



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107615533 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680026985.2

(22)申请日 2016.06.22

(30)优先权数据

2015-137926 2015.07.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/068449 2016.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/006760 JA 2017.01.12

(71)申请人 住友精化株式会社

地址 日本国兵库县加古郡播磨町宫西346
番地之1

(72)发明人 牛岛靖仁 藤重隼一 桥本瞬

金原祐治

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 龚敏 王刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

(54)发明名称

锂离子二次电池正极用粘合剂

(57)摘要

本发明提供一种能够对锂离子二次电池用正极赋予优异的高效率放电特性的锂离子二次电池正极用粘合剂。一种锂离子二次电池正极用粘合剂,其含有粘合剂树脂和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

权利要求书1页 说明书13页

1. 一种锂离子二次电池正极用粘合剂,其含有粘合剂树脂、和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,

所述油溶性自由基引发剂为选自由有机过氧化物、偶氮化合物及氧化还原引发剂构成的组中的至少1种。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,

所述粘合剂树脂为单体的悬浮聚合物、乳液聚合物、分散聚合物、或沉淀聚合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,

所述粘合剂树脂含有选自由聚(甲基)丙烯酸、聚氧乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡胶乳、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有烯键式不饱和羧酸碱金属中和物和乙烯醇的共聚物、及烷基改性的含羧基共聚物构成的组中的至少1种。

5. 根据权利要求4所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,

所述烷基改性的含羧基共聚物是使烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯相对于(甲基)丙烯酸100质量份以0.1~10质量份的比例共聚而成的。

6. 一种锂离子二次电池用正极,其含有活性物质、导电助剂、及权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池正极用粘合剂。

7. 根据权利要求6所述的锂离子二次电池用正极,其中,

相对于所述活性物质、所述导电助剂、及所述粘合剂的总计质量,含有0.5~30质量%的所述粘合剂。

8. 一种锂离子二次电池,其具备权利要求6或7所述的锂离子二次电池用正极。

9. 一种电气设备,其使用权利要求8所述的锂离子二次电池。

10. 一种组合物在锂离子二次电池正极用粘合剂中的用途,所述组合物含有粘合剂树脂、和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

11. 一种锂离子二次电池正极用粘合剂的制造方法,其具备将粘合剂树脂和500ppm以下的油溶性自由基引发剂混合的工序。

锂离子二次电池正极用粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及能够对锂离子二次电池用正极赋予优异的高效率放电特性的锂离子二次电池正极用粘合剂、含有该粘合剂的锂离子二次电池用正极、及具备该正极的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着笔记本电脑、智能手机、便携式游戏设备、PDA等便携式电子设备的普及,为了使这些设备更轻量化且能够长时间使用,要求用作电源的二次电池的小型化及高能量密度化。

[0003] 特别是,二次电池的用途正在扩大,例如作为电动汽车(日语:電動自動車)、电动两轮车、电气汽车(日语:電気自動車)等车辆用电源。对于这种也被用作车辆用电源的二次电池,不仅要求高能量密度化,而且要求能够在较宽温度区域内动作。

[0004] 作为二次电池,目前以镍-镉电池、镍-氢电池等为主流,但因为上述的小型化及高能量密度化的要求,所以锂离子二次电池的使用有增大的倾向。

[0005] 二次电池的电极通常如下制造:将相对于使电极用粘合剂(以下有时简为粘合剂)溶解于溶剂而成的粘合剂溶液、或分散于分散介质而成的分散液混合了活性物质及导电助剂而成的电极用合剂浆料(以下有时简称为浆料)涂布在集电体上,通过干燥等的方法将溶剂和分散介质除去,使活性物质、导电助剂及集电体的各自之间粘合而制造。

[0006] 作为电极用粘合剂,目前使用聚偏二氟乙烯(PVdF)这种氟系树脂,但因为在使用了有机溶剂的溶液形状下使用,所以存在随着使用有机溶剂而环境负荷增大的问题。

[0007] 因此,提出有一种能够溶解或分散在水中的、廉价且环境负荷较少的、羧甲基纤维素(CMC)及苯乙烯-丁二烯橡胶胶乳(SBR)、被碱性阳离子取代的聚丙烯酸与聚乙烯醇的交联化合物等锂离子二次电池用粘合剂组合物(专利文献1及专利文献2)。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-146871号公报

专利文献2:日本特开2008-204829号公报

发明内容

发明所要解决的课题

[0009] 但是,本发明人等进行了探讨,发现在使用例如专利文献1或专利文献2中公开的锂离子二次电池用粘合剂组合物等时,有时电极的内部电阻变大。

[0010] 本发明人等反复进行了深入探讨,发现在通过聚合而制造粘合剂组合物中含有的粘合剂树脂时使用的油溶性自由基引发剂残留在粘合剂组合物中,该油溶性自由基引发剂、油溶性自由基引发剂与电解液等反应而生成的副产物成为内部电阻上升的主要原因,由此电池的高效率放电特性劣化。

[0011] 在这种状况下,本发明的主要目的在于,提供一种抑制锂离子二次电池的电阻上升且能够赋予高效率放电特性的锂离子二次电池正极用粘合剂、使用了该粘合剂的正极、锂离子二次电池、及电气设备。

用于解决课题的技术方案

[0012] 为了解决上述课题,本发明人们进行深入探讨。其结果,发现通过将锂离子二次电池正极用粘合剂中的油溶性自由基引发剂含量设定为预定值以下,电极的内部电阻变小,获得高效率放电特性优异的锂离子二次电池,直至完成本发明。即,本发明提供下述举出的方式的发明。

项1.一种锂离子二次电池正极用粘合剂,其含有粘合剂树脂、和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

项2.根据项1所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,所述油溶性自由基引发剂为选自由有机过氧化物、偶氮化合物及氧化还原引发剂构成的组中的至少1种。

项3.根据项1或2所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,所述粘合剂树脂为单体的悬浮聚合物、乳液聚合物、分散聚合物、或沉淀聚合物。

项4.根据项1~3中任一项所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,所述粘合剂树脂含有选自由聚(甲基)丙烯酸、聚氧乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡胶胶乳、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有烯键式不饱和羧酸碱金属中和物和乙烯醇的共聚物、及烷基改性的含羧基共聚物构成的组中的至少1种。

项5.根据项4所述的锂离子二次电池正极用粘合剂,其中,所述烷基改性的含羧基共聚物为使烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯相对于(甲基)丙烯酸100质量份以0.1~10质量份的比例共聚而成的。

项6.一种锂离子二次电池用正极,其含有活性物质、导电助剂、及项1~5中任一项所述的锂离子二次电池正极用粘合剂。

项7.根据项6所述的锂离子二次电池用正极,其中,相对于所述活性物质、所述导电助剂、及所述粘合剂的总计质量,含有0.5~30质量%的所述粘合剂。

项8.一种锂离子二次电池,其具备项6或7所述的锂离子二次电池用正极。

项9.一种电气设备,其使用项8所述的锂离子二次电池。

项10.一种组合物在锂离子二次电池正极用粘合剂中的用途,所述组合物含有粘合剂树脂、和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

项11.一种锂离子二次电池正极用粘合剂的制造方法,其具备将粘合剂树脂和500ppm以下的油溶性自由基引发剂混合的工序。

发明效果

[0014] 根据本发明,将锂离子二次电池正极用粘合剂中的油溶性自由基引发剂含量设定为规定值以下。因此,本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂能够减小电极的内部电阻,能够对锂离子二次电池赋予优异的高效率放电特性。进而,根据本发明,能够提供一种使用了该粘合剂的锂离子二次电池用正极、锂离子二次电池、及电气设备。相较于现有的锂离子二次电池,本发明的锂离子二次电池具有优异的高效率放电特性,能够兼顾电池的高功能化及低成本化,能够扩大利用用途。

具体实施方式

[0014] 以下,详述本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂、使用了该粘合剂的锂离子二次电池用正极、锂离子二次电池、及电气设备。

[0015] <锂离子二次电池正极用粘合剂>

本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂的特征在于,含有粘合剂树脂和500ppm以下的油溶性自由基引发剂。

[0016] 在本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂中,油溶性自由基引发剂是为了通过单体的自由基聚合来制造粘合剂树脂而使用。作为油溶性自由基引发剂,没有特别限制,优选可举出有机过氧化物、偶氮化合物、氧化还原引发剂等。油溶性自由基引发剂可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。此外,在本发明,即使在含有2种以上的油溶性自由基引发剂的情况下,粘合剂中的油溶性自由基引发剂含量也为500ppm以下。

[0017] 作为油溶性自由基引发剂的具体例,可举出 α,α' -偶氮异丁腈、2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮双甲基异丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙基苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等。其中,从操作容易且稳定性优异的观点出发,优选为 α,α' -偶氮异丁腈。

[0018] 粘合剂树脂是单体的自由基聚合物,可通过使用上述的油溶性自由基引发剂的自由基聚合来制造。作为粘合剂树脂的具体例,可举出单体的悬浮聚合物、乳液聚合物、分散聚合物、沉淀聚合物等。

[0019] 作为粘合剂树脂,例如可举出聚(甲基)丙烯酸、聚氧乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡胶胶乳、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、含有烯键式不饱和羧酸碱金属中和物和乙烯醇的共聚物、烷基改性的含羧基共聚物等。其中,从材料的取得容易性、与导电助剂的亲和性所实现的粘合性等的观点出发,优选使用烷基改性的含羧基共聚物。粘合剂树脂可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0020] 以下,详细地说明本发明中适合作为粘合剂树脂的烷基改性的含羧基共聚物。本发明中,烷基改性的含羧基共聚物优选为相对于(甲基)丙烯酸100质量份、烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯以0.1~10质量份左右的比例共聚而成的。此外,本发明中,“(甲基)丙烯酸”是“丙烯酸及甲基丙烯酸”的总称,与其类似的也相同。

[0021] 本发明中,作为(甲基)丙烯酸,可举出丙烯酸、 β -甲基丙烯酸、甲基丙烯酸等,适合使用丙烯酸、甲基丙烯酸。(甲基)丙烯酸可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0022] 本发明中,烷基碳的原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯是指(甲基)丙烯酸与烷基的碳原子数为18~24的高级醇的酯,例如可举出丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸二十烷基酯、丙烯酸二十二烷基酯、丙烯酸二十四烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸二十烷基酯、甲基丙烯酸二十二烷基酯、甲基丙烯酸二十四烷基酯等。其中,从廉价且取得容易,而且由所得的共聚物构成的粘合剂的涂布性优异的观点、及粘合强度的观点出发,适合使用(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、及(甲基)丙烯酸二十四烷基酯。此外,作为烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如也可以使用日本油脂株式会社制的商品名ブレンマーVMA70等的市售品。烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0023] 本发明中,构成烷基改性的含羧基共聚物的(甲基)丙烯酸、和烷基的碳原子数为

18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯的组合可以将各自单独组合,也可以将任一方或两者并用2种以上而组合。

[0024] 本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂中,烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯的比例没有特别限制,但从防止电极用合剂从集电体的剥离和活性物质从集电体的脱离且赋予相对于重复充放电优异的粘合持续性的观点出发,可举出优选相对于(甲基)丙烯酸100质量份为0.1~10质量份左右,更优选为0.1~5质量份左右。相对于(甲基)丙烯酸100质量份,烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯的比例低于0.1质量份时,烷基带来的疏水性相互作用弱,有时作为粘合剂的粘合力不足。另一方面,超过10质量份时,疏水性变强,有时向后述的水等的液状介质的均匀分散变得困难。

[0025] 本发明中,除了上述(甲基)丙烯酸、及烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯以外,还可以使具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物共聚。作为具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物,没有特别限制,从防止电极用合剂从集电体的剥离和活性物质从集电体的脱离且赋予相对于重复充放电优异的粘合持续性的观点出发,优选为烯键式不饱和基团为烯丙基的化合物。而且,其中,从提高与活性物质、碳纤维等的导电助剂、铝或铜等集电体的粘合性的观点出发,更优选为季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚等季戊四醇烯丙基醚、二甘醇二烯丙基醚、聚乙二醇二烯丙基醚、及聚烯丙基蔗糖等。此外,这些具有2个以上烯键式不饱和基团的化合物各自可以单独或并用2种以上。

[0026] 本发明中,作为使用具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物时的比例,相对于(甲基)丙烯酸100质量份,优选为0.5质量份以下,更优选为0.001~0.5质量份左右,进一步优选为0.01~0.2质量份左右。如果具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物的比例为0.5质量份以下,则含有粘合剂的浆料变得均匀,电池性不会降低。

[0027] 作为本发明的粘合剂中含有的烷基改性的含羧基共聚物的重均分子量,没有特别限制,可举出例如10000~10000000左右。需要说明的是,重均分子量通过使用标准聚苯乙烯的凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定而得到的值。

[0028] 本发明中,作为使(甲基)丙烯酸、烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯、和根据需要使用的具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物共聚而得到烷基改性的含羧基共聚物的方法,没有特别限定,能够使用将这些原料在惰性气体环境下且溶剂中进行搅拌,且使用油溶性自由基引发剂使其聚合的方法等通常的方法。作为聚合方法,没有特别限制,能够使用通常的乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合、溶液聚合、沉淀聚合等,优选能够使用乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合法、沉淀聚合。作为不活泼气体,例如可举出氮气、氩气等。

[0029] 另外,作为用于共聚的溶剂,只要是溶解(甲基)丙烯酸、烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯、及根据需要使用的具有2个以上的烯键式不饱和基团的化合物溶解但不溶解通过共聚而生成的烷基改性的含羧基共聚物且不阻碍该反应的物质,就没有特别限定。作为溶剂的具体例,可举出正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷等链状烃;环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯、氯苯等芳香族烃;二氯乙烷等卤代烃;乙酸乙酯、乙酸异丙酯等酯类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类等。溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0030] 作为用于共聚的油溶性自由基引发剂,只要是油溶性自由基引发剂,就没有特别限定。例如可举出 α, α' -偶氮异丁腈、2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮双甲基异丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙基苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等。其中,从操作容易且具有优异的稳定性的观点出发,优选 α, α' -偶氮异丁腈。

[0031] 作为油溶性自由基引发剂的使用量,没有特别限制,例如相对于(甲基)丙烯酸1摩尔,优选为0.00003~0.002摩尔左右。油溶性自由基引发剂的使用量低于0.00003摩尔的情况下,反应速度变慢,因此,有时不经济。另外,在油溶性自由基引发剂的使用量超过0.002摩尔的情况下,因为聚合急剧进行,所以除热变得困难,有时难以进行反应的控制。

[0032] 在本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂中,在该粘合剂中残留的油溶性自由基引发剂(残留引发剂)为500ppm以下,优选为300ppm以下,更优选为200ppm以下。即,相对于粘合剂中所含的粘合剂树脂,粘合剂中所含的油溶性自由基引发剂的比例以质量比计为500ppm以下左右。通过使残留引发剂量成为500ppm以下,能够抑制电池的内部电阻上升,能够提高电池的高效率放电特性。

[0033] 作为残留引发剂的降低方法,没有特别限制,例如有减少油溶性自由基引发剂的使用量的方法、进行加热的方法、添加反应终止剂的方法、通过与油溶性自由基引发剂具有相溶性的溶剂进行清洗的方法等,优选以下所述的与油溶性自由基引发剂具有相溶性的溶剂进行清洗的方法。另外,这些方法中,可实施1个,也可以组合2个以上实施。

[0034] 作为反应温度,没有特别限制,可举出优选为50~90℃左右,更优选为55~75℃左右。在反应温度低于50℃的情况下,有时反应溶液的粘度上升,不能均匀地搅拌。另外,在反应温度超过90℃的情况下,反应急剧地进行,有时不能控制反应。因为反应时间根据反应温度而不同,所以无法一概地决定,通常为0.5~5小时左右。

[0035] 反应结束后,通过离心过滤而将溶剂脱液,再次添加新的溶剂并搅拌,并通过离心过滤将溶剂脱液。由此,能够使树脂中所含的残留引发剂降低。

[0036] 通过将反应溶液加热至例如80~130℃左右将溶剂馏去,能够得到烷基改性的含羧基共聚物。在加热温度低于80℃的情况下,有时干燥需要长时间。另外,在加热温度超过130℃的情况下,有时所得的烷基改性的含羧基共聚物在水等的液状介质的溶解性变差。

[0037] 作为这样得到的烷基改性的含羧基共聚物的体积平均粒径,没有特别限制,优选为0.1~50 μm 左右,更优选为0.5~30 μm 左右,进一步优选为1~20 μm 左右。在体积平均粒径低于0.1 μm 的情况下,在电极中,将活性物质充分粘合所需的粘合剂量变多,其结果,粘合剂将活性物质表面被覆,有时使速率特性降低。相反,当共聚物的体积平均粒径超过50 μm 时,导电助剂的分散变得不均匀,电阻可能变大。需要说明的是,这些粒子能够通过加水等而凝聚,该情况下,体积平均粒径可以为100~1000 μm 。此外,烷基改性的含羧基共聚物的体积平均粒径是通过使用激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所社制SALD-7100)且使用正己烷作为分散剂进行测定而得到的值。

[0038] 在将本发明的包含烷基改性的含羧基共聚物的粘合剂用于电极的情况下,通常使其溶解或分散在后述的水等的液状介质中使用。

[0039] <正极>

如上述,通过将本发明的锂离子二次电池正极用粘合剂用于正极,能够对锂离子二次电池用正极赋予优异的高效率放电特性。

[0040] 本发明的正极例如如下制造。将正极活性物质、导电助剂、本发明的粘合剂、水等液状介质混合，将膏状浆料作为正极合剂。通过将该正极合剂涂布在正极集电体上，能够制成本发明的锂离子二次电池用正极。本发明的粘合剂可以预先溶解在液状介质中使用，也可以将粉末状的本发明的粘合剂与正极活性物质预先混合，之后添加液状介质而使用。

[0041] (正极活性物质)

作为正极活性物质，没有特别限制，能够使用在锂离子二次电池中使用的众所周知的正极活性物质。作为正极活性物质的具体例，可举出磷酸铁锂(LiFePO_4)、磷酸锰锂(LiMnPO_4)、磷酸钴锂(LiCoPO_4)、焦磷酸锂铁($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$)、钴酸锂复合氧化物(LiCoO_2)、尖晶石型锰酸锂复合氧化物(LiMn_2O_4)、锰酸锂复合氧化物(LiMnO_2)、镍酸锂复合氧化物(LiNiO_2)、铌酸锂复合氧化物(LiNbO_2)、铁酸锂复合氧化物(LiFeO_2)、镁酸锂复合氧化物(LiMgO_2)、钙酸锂复合氧化物(LiCaO_2)、铜酸锂复合氧化物(LiCuO_2)、锌酸锂复合氧化物(LiZnO_2)、钼酸锂复合氧化物(LiMoO_2)、钽酸锂复合氧化物(LiTaO_2)、钨酸锂复合氧化物(LiWO_2)、锂-镍-钴-铝复合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、锂-镍-钴-锰复合氧化物($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)、Li过剩系镍-钴-锰复合氧化物、氧化锰镍($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、氧化锰(MnO_2)、钒系氧化物、硫系氧化物、硅酸盐系氧化物等。正极活性物质可单独使用1种，也可以组合2种以上使用。

[0042] (导电助剂)

导电助剂系只要具有导电性，就没有特别限制，优选为碳粉末。作为碳粉末，可举出通常使用物质，例如乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、石墨、碳纤维、碳管、石墨烯、非晶质碳、硬碳、软碳、玻璃石墨、碳纳米纤维、碳纳米管等碳材料。导电助剂可单独使用1种，也可以组合2种以上使用。

[0043] 作为导电助剂，其中，从提高导电性的观点出发，优选为碳纳米纤维及碳纳米管，更优选为碳纳米管。在使用碳纳米管作为导电助剂的情况下，其使用量没有特别限制，例如优选导电助剂整体的30~100质量%左右，更优选为40~100质量%左右。在碳纳米管的使用量低于30质量%时，不能确保在正极活性物质与正极集电体之间有充分的导电路径，特别是在高速充放电中有时不能形成充分的导电路径。此外，碳纳米纤维是指粗度为数nm~数百nm的纤维状材料，将具有中空结构的物质特别地称为碳纳米管。碳纳米管有单层碳纳米管、多层碳纳米管等的种类。这些通过气相生长法、电弧放电法、激光蒸发法等各种方法制造，但制造方法没有特别限制。

[0044] 关于正极中的导电助剂的使用量，没有特别限制，例如将正极活性物质、导电助剂、及粘合剂的总计设为100质量%的情况下，可举出优选为1.5~20质量%左右，更优选为2.0~10质量%左右。需要说明的是，导电助剂的使用量低于1.5质量%时，有时不能使正极的导电性充分地提高。另外，当导电助剂的使用量超过20质量%时，正极活性物质的比例相对减少，因此，在电池的充放电时不容易得到高容量，在使用水作为液状介质的情况下，因为导电助剂的碳粉末弹开水，所以难以均匀地分散且引起正极活性物质的凝聚；因相较于正极活性物质较小，所以表面积变大且使用的粘合剂的量增加，在上述等方面是不优选的。

[0045] 关于正极中的本发明的粘合剂的使用量，没有特别限制，例如将正极活性物质、导电助剂、及粘合剂的总计设为100质量%的情况下，可举出优选为0.5质量%以上且30质量%以下，更优选为1质量%以上且20质量%以下，进一步优选为2质量%以上且8质量%

以下。当粘合剂过多时,正极的电极内电阻变大,有时导致高效率放电特性变差。另外,当粘合剂过少时,有时充放电循环特性降低。

[0046] (液状介质)

作为液状介质,可举出水及非水系介质。作为非水系介质,例如可例示正辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、萘烷、蒾烯、氯十二烷等脂肪族烃类;环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环戊烷等的环状脂肪族烃类;苯乙烯、氯苯、氯甲苯、乙苯、二异丙基苯、异丙基苯等的芳香族烃类;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、苄醇、甘油等的醇类;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、异佛尔酮等的酮类;甲基乙基醚、二乙醚、四氢呋喃、二噁烷等的醚类; γ -丁内酯、 δ -丁内酯等的内酯类; β -内酰胺等的内酰胺类;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺等的链状·环状酰胺类;亚甲基氰醇、亚乙基氰醇、3,3'-硫代二丙腈、乙腈等的含腈基的化合物类;吡啶、吡咯等的含氮杂环系化合物;乙二醇、丙二醇等的二醇类;二甘醇、二甘醇单乙醚、二甘醇乙基丁基醚等的二甘醇类;甲酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、苯甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯等的酯类等。另外,作为非水系介质,能够使用漆、汽油、石脑油、煤油等的混合物。上述液状介质中,从溶解性及经济性的观点出发,优选为水,优选使用氢氧化钠等的碱成分将溶液的pH调整成为6~8而使用。

[0047] 在使本发明的含有烷基改性的含羧基共聚物的粘合剂溶解或分散在液状介质使用的情况下,作为溶解液或分散液整体中的该共聚物的含量,可举出优选为0.2~70质量%左右,更优选为0.5~60质量%左右,进一步优选为0.5~50质量%左右,特别优选为2~35质量%左右。

[0048] 浆料的pH优选为4~10,更优选为pH5~9,进一步优选为pH6~8。当pH为4以下时,可能因正极集电体的腐蚀、电解液、正极活性物质的劣化等而电池性能降低。此外,当pH为10以上时,由铝等金属构成的正极集电体被腐蚀,电池性能可能降低。

[0049] 出于调整浆料的pH的目的,也可以使用pH调整剂。作为pH调整剂,可举出pH的酸调整剂、pH的碱调整剂。作为pH的酸调整剂,例如可举出盐酸、硫酸、磷酸、硝酸等无机酸类;甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸等有机酸。另外,作为pH的碱调整剂,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等无机碱类;氨、甲胺、乙胺等有机碱类等。

[0050] 另外,本发明中,为了使浆料的涂布性提高、或使充放电特性提高,也可以使用添加剂。作为这些添加剂,例如可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素系聚合物、聚丙烯酸钠等聚丙烯酸盐、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸-乙醇共聚物、马来酸-乙醇共聚物、改性聚乙烯醇、聚乙二醇、乙烯-乙醇共聚物、聚乙酸乙烯酯部分皂化物等。添加剂可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0051] 作为这些添加剂的使用比例,没有特别限制,相对于构成粘合剂的烷基改性的含羧基共聚物100质量份,可举出优选低于300质量份,更优选为30质量份以上且250质量份以下,进一步优选为40质量份以上且200质量份以下。如果在这样的范围时,则能够得到平滑性优异的电极。需要说明的是,这样的添加剂可添加在粘合剂中使用,也可以添加在上述的浆料中使用。

[0052] 此外,在正极中,只要在不阻碍本发明的目的的范围,则除了本发明的粘合剂以外,还可以并用丙烯酸、丙烯酸金属中和盐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸金属中和盐、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等的水溶性化合物、含苯乙烯丁二烯共聚物的乳液、含丁二烯丙烯腈共

聚物的乳液、含PVdF的乳液、含聚四氟乙烷聚合物的乳液等现有的粘合剂。

[0053] (正极集电体)

正极集电体的材料只要是具有电子传导性且能够对所保持的正极材料通电的材料,就没有特别限制。作为正极集电体的材料,例如可举出C、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等导电性物质、含有二种以上的这些导电性物质的合金(例如不锈钢)等。从导电性高且电解液中的稳定性和耐氧化性良好的观点出发,作为正极集电体的材料,优选为C、Al、不锈钢等,而且从材料成本的观点出发,优选为Al等。

[0054] 作为正极集电体的形状,没有特别限制,例如可举出箔状、三维形状等。此外,如果设作三维形状(发泡金属、网状物、织布、无纺布、多孔物等),则即使与正极集电体的密合性较低的粘合剂,也能够得到较高容量密度的电极且高效率充放电特性也良好。

[0055] 此外,即使是箔状的正极集电体,通过预先在集电体表面上形成底漆层,也能够实现高容量化。作为底漆层,能够使用使正极活性物质层和正极集电体的密合性良好且具有导电性的层。例如通过将混合有碳系导电助剂的粘合剂以 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的厚度涂布在正极集电体上来形成底漆层。

[0056] 作为底漆层用导电助剂,优选为碳粉末。如果是金属系的导电助剂,则虽然能够提高容量密度,但有时输入输出特性变差。如果导电助剂为碳系,则输入输出特性提高变得容易。作为碳系导电助剂,例如可举出KB、AB、VGCF、石墨、石墨烯、碳管等。导电助剂可单独使用1种,也可以组合2种以上使用。作为底漆层用导电助剂,从导电性和成本的观点出发,优选为KB或AB。

[0057] 作为底漆层用粘合剂,只要能够粘合碳系导电助剂,则其种类就没有关系。但是如果使用本发明的粘合剂、PVA、CMC、海藻酸钠等的水系粘合剂形成底漆层,则在形成活性物质层时,有时底漆层溶解,效果无法显著地发挥。因此,在使用这种水系粘合剂时,可以预先使底漆层交联。作为交联材料,例如可举出氧化锆化合物、硼化合物、钛化合物等,在形成底漆层用浆料时,相对于粘合剂量可以添加 $0.1\sim 20$ 质量%左右。这样制成的底漆层在箔状正极集电体中,能够使用水系粘合剂提高容量密度。进而,因为即使以较高的电流进行充放电,极化也较小,因此,高效率充放电特性变得良好。此外,底漆层不仅在箔状正极集电体,在三维形状的正极集电体上也实现同样的效果。

[0058] 本发明的锂离子二次电池用正极例如也可以是使用了在活性物质粒子表面具备下述组成式1表示的金属氧化物的正极活性物质、和本发明的粘合剂的锂离子二次电池用正极。

[0059] 组成式1: $\text{Li}_a\text{M}\beta\text{O}_\gamma$

[0060] 组成式1中,M为选自由Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ag、Ta、W、Ir构成的组中的至少1种金属元素, $0\leq a\leq 6$ 、 $1\leq \beta\leq 5$ 、 $0<\gamma\leq 12$ 。其中,从耐热性的观点出发,M优选为Zr。

[0061] 此外,在本说明书,“在活性物质粒子表面具备金属氧化物的正极活性物质”包含:在正极的电极表面具备金属氧化物作为保护层;在正极活性物质的粒子表面被覆有金属氧化物;及实施其两方。

[0062] 在正极活性物质中,通过在活性物质粒子表面具备金属氧化物,能够防止使用本发明的水系粘合剂时所担心的正极活性物质的锂溶出引起的正极活性物质容量的降低、及

充电时水系粘合剂产生氧化分解,能够进一步提高高效率放电特性。

[0063] 进而,通过在活性物质粒子表面具备金属氧化物,能够在现有的电解液中使用动作电压超过4V的正极活性物质。例如因为过渡金属为Ni和Co的磷酸过渡金属锂化合物的从2价至4价或从4价至2价的氧化还原电位非常高,所以可能从电解液夺取电子且进行氧化分解,但是,通过在活性物质粒子表面具备耐氧化性的锂过渡金属氧化物,能够防止正极活性物质直接接触电解液。

[0064] 通过在正极的电极表面具备金属氧化物作为保护层且在活性物质粒子表面被覆金属氧化物,能够进一步提高该效果。

[0065] 作为将金属氧化物被覆于活性物质粒子表面的方法,没有特别限制,能够使用在含有金属氧化物的规定量的涂布液中添加了规定量的活性物质粉末后,进行混合的浸渍法等以往进行的方法。作为更简便的方法,可举出将金属氧化物微粒子通过喷雾吹附于活性物质粒子的方法。根据该方法,能够适宜地将金属氧化物被覆于活性物质粒子表面。通过喷雾的涂布法,能够简单地进行,在成本方面也是有利的。在金属氧化物对电极表面的涂布中,也能够使用同样的方法。

[0066] 在正极的电极表面具备金属氧化物作为保护层的情况下,作为电极表面的金属氧化物保护层的厚度,优选为0.1~10 μm 左右。厚度低于0.1 μm 时,有时不能充分地防止正极活性物质容量的降低和充电时的水系粘合剂的氧化分解。另外,当厚度超过10 μm 时,不仅电极厚度增加且电池容量降低,而且使电池的阻抗提高,因此,高效率放电特性有变差的趋势。

[0067] 正极活性物质能够在活性物质粒子表面具备金属氧化物和导电助剂的混合物。该情况下,例如也可以采用在粒子表面预先具备金属氧化物和碳前体的混合物并通过加热处理法将其碳化的方法。此外,加热处理法是在非氧化性环境(还原环境、惰性环境、减压环境等不容易被氧化的状态)下于600~4,000 $^{\circ}\text{C}$ 左右实施加热处理而使碳前体碳化,使其显现导电性的方法。

[0068] 作为碳前体,只要是可通过加热处理而成为碳材料的物质,就没有特别限制,例如可举出葡萄糖、柠檬酸、沥青、焦油、被用于电极的粘合剂材料等。

[0069] 在将金属氧化物和碳前体的总计设为100质量%的情况下,碳前体的比例优选为以0.5~20质量%左右。碳前体的比例低于0.5质量%时,有时不能使正极的导电性充分地提高。另外,当碳前体的比例超过20质量%时,在制造水系浆料时,碳弹开水,因此,难以均匀分散,有导致正极活性物质的凝聚的可能性变高的倾向。在正极活性物质为碳被覆的粉末的情况、使用碳系导电助剂的情况下,在制造水系浆料时,碳弹开水,因此,难以使正极活性物质均匀地分散于浆料中,导致正极活性物质的凝聚的可能性变高。该情况下,优选在浆料添加表面活性剂。作为表面活性剂,皂甙、磷脂、肽、曲通等是有效的,相对于浆料整体,只要添加0.01~0.1质量%左右的表面活性剂即可。

[0070] <电池>

能够使用本发明的锂离子二次电池用正极,制成本发明的锂离子二次电池。

[0071] 作为负极,能够使用在锂离子二次电池中通常使用的材料。例如可以是选自由Li、Na、C、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb及Bi构成的组中的至少一种以上的元素、使用这些元素的合金、氧化物、硫族元素化物或卤化物。

[0072] 这些材料中,从在0~1V(对锂电位)的范围内能够观测到放电平台区域的观点出发,优选为选自Li、C、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ge、Ag、Cu、In、Sn及Pb构成的组中的至少一种以上的元素、使用这些元素的合金或氧化物。进而,从能量密度的观点出发,作为元素,优选Al、Si、Zn、Ge、Ag、Sn等,作为合金,优选Si-Al、Al-Zn、Si-Mg、Al-Ge、Si-Ge、Si-Ag、Zn-Sn、Ge-Ag、Ge-Sn、Ge-Sb、Ag-Sn、Ag-Ge、Sn-Sb等的各组合等,作为氧化物,优选SiO、SnO、SnO₂、CuO、Li₄Ti₅O₁₂等。

[0073] 其中,通过使用Si系材料,因为不仅能够使能量密度提高,而且还能够使高效率放电特性提高,故而优选。但是,因为多的Si系材料随着充放电而体积产生激烈的变化,所以不能充分地发挥循环特性。因此,优选使用SiO,该SiO能够分解成为在初始充电下具有锂离子导电性的固体电解质、及能够可逆地将锂储藏・放出的材料的2成分。

[0074] 此外,能够可逆地将锂储藏・放出的材料系即使使用2种以上也没有任何问题。

[0075] 另外,使用本发明的正极的锂离子二次电池必须含有锂离子,因此,优选锂盐作为电解质盐。作为该锂盐,没有特别限制,作为具体例,可举出六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酰亚胺锂等。这些锂盐能够单独1种或混合2种以上使用。因为上述锂盐电阴性度高,容易离子化,所以充放电循环特性优异,且能够提高二次电池的充放电容量。

[0076] 作为上述电解质的溶剂,例如能够使用碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯等,这些溶剂能够单独1种或混合2种以上使用。特别是,碳酸丙二醇酯单独、碳酸乙二醇酯与碳酸二乙酯的混合物或 γ -丁内酯单独非常适合。此外,上述碳酸乙二醇酯与碳酸二乙酯的混合物的混合比,可以在一成分达到10体积%以上且90体积%以下的范围任意地进行调整。

[0077] 另外,本发明的锂离子二次电池的电解质也可以是固体电解质或离子性液体。根据上述结构的锂离子二次电池,能够作为高效率放电特性优异的锂离子二次电池起作用。

[0078] 作为锂离子二次电池的结构,没有特别限定,能够应用层叠式电池、卷绕式电池等已有的电池方式・结构。

[0079] <电气设备>

具备本发明的正极的锂离子二次电池因为安全性良好,所以能够用作各式各样的电气设备(包含使用电气的车辆)的电源。

[0080] 作为电气设备,例如可举出:空调机、洗衣机、电视、冰箱、冷冻库、冷气设备、笔记本电脑、平板电脑、智能手机、电脑键盘、电脑用显示器、台式电脑、CRT显示器、打印机、一体型电脑、鼠标、硬盘、电脑周边设备、电熨斗、衣类干燥机、电风扇、无线电收发机、送风机、换气扇、电视、音乐录音机、音乐播放机、烤箱、微波炉、带清洗功能的马筒座、温风加热器、车用音响、汽车导航器、手电筒、加湿器、携带式伴唱机、通风扇、干燥机、空气清净器、手机、紧急照明、游戏机、血压计、咖啡研磨机、咖啡制作机、暖炉、复印机、光盘点唱机、收音机、剃须刀、榨汁机、碎纸机、净水器、照明器具、除湿器、餐具干燥机、电饭锅、立体音响、取暖炉、扬声器、熨裤机、吸尘器、体脂肪计、体重计、小型体重测量器、电影播放机、电热毯、电饭锅、台灯、电热水瓶、电子游戏机、携带式游戏机、电子辞典、电子记事簿、微波炉、电磁调理器、电子计算器、电动推车、电动轮椅、电动工具、电动牙刷、脚炉、理发器具、电话机、钟表、对讲机、空气循环机、电击杀虫器、加热板、烤面包机、吹风机、电动钻孔器、热水器、平板加热器、

粉碎机、焊接工具、摄像机、录像机、传真机、食物调整机、被褥干燥机、耳机、麦克风、按摩机、搅拌机、缝纫机、捣年糕机、地板暖气板、灯泡、遥控器、冷温库、冷水器、冷风器、打字机、起泡器、电子乐器、电动机车、玩具类、割草机、浮子、自行车、汽车、混合动力汽车、插电式混合动力汽车、电动汽车、铁道、船、飞机、紧急用蓄电池等。

实施例

[0081] 以下,通过实施例而更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0082] <粘合剂的制造>

(实施例1)

在具备搅拌机、温度计、氮气吹入管及冷凝管的500mL容量的四口烧瓶中添加丙烯酸45g(0.625摩尔)、作为烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯のブレンマーVMA70(日本油脂株式会社制、甲基丙烯酸十八烷基酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十烷基酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十二烷基酯59~80质量份、甲基丙烯酸二十四烷基酯的含量为1质量份以下的混合物)0.45g、正己烷150g、及2,2'-偶氮双甲基异丁酯0.081g(0.00035摩尔)。其次,均匀地搅拌、混合后,将氮气吹进溶液中,将在反应容器的上部空间、原料及溶剂中存在的氧除去。接着,在氮环境下且保持在60~65℃使其反应4小时。反应结束后冷却,通过离心过滤而进行脱液。在脱液后的聚合物中添加正己烷100g且搅拌,通过离心过滤脱液,进行清洗。将所得到的聚合物加热至90℃,将残留正己烷馏去,进而,通过在110℃、10mmHg下进行减压干燥8小时,得到43g白色微粉末状的烷基改性的含羧基共聚物(a)。对于得到的烷基改性的含羧基共聚物(a),通过以下的方法评价残留的引发剂量。将结果示于表1。

[0083] 残留的引发剂量使用气相色谱法(柱:毛细管柱Rtx-200、长度30m×内径0.53mm、岛津制作所(株)制、柱温度:160℃、检测器:FID)进行测定。

[0084] (比较例1)

在具备搅拌机、温度计、氮气吹入管及冷凝管的500mL容量的四口烧瓶中添加丙烯酸45g(0.625摩尔)、作为烷基的碳原子数为18~24的(甲基)丙烯酸烷基酯のブレンマーVMA70(日本油脂株式会社制、甲基丙烯酸十八烷基酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十烷基酯10~20质量份、甲基丙烯酸二十二烷基酯59~80质量份、甲基丙烯酸二十四烷基酯的含量为1质量份以下的混合物)0.45g、正己烷150g、及作为引发剂的2,2'-偶氮双甲基异丁酯0.081g(0.00035摩尔)。接着,均匀地搅拌、混合后,将氮气吹进溶液中,将在反应容器的上部空间、原料及溶剂中存在的氧除去。然后,在氮环境下且保持在60~65℃下使其反应4小时。反应结束后,将生成的浆料加热至70℃,将残留正己烷馏去,得到42g白色微粉末状的烷基改性的含羧基共聚物(b)。对于得到的烷基改性的含羧基共聚物(b),进行与实施例1同样的操作且评价残留的引发剂量。将结果示于表1。

[0085] (表1)

	粘合剂	残留引发剂量 (ppm)
实施例1	共聚物(a)	200
比较例1	共聚物(b)	1000

[0086] <LiFePO₄正极的制造>

(实施例2)

将在实施例1中得到的烷基改性的含羧基共聚物(a) 1g溶解于水,使用6质量%氢氧化钠水溶液将pH调整成为6~8而制造10质量%的粘合剂水溶液。相对于得到的粘合剂水溶液60质量份、作为正极活性物质的磷酸铁锂90质量份、作为导电助剂的碳纳米管2质量份、科琴黑2质量份添加水并搅拌,制备固体成分浓度为40质量%的浆料状的正极合剂。将上述合剂涂布在厚度20 μ m的铝箔上且干燥后,使用辊压机(大野辊株式会社制)使铝箔和涂膜密合接合,接着,进行加热处理(减压中、180℃、3小时以上)制造试验正极。将试验正极的组成示于表2。本试验正极的正极容量密度设为0.7mAh/cm²(活性物质物质层的平均厚度:35 μ m)。

[0087] (比较例2)

除了在实施例2中变更成烷基改性的含羧基共聚物(b)来代替烷基改性的含羧基共聚物(a)以外,通过与实施例2同样的操作来制造比较用正极且进行评价。将比较用正极的组成示于表2。

[表2]

	活性物质	粘合剂	导电助剂	导电助剂	正极组成比 (质量%)
	A	B	C	D	A : B : C : D
实施例2	LFP	共聚物(a)	CNT	KB	90 : 6 : 2 : 2
比较例2	LFP	共聚物(b)	CNT	KB	90 : 6 : 2 : 2

[0088] 表2中,LFP是指磷酸铁锂,CNT是指碳纳米管,KB是指科琴黑。

[0089] 电池的装配

(实施例3)

制作了硬币式电池(CR2032):其中,正极用实施例2中得到的试验正极;对电极用金属锂;间隔件用玻璃滤膜(アドバンテック制GA-100);电解液使用的是在将碳酸乙二醇酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以体积比1:1混合而成的溶剂中以1mol/L的浓度将LiPF₆溶解且添加1质量%的电解液用添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液,在30℃的环境下以0.2C进行2循环的老化处理。

[0090] 高效率放电试验

对实施例3的硬币式电池在30℃环境下进行高效率放电试验。作为高效率放电试验的条件,以0.5C充电且以0.5C、1C、3C、5C、10C、30C的各速率进行放电。此外,截止电位被设定为4.2~2.0V(vs.Li⁺/Li)。表3表示高效率放电试验结果的各放电速率下的活性物质容量。

表4表示高效率放电试验结果的各放电速率下的平均电位 (V vs. Li^+/Li)。因为活性物质容量为0mAh/g时无法测定放电时的平均电位,所以以-表示。

[0091] (比较例3)

除使用比较例2中得到的比较用正极以外,与实施例3同样地实施电池装配、高效率放电试验。将结果示于表3及4。

[0092] [表3]

实施例	各放电速率下的活性物质容量 (mAh/g)						
	0.2C	0.5C	1C	3C	5C	10C	30C
实施例2	166	163	162	154	148	133	52
比较例2	158	142	126	56	15	0	0

[0093] [表4]

实施例	各放电速率下的放电时的平均电位 (V)						
	0.2C	0.5C	1C	3C	5C	10C	30C
实施例2	3.35	3.33	3.32	3.25	3.2	3.07	2.87
比较例2	3.35	3.33	3.30	2.95	2.73	—	—

[0094] 通常速率越高,内部电阻越大且活性物质容量及平均电位显示下降的倾向,但如表3及表4所示,可知在使用实施例2的正极的情况下,即使在30C的高速率下也能够得到高的放电容量及高的放电电位。