粒子的分散液。为了控制聚合物的粒子尺寸,也可以使用分散稳定剂。

[0100] 作为具体的分散稳定剂,可举出通过活性自由基聚合法制造的分散稳定剂、大分子单体型分散稳定剂、非离子性表面活性剂等。需要说明的是,通过选择分散稳定剂、聚合溶剂等,也能够抑制上述二次凝聚。通常,抑制了二次凝聚的沉淀聚合也被称为分散聚合。

[0101] 沉淀聚合的情况下,聚合溶剂可以考虑所使用的单体的种类等而使用选自水和各

种有机溶剂等中的溶剂。为了得到一次链长长的聚合物,优选使用链转移常数小的溶剂。

[0102] 作为具体的聚合溶剂,除了甲醇、叔丁醇、丙酮、甲乙酮、乙腈和四氢呋喃等水溶性溶剂以外,还可举出苯、乙酸乙酯、二氯乙烷、正己烷、环己烷和正庚烷等,可以单独使用它们中的1种或组合使用2种以上。或者,也可以以它们与水的混合溶剂的形式使用。在本发明中,水溶性溶剂是指在20℃下的水中的溶解度大于10g/100ml的水溶性溶剂。

[0103] 上述中,从粗大粒子的生成、对反应器的附着小、聚合稳定性良好、析出的聚合物微粒不易发生二次凝聚(或者即使发生二次凝聚也容易在水介质中分散)、可以得到链转移常数小且聚合度(一次链长)大的聚合物、以及在后述工序中和时操作容易等方面出发,优选为甲乙酮和乙腈。

[0104] 另外,在相同的工序中和中,为了使中和反应稳定且迅速地进行,优选在聚合溶剂中预先添加少量的高极性溶剂。作为上述高极性溶剂,可优选举出水以及甲醇。高极性溶剂的使用量基于介质的总质量优选为0.05~20.0质量%,更优选为0.1~10.0质量%,进一步优选为0.1~5.0质量%,更进一步优选为0.1~1.0质量%。如果高极性溶剂的比例为0.05质量%以上,则观察到对上述中和反应的效果,如果为20.0质量%以下,则也看不到对聚合反应的不良影响。另外,在丙烯酸等亲水性高的烯键式不饱和羧酸单体的聚合中,在添加了高极性溶剂的情况下,聚合速度提高,容易得到一次链长长的聚合物。在高极性溶剂中,特别是水使上述聚合速度提高的效果大,因此优选。

[0105] 在本聚合物或其盐的制造中,优选具有将包含上述通式(1)所示的单体和与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的单体成分聚合的聚合工序。例如,优选具有将单体成分聚合的聚合工序,所述单体成分包含作为(a)成分的来源的烯键式不饱和羧酸单体0.1质量%以上且20质量%以下、以及作为(b)成分的来源的其他烯键式不饱和单体10质量%以上且99.9质量%以下。

[0106] 通过上述聚合工序,在交联聚合物中导入源自上述通式(1)所示的单体的结构单元((a)成分)0.1质量%以上且20质量%以下,导入源自与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元((b)成分)10质量%以上且99.9质量%以下。

[0107] 上述通式(1)所示的单体的使用量又例如为0.1质量%以上且19质量%以下,又例如为0.1质量%以上且18质量%以下,又例如为0.1质量%以上且17质量%以下,又例如为0.1质量%以上且16质量%以下。

[0108] 与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的使用量又例如为20质量%以上且99.9质量%以下,又例如为50质量%以上且99.9质量%以下,又例如为60质量%以上且99.9质量%以下,又例如为70质量%以上且99.9质量%以下,又例如为80质量%以上且99.9质量%以下。

[0109] 作为上述其他烯键式不饱和单体,例如可举出具有磺酸基和磷酸基等羧基以外的阴离子性基团的烯键式不饱和单体化合物、以及非离子性的烯键式不饱和单体等。作为具体的化合物,可举出能够导入上述的(c)成分的单体化合物。上述其他烯键式不饱和单体相对于单体成分的总量可以包含0质量%以上且89.9质量%以下,可以为0.5质量%以上且70质量%以下,也可以为1质量%以上且60质量%以下,还可以为5质量%以上且50质量%以下,还可以为10质量%以上且30质量%以下。另外,也可以同样地使用上述交联性单体。

[0110] 在聚合工序中聚合的单体成分可以包含交联性单体。作为交联性单体,如上所述,

可举出具有2个以上聚合性不饱和基团的多官能聚合性单体、以及具有水解性甲硅烷基等能够自交联的交联性官能团的单体等,交联性单体的使用量如上所述。

[0111] 对于聚合时的单体浓度,从得到一次链长更长的聚合物的观点出发,优选为高。然而,如果单体浓度过高,则聚合物粒子的凝聚容易进行,除此以外,聚合热的控制变得困难,聚合反应有可能失控。因此,例如在沉淀聚合法的情况下,聚合开始时的单体浓度一般为2~40质量%左右的范围,优选为5~40质量%的范围。

[0112] 需要说明的是,在本说明书中,“单体浓度”是指开始聚合的时分的反应液中的单体浓度。

[0113] 本聚合物可以通过在碱性化合物(盐基化合物)的存在下进行聚合反应而制造的。通过在碱性化合物存在下进行聚合反应,从而即使在高单体浓度条件下,也能够稳定地实施聚合反应。单体浓度可以为13.0质量%以上,优选为15.0质量%以上,更优选为17.0质量%以上,进一步优选为19.0质量%以上,更进一步优选为20.0质量%以上。单体浓度还优选为22.0质量%以上,更进一步优选为25.0质量%以上。通常,聚合时的单体浓度越高,则越能够高分子量化,能够制造一次链长长的聚合物。另外,一次链长长的聚合物存在结合为三维交联结构的趋势,因此存在溶胶分率降低的趋势。

[0114] 单体浓度的上限值因使用的单体和溶剂的种类、以及聚合方法和各种聚合条件等不同而不同,但只要能够进行聚合反应热的除热,则在沉淀聚合中,如上所述大致为40%左右,在悬浮聚合中大致为50%左右,在乳液聚合中大致为70%左右。

[0115] 上述碱性化合物为所谓的碱性化合物,可以使用无机碱性化合物和有机碱性化合物中的任一者。通过在碱性化合物存在下进行聚合反应,例如在超过13.0质量%那样的高单体浓度条件下,也能够稳定地实施聚合反应。另外,以这样高的单体浓度聚合而得到的聚合物的分子量高(一次链长长),因此粘结性也优异。

[0116] 作为无机碱性化合物,可举出氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、氢氧化钙、氢氧化镁等碱土类金属氢氧化物、碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐等,可以使用这些之中的1种或2种以上。

[0117] 作为有机碱性化合物,可举出氨和有机胺化合物,可以使用这些之中的1种或2种以上。其中,从聚合稳定性和包含所得到的交联聚合物或其盐的粘合剂的粘结性的观点出发,优选为有机胺化合物。

[0118] 作为有机胺化合物,例如可举出单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单丁胺、二丁胺、三丁胺、单己胺、二己胺、三己胺、三辛胺和三(十二烷基)胺等N-烷基取代胺;单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、二甲基乙醇胺和N,N-二甲基乙醇胺等(烷基)烷醇胺;吡啶、哌啶、哌嗪、1,8-双(二甲基氨基)萘、吗啉和二氮杂双环十一碳烯(DBU)等环状胺;二亚乙基三胺、N,N-二甲基苄胺,可以使用它们中的1种或2种以上使用。

[0119] 其中,在使用具有长链烷基的疏水性胺的情况下,可以得到更大的静电排斥和立体排斥,因此,从即使在单体浓度高的情况下也容易确保聚合稳定性的方面考虑是优选的。具体而言,以有机胺化合物中存在的碳原子数与氮原子数之比表示的值(C/N)越高,基于立体排斥效果的聚合稳定化效果越高。上述C/N的值优选为3以上,更优选为5以上,进一步优选为10以上,更进一步优选为20以上。

[0120] 碱性化合物的使用量相对于上述烯键式不饱和羧酸单体优选设为0.001摩尔%以

上且4.0摩尔%以下的范围。如果碱性化合物的使用量为该范围,则能够顺利地进行聚合反应。使用量可以为0.05摩尔%以上且4.0摩尔%以下,也可以为0.1摩尔%以上且4.0摩尔%以下,还可以为0.1摩尔%以上且3.0摩尔%以下,还可以为0.1摩尔%以上且2.0摩尔%以下。

[0121] 需要说明的是,在本说明书中,碱性化合物的使用量表示相对于烯键式不饱和羧酸单体所使用的碱性化合物的摩尔浓度,并不是指中和度。即,不考虑所使用的碱性化合物的价数。

[0122] 聚合引发剂可以使用偶氮系化合物、有机过氧化物、无机过氧化物等公知的聚合引发剂,没有特别限定。可以通过热引发、并用还原剂的氧化还原引发、UV引发等公知的方法以成为适当的自由基产生量的方式调整使用条件。为了得到一次链长长的交联聚合物,优选在制造时间允许的范围内以自由基产生量变得更少的方式设定条件。

[0123] 作为上述偶氮系化合物,可举出2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2-(叔丁基偶氮)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0124] 作为上述有机过氧化物,可举出2,2-双(4,4-二叔丁基过氧环己基)丙烷(日油公司制,商品名“PERTETRA A”)、1,1-二(叔己基过氧)环己烷(日油公司制,商品名“PERHEXA HC”)、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷(日油公司制,商品名“PERHEXA C”)、正丁基-4,4-二(叔丁基过氧)戊酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXA V”)、2,2-二(叔丁基过氧)丁烷(日油公司制,商品名“PERHEXA 22”)、叔丁基过氧化氢(日油公司制,商品名“PERBUTYL H”)、枯烯过氧化氢(日油公司制,商品名“PERCUMYL H”)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(日油公司制,商品名“PEROCTA H”)、叔丁基枯基过氧化物(日油公司制,商品名“PERBUTYL C”)、二叔丁基过氧化物(日油公司制,商品名“PERBUTYL D”)、二叔己基过氧化物(日油公司制,商品名“PERHEXYL D”)、二(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物(日油公司制,商品名“PEROYL 355”)、二月桂酰基过氧化物(日油公司制,商品名“PEROYL L”)、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯(日油公司制,商品名“PEROYL TCP”)、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯(日油公司制,商品名“PEROYL OPP”)、二仲丁基过氧化二碳酸酯(日油公司制,商品名“PEROYL SBP”)、枯基过氧化新癸酸酯(日油公司制,商品名“PERCUMYL ND”)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化新癸酸酯(日油公司制,商品名“PEROCTA ND”)、叔己基过氧化新癸酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXYL ND”)、叔丁基过氧化新癸酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL ND”)、叔丁基过氧化新庚酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL NHP”)、叔己基过氧化新戊酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXYL PV”)、叔丁基过氧化新戊酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL PV”)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基)己烷(日油公司制,商品名“PERHEXA 250”)、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯(日油公司制,商品名“PEROCTA O”)、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXYL O”)、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL O”)、叔丁基过氧化月桂酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL L”)、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL 355”)、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXYL I”)、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL I”)、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL E”)、叔丁基过氧化乙酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL A”)、叔己基过氧化

苯甲酸酯(日油公司制,商品名“PERHEXYL Z”)和叔丁基过氧化苯甲酸酯(日油公司制,商品名“PERBUTYL Z”)等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0125] 作为上述无机过氧化物,可举出过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等。

[0126] 另外,在氧化还原引发的情况下,可以使用亚硫酸钠、硫代硫酸钠、甲醛次硫酸钠、抗坏血酸、二氧化硫气体(SO₂)、硫酸亚铁等作为还原剂。

[0127] 在将所使用的单体成分的总量设为100质量份时,聚合引发剂的优选的使用量例如为0.001~2质量份,又例如为0.005~1质量份,又例如为0.01~0.1质量份。如果聚合引发剂的使用量为0.001质量份以上,则能够稳定地进行聚合反应,如果为2质量份以下,则容易得到一次链长长的聚合物。

[0128] 聚合温度也取决于所使用的单体的种类和浓度等条件,优选为0~100℃,更优选为20~80℃,聚合温度可以恒定,也可以在聚合反应的期间发生变化。

[0129] 经过聚合工序而得到的本聚合物分散液通过在干燥工序中进行减压和/或加热处理等而蒸馏除去溶剂,从而能够以粉末状态得到目标本聚合物。此时,出于在上述干燥工序之前除去未反应单体(及其盐)、源自引发剂的杂质等的目的,优选在聚合工序之后具备离心分离和过滤等固液分离工序、使用水、甲醇或与聚合溶剂相同的溶剂等的洗涤工序。在具备上述洗涤工序的情况下,即使在本聚合物进行二次凝聚的情况下,在使用时也容易解离,进行通过除去残留的未反应单体,由此在粘结性、电池特性方面也显示良好的性能。

[0130] 在本制造方法中,在碱性化合物存在下进行包含上述通式(1)所示的单体和与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的单体组合物的聚合反应,也可以向通过聚合工序而得到的聚合物分散液中添加碱性化合物,将聚合物中和(以下,也称为“工序中和”)后,在干燥工序中除去溶剂。另外,也可以在不进行上述工序中和的处理而得到本聚合物的粉末后,在制备电极浆料时添加碱性化合物,将聚合物中和(以下,也称为“后中和”)。上述之中,工序中和存在二次凝聚体容易解离的趋势,是优选的。

[0131] <二次电池电极合剂层用组合物>

[0132] 本发明的二次电池电极合剂层用组合物包含含有上述本聚合物或其盐的粘合剂、活性物质和水。

[0133] 本发明的电极合剂层用组合物中的本聚合物或其盐的使用量相对于活性物质的总量例如为0.1质量%以上且20质量%以下。上述使用量又例如为0.2质量%以上且10质量%以下,又例如为0.3质量%以上且8质量%以下,又例如为0.4质量%以上且5质量%以下。在本聚合物及其盐的使用量小于0.1质量%的情况下,有时无法得到充分的粘结性。另外,有时活性物质等的分散稳定性变得不充分,所形成的合剂层的均匀性降低。另一方面,在本聚合物及其盐的使用量超过20质量%的情况下,有时电极合剂层用组合物变得高粘度,对集电体的涂覆性降低。其结果是,在所得到的合剂层上产生条纹不均(日文原文:ブツ)、凹凸,存在对电极特性造成不良影响的担忧。

[0134] 如果本聚合物及其盐的使用量为上述范围内,则可以得到分散稳定性优异的组合物,并且能够得到对集电体的密合性极高的合剂层,其结果是电池的耐久性提高。此外,上述本聚合物及其盐即使相对于活性物质为少量(例如5质量%以下)也显示出充分高的粘结性,且由于具有羧基阴离子,所以能够得到界面电阻小、高倍率特性优异的电极。

[0135] 上述活性物质之中,作为正极活性物质,可以使用过渡金属氧化物的锂盐,例如可

以使用层状岩盐型和尖晶石型的含锂的金属氧化物。作为层状岩盐型的正极活性物质的具体的化合物,可举出钴酸锂、镍酸锂、以及被称为三元系的NCM $\{\text{Li}(\text{Ni}_x, \text{Co}_y, \text{Mn}_z), x+y+z=1\}$ 和NCA $\{\text{Li}(\text{Ni}_{1-a-b}, \text{Co}_a, \text{Al}_b)\}$ 等。另外,作为尖晶石型的正极活性物质,可举出锰酸锂等。除了氧化物以外,还使用磷酸盐、硅酸盐和硫等,作为磷酸盐,可举出橄榄石型的磷酸铁锂等。作为正极活性物质,可以单独使用上述中的1种,也可以组合2种以上而以混合物或复合物的形式使用。

[0136] 需要说明的是,在使包含层状岩盐型的含锂的金属氧化物的正极活性物质分散于水的情况下,通过活性物质表面的锂离子与水中的氢离子进行交换,从而分散液显示碱性。因此,作为通常的正极用集电体材料的铝箔(Al)等有可能被腐蚀。在这样的情况下,优选通过使用未中和或部分中和的本聚合物作为粘合剂,从而将从活性物质溶出的碱成分中和。另外,未中和或部分中和的本聚合物的使用量优选以本聚合物的未被中和的羧基量相对于从活性物质溶出的碱量为当量以上的方式使用。

[0137] 正极活性物质的电传导性均低,因此通常添加导电助剂而使用。作为导电助剂,可举出炭黑、碳纳米管、碳纤维、石墨微粉、碳纤维等碳系材料,其中,从容易得到优异的导电性的方面出发,优选炭黑、碳纳米管和碳纤维。另外,作为炭黑,优选科琴黑和乙炔黑。导电助剂可以单独使用上述的1种,也可以组合使用2种以上。从兼顾导电性和能量密度的观点出发,导电助剂的使用量相对于活性物质的总量例如可以设为0.2~20质量%,又例如可以设为0.2~10质量%。另外,正极活性物质可以使用用具有导电性的碳系材料进行了表面涂布的物质。

[0138] 另一方面,作为负极活性物质,例如可举出碳系材料、锂金属、锂合金和金属氧化物等,可以使用它们中的1种或组合使用2种以上。其中,优选包含天然石墨、人造石墨、硬碳和软碳等碳系材料的活性物质(以下,也称为“碳系活性物质”),更优选天然石墨和人造石墨等石墨、以及硬碳。另外,在石墨的情况下,从电池性能方面考虑,优选使用球形化石墨,其粒子尺寸的优选的范围例如为1~20 μm ,又例如为5~15 μm 。另外,为了提高能量密度,也可以使用硅、锡等能够吸留锂的金属或金属氧化物等作为负极活性物质。其中,硅与石墨相比为高容量,可以使用包含硅、硅合金和一氧化硅(SiO)等硅氧化物那样的硅系材料的活性物质(以下,也称为“硅系活性物质”)。但是,上述硅系活性物质为高容量,但伴随着充放电的体积变化大。因此,优选与上述碳系活性物质并用。该情况下,硅活性物质的使用量相对于碳系活性物质和硅系活性物质的总量优选为2~80质量%。硅系活性物质的使用量可以为5~70质量%,也可以为8~60质量%,还可以为10~50质量%。

[0139] 本聚合物具有源自上述通式(1)所示的单体的结构单元((a)成分)和源自与上述通式(1)不同的烯键式不饱和羧酸单体的结构单元((b)成分), (a)成分和(b)成分对硅系活性物质的亲和性高,显示出良好的粘结性。因此,本发明的粘合剂在使用包含硅系活性物质的高容量型的活性物质的情况下也显示出优异的粘结性,因此认为对于提高所得到的电极的耐久性也是有效的。

[0140] 另外,从能够抑制或降低电极浆料的粘度上升的方面出发,本聚合物优选为具有源自具有羟基的特定单体的结构单元((c)成分)的交联聚合物。得到该效果的理由尚不明确,但推测是由于本聚合物在该聚合物的侧链具有比较柔性的羟基,所以与本聚合物中的羧基发生相互作用,其结果是水中的交联聚合物的膨胀被抑制。但是,上述推测并不限制本

发明的范围。

[0141] 碳系活性物质由于其自身具有良好的电传导性,所以未必需要添加导电助剂。在出于提高循环特性等目的而添加导电助剂的情况下,从能量密度的观点出发,其使用量相对于活性物质的总量例如为10质量%以下,又例如为5质量%以下。

[0142] 在二次电池电极合剂层用组合物为浆料状态的情况下,活性物质的使用量相对于组合物总量例如为10~75质量%的范围。如果活性物质的使用量为10质量%以上,则可以抑制粘合剂等的迁移。另外,从在介质的干燥成本方面也有利的方面出发,活性物质的使用量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上。另一方面,如果为75质量%以下,则能够确保组合物的流动性和涂覆性,能够形成均匀的合剂层。

[0143] 二次电池电极合剂层用组合物使用水作为介质。另外,出于调整组合物的性状和干燥性等目的,也可以制成与甲醇和乙醇等低级醇类、碳酸亚乙酯等碳酸酯类、丙酮等酮类、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮等水溶性有机溶剂的混合溶剂。混合介质中的水的比例例如为50质量%以上,又例如为70质量%以上。

[0144] 在将电极合剂层用组合物制成能够涂覆的浆料状态的情况下,其固体成分浓度不限定于50质量%左右,从电极浆料的涂覆性、干燥所需的能量成本和生产率的观点出发,包含水的介质在组合物整体中所占的含量例如可以设为25~90质量%的范围,又例如可以设为35~70质量%,又例如可以设为45~70质量%。

[0145] 本发明的粘合剂可以仅由上述本聚合物或其盐构成,除此以外,也可以并用苯乙烯/丁二烯系胶乳(SBR)、丙烯酸系胶乳和聚偏二氟乙烯系胶乳等其他粘合剂成分。在并用其他粘合剂成分的情况下,其使用量相对于活性物质例如可以设为0.1~5质量%以下,又例如可以设为0.1~2质量%以下,又例如可以设为0.1~1质量%以下。如果其他粘合剂成分的使用量超过5质量%,则有时电阻增大,高倍率特性变得不充分。上述中,从粘结性和耐弯曲性的平衡优异的方面出发,优选苯乙烯/丁二烯系胶乳。

[0146] 上述苯乙烯/丁二烯系胶乳表示具有源自苯乙烯等芳香族乙烯基单体的结构单元和源自1,3-丁二烯等脂肪族共轭二烯系单体的结构单元的共聚物的水系分散体。作为上述芳香族乙烯基单体,除了苯乙烯以外,还可举出 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯等,可以使用它们中的1种或2种以上。主要从粘结性的观点出发,上述共聚物中的源自上述芳香族乙烯基单体的结构单元例如可以设为20~60质量%的范围,又例如可以设为30~50质量%的范围。

[0147] 作为上述脂肪族共轭二烯系单体,除了1,3-丁二烯以外,还可举出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,可以使用它们中的1种或2种以上。从粘合剂的粘结性和所得到的电极的柔软性变得良好的方面出发,上述共聚物中的源自上述脂肪族共轭二烯系单体的结构单元例如可以设为30~70质量%的范围,又例如可以设为40~60质量%的范围。

[0148] 苯乙烯/丁二烯系胶乳除了上述单体以外,为了进一步提高粘结性等性能,作为其他单体,也可以使用(甲基)丙烯腈等含腈基的单体、(甲基)丙烯酸、衣康酸、马来酸等含羧基的单体作为共聚单体。

[0149] 上述共聚物中的源自上述其他单体的结构单元例如可以设为0~30质量%的范围,又例如可以设为0~20质量%的范围。

[0150] 本发明的二次电池电极合剂层用组合物以上述的活性物质、水和粘合剂作为必须的构成成分,可以通过使用公知的手段将各成分混合而得到。各成分的混合方法没有特别限制,可以采用公知的方法,优选为将活性物质、导电助剂和作为粘合剂的本聚合物粒子等粉末成分干混后,与水等分散介质混合,进行分散混炼的方法。以浆料状态得到电极合剂层用组合物的情况下,优选精加工为没有分散不良、凝聚的电极浆料。作为混合手段,可以使用行星式混合机、薄膜旋转式混合机和自转公转式混合机等公知的混合机,在以短时间得到良好的分散状态的方面考虑,优选使用薄膜旋转式混合机进行。另外,在使用薄膜旋转式混合机的情况下,优选预先用分配机等搅拌机进行预分散。另外,上述浆料的粘度例如可以设为 $500 \sim 10,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 的范围。从电极浆料的涂覆性的观点出发,粘度的上限优选为 $7,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,更优选为 $6,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,进一步优选为 $5,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,更进一步优选为 $4,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,还更加优选为 $3,000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。需要说明的是,浆料粘度可以在液温 25°C 的条件下通过实施例记载的方法进行测定。

[0151] 另一方面,以湿粉状态得到电极合剂层用组合物的情况下,优选亨舍尔混合机、搅拌机、行星式混合机和双螺杆混炼机等混炼至没有浓度不均的均匀的状态。

[0152] <二次电池用电极和二次电池>

[0153] 本发明的二次电池用电极是在铜或铝等集电体表面具有由上述电极合剂层用组合物形成的合剂层而成的。合剂层通过在集电体的表面上涂覆本发明的电极合剂层用组合物后,将水等介质干燥除去而形成。涂覆电极合剂层用组合物的方法没有特别限定,可以采用刮刀涂布法、浸渍法、辊涂法、逗号涂布法、帘式涂布法、凹版涂布法和挤压法等公知的方法。另外,上述干燥可以通过温风吹扫、减压、(远)红外线、微波照射等公知的方法来进行。

[0154] 通常,对干燥后得到的合剂层实施基于模具压制和辊压制等的压缩处理。能够通过压缩使活性物质和粘合剂密合,能够提高合剂层的强度和与集电体的密合性。通过压缩,能够将合剂层的厚度调整为例如压缩前的 $30 \sim 80\%$ 左右,压缩后的合剂层的厚度通常为 $4 \sim 200 \mu\text{m}$ 左右。

[0155] 通过在本发明的二次电池用电极具备间隔件和电解液,能够制作二次电池。电解液可以为液态,也可以为凝胶状。

[0156] 间隔件配置于电池的正极和负极间,承担防止因两极的接触所导致的短路、保持电解液而确保离子导电性的作用。间隔件优选为膜状的绝缘性微多孔膜,具有良好的离子透过性和机械强度。作为具体的原材料,可以使用聚乙烯和聚丙烯等聚烯烃、聚四氟乙烯等。

[0157] 电解液可以根据活性物质的种类而使用通常使用的公知电解液。在锂离子二次电池中,作为具体的溶剂,可以举出碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯等高介电常数且电解质的溶解能力高的环状碳酸酯、以及碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等粘性低的链状碳酸酯等,它们可以单独使用或作为混合溶剂使用。电解液在这些溶剂中溶解 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 等锂盐而使用。镍氢二次电池中,作为电解液,可以使用氢氧化钾水溶液。二次电池通过将隔离件区隔的正极板和负极板制成卷绕状或层叠结构,容纳在壳体等中,从而得到。

[0158] 如上所说明,本说明书中公开的二次电池电极用粘合剂在合剂层中显示出与电极材料的优异的粘结性和与集电体的优异的粘接性。因此,预想具备使用上述粘合剂而得到

的电极的二次电池能够确保良好的一体性,即使反复充放电也显示出良好的耐久性(循环特性),适合于车载用二次电池等。

[0159] 实施例

[0160] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明。需要说明的是,本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,以下,只要没有特别说明,则“份”和“%”是指质量份和质量%。

[0161] 在以下的例子中,关于含羧基的聚合物(盐)的评价通过以下的方法实施。

[0162] (1) pH8下的水溶胀度

[0163] pH8下的水溶胀度通过以下的方法测定。将测定装置示于图1。

[0164] 测定装置由图1中的<1>~<3>构成。

[0165] <1>包含带有用于排出空气的支管的滴定管1、弹簧夹2、硅管3和聚四氟乙烯管4。

[0166] <2>在漏斗5上,在底面设置有大量孔的支柱圆筒8,进而在其上设置有装置用滤纸10。

[0167] <3>含羧基的聚合物或其盐的试样6(测定试样)被2片试样固定用滤纸7夹持,试样固定用滤纸被粘合带9固定。需要说明的是,使用的滤纸全部ADVANTEC No.2,内径55mm。

[0168] <1>和<2>通过硅管3连接。

[0169] 另外,漏斗5和支柱圆筒8以相对于滴定管1的高度被固定,以设置于滴定管支管的内部的聚四氟乙烯管4的下端与支柱圆筒8的底面为相同的高度的方式设定(图1中的虚线)。

[0170] 对测定方法进行以下说明。以下的操作只要没有特别说明,则在25℃下实施。

[0171] 拆下位于<1>的弹簧夹2,从滴定管1的上部通过硅管3加入被调整为pH8.0的离子交换水,形成从滴定管1到装置用滤纸10被离子交换水12充满的状态。接下来,关闭弹簧夹2,从通过橡胶塞与滴定管支管连接的聚四氟乙烯管4除去空气。如此,形成从滴定管1到装置用滤纸10连续供给离子交换水12的状态。

[0172] 接下来,除去从装置用滤纸10渗出多余的离子交换水12后,记录滴定管1的刻度读数(a)。

[0173] 称量测定试样的干燥粉末0.1~0.2g,如<3>所示,均匀地放置于试样固定用滤纸7的中央部。利用另1张滤纸夹持样品,利用粘合带9将2张滤纸固定,将样品固定。将固定有样品的滤纸载置于<2>所示的装置用滤纸10上。

[0174] 接下来,记录从将盖11载置于装置用滤纸10上的时刻起经过30分钟后的滴定管1的刻度的读数(b)。

[0175] 测定试样的吸水量和2张试样固定用滤纸7的吸水量的合计(c)是根据(a-b)求出的。通过同样的操作,测定不含含羧基的聚合物或其盐的试样的仅2张滤纸7的吸水量(d)。

[0176] 进行上述操作,根据下式计算水溶胀度。需要说明的是,计算中使用的固体成分使用通过后述的方法测定而得到的值。

[0177] 水溶胀度 = {测定试样的干燥质量(g) + (c - d)} / {测定试样的干燥质量(g)}

[0178] 其中,测定试样的干燥质量(g) = 测定试样的质量(g) × (固体成分(%)) ÷ 100

[0179] 在此,以下记载固体成分的测定方法。

[0180] 采取试样约0.5g至预先测定了质量的称量瓶[称量瓶的质量 = B(g)]中,连同称量

瓶一起准确称量后 [W_0 (g)], 将该试样连同称量瓶一起容纳在无风干燥机内, 在 155°C 下干燥 45 分钟, 连同称量瓶一起测定此时的质量 [W_1 (g)], 通过下式求出固体成分。

$$[0181] \quad \text{固体成分}(\%) = (W_1 - B) / (W_0 - B) \times 100$$

[0182] (2) 溶胶分率的测定

[0183] 制备浓度 0.5 质量 % 的含羧基的聚合物 (盐) 的水分散液, 以 4,000rpm 进行 30 分钟的离心分离后, 采集上清液。将该上清液用离子交换水稀释 15 倍, 制成测定试样。通过 ICP 发射光谱法 (ICAP 7600/Thermo Fischer Scientific 公司制) 对测定试样中的 Li (或 Na、K) 浓度进行测定。

[0184] 通过下式, 根据上述测定试样中的 Li (或 Na、K) 浓度 [M_2 (ppm)] 相对于由表 1 记载的投料值算出的 Li (或 Na、K) 浓度 [M_1 (ppm)] 的比例, 算出溶胶分率。

$$[0185] \quad \text{溶胶分率}(\%) = M_2 / M_1 \times 100$$

[0186] 《含羧基的聚合物盐的制造》

[0187] (制造例 1: 含羧基的聚合物盐 R-1 的制造)

[0188] 聚合使用具备搅拌叶片、温度计、回流冷凝器和氮导入管的反应器。

[0189] 在反应器内投入乙腈 567 份、离子交换水 2.20 份、丙烯酸 (以下, 称为“AA”) 90.0 份、丙烯酸 β -羧基乙酯 (以下, 称为“CEAA”) 10.0 份、三羟甲基丙烷二烯丙基醚 (Daiso 公司制, 商品名“NEOALLYL T-20”) 0.2 份和相对于上述 AA 相当于 1.0 摩尔 % 的三乙胺。将反应器内充分地进行氮置换后, 进行加热, 将内温升温至 55°C 。确认内温稳定在 55°C 后, 添加作为聚合引发剂的 2,2'-偶氮双 (2,4-二甲基戊腈) (和光纯药工业公司制, 商品名“V-65”) 0.040 份, 结果在反应液中确认到白浊, 因此将该点作为聚合引发点。需要说明的是, 算出单体浓度为 15.0 %。在从聚合引发点经过 12 小时的时刻开始反应液的冷却, 内温降低至 25°C 后, 添加氢氧化锂·一水合物 (以下, 称为“ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”) 的粉末 49.8 份。添加后, 在室温下继续搅拌 12 小时, 得到含羧基的聚合物盐 R-1 (Li 盐、中和度 90 摩尔 %) 的粒子分散在介质中而成的浆料状的聚合反应液。

[0190] 将所得到的聚合反应液离心分离, 使聚合物粒子沉降后, 除去上清液。然后, 在与聚合反应液相同质量的乙腈中使沉降物再分散后, 通过离心分离而使聚合物粒子沉降, 除去上清液, 反复进行 2 次洗涤操作。回收沉降物, 在减压条件下, 在 80°C 下进行 3 小时干燥处理, 除去挥发成分, 从而得到含羧基的聚合物盐 R-1 的粉末。含羧基的聚合物盐 R-1 具有吸湿性, 因此在具有水蒸气阻隔性的容器中密封保存。需要说明的是, 对含羧基的聚合物盐 R-1 的粉末进行 IR 测定, 根据源自羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 基的峰与源自羧酸 Li 的 $\text{C}=\text{O}$ 的峰的强度比求出中和度, 其结果与源自投料的计算值相等, 为 90 摩尔 %。

[0191] 另外, 水溶胀度为 63.4, 溶胶分率为 30 质量 %。

[0192] (制造例 2 ~ 14 和比较制造例 1: 含羧基的聚合物盐 R-2 ~ R-15 的制造)

[0193] 将各原料的投料量如表 1 所述那样设定, 除此以外, 进行与制造例 1 相同的操作, 得到包含含羧基的聚合物盐 R-2 ~ R-15 的聚合反应液。

[0194] 接下来, 针对各聚合反应液, 进行与制造例 1 相同的操作, 得到粉末状的含羧基的聚合物盐 R-2 ~ R-15。各含羧基的聚合物盐在具有水蒸气阻隔性的容器中密封保存。

[0195] 对于所得到的各聚合物盐, 与制造例 1 同样地测定物性值, 将结果示于表 1。

[0196] [表 1]

[0197]

制造例·比较制造例编号	制造例 1	制造例 2	制造例 3	制造例 4	制造例 5	制造例 6	制造例 7	制造例 8	制造例 9	制造例 10	制造例 11	制造例 12	制造例 13	制造例 14	比较制造例 15
含羧基的聚合物(盐)	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15
AA	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	99.7	99.0	97.0	85.0	90.0	50.0	90.0	90.0	100.0
单体	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.3	1.0	3.0	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
CEAA											10.0				
CEAO															
HEA											40.0				
交联性单体	T-20	0.2	0.9	2.0	3.5	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
P-30					0.6										
碱性化合物	TEA (mol%)	0.07%	0.32%	0.70%	1.22%	0.32%	0.30%	0.30%	0.31%	0.33%	0.32%	0.38%	0.32%	0.32%	0.30%
聚合溶剂	离子交换水	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20
	AcN	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567	567
聚合引发剂	V-65	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
工序中和	LiOH·H ₂ O	49.8	49.8	49.8	49.8	38.7	52.3	52.1	51.6	48.5	49.4	28.8			52.4
	Na ₂ CO ₃												60.2		
	K ₂ CO ₃													78.1	
初始单体浓度 [wt%]	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
中和盐	种类	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Na	K	Li
	中和度	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%	90.0%
	水溶胀度	63.4	30.5	19.8	10.4	28.6	33.4	31.8	30.9	31.2	30	4.6	29.4	29.7	31.2
	溶胶分率 [%]	30	15	10	7	14	14	14	15	14	15	5	13	15	14

[0198] 以下示出表1中使用的化合物的详细内容。

[0199] • AA:丙烯酸(纯度:99.9质量%以上,通式(1)所示的单体的含量:小于0.1质

量%)

[0200] • CEAA:丙烯酸 β -羧基乙酯(SIGMA-ALDRICH公司制,商品名“丙烯酸2-羧基乙酯”)

[0201] • CEAO:丙烯酸 β -羧基乙酯 $n=1\sim 3$ (SIGMA-ALDRICH公司制,商品名“丙烯酸2-羧基乙酯低聚物”)

[0202] • HEA:丙烯酸2-羟基乙酯

[0203] • T-20:三羟甲基丙烷二烯丙基醚(Daiso公司制,商品名“NEOALLYL T-20”)

[0204] • P-30:季戊四醇三烯丙基醚(Daiso公司制,商品名“NEOALLYL P-30”)

[0205] • TEA:三乙胺

[0206] • AcN:乙腈

[0207] • V-65:2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(和光纯药工业公司制)

[0208] • LiOH·H₂O:氢氧化锂·一水合物

[0209] • Na₂CO₃:碳酸钠

[0210] • K₂CO₃:碳酸钾

[0211] 实施例1

[0212] 制作使用了含羧基的聚合物盐R-1的电极,进行其评价。以下示出具体的步骤和评价方法等。

[0213] (电极合剂层用组合物(电极浆料)的制备)

[0214] 准备在SiO_x($0.8 < x < 1.2$)的表面上通过CVD法涂布碳而成的物质(以下,称为“Si系活性物质”),将石墨(日本黑铅公司制,商品名“CGB-10”)与Si系活性物质混合而成的物质用作活性物质。以电极合剂层用组合物的固体成分浓度成为45质量%的方式,将水作为稀释溶剂,以石墨:Si系活性物质:R-1=90:10:2.8(固体成分)的质量比预先充分混合后,加入离子交换水,用分配机进行预分散后,使用薄膜旋转式混合机(PRIMIX公司制,FM-56-30)在圆周速度20m/秒的条件下进行15秒钟主分散,由此得到浆料状的电极合剂层用组合物(电极浆料)。对于使用各含羧基的聚合物盐作为粘合剂的电极合剂层用组合物,测定其浆料粘度和所形成的合剂层/集电极间的剥离强度(即粘合剂的粘结性)。

[0215] <电极浆料的粘度测定>

[0216] 对于上述中得到的电极浆料,使用Anton Paar公司制的流变仪(Physica MCR301),用CP25-5的锥板(直径25mm、锥角5°)测定25℃下的剪切速度为60s⁻¹的粘度,结果为9,700mPa·s。

[0217] 接下来,使用可变式涂抹器,在厚度12 μ m的铜箔上涂布上述电极浆料,在通风干燥机内进行100℃×15分钟的干燥,由此形成合剂层。然后,以合剂层的厚度成为50±5 μ m、填充密度成为1.60±0.10g/cm³的方式轧制,得到负极极板。

[0218] <90°剥离强度(粘结性)>

[0219] 在120mm×30mm的亚克力板上经由双面胶带(Nichiban株式会社制NICETACK NW-20)而贴附100mm×25mm尺寸的上述负极极板的合剂层面,制作剥离试验用试样。在60℃、减压条件下干燥1晚后,使用拉伸试验机(ORIENTEC公司制Tensilon万能试验材料机 RTE-1210)进行测定温度25℃、拉伸速度50mm/分钟下的90°剥离,测定合剂层和铜箔间的剥离强度,由此评价粘结性。剥离强度高达11.4N/m,是良好的。

[0220] 实施例2~14和比较例1

[0221] 如表2那样使用作为粘合剂使用的含羧基的聚合物盐,除此以外,进行与实施例1同样的操作,由此制备负极合剂层用组合物。对于各负极合剂层用组合物,评价其浆料粘度和90°剥离强度。将结果示于表2。

[0222] [表2]

[0223]

实施例·比较例编号		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	实施例 13	实施例 14	比较例 1
电极合剂层用组合物	活性物质	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	Si系活性物质	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
评价结果	粘合剂	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15
	种类 份数	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
电极浆料粘度(mPa·s)		9,700	4,300	2,500	1,400	3,800	5,800	8,500	6,400	5,000	3,600	3,800	600	3,100	2,800	19,800
剥离强度(N/m)		11.4	12.4	11.6	10.8	12.6	11.8	11.0	11.6	11.8	12.2	12.6	13.6	12.8	13.2	9.6

[0224] 根据实施例1~14的结果可知,包含本发明的二次电池电极用粘合剂的电极浆料的粘度低,得到的电极的合剂层与集电体的剥离强度均得到高的值,显示优异的粘结性。

[0225] 与此相对,在使用不含源自通式(1)所示的单体的结构单元的聚合物盐的情况下(比较例1),与实施例相比,电极浆料的粘度高,所得到的电极的合剂层与集电体的剥离强度显示出低的值。

[0226] 产业上的可利用性

[0227] 本发明的二次电池电极用粘合剂能够发挥比以往优异的粘结性,并且即使在电极合剂层用组合物中的活性物质浓度高的情况下也能够降低电极浆料粘度。因此,预想具有使用上述粘合剂而得到的电极的二次电池显示良好的耐久性(循环特性),期待应用于车载用二次电池。另外,对于包含硅的活性物质的使用也是有用的,期待有助于电池的高容量化。

[0228] 本发明的二次电池电极用粘合剂特别适合用于非水电解质二次电池电极,其中,对能量密度高的非水电解质锂离子二次电池有用。

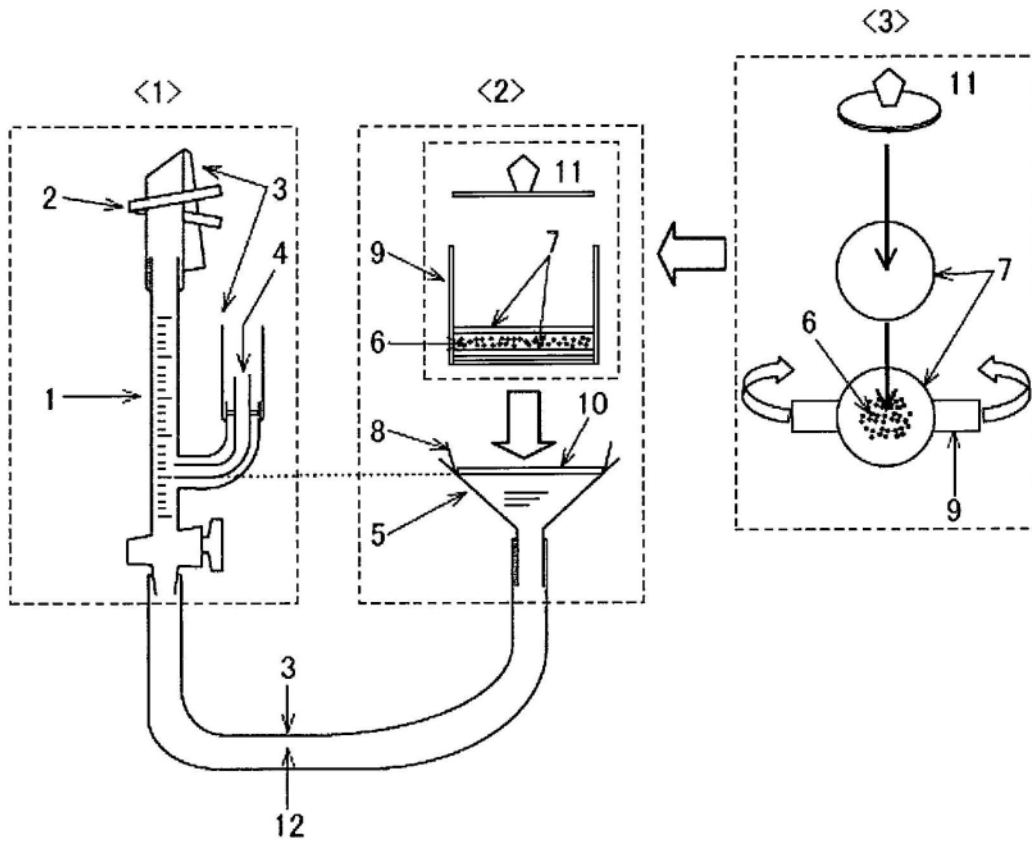


图1