(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119895594 A
(43)申请公布日 2025.04.25

(21)申请号 202380066336.5
(22)申请日 2023.09.08
(30)优先权数据
2022-147639 2022.09.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/032795 2023.09.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/058064 JA 2024.03.21
(71)申请人 株式会社引能仕材料
地址 日本
(72)发明人 中山卓哉 增田香奈
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 朝鲁门
(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/38(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/139(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

蓄电设备用粘结剂组合物、蓄电设备电极用浆料、蓄电设备电极以及蓄电设备

(57)摘要

本发明提供一种蓄电设备用粘结剂组合物，是水系粘结剂，能够制作密合性和柔软性优异的蓄电设备电极，能够减少蓄电设备的内部电阻的上升而提高循环特性。本发明所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物含有聚合物(A)和液状介质(B)，将上述聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时，上述聚合物(A)含有来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯(具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯除外)的重复单元(a1)15～64质量%、来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)35～84质量%，上述聚合物(A)的动态粘弹性的tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的峰顶在－50℃～0℃的范围仅出现1个，在50℃～150℃的范围仅出现1个。

CN 119895594 A

1.一种蓄电设备用粘结剂组合物,其含有聚合物(A)和液状介质(B),

将所述聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,所述聚合物(A)含有:

来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯的重复单元(a1)15~64质量%,但该具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯排除具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯,

来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)35~84质量%,

所述聚合物(A)的动态粘弹性的tanδ即损失弹性模量/储存弹性模量的峰顶在-50℃~0℃的范围仅出现1个,在50℃~150℃的范围仅出现1个。

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(A)还含有来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)0.1~10质量%。

3.根据权利要求1所述的蓄电设备用粘结剂组合物,其中,以70℃、24小时的条件将所述聚合物(A)浸渍于由体积分率1:1的碳酸丙烯酯与碳酸二乙酯构成的溶剂中时的电解液溶胀率为120质量%~300质量%。

4.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(A)为聚合物粒子,

所述聚合物粒子的数均粒径为50nm~500nm。

5.根据权利要求4所述的蓄电设备用粘结剂组合物,其中,所述聚合物粒子的表面酸量为0.05mmol/g~2mmol/g。

6.一种蓄电设备电极用浆料,其含有权利要求1~权利要求5中任一项所述的蓄电设备用粘结剂组合物以及活性物质。

7.根据权利要求6所述的蓄电设备电极用浆料,其中,作为所述活性物质含有:选自橄榄石型含锂的磷酸化合物、钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、以及三元系镍钴锰酸锂中的至少1种。

8.根据权利要求6所述的蓄电设备电极用浆料,其中,含有碳材料作为所述活性物质。

9.一种蓄电设备电极,其具备集电体和将权利要求6所述的蓄电设备电极用浆料涂布在所述集电体的表面并干燥而形成的活性物质层。

10.一种蓄电设备,其具备权利要求9所述的蓄电设备电极。

蓄电设备用粘结剂组合物、蓄电设备电极用浆料、蓄电设备电极以及蓄电设备

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电设备用粘结剂组合物、蓄电设备电极用浆料、蓄电设备电极以及蓄电设备。

背景技术

[0002] 近年来,作为电子器件的驱动用电源,要求具有高电压且高能量密度的蓄电设备。作为这样的蓄电设备,期待锂离子电池、锂离子电容器等。

[0003] 这样的蓄电设备所使用的电极通过将含有活性物质和作为粘结剂发挥功能的聚合物的组合物(蓄电设备电极用浆料)涂布在集电体的表面并使其干燥来制造。作为被用作粘结剂的聚合物所要求的特性,可以举出活性物质彼此的结合能力和活性物质与集电体的密合能力。另外,还可以举出在裁断经涂布并干燥的组合物涂膜(以下,也称为“活性物质层”。)时,活性物质的微粉等不从活性物质层脱落的抗掉粉性等。这样的粘结剂材料显现良好的密合性,通过减少起因于该粘结剂材料的电池的内部电阻,从而能够对蓄电设备赋予良好的充放电特性。

[0004] 应予说明,根据经验已知对于上述活性物质彼此的结合能力和活性物质与集电体的密合能力以及抗掉粉性,性能的优劣大致呈比例关系。因此,在本说明书中,以下,有时将这些性能总括地使用“密合性”这一用语表示。

[0005] 最近,为了制作容量和充放电循环特性优异的电化学设备,正在研究与水的反应性高的正极活性物质的使用。而且,作为有机溶剂系的蓄电设备电极用粘结剂而最广泛使用的是聚偏二氟乙烯(PVDF)。虽然PVDF具有良好的粘合性和耐氧化性,但由于含有氟原子,环境负荷高且原料供给的不稳定性也在逐渐显化(例如,参照专利文献1)。

[0006] 在如此的背景之下,为了解决正极用浆料的诸多问题,提出了各种粘结剂材料(例如,参照专利文献1～2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平10—298386号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2019—194944号公报

发明内容

[0011] 然而,在以往使用的PVDF或使用含有在上述专利文献1中公开的磺化PVDF的正极用浆料的方法中,特别是在碱性条件下,已知伴随着脱HF而形成有交联体。如果该交联体在正极用浆料中形成,则有时会阻碍密合性。另外,在含有以往使用的PVDF的正极用浆料中,由于使用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N—甲基吡咯烷酮等非质子性极性溶剂,因此存在环境负荷高且除害设备、废液处理需要大量费用这一问题。因此,在正极用浆料中,对于不使用有机溶剂就能够制备合剂浆料的水系粘结剂的需求逐渐变高。

[0012] 本发明所涉及的几种方式是提供一种蓄电设备用粘结剂组合物,其是一种水系粘结剂,能够制作密合性和柔软性优异的蓄电设备电极,并且能够减少蓄电设备的内部电阻的上升而提高循环特性。

[0013] 本发明是为了解决上述课题的至少一部分而完成的,能够作为以下的任一方式来实现。

[0014] 本发明所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物的一个方式,

[0015] 含有聚合物(A)和液状介质(B),

[0016] 将上述聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,上述聚合物(A)含有:

[0017] 来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯(具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯除外)的重复单元(a1)15~64质量%,

[0018] 来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)35~84质量%;

[0019] 上述聚合物(A)的动态粘弹性的tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的峰顶在-50℃~0℃的范围仅出现1个,在50℃~150℃的范围仅出现1个。

[0020] 在上述蓄电设备用粘结剂组合物的一个方式中,

[0021] 上述聚合物(A)可以进一步含有来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)0.1~10质量%。

[0022] 在上述蓄电设备用粘结剂组合物的一个方式中,可以为

[0023] 在70℃、24小时的条件下使上述聚合物(A)浸渍于由体积分率1:1的碳酸丙烯酯与碳酸二乙酯构成的溶剂时的电解液溶胀率为120质量%~300质量%。

[0024] 在上述蓄电设备用粘结剂组合物的一个方式中,可以为

[0025] 上述聚合物(A)为聚合物粒子,

[0026] 上述聚合物粒子的数均粒径为50nm~500nm。

[0027] 在上述蓄电设备用粘结剂组合物的一个方式中,可以为

[0028] 上述聚合物粒子的表面酸量为0.05mmol/g~2mmol/g。

[0029] 本发明所涉及的蓄电设备电极用浆料的一个方式,

[0030] 含有上述任一方式的蓄电设备用粘结剂组合物和活性物质。

[0031] 在上述蓄电设备电极用浆料的一个方式中,

[0032] 作为上述活性物质,可以含有选自橄榄石型的含锂的磷酸化合物、钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂以及三元系镍钴锰酸锂中的至少1种。

[0033] 在上述蓄电设备电极用浆料的一个方式中,

[0034] 可以含有碳材料作为上述活性物质。

[0035] 本发明所涉及的蓄电设备电极的一个方式,

[0036] 具备集电体和活性物质层,上述活性物质层是将上述一个方式的蓄电设备电极用浆料涂布在上述集电体的表面并干燥而成。

[0037] 本发明所涉及的蓄电设备的一个方式,

[0038] 具备上述一个方式的蓄电设备电极。

[0039] 本发明所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可以是水系粘结剂,其提高蓄电设备电极的密合性和柔软性,并能够减少蓄电设备的内部电阻的上升而提高循环特性。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明所涉及的优选的实施方式详细地进行说明。应予说明,本发明并不仅限定于下述所记载的实施方式,应理解为还包括在不变更本发明的要旨的范围内实施的各种变形例。

[0041] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸~”表示“丙烯酸~”或“甲基丙烯酸~”,“~(甲基)丙烯酸酯”表示“~丙烯酸酯”或“~甲基丙烯酸酯”,“(甲基)丙烯酰胺”表示“丙烯酰胺”或“甲基丙烯酰胺”。

[0042] 在本说明书中,像“X~Y”这样记载的数值范围可解释为包括数值X作为下限值,并且包括数值Y作为上限值。

[0043] 1.蓄电设备用粘结剂组合物

[0044] 本发明的一个实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物含有聚合物(A)和液状介质(B)。关于上述聚合物(A),将该聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,含有:来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯(具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯除外)的重复单元(a1)15~64质量%,来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)35~84质量%。另外,上述聚合物(A)的动态粘弹性的tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的峰顶在-50℃~0℃的范围仅出现1个,在50℃~150℃的范围仅出现1个。

[0045] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可用作用于制作活性物质彼此的结合能力和活性物质与集电体的密合能力以及抗掉粉性、电极的柔软性提高的蓄电设备电极(活性物质层)的材料,也可以用作用于形成为了抑制由伴随着充放电而产生的树枝状晶体导致的短路的保护膜的材料。以下,对本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物中含有的成分详细地进行说明。

[0046] 1.1.聚合物(A)

[0047] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物含有聚合物(A)。聚合物(A)可以是分散在液状介质(B)中的胶乳状,也可以是溶解在液状介质(B)中的状态。

[0048] 以下,按照构成聚合物(A)的重复单元、聚合物(A)的物性、聚合物(A)的制造方法的顺序进行说明。

[0049] 1.1.1.构成聚合物(A)的重复单元

[0050] 关于聚合物(A),将该聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,含有:来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯(具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯除外)的重复单元(a1)(以下,也简称为“重复单元(a1)”。)15~64质量%、来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)(以下,也简称为“重复单元(a2)”。)35~84质量%。另外,聚合物(A)在含有重复单元(a1)以及重复单元(a2)以外,还可以含有来自于可与这些共聚的其他单体的重复单元。

[0051] 1.1.1.1.来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯的重复单元(a1)

[0052] 在本发明中,后述的多官能(甲基)丙烯酸酯以及具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯不包括在“具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯”中。将该聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯的重复单元(a1)的含有比例为15~64质量%。重复单元(a1)的含有比例的下限优选为15质量%,更优选为18质量%,特别优选为20质量%。重复单元(a1)的含有比例的上限优选为64质量%,更优选为60质量%,特

别优选为55质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a1),从而能够制作活性物质、填料的分散性良好且均质的活性物质层、保护膜,而且因电极的柔软性也提高,所以电极板的结构缺陷消失,示出良好的充放电特性。另外,能够对覆盖活性物质的表面的聚合物(A)赋予伸缩性,通过聚合物(A)伸缩可提高密合性,因此示出良好的充放电耐久特性。

[0053] 作为具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯,不作特别限定,但优选为(甲基)丙烯酸酯。作为像这样的(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2—乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯等,还可以使用选自这些中的1种以上。这些中,优选为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、以及(甲基)丙烯酸2—乙基己酯中的1种以上,更优选为选自(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸2—乙基己酯中的1种以上。

[0054] 1.1.1.2.来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)

[0055] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于芳香族乙烯基化合物的重复单元(a2)的含有比例优选为35~84质量%。重复单元(a2)的含有比例的下限优选为35质量%,更优选为40质量%,特别优选为45质量%。重复单元(a2)的含有比例的上限优选为84质量%,更优选为80质量%,特别优选为75质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a2),从而能够抑制分散于活性物质层中的聚合物(A)彼此的熔接且提高电解液的浸透性,因此减少内部电阻的上升,示出良好的重复充放电特性。进而,可以得到对用作活性物质的石墨等示出良好的粘合性且密合性优异的蓄电设备电极。

[0056] 作为芳香族乙烯基化合物,不作特别限定,可以举出苯乙烯、α—甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、氯苯乙烯、二乙烯基苯等,也可以使用选自这些中的1种以上。

[0057] 1.1.1.3.其他重复单元

[0058] 聚合物(A)在含有上述重复单元(a1)和上述重复单元(a2)以外,还可以含有来自于能够与这些共聚的其他单体的重复单元。作为像这样的重复单元,例如可以举出来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)(以下,也简称为“重复单元(a3)”)、来自于多官能(甲基)丙烯酸酯的重复单元(a4)(以下,也简称为“重复单元(a4)”)、来自于其他不饱和羧酸酯的重复单元(a5)(以下,也简称为“重复单元(a5)“”)、来自于(甲基)丙烯酰胺的重复单元(a6)(以下,也简称为“重复单元(a6)”)、来自于α,β—不饱和腈化合物的重复单元(a7)(以下,也简称为“重复单元(a7)”)、来自于具有磺酸基的化合物的重复单元(a8)(以下,也简称为“重复单元(a8)”)、来自于阳离子性单体的重复单元等。

[0059] <来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)>

[0060] 聚合物(A)可以含有来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)。作为不饱和羧酸,不作特别限定,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等单羧酸和二羧酸(包括酸酐),可以使用选自这些中的1种以上。作为不饱和羧酸,优选使用选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及衣康酸中的1种以上。

[0061] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于不饱和羧酸的重复单元(a3)的含有比例优选为0.1~10质量%,更优选为1~8质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a3),从而能够制作活性物质、填料的分散性良好且均质的活性物

质层、保护膜,因此电极板的结构缺陷消失,示出良好的充放电特性。

[0062] ＜来自于多官能(甲基)丙烯酸酯的重复单元(a4)＞

[0063] 聚合物(A)可以含有来自于多官能(甲基)丙烯酸酯的重复单元(a4)。聚合物(A)通过含有重复单元(a4),从而有时变得更容易抑制在电解液中的聚合物(A)的电解液溶胀率。

[0064] 应予说明,在本发明中,“多官能”是指(甲基)丙烯酸酯具有一个聚合性的双键以外,还具有选自聚合性的双键和环氧基中的1种以上的官能团。

[0065] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(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、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸乙二醇酯等,可使用选自这些中的1种以上。这些中,优选为选自(甲基)丙烯酸烯丙酯和乙二醇二(甲基)丙烯酸酯中的1种以上,特别优选为(甲基)丙烯酸烯丙酯。

[0066] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于多官能(甲基)丙烯酸酯的重复单元(a4)的含有比例优选为0.1～10质量%,更优选为1～8质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a4),从而更容易抑制在电解液中的聚合物(A)的电解液溶胀率,因此优选。

[0067] ＜来自于其他不饱和羧酸酯的重复单元(a5)＞

[0068] 聚合物(A)可以含有来自于其他不饱和羧酸酯的重复单元(a5)。在本发明中,“其他不饱和羧酸酯”是指除上述具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯和上述多官能(甲基)丙烯酸酯以外的不饱和羧酸酯。

[0069] 作为其他不饱和羧酸酯,不作特别限定,可以举出具有羟基的不饱和羧酸酯、具有苯氧基的不饱和羧酸酯等。作为具有羟基的不饱和羧酸酯,可以举出2—羟甲基(甲基)丙烯酸酯、2—羟乙基(甲基)丙烯酸酯、2—羟丙基(甲基)丙烯酸酯、3—羟丙基(甲基)丙烯酸酯、4—羟丁基(甲基)丙烯酸酯、5—羟戊基(甲基)丙烯酸酯、6—羟己基(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯等。作为具有苯氧基的不饱和羧酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯等。其他不饱和羧酸酯可以使用选自这些中的1种以上。这些中,优选为2—羟乙基(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯。应予说明,聚合物(A)优选不含有来自于具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯的重复单元。

[0070] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于其他不饱和羧酸酯的重复单元(a5)的含有比例优选为0～10质量%,更优选为1～8质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a5),从而有时活性物质、填料的浆料中的分散性良好。另外,有时得到的活性物质层的柔软性变得适度,集电体与活性物质层的密合性提高。

[0071] ＜来自于(甲基)丙烯酰胺的重复单元(a6)＞

[0072] 聚合物(A)可以含有来自于(甲基)丙烯酰胺的重复单元(a6)。作为(甲基)丙烯酰胺,不作特别限定,可以举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N—异丙基丙烯酰胺、N,N—二甲基丙烯酰胺、N,N—二甲基甲基丙烯酰胺、N,N—二乙基丙烯酰胺、N,N—二乙基甲基丙烯酰胺、N,N—二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N—二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、N—羟甲基丙烯酰胺、N—羟甲基甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、马来酰胺等,可以使用选自这些中的1种以上。

[0073] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于(甲基)丙烯酰胺的重复单元(a6)的含有比例优选为0～5质量%,更优选为1～4质量%。聚合物(A)通过在上

述范围内含有重复单元(a6),从而有时活性物质、填料的浆料中的分散性良好。另外,有时得到的活性物质层的柔软性适度,集电体与活性物质层的密合性提高。

[0074] 来自于<α,β-不饱和腈化合物的重复单元(a7)>

[0075] 聚合物(A)可以含有来自于α,β-不饱和腈化合物的重复单元(a7)。作为α,β-不饱和腈化合物,不作特别限定,可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈、α-氯丙烯腈、α-乙基丙烯腈、偏二氰乙烯等,可以使用选自这些中的1种以上。这些中,优选为选自丙烯腈和甲基丙烯腈中的1种以上,特别优选为丙烯腈。

[0076] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于α,β-不饱和腈化合物的重复单元(a7)的含有比例优选为0~10质量%,更优选为1~8质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a8),从而有时能够提高与该聚合物(A)的电解液的亲和性,使Li离子的脱插入变得容易,并示出良好的充放电特性。

[0077] <来自于具有磺酸基的化合物的重复单元(a8)>

[0078] 聚合物(A)可以含有来自于具有磺酸基的化合物的重复单元(a8)。作为具有磺酸基的化合物,不作特别限定,可以举出乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸磺基乙基酯、(甲基)丙烯酸磺基丙基酯、(甲基)丙烯酸磺基丁基酯、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、丙烯酰胺叔丁基磺酸、2-羟基-3-丙烯酰胺丙烷磺酸、3-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸等化合物以及它们的碱盐等,可以使用选自这些中的1种以上。

[0079] 将聚合物(A)中含有的重复单元的合计设为100质量%时,来自于具有磺酸基的化合物的重复单元(a8)的含有比例优选为0~10质量%,更优选为1~6质量%。聚合物(A)通过在上述范围内含有重复单元(a8),从而能够制作活性物质、填料的分散性良好且均质的活性物质层、保护膜,因此有时电极板的结构缺陷消失,示出良好的充放电特性。

[0080] <来自于阳离子性单体的重复单元>

[0081] 聚合物(A)可以含有来自于阳离子性单体的重复单元。作为阳离子性单体,不作特别限定,优选为选自仲胺(盐)、叔胺(盐)和季胺盐中的至少1种的单体。作为阳离子性单体,不作特别限定,可以举出(甲基)丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯氯化甲基季盐、(甲基)丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸3-(二乙基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸4-(二甲基氨基)苯酯、(甲基)丙烯酸2-[(3,5-二甲基吡唑)羰基氨基]乙酯、(甲基)丙烯酸2-(0-[1'-甲基亚丙基氨基]羰基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(1-氮丙啶基)乙酯、甲基丙烯酰基胆碱氯化物、异氰尿酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、2-乙烯基吡啶、喹哪啶红、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、4'-肼基-2-苤唑二盐酸盐水合物、4-(4-二甲基氨基苯乙烯基)喹啉、1-乙烯基咪唑、二烯丙基胺、二烯丙基胺盐酸盐、三烯丙基胺、二烯丙基二甲基氯化铵、二氯丙烯胺、N-烯丙基苄胺、N-烯丙基苯胺、2,4-二氨基-6-二烯丙基氨基-1,3,5-三嗪、N-反式-肉桂基-N-甲基-(1-萘甲基)胺盐酸盐、反式-N-(6,6-二甲基-2-庚烯-4-炔基)-N-甲基-1-萘甲胺盐酸盐等,可以使用选自这些中的1种以上。

[0082] 1.1.2.聚合物(A)的物性

[0083] 1.1.2.1.动态粘弹性

[0084] 在以下述测定方法对聚合物(A)测定动态粘弹性的情况下,tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的峰顶在-50℃~0℃的范围仅出现1个,在50℃~150℃的范围仅出现1个。

[0085] 该动态粘弹性测定的测定样品是聚合物(A)的膜。聚合物(A)的膜按照如下制作:将聚合物(A)在40℃下干燥24小时,制作1.0±0.3mm厚度的均匀的膜,将该膜在真空干燥机内、在160℃下干燥30分钟后,剪切出10mm×10mm的条形的膜。接着,使用下述动态粘弹性测定装置,以平行板(制品名"PP－12")固定测定样品,根据下述测定条件并在－70℃～180℃的温度区域进行测定。从得到的tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的温度依存性的图中,分别求出tanδ的峰顶温度中低温侧的峰顶温度Tp1(℃)和高温侧的峰顶温度Tp2(℃)。

[0086] •测定条件:剪切模式,测定频率0.01～1Hz,升温速度0.1℃/min

[0087] •动态粘弹性测定装置:Anton Paar公司制,型式"MCR 301"

[0088] 聚合物(A)的动态粘弹性测定的tanδ的峰顶中,低温侧的峰顶温度Tp1(℃)优选存在于如下温度范围:优选为－50℃～0℃,更优选为－48℃～－3℃,特别优选为－45℃～－5℃。峰顶在上述温度范围存在1个是表示在相同温度范围中粘性高。认为因该粘性的高度,从而能够维持相同温度范围的聚合物(A)的高密合力,并能够显现良好的密合性。进而认为也能够提高电极的柔软性,可以得到示出良好的充放电特性的蓄电设备。

[0089] 聚合物(A)的动态粘弹性测定的tanδ的峰顶中高温侧的峰顶温度Tp2(℃)优选存在于如下温度范围:优选为50℃～150℃,更优选为60℃～145℃,特别优选为70℃～140℃。峰顶在上述温度范围存在1个是表示在相同温度范围中形成有均匀交联组成的聚合物。认为因该粘性的高度,表示相同温度范围的聚合物(A)的均匀交联组成量多,显示聚合物(A)的硬度,并能够减少内部电阻的上升。

[0090] 作为tanδ的峰顶温度Tp1和Tp2的调整方法,可以举出调整聚合物(A)的聚合时的单体组成的方法等。

[0091] 1.1.2.2.电解液溶胀率

[0092] 在70℃、24小时的条件下使聚合物(A)浸渍于由体积分率1:1的碳酸丙烯酯与碳酸二乙酯构成的溶剂时的溶胀率(在本说明书中,也称为"电解液溶胀率"。)优选为120质量%～300质量%,更优选为130质量%～280质量%,特别优选为140质量%～250质量%。如果聚合物(A)的电解液溶胀率在上述范围内,聚合物(A)可通过吸收电解液而适度溶胀。其结果是,溶剂化的锂离子能够容易地到达活性物质。并且,如果是上述范围内的电解液溶胀率,则对聚合物(A)的活性物质的覆盖性变低,有效地减少电极电阻,示出良好的充放电特性。

[0093] 1.1.2.3.数均粒径

[0094] 在聚合物(A)作为粒子而存在的情况下,该粒子的数均粒径优选为50nm～500nm,更优选为60nm～450nm,特别优选为70nm～400nm。如果聚合物(A)的粒子的数均粒径在上述范围内,则聚合物(A)的粒子变得容易吸附在活性物质的表面,所以伴随着活性物质的移动,聚合物(A)的粒子也可以追随着移动。其结果能够抑制迁移,所以有时能够减少电特性的劣化。聚合物(A)的数均粒径可通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0095] 1.1.2.4.表面酸量

[0096] 在聚合物(A)作为粒子而存在的情况下,该粒子的表面酸量优选为0.05mmol/g～2mmol/g,更优选为0.1mmol/g～1.8mmol/g,特别优选为0.15mmol/g～1.5mmol/g。如果聚合物(A)的粒子的表面酸量在上述范围内,则能够制作稳定且均质的浆料。如果使用这样均质的浆料来制作活性物质层,则可以得到活性物质与聚合物(A)的粒子均匀地分散的、厚度偏

差小的活性物质层。其结果是能够抑制在电极内的充放电特性的偏差,因此可以得到示出良好的充放电特性的蓄电设备。聚合物(A)的表面酸量可以通过后述的实施例所记载的方法来测定。

[0097] 1.1.3.聚合物(A)的制造方法

[0098] <聚合工序>

[0099] 对聚合物(A)的制造方法不作特别限定,溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳化聚合法等任一方法均可以使用。作为聚合反应,离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等任一反应均可以使用。作为聚合所使用的聚合引发剂,例如可以举出过氧化月桂酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二—2—乙基已酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化3,3,5—三甲基已酰等有机过氧化物;α,α'—偶氮二异丁腈腈等偶氮化合物;过硫酸铵、过硫酸钾等。

[0100] 在上述聚合法中,例如优选在公知的乳化剂、链转移剂、聚合引发剂等的存在下进行的乳化聚合法。

[0101] 作为乳化聚合法所使用的乳化剂,可以举出高级醇的硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、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;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;全氟丁基磺酸盐、含全氟烷基的磷酸酯、含全氟烷基的羧酸盐、全氟烷基环氧乙烷加成物等氟系表面活性剂等,可以使用选自这些中的1种以上。

[0102] 作为乳化聚合法所使用的链转移剂和聚合引发剂,可以使用专利第5999399号公报等所记载的化合物。

[0103] 用于合成聚合物(A)的乳化聚合法可以进行一段聚合,也可以进行二段聚合以上的多段聚合。

[0104] 在通过一段聚合进行聚合物(A)的合成的情况下,在适当的乳化剂、链转移剂、聚合引发剂等存在下,可以对上述单体的混合物利用优选在40~80℃下、优选为4~36小时的乳化聚合。

[0105] 在通过二段聚合进行聚合物(A)的合成的情况下,各阶段的聚合优选以以下的方式设定。

[0106] 第一段聚合所使用的单体的使用比例相对于单体的全质量(第一段聚合所使用的单体的质量与第二段聚合所使用的单体的质量的合计)优选为20~99质量%的范围,更优选为25~99质量%的范围。通过以这样的单体的使用比例进行第一段聚合,从而能够得到分散稳定性优异、难以产生凝结物的聚合物(A)的粒子的同时,还能够抑制蓄电设备用粘结剂组合物的经时性的粘度上升,因此优选。

[0107] 第二段聚合所使用的单体的种类及其使用比例可以与第一段聚合所使用的单体的种类及其使用比例相同,也可以不同。

[0108] 从得到的聚合物(A)的粒子的分散性的观点出发,各阶段的聚合条件优选设定为以下的方式。

[0109] ·第一段聚合:优选为40~80℃的温度、优选为2~36小时的聚合时间、优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上的聚合转化率。

[0110] • 第二段聚合:优选为40～80℃的温度、优选为2～18小时的聚合时间。

[0111] 通过使乳化聚合的全固体成分浓度为50质量%以下,从而能够以得到的聚合物(A)的粒子的分散稳定性良好的状态进行聚合反应。该全固体成分浓度优选为48质量%以下,更优选为45质量%以下。

[0112] 无论是将聚合物(A)的合成作为一段聚合进行的情况,还是利用二段聚合法的情况,均优选在乳化聚合结束后在聚合混合物中添加中和剂,由此将pH调整为4.5～10.5左右,优选调整为5～10,更优选调整为5.5～9.5。作为这里使用的中和剂,不作特别限定,例如可以举出氢氧化钠、氢氧化钾等金属氢氧化物;氨等。通过设定成上述的pH范围,从而聚合物(A)的稳定性良好。进行中和处理后,通过浓缩聚合混合物,从而可以一边维持聚合物(A)的良好的稳定性一边提高固体成分浓度。

[0113] 1.1.4.聚合物(A)的含有比例

[0114] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物中的聚合物(A)的含有比例在聚合物成分100质量%中优选为10～100质量%,更优选为20～95质量%,特别优选为25～90质量%。这里,聚合物成分中除了含有聚合物(A)以外,还含有后述的聚合物(A)以外的聚合物、以及增稠剂等。

[0115] 1.2.液状介质(B)

[0116] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物含有液状介质(B)。作为液状介质(B),优选为含有水的水系介质,更优选为水。可以使上述水系介质中含有水以外的非水系介质。作为该非水系介质,例如可以举出酰胺化合物、烃、醇、酮、酯、胺化合物、内酯、亚砜、砜化合物等,可以使用选自这些中的1种以上。本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物通过使用水系介质作为液状介质(B),从而对环境波及的负面影响的程度变低,对操作作业者的安全性也变高。

[0117] 水系介质中含有的非水系介质的含有比例在水系介质100质量%中优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,特别优选为实际上不含有。这里,“实际上不含有”是指不是有意添加非水系介质作为液状介质的程度的意思,可以含有制备蓄电设备用粘结剂组合物时不可避免地混入的非水系介质。

[0118] 1.3.其他添加剂

[0119] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可以根据需要含有上述成分以外的添加剂。作为像这样的添加剂,例如可以举出例如聚合物(A)以外的聚合物、防腐剂、增稠剂等。

[0120] 1.3.1.聚合物(A)以外的聚合物

[0121] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可以含有聚合物(A)以外的聚合物。作为像这样的聚合物,不作特别限定,可以举出不饱和羧酸酯或将它们的衍生物作为构成单元而含有的丙烯酸系聚合物、PVDF(聚偏二氟乙烯)等氟系聚合物等。这些聚合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。通过含有这些聚合物,从而有时柔软性、密合性进一步提高。

[0122] 1.3.2.防腐剂

[0123] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可以含有防腐剂。通过含有防腐剂,从而在储藏蓄电设备用粘结剂组合物时,有时能够抑制细菌、霉菌等增殖而产生异物。

作为防腐剂的具体例,可以举出专利第5477610号公报等中记载的化合物。

[0124] 1.3.3.增稠剂

[0125] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物可以含有增稠剂。通过含有增稠剂,从而有时可以进一步提高浆料的涂布性、得到的蓄电设备的充放电特性等。

[0126] 作为增稠剂的具体例,例如可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素化合物;海藻酸等多糖类;聚(甲基)丙烯酸;上述纤维素化合物或上述聚(甲基)丙烯酸的铵盐或碱金属盐;聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、乙烯－乙烯醇共聚合物等聚乙烯醇系(共)聚合物;(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸等不饱和羧酸与乙烯酯的共聚合物的皂化物等水溶性聚合物。这些中,优选为羧甲基纤维素的碱金属盐、聚(甲基)丙烯酸的碱金属盐等。

[0127] 作为这些增稠剂的市售品,例如可以举出CMC1120、CMC1150、CMC2200、CMC2280、CMC2450(以上为株式会社Daicel制)等羧甲基纤维素的碱金属盐。

[0128] 在本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物中含有增稠剂的情况下,增稠剂的含有比例相对于蓄电设备用粘结剂组合物的总固体成分量100质量%优选为5质量%以下,更优选为0.1～3质量%。

[0129] 1.4.蓄电设备用粘结剂组合物的pH

[0130] 本实施方式所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物的pH优选为4.5～10.5,更优选为5～10,特别优选为5.5～9.5。如果pH在上述范围内,则能够抑制流平性不足、液体滴落等问题的产生,容易制造兼备良好的电特性和密合性的蓄电设备电极。

[0131] 本说明书的“pH”是指按照以下的方式测定的物性。在25℃下,利用使用了玻璃电极的pH计、依照JIS Z 8802:2011而测定的值,上述玻璃电极是使用中性磷酸盐标准液和硼酸盐标准液作为pH标准液进行校正。作为像这样的pH计,例如可以举出东亚DKK株式会社制“HM－7J”、株式会社堀场制作所制“D－51”等。

[0132] 应予说明,不可否定蓄电设备用粘结剂组合物的pH会受到构成聚合物(A)的单体组成的影响,但并不仅由单体组成确定。即,一般而言,已知即使是相同的单体组成,蓄电设备用粘结剂组合物的pH也会因聚合条件等而发生变化,本申请说明书的实施例只不过示出了其中一个例子。

[0133] 例如,即使是相同的单体组成,在将不饱和羧酸从最初就全部投入聚合反应液中、然后依次添加其他单体而进行添加的情况,以及将不饱和羧酸以外的单体投入聚合反应液中、最后添加不饱和羧酸的情况中,在得到的聚合物的表面露出的、来自于不饱和羧酸的羧基的量是不同的。认为如此在聚合方法中即使仅变更添加单体的顺序,蓄电设备用粘结剂组合物的pH也大不相同。

[0134] 2.蓄电设备用浆料

[0135] 本发明的一个实施方式所涉及的蓄电设备用浆料含有上述蓄电设备用粘结剂组合物。上述蓄电设备用粘结剂组合物可用作用于制作保护膜的材料,上述保护膜用于抑制由伴随着充放电产生的树枝状晶体导致的短路,还可用作用于制作蓄电设备电极(活性物质层)的材料,上述蓄电设备电极(活性物质层)提高活性物质彼此的结合能力和活性物质与集电体的密合能力、以及抗掉粉性。因此,对用于制作保护膜的蓄电设备用浆料(以下,也称为“保护膜用浆料”。)和用于制作蓄电设备电极的活性物质层的蓄电设备用浆料(以下,也称为“蓄电设备电极用浆料”。)分开说明。

[0136] 2.1.保护膜用浆料

[0137] “保护膜用浆料”是指将其涂布在电极、隔离件的表面或其两者后使其干燥而在电极或隔离件表面或其两者上为了制作保护膜所使用的分散液。本实施方式所涉及的保护膜用浆料,可以仅由上述的蓄电设备用粘结剂组合物构成,还可以含有无机填料。作为无机填料,可以举出在日本特开2020—184461号公报中记载的无机填料。

[0138] 2.2.蓄电设备电极用浆料

[0139] “蓄电设备电极用浆料”是指为了将其涂布在集电体的表面后使其干燥而在集电体表面上而制作活性物质层所使用的分散液。本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料含有上述蓄电设备用粘结剂组合物和活性物质。以下,对本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中能够含有的成分进行说明。

[0140] 2.2.1.聚合物(A)

[0141] 对于聚合物(A)的组成、物性、制造方法等如上所述,因此省略说明。

[0142] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中的聚合物成分的含有比例相对于活性物质100质量份优选为1～8质量份,更优选为1～7质量份,特别优选为1.5～6质量份。如果聚合物成分的含有比例在上述范围内,则浆料中的活性物质的分散性良好,浆料的涂布性也优异。这里,聚合物成分包含聚合物(A)、根据需要而添加的聚合物(A)以外的聚合物、以及增稠剂等。

[0143] 2.2.2.活性物质

[0144] 作为本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料所使用的活性物质,可以举出正极活性物质和负极活性物质。作为它们的具体例,例如可以举出碳材料、硅材料、包含锂原子的氧化物、硫化合物、铅化合物、锡化合物、砷化合物、锑化合物、铝化合物、多并苯等导电性高分子;以$A_XB_YO_Z$(其中,A为碱金属或过渡金属,B为选自钴、镍、铝、锡、锰等过渡金属中的至少1种,O表示氧原子,X、Y以及Z分别为1.10＞X＞0.05、4.00＞Y＞0.85、5.00＞Z＞1.5的范围的数。)表示的复合金属氧化物或其他金属氧化物等。作为它们的具体例,可以举出在专利第5999399号公报等中记载的化合物。

[0145] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料在制作正极和负极的任一蓄电设备电极时均可使用,特别优选用于正极。

[0146] 使用本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料而制作的锂离子二次电池电极,即使在使用包含锂原子的氧化物作为正极活性物质的情况下也能够示出良好的电特性。作为该理由,认为这是因为聚合物(A)能够牢固地粘合包含锂原子的氧化物的同时,即使在充放电中也能够维持牢固地粘合包含锂原子的氧化物的状态。

[0147] 作为包含上述锂原子的氧化物,例如可以举出选自以下述通式(1)表示、并且具有橄榄石型晶体结构的含锂原子的氧化物(橄榄石型含锂的磷酸化合物)中的1种以上。

[0148] $Li_{1-x}M_x(AO_4)$ ・・・・・(1)

[0149] (式(1)中,M为选自Mg、Ti、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga、Ge、以及Sn中的至少1种的金属离子,A为选自Si、S、P、以及V中的至少1种,x为满足0＜x＜1的关系。)

[0150] 应予说明,上述通式(1)的x的值是根据M和A的价数、以使上述通式(1)整体的价数为0价的方式选择。

[0151] 作为橄榄石型含锂的磷酸化合物,例如可以举出$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiMnPO_4$、$Li_{0.9}$

$_0Ti_{0.05}Nb_{0.05}Fe_{0.30}Co_{0.30}Mn_{0.30}PO_4$等。这些中,特别是$LiFePO_4$(磷酸铁锂)因成为原料的铁化合物的获得较为容易且廉价,所以优选。

[0152] 橄榄石型含锂的磷酸化合物的平均粒径优选在1～30μm的范围,更优选在1～25μm的范围,特别优选在1～20μm的范围。

[0153] 另外,在活性物质层中可以含有以下例示的活性物质。例如可以举出聚多并苯等导电性高分子;以$A_XB_YO_Z$(其中,A为碱金属或过渡金属,B为选自钴、镍、铝、锡、锰等过渡金属中的至少1种,O表示氧原子,X、Y以及Z分别为1.10＞X＞0.05、4.00＞Y＞0.85、5.00＞Z＞1.5的范围的数。)表示的复合金属氧化物或其他金属氧化物等。

[0154] 作为上述复合金属氧化物,例如可以举出钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、三元系镍钴锰酸锂等。

[0155] 使用本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料而制作的蓄电设备电极,即使在使用包含锂原子的氧化物作为正极活性物质的情况下,也能够示出良好的电特性。作为该理由,认为这是因为聚合物(A)能够牢固地粘合包含锂原子的氧化物的同时,即使在充放电中也能维持使包含锂原子的氧化物牢固地粘合的状态。

[0156] 另一方面,在制作负极的情况下,在上述例示的活性物质中也优选为硅材料和碳材料的混合物。碳材料伴随着充放电的体积变化小于硅材料,因此通过使用硅材料与碳材料的混合物作为负极活性物质,从而能够缓解硅材料的体积变化的影响,可以使活性物质层与集电体的密合能力进一步提高。

[0157] 2.2.3.其他成分

[0158] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中,除上述成分以外,可以根据需要添加其他成分。作为这样的成分,例如可以举出聚合物(A)以外的聚合物、增稠剂、液状介质、导电助剂、pH调整剂、防腐剂、纤维素纤维等。作为聚合物(A)以外的聚合物和增稠剂,可以在上述“1.3.其他添加剂”的项中例示的化合物中适当地选择,并以同样的目的和含有比例使用。

[0159] ＜液状介质＞

[0160] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中,除了从蓄电设备用粘结剂组合物中引入的部分,可进一步添加液状介质。添加的液状介质可以与蓄电设备用粘结剂组合物中含有的液状介质(B)为相同种类,也可以不同,优选从上述“1.2.液状介质(B)”的项中例示的液状介质中选择并使用。

[0161] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料的液状介质(包含从蓄电设备用粘结剂组合物中引入的部分。)的含有比例优选浆料中的固体成分浓度(浆料中的液状介质以外的成分的合计质量在浆料的总质量中所占比例。以下也相同。)成为30～70质量%的比例,更优选成为40～60质量%的比例。

[0162] ＜导电助剂＞

[0163] 将赋予导电性的同时,缓冲因锂离子的出入而导致的活性物质的体积变化作为目的,可以进一步在本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中添加导电助剂。

[0164] 作为导电助剂的具体例,可以举出活性炭、乙炔黑、科琴黑、炉法炭黑、石墨、碳纤维、富勒烯、碳纳米管等碳。这些中,可优选使用乙炔黑或碳纳米管。导电赋予剂的含有比例相对于活性物质100质量份优选为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。

[0165] ＜pH调整剂•防腐剂＞

[0166] 将根据活性物质的种类而抑制集电体的腐蚀作为目的,可以进一步向本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中添加pH调整剂和/或防腐剂。

[0167] 作为pH调整剂,例如可以举出盐酸、磷酸、硫酸、乙酸、甲酸、磷酸铵、硫酸铵、乙酸铵、甲酸铵、氯化铵、氢氧化钠、氢氧化钾等,这些中,优选为硫酸、硫酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾。另外,也可以从聚合物(A)的制造方法中记载的中和剂中选择并使用。

[0168] 作为防腐剂,可以举出偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾、偏钨酸铵、偏钨酸钠、偏钨酸钾、仲钨酸铵、仲钨酸钠、仲钨酸钾、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾等。这些中,优选为仲钨酸铵、偏钒酸铵、偏钒酸钠、偏钒酸钾、钼酸铵。

[0169] ＜纤维素纤维＞

[0170] 可以进一步向本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料中添加纤维素纤维。通过添加纤维素纤维,从而有时能够提高活性物质对集电体的密合性。认为纤维状的纤维素纤维通过线粘接或线接触而将邻接的活性物质彼此纤维状密合,由此能够防止活性物质的脱落的同时,能够提高对集电体的密合性。

[0171] 2.2.4.蓄电设备电极用浆料的制备方法

[0172] 本实施方式所涉及的蓄电设备电极用浆料只要含有上述蓄电设备用粘结剂组合物和活性物质,就可以通过任一方法来制造。从更高效且廉价地制造具有更良好的分散性和稳定性的浆料的观点出发,优选在上述蓄电设备用粘结剂组合物中加入活性物质和根据需要所使用的任意的添加成分,通过将这些混合而制造。作为具体的制造方法,例如可以举出专利第5999399号公报等中记载的方法。

[0173] 3.蓄电设备电极

[0174] 本发明的一个实施方式所涉及的蓄电设备电极具备集电体和在上述集电体的表面上涂布上述蓄电设备电极用浆料并对其干燥而形成的活性物质层。上述蓄电设备电极可通过在金属箔等集电体的表面上涂布上述的蓄电设备电极用浆料而形成涂膜,接着干燥该涂膜而形成活性物质层来制造。如此制造的蓄电设备电极是在集电体的表面上粘接有活性物质层而成,上述活性物质层含有上述聚合物(A)、活性物质以及根据需要而添加的任意成分,因此可以得到密合性和柔软性优异、减少内部电阻的上升且循环特性优异的蓄电设备。

[0175] 作为集电体,只要是由导电性材料构成的集电体就不作特别限制,例如可以举出专利第5999399号公报等中记载的集电体。

[0176] 4.蓄电设备

[0177] 本发明的一个实施方式所涉及的蓄电设备具备上述的蓄电设备电极,还含有电解液,可以使用隔离件等部件并按照常规方法进行制造。作为具体的制造方法,例如可以举出如下方法:使负极与正极经由隔离件重叠,将其根据电池形状而进行卷绕、折叠等而收纳于电池容器,将电解液注入该电池容器中并封口的方法等。电池的形状可以为纽扣型、圆筒型、方形、层叠型等适宜的形状。

[0178] 电解液可以为液状,也可以为凝胶状,根据活性物质的种类,可以从用于蓄电设备的公知的电解液中选择有效显示作为电池的功能的电解液。电解液可以是将电解质溶解于适当的溶剂而形成的溶液。对于这样的电解质、溶剂,例如可以举出专利第5999399号公报

等中记载的化合物。

[0179] 上述蓄电设备能够适用于需要以大电流密度的放电的锂离子二次电池、双电层电容器、锂离子电容器等。这些中,特别优选为锂离子二次电池。在本实施方式所涉及的蓄电设备电极和蓄电设备中,蓄电设备用粘结剂组合物以外的部件可以使用公知的锂离子二次电池用、双电层电容器用、锂离子电容器用的部件。

[0180] 5.实施例

[0181] 以下,基于实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不限定于这些实施例。实施例、比较例中的“份”和“%”只要没有特别说明,就是质量基准。

[0182] 5.1.实施例1

[0183] 5.1.1.蓄电设备用粘结剂组合物的制备

[0184] 在容量7升的分离式烧瓶中投入水90质量份和十二烷基苯磺酸钠0.2质量份,以及充分搅拌作为单体的丙烯酸正丁酯(BA)15质量份、甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)1质量份、苯乙烯(ST)5质量份,制备含有上述单体的混合物的单体乳化液。

[0185] 开始上述分离式烧瓶内部的升温,在内部的温度达到60℃的时刻,添加作为聚合引发剂的过硫酸铵0.5质量份。然后,将分离式烧瓶升温至70℃,使其聚合6小时。确认转化率超过80%,投入水60质量份和十二烷基苯磺酸钠0.3质量份,以及充分搅拌了作为单体的甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)1质量份、苯乙烯(ST)68质量份、丙烯酸(AA)5质量份、丙烯腈(AN)5质量份,经3小时缓慢地添加含有上述单体混合物的单体乳化液。然后,将分离式烧瓶的内部的温度升温至85℃,维持此温度3小时,进行聚合反应。3小时后,冷却分离式烧瓶而停止反应,然后添加氢氧化钠水溶液,将pH调整为8.0,由此得到水分散体,其含有由聚合物(A)构成的粒子40质量%。

[0186] 5.1.2.聚合物(A)的物性评价

[0187] 根据下述方法,对上述得到的聚合物(A)测定动态粘弹性、电解液溶胀率、pH、数均粒径、以及表面酸量。在pH、数均粒径和表面酸量的测定中,将聚合物(A)的水分散体作为测定试料。将其结果示于表1。

[0188] <动态粘弹性的测定>

[0189] 将聚合物(A)的膜用作动态粘弹性测定的测定样品。关于聚合物(A)的膜,将聚合物(A)在40℃下干燥24小时,制作1.0±0.3mm厚度的均匀的膜,将该膜在真空干燥机内以160℃干燥30分钟后,剪切出10mm×10mm的条形的膜。接着,使用下述的动态粘弹性测定装置,利用平行板(制品名“PP-12”)固定测定样品,根据下述测定条件,在-70℃~180℃的温度区域进行测定。从得到的tanδ(损失弹性模量/储存弹性模量)的温度依存性的图中分别求出tanδ的峰顶温度中低温侧的峰顶的温度Tp1(℃)和高温侧的峰顶的温度Tp2(℃)。

[0190] • 测定条件:剪切模式,测定频率1Hz,升温速度5℃/min

[0191] • 动态粘弹性测定装置:Anton Paar公司制,型式“MCR 301”

[0192] <电解液溶胀率的测定>

[0193] 将上述得到的聚合物(A)在40℃的恒温槽干燥24小时而制成膜。将该膜1g浸渍于由碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二乙酯(DEC)构成的混合液(PC/DEC=1/1(体积比),以下将该混合液称为“PC/DEC”。)20mL中,在70℃下静置24小时。接着,用300网格的金属丝网过滤,分离出不溶成分后,对蒸发除去溶解成分的PC/DEC而得的残存物的重量(Y(g))进行测定。另外,

使附着在通过上述的过滤而分离出的不溶成分(膜)的表面上的PC/DEC吸收到纸上而去除后,测定该不溶成分(膜)的重量(Z(g))。根据下述式(2)算出电解液溶胀率。

[0194] 电解液溶胀率(质量%)=(Z/(1—Y))×100・・・・・(2)

[0195] <pH的测定>

[0196] 使用pH计(株式会社堀场制作所制)对上述得到的聚合物(A)的水分散体测定25℃的pH。

[0197] <数均粒径的测定>

[0198] 利用移液管将使上述得到的聚合物(A)的水分散体稀释为0.1wt%的胶乳滴加1滴在胶棉支撑膜上,进而利用移液管将1wt%的磷钨酸溶液滴加1滴在胶棉支撑膜上,并风干12小时,准备试料。对如此准备的试料使用透射式电子显微镜(TEM,株式会社日立High Technologies制,型号"H—7650")、以10K(倍率)观察倍率,根据HITACHI EMIP的程序实施图像解析,算出随机选择的50个聚合物(A)的粒子的数均粒径。

[0199] <表面酸量的测定>

[0200] 将上述得到的聚合物(A)的粒子的表面酸量按照如下方式进行测定。首先,确认在电位差滴定装置(京都电子工业株式会社制,型式"AT—510")的滴定滴管・主体上部的试药瓶内填充有0.005mol/L的硫酸,并确认超纯水的导电率为2μS以下。接着,为了排空滴管内的空气而进行吹扫,进一步进行喷嘴的除泡。然后,将以固体成分换算为约1g的上述得到的聚合物(A)采取到300mL烧杯中,记录该样品重量。向其中加入超纯水稀释至200mL后,滴加1mol/L氢氧化钠水溶液。在临近终点时,搅拌30秒左右,确认导电率稳定。按下测定程序的RESET按钮,形成测定待机状态。按下测定程序的START按钮,利用0.005mol/L的硫酸开始测定。如果到达终点,则其自动地结束,文件被保存,因此解析得到的曲线,由使用的硫酸量、并利用下述式(3)求出表面酸量。

[0201] 表面酸量(mmol/g)=在粒子表面的羧酸区域使用的酸量[mL]×酸的浓度[mol/L]×电离度/样品重量[g]/1000・・・・・(3)

[0202] 5.1.3.非水系二次电池正极用浆料的制备

[0203] 在双轴型行星式混合器(PRIMIX株式会社制,商品名"TKHIVIS MIX 2P—03")中投入上述聚合物(A)2质量份(固体成分换算值,作为上述得到的聚合物(A)的水分散体添加)、作为正极活性物质的NMC622(商品名"ME—8A",北京当升公司制)100质量份、乙炔黑5质量份、增稠剂(商品名"CMC2200",株式会社Daicel制)1质量份、以及水20质量份,在60rpm下进行1小时的搅拌。

[0204] 然后,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70%后,使用搅拌脱泡机(株式会社Thinky制,商品名"脱泡练太郎"),在200rpm下搅拌混合2分钟、在1800rpm下搅拌混合5分钟、进一步在真空下(约5.0×10^{3}Pa)以1800rpm搅拌混合1.5分钟,由此制备非水系二次电池正极用浆料。

[0205] 5.1.4.非水系二次电池用正极的制作和物性评价

[0206] 5.1.4.1.非水系二次电池用正极的制作

[0207] 将上述得到的非水系二次电池正极用浆料以干燥后的膜厚为100μm的方式、利用刮刀法均匀地涂布在由厚度20μm的铝箔构成的集电体的表面上,在120℃下干燥20分钟。然后,以形成的膜(正极活性物质层)的密度为3.0g/cm^{3}的方式、使用辊加压机进行加压加工,

由此得到非水系二次电池用正极。

[0208] 5.1.4.2.非水系二次电池用正极的物性评价

[0209] ＜密合强度的评价＞

[0210] 在上述得到的非水系二次电池用正极的表面上,使用刀,以2mm间隔纵横分别刻入10条从活性物质层到达集电体的深度为止的切口,制作棋盘格的切口。在该切口上贴附宽度18mm的粘性胶带(NICHIBAN株式会社制,商品名“Cellotape”(注册商标)JIS Z 1522:2009规定)并立即剥离,通过目视观察判定并评价活性物质的脱落的程度。评价基准如下。将评价结果示于表1。

[0211] (评价基准)

[0212] •5点:活性物质层的脱落为0个。

[0213] •4点:活性物质层的脱落为1～5个。

[0214] •3点:活性物质层的脱落为6～20个。

[0215] •2点:活性物质层的脱落为21～40个。

[0216] •1点:活性物质层的脱落为41个以上。

[0217] ＜卷起性的评价＞

[0218] 将上述得到的非水系二次电池用正极冲裁成4cm×6cm的形状。将冲裁的电极在160℃下真空干燥6小时。然后,将电极置于干燥室内,使用安田精机制0.514—Type1涂膜屈曲试验机、根据圆筒心轴法,通过目视观察确认并评价了180°弯折时的电极的破裂。使用的心轴径为φ4、φ5、φ6、φ8、φ10、φ12、φ16、φ20、φ25、φ32mm。评价基准如下。将评价结果示于表1。

[0219] (评价基准)

[0220] •5点:在心轴径φ4mm以下不产生电极的破裂。

[0221] •4点:在心轴径φ5mm不产生电极的破裂,在φ4mm产生电极的破裂。

[0222] •3点:在心轴径φ12mm不产生电极的破裂,在φ10mm产生电极的破裂。

[0223] •2点:在心轴径φ25mm不产生电极的破裂,在φ20mm产生电极的破裂。

[0224] •1点:在心轴径φ32mm产生电极的破裂。

[0225] 5.1.5.非水系二次电池的制作和物性评价

[0226] 5.1.5.1.非水系二次电池负极用浆料的制备和非水系二次电池用负极的制作

[0227] 向双轴型行星式混合器(PRIMIX株式会社制,商品名“TKHIVIS MIX 2P—03”)投入增稠剂(商品名“CMC2200”,株式会社Daicel制)1质量份(固体成分换算)、作为负极活性物质的石墨100质量份(固体成分换算)、以及水68质量份,在60rpm下进行1小时的搅拌。

[0228] 接着,仅加入SBR(商品名“TRD105A”,株式会社ENEOS Materials制)相当于2质量份(固体成分换算)的量,进一步搅拌1小时,得到糊料。将水投入到得到的糊料中,将固体成分调整为50%后,使用搅拌脱泡机(株式会社Thinky制,商品名“脱泡练太郎”),在200rpm下搅拌混合2分钟、在1800rpm下搅拌混合5分钟、进一步在真空下以1800rpm搅拌混合1.5分钟,由此制备非水系二次电池负极用浆料。

[0229] 接着,将上述制备的非水系二次电池负极用浆料以干燥后的膜厚为80μm的方式,利用刮刀法均匀地涂布在由厚度20μm的铜箔构成的集电体的表面上,在120℃下干燥处理20分钟。然后,以形成的膜(负极活性物质层)的密度为1.9g/cm^{3}的方式,使用辊加压机进行

加压加工,由此得到非水系二次电池用负极。

[0230] 5.1.5.2.非水系二次电池(锂离子电池)的组装

[0231] 在Ar置换成露点成为－80℃以下的手套箱内,将上述制作的非水系二次电池用负极冲裁成型为直径16.16mm的圆形而成的制品载置于二极式纽扣单元(宝泉株式会社制,商品名“HSFlatcell”)上。

[0232] 接着,将由冲裁成型为直径24mm的圆形的聚丙烯制多孔膜构成的隔离件(Celgard株式会社制,商品名“Celgard#2400”)重叠载置于非水系二次电池用负极上。

[0233] 进一步将以不进入空气的方式注入电解液500μL后,将在上述制作的非水系二次电池用正极冲裁成型为直径15.95mm的圆形的制品重叠载置于隔离件上,用螺丝拧紧并密封上述二极式纽扣单元的外装壳体,由此组装锂离子电池单元(非水系二次电池的一个例子)。这里使用的电解液是在碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯＝1/1(质量比)的溶剂中以1摩尔/L的浓度溶解了$LiPF_6$的溶液。

[0234] 5.1.5.3.非水系二次电池的物性评价

[0235] ＜循环特性的评价＞

[0236] 对于上述制造的非水系二次电池,通过调温为25℃的恒温槽,通过恒电流(1.0C)开始充电,在电压变为4.2V的时刻继续以恒电压(4.2V)持续进行充电,将电流值为0.01C的时刻作为充电结束(截止)。然后,通过恒电流(1.0C)开始放电,将电压变为3.0V的时刻作为放电结束(截止),算出第1次循环的放电容量。如此重复100次充放电。通过下述式(4)计算容量保持率,以下述的基准进行评价。将评价结果示于表1。

[0237] 容量保持率(%)＝(第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100・・・・・(4)

[0238] (评价基准)

[0239] ・5点:容量保持率为95%以上。

[0240] ・4点:容量保持率为90%以上～小于95%。

[0241] ・3点:容量保持率为85%以上～小于90%。

[0242] ・2点:容量保持率为80%以上～小于85%。

[0243] ・1点:容量保持率为75%以上～小于80%。

[0244] ・0点:容量保持率小于75%。

[0245] ＜电阻上升率的评价＞

[0246] 对于上述制造的非水系二次电池,通过调温为25℃的恒温槽,通过恒电流(1.0C)开始充电,在电压变为4.2V的时刻继续以恒电压(4.2V)持续进行充电,将电流值成为0.01C的时刻作为充电结束(截止)。然后,通过恒电流(0.05C)开始放电,将电压变为3.0V的时刻作为放电结束(截止),算出第0次循环的放电容量。进一步通过恒电流(1.0C)开始充电,在电压变为4.2V的时刻继续以恒电压(4.2V)持续进行充电,将电流值成为0.01C的时刻作为充电结束(截止)。然后,通过恒电流(1.0C)开始放电,将电压变为3.0V的时刻作为放电结束(截止),算出第1次循环的放电容量。如此重复100次充放电。重复100次充放电后,以第0次循环同样地进行充放电,评价第101次的放电容量,根据下述式(5)算出电阻上升率,以下述基准进行评价。

[0247] 电阻上升率(%)

[0248] ＝(第101次循环的放电容量－第100次循环的放电容量)/(第0次循环的放电容量－第1次循环的放电容量)×100・・・・・(5)

[0249] (评价基准)

[0250] ・5点:电阻上升率为100％以上～小于110％。

[0251] ・4点:电阻上升率为110％以上～小于120％。

[0252] ・3点:电阻上升率为120％以上～小于130％。

[0253] ・2点:电阻上升率为130％以上～小于140％。

[0254] ・1点:电阻上升率为140％以上～小于150％。

[0255] ・0点:电阻上升率为150％以上。

[0256] 应予说明,在测定条件中,“1C”表示对具有某个一定的电容量的单元进行恒电流放电并在1小时内达到放电结束的电流值。例如“0.1C”为持续10小时达到放电结束的电流值,“10C”是指持续0.1小时达到放电结束的电流值。

[0257] 5.2.实施例2～11、比较例1～6

[0258] 在上述“5.1.1.蓄电设备用粘结剂组合物的制备”的项中,使各单体的种类和量分别如表1或表2的记载所示以外,同样地分别得到含有40质量％的聚合物粒子的水分散体。除此以外,与实施例1同样地制备蓄电设备电极用浆料、分别制作蓄电设备电极和蓄电设备,与实施例1同样地进行评价。

[0259] 5.3.实施例12～16、比较例7～9

[0260] 在上述“5.1.3.非水系二次电池正极用浆料的制备”的项中,将聚合物、CMC(商品名“CMC2200”,株式会社Daicel制)、海藻酸(商品名“海藻酸钠80～120”,富士胶片和光纯药公司制)的含有比例如表3记载所示以外,与上述实施例1同样地制备非水系二次电池正极用浆料,分别制作蓄电设备电极和蓄电设备,与上述实施例1同样地进行评价。将其结果示于表3。

[0261] 5.4.实施例17～18

[0262] 在上述“5.1.5.1.非水系二次电池负极用浆料的制备和非水系二次电池用负极的制作”的项中,使聚合物、CMC(商品名“CMC2200”,株式会社Daicel制)的含有比例如表4记载所示以外,与上述实施例1同样地制作非水系二次电池负极用浆料,分别制作蓄电设备电极和蓄电设备,与上述实施例1同样地进行评价。将其结果是示于表4。

[0263] 5.5.评价结果

[0264] 在表1～表4中示出蓄电设备用粘结剂组合物的组成、聚合物的物性评价以及蓄电设备电极、蓄电设备的特性评价的结果。

[0265] 表1

[0266]

聚合物组成				实施例										
	分类	化合物名	单体名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
第一段	(a1)	具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯	2EHA		43		15	18	15	10	30		20	21
			BA	15		10	5		5	15		36	6	
			BMA					2						
			MMA		1									
			EA			5								
	(a2)	芳香族乙烯基化合物	ST	5	4	4	10	5	3	2	5	10	15	2
			DVB		1	1				1				
	(a3)	不饱和羧酸	TA					2	1					
			AA					2	1					
			MAA						1					
	(a4)	多官能（甲基）丙烯酸酯	EDMA					1	1		1		1	1
			AMA	1			1	1		2				
	(a5)	其他不饱和羧酸酯	HEMA							1				
			HEA											
			GLM											
	(a6)	（甲基）丙烯酰胺	AAM							1				
			MAM							1				
	(a7)	α，β－不饱和腈化合物	AN						5		10	4		
	(a8)	具有磺酸基的化合物	NASS				4.9							
		具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯	CHMA											10
			CHA											
	合计量	单体（a1）合计量		15	44	15	20	20	20	25	30	36	26	21
		单体（a2）合计量		5	5	5	10	5	3	3	5	10	15	2
		第一段单体合计量		21	49	20	35.9	31	32	33	46	50	42	24
第一段	(a1)	具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯	2EHA						5			1		5
			BA		10									
			BMA		5							1		
			MMA				5					1		
			EA		5							1		
	(a2)	芳香族乙烯基化合物	ST	68	30	79	43	58	44	52	52	40	48	56
			DVB					1		1			1	
	(a3)	不饱和羧酸	TA				0.1		3	3	1			1
			AA	5	1	1			3	3			1	1
			MAA					6	3	2	1	1	2	1
	(a4)	多官能（甲基）丙烯酸酯	EDMA				1			1				1
			AMA	1				1	1	1			1	1
	(a5)	其他不饱和羧酸酯	HEMA					1						
			HEA					1						
			GLM					1						
	(a6)	（甲基）丙烯酰胺	AAM							2				
			MAM							2				
	(a7)	α，β－不饱和腈化合物	AN	5			10					5		
	(a8)	具有磺酸基的化合物	NASS				5		9					
		具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯	CHMA											
			CHA										5	
	合计量	单体（a1）合计量		0	20	0	5	0	5	0	0	4	0	5
		单体（a2）合计量		68	30	79	43	59	44	53	52	40	49	56
		第二段单体合计量		79	51	80	64.1	69	68	67	54	50	53	66
物性评价		pH		8	7.5	7	9.5	6	5.5	9.5	8.5	9	8.5	8
		Tp1（℃）		0	-50	-13	-10	-35	-26	-43	-21	-7	-3	-11
		Tp2（℃）		96	50	116	129	150	85	143	113	102	106	67
		电解液溶胀率（质量%）		210	175	190	265	136	230	120	300	350	145	152
		表面酸量（mmol/g）		1	0.2	0.3	0.05	2	2.3	1.5	0.5	0.3	0.7	0.7
		数均粒径（nm）		200	250	350	500	50	100	150	250	400	200	300
特性评价		密合强度		4	5	5	5	4	3	4	5	4	3	3
		电极的卷起性		3	5	4	4	5	5	5	5	4	3	3
		电阻上升率		5	3	5	5	5	4	5	4	4	3	3
		循环特性		4	5	5	4	5	4	5	4	3	3	3

[0267] 表2

[0268]

聚合物组成				比较例					
	分类	化合物名	单体名	1	2	3	4	5	6
第一段	(a1)	具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯	2EHA	5	66		16	5	29
			BA	5		12	2	15	
			BMA						
			MMA						
			EA						
	(a2)	芳香族乙烯基化合物	ST	10	2	1	10	3	
			DVB						
	(a3)	不饱和羧酸	TA				3		
			AA						
			MAA					4	
	(a4)	多官能（甲基）丙烯酸酯	EDMA	1					
			AMA	1	1				1
	(a5)	其他不饱和羧酸酯	HEMA				2		
			HEA						
			GLM						
	(a6)	（甲基）丙烯酰胺	AAM						
			MAM						
	(a7)	α，β－不饱和腈化合物	AN						
	(a8)	具有磺酸基的化合物	NASS						
		具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯	CHMA						17
			CHA						
	合计量	单体（a1）合计量		10	66	12	18	20	29
		单体（a2）合计量		10	2	1	10	3	0
		第一段单体合计量		22	69	13	33	27	47
第二段	(a1)	具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯	2EHA				20		
			BA				5		
			BMA						
			MMA				5		
			EA				5		
	(a2)	芳香族乙烯基化合物	ST	65	30	83	29	47	
			DVB			2	1		
	(a3)	不饱和羧酸	TA	2	1	1			
			AA	1			2	1	3
			MAA	2		1		5	
	(a4)	多官能（甲基）丙烯酸酯	EDMA						
			AMA					1	
	(a5)	其他不饱和羧酸酯	HEMA						
			HEA						
			GLM						
	(a6)	（甲基）丙烯酰胺	AAM					2	
			MAM					2	
	(a7)	α，β－不饱和腈化合物	AN	5				10	
	(a8)	具有磺酸基的化合物	NASS	3				5	
		具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯	CHMA						50
			CHA						
	合计量	单体（a1）合计量		0	0	0	35	0	0
		单体（a2）合计量		65	30	85	30	47	0
		第二段单体合计量		78	31	87	67	73	53
物性评价		pH		8	8.5	7.5	7	9	8
		Tp1（℃）		9	-58	-39	-14	-45	-11
		Tp2（℃）		108	95	110	45	153	110
		电解液溶胀率（质量%）		220	200	140	180	260	190
		表面酸量（mmol/g）		1.2	0.2	0.5	1.1	1.9	0.6
		数均粒径（nm）		150	250	200	300	250	150
特性评价		密合强度		1	3	3	1	1	1
		电极的卷起性		1	2	2	2	1	1
		电阻上升率		2	1	2	1	3	1
		循环特性		1	2	2	1	2	1

[0269] 应予说明,表1和表2的各单体的简称分别表示以下的单体。<具有脂肪族烃基的不饱和羧酸酯>

[0270] • 2EHA:丙烯酸2—乙基己酯

[0271] • BA:丙烯酸正丁酯

[0272] • BMA:甲基丙烯酸正丁酯

[0273] • MMA:甲基丙烯酸甲酯

[0274] • EA:丙烯酸乙酯＜芳香族乙烯基化合物＞

[0275] • ST:苯乙烯

[0276] • DVB:二乙烯基苯＜不饱和羧酸＞

[0277] • TA:衣康酸

[0278] • AA:丙烯酸

[0279] • MAA:甲基丙烯酸＜多官能(甲基)丙烯酸酯＞

[0280] • EDMA:乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0281] • AMA:甲基丙烯酸烯丙酯＜其他不饱和羧酸酯＞

[0282] • HEMA:甲基丙烯酸2—羟乙酯

[0283] • HEA:丙烯酸2—羟乙酯

[0284] • GLM:甘油单甲基丙烯酸酯＜(甲基)丙烯酰胺＞

[0285] • AAM:丙烯酰胺

[0286] • MAM:甲基丙烯酰胺＜α,β—不饱和腈化合物＞

[0287] • AN:丙烯腈＜具有磺酸基的化合物＞

[0288] • NASS:苯乙烯磺酸钠

[0289] ＜具有脂环式烃基的不饱和羧酸酯＞

[0290] • CHMA:甲基丙烯酸环己酯

[0291] • CHA:丙烯酸环己酯

[0292] 表3

[0293]

		实施例						比较例			
		6	12	13	14	15	16	1	7	8	9
聚合物（质量份）	实施例6	2	2	2	2	4	4				
	比较例1							2	2		
	比较例6									4	2
增稠剂（质量份）	CMC	1	2		1	2	4	1	2		1
	海藻酸			2	1					2	1
特性评价	密合强度	3	4	4	4	4	3	1	2	3	2
	电极的卷起性	5	5	5	5	5	4	1	1	3	1
	电阻上升率	4	5	5	5	5	5	2	2	1	2
	循环特性	4	5	5	5	5	5	1	2	2	2

[0294] 表4

[0295]

负极、石墨		实施例	
		17	18
聚合物（质量份）	SBR	2	
	实施例5		2
增稠剂（质量份）	CMC	1	1
特性评价	密合强度	4	4
	电阻上升率	3	5
	循环特性	5	4

[0296] 由上表1～上表2可知,可知使用在实施例1～11示出的本发明所涉及的蓄电设备用粘结剂组合物而制备的蓄电设备电极用浆料与在比较例1～6的情况相比,能够制作密合性和柔软性优异的蓄电设备电极,并且能够减少蓄电设备的内部电阻的上升并提高循环特性。作为该理由,推测为通过上表1所示的实施例1～11的蓄电设备用粘结剂组合物中含有的聚合物(A)的Tp1的温度为－50℃～0℃,从而蓄电设备用粘结剂组合物本身显示柔软性,其结果是示出良好的密合强度和电极的柔软性。另外,通过聚合物(A)的Tp2的温度在50℃～150℃,从而抑制粒子彼此的熔接,抑制对活性物质的覆盖性,因此锂离子的脱插入变得容易,活性物质间的电解液的浸透性不被阻碍,能够成为低电阻。推测为能够示出良好的密合强度和柔软性、低电阻的结果是示出良好的充放电特性。

[0297] 由上表3的结果可知,可知根据并用聚合物(A)和增稠剂的本发明所涉及的非水系二次电池正极用浆料,能够更适当地粘接活性物质彼此,而且能够良好地维持活性物质层与集电体的密合性。特别是在实施例13示出的非水系二次电池正极用浆料即使并用作为增稠剂的海藻酸,也能够适当地粘接活性物质彼此,而且能够良好的维持活性物质层与集电体的密合性。

[0298] 由上表4的结果可知,在实施例18示出的本发明所涉及的非水系二次电池负极用浆料即使在使用负极活性物质的情况下也示出良好的结果。认为是电解液亲和性提高,因此Li离子向负极活性物质的脱插入变得容易,并且发生低电阻化,因此示出良好的充放电特性。

[0299] 本发明并不限定于上述的实施方式,能够进行各种变形。本发明包括在实施方式中说明的构成与实际相同的构成(例如,功能、方法以及结果为相同的构成、或者目的和效果为相同的构成)。另外,本发明包括将不是在上述的实施方式中说明的构成的本质的部分替换为其他构成的构成。进而,本发明还包括与在上述的实施方式中说明的构成起到相同的作用效果的构成、或者能够实现相同的目的的构成。进而,本发明还包括将公知技术附加在上述的实施方式中说明的构成上的构成。