



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112005412 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 14

(21) 申请号 201980025862.0

(22) 申请日 2019.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112005412 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(30) 优先权数据
2018-085454 2018.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/016775 2019.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/208419 JA 2019.10.31

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 荒井健次

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
专利代理师 杨卫萍 刘继富

(51) Int.Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
H01G 11/38 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1720628 A, 2006.01.11
CN 103173161 A, 2013.06.26
JP 2015088253 A, 2015.05.07
审查员 李祥

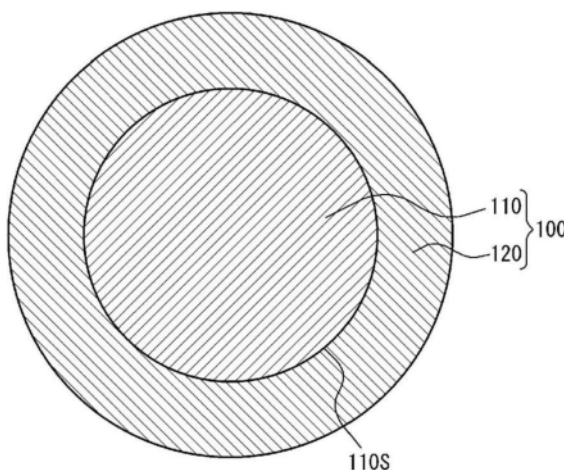
权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

蓄电装置用粘结剂组合物、蓄电装置电极用浆料组合物、蓄电装置用电极及蓄电装置

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种可确保浆料组合物的稳定性并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置用粘结剂组合物。本发明的粘结剂组合物包含颗粒状聚合物。上述颗粒状聚合物以5质量%以上且45质量%以下的比例包含含氰基单体单元,以0.3质量%以上且10质量%以下的比例包含含酰胺基单体单元。而且,上述颗粒状聚合物具有核壳结构且在10℃以下具有至少1个玻璃化转变温度,上述核壳结构具有核部和覆盖上述核部的外表面的至少一部分的壳部。



1. 一种蓄电装置用粘结剂组合物,其是包含颗粒状聚合物的蓄电装置用粘结剂组合物,

所述颗粒状聚合物以5质量%以上且45质量%以下的比例包含含氰基单体单元、以0.3质量%以上且10质量%以下的比例包含含酰胺基单体单元,

而且,所述颗粒状聚合物具有核壳结构,并且在10°C以下具有至少1个玻璃化转变温度,所述核壳结构具有核部和覆盖所述核部外表面的至少一部分的壳部,

所述壳部的聚合物的玻璃化转变温度比所述核部的聚合物的玻璃化转变温度高,

所述核部的聚合物的玻璃化转变温度为-50°C以上且-28°C以下。

2. 根据权利要求1所述的蓄电装置用粘结剂组合物,其中,所述颗粒状聚合物在-80°C以上且80°C以下的范围具有至少2个玻璃化转变温度。

3. 根据权利要求1或2所述的蓄电装置用粘结剂组合物,其中,所述核部在所述核部和所述壳部的合计中所占的比例为30质量%以上且70质量%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的蓄电装置用粘结剂组合物,其中,所述颗粒状聚合物在所述核部中包含的所述含氰基单体单元比所述颗粒状聚合物在所述壳部中包含的所述含氰基单体单元多。

5. 一种蓄电装置电极用浆料组合物,其包含电极活性物质和权利要求1~4中任一项所述的蓄电装置用粘结剂组合物。

6. 一种蓄电装置用电极,其具有集流体和使用权利要求5所述的蓄电装置电极用浆料组合物形成的电极复合材料层。

7. 一种蓄电装置,其具有权利要求6所述的蓄电装置用电极。

蓄电装置用粘结剂组合物、蓄电装置电极用浆料组合物、蓄电装置用电极及蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电装置用粘结剂组合物、蓄电装置电极用浆料组合物、蓄电装置用电极及蓄电装置。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池、双电层电容器等蓄电装置具有小型、轻质、且能量密度高、还能够反复充放电的特性，被用于广泛的用途。因此，近年来，为了使蓄电装置更加高性能化，正在研究电极等电池构件的改进。

[0003] 在此，例如锂离子二次电池用电极通常具有集流体和形成在集流体上的电极复合材料层。而且电极复合材料层通过例如如下方式形成：使电极活性物质和包含粘结材料的粘结剂组合物等分散在分散介质中，形成浆料组合物，将该浆料组合物涂敷在集流体上，使涂敷的浆料组合物干燥。

[0004] 因此，近年来为了实现蓄电装置的性能的进一步提高，正在尝试对用于形成电极复合材料层的粘结剂组合物进行改进（例如参考专利文献1~3）。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：国际公开第2015/174036号；

[0008] 专利文献2：国际公开第2011/016563号；

[0009] 专利文献3：日本特开2012-94506号公报。

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在此，对于用于制作蓄电装置电极的粘结剂组合物，要求使用该粘结剂组合物得到的浆料组合物即使在受到高剪切力的情况下也不过度地增稠（即要求浆料组合物的稳定性）。进而，对于粘结剂组合物，还要求在由包含该粘结剂组合物的浆料组合物形成电极复合材料层而制作电极的情况下提高电极复合材料层与集流体的密合性（即电极的剥离强度），并且使用该电极而使蓄电装置发挥优异的倍率特性。

[0012] 然而，使用上述现有的粘结剂组合物，难以均衡地提高浆料组合物的稳定性、电极的剥离强度及蓄电装置的倍率特性。

[0013] 因此，本发明的目的在于提供一种可确保浆料组合物的稳定性、并且能够提高电极的剥离强度及蓄电装置的倍率特性的蓄电装置用粘结剂组合物。

[0014] 此外，本发明的目的在于提供一种稳定性优异并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置电极用浆料组合物。

[0015] 进而，本发明的目的在于提供一种剥离强度优异并且能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性的蓄电装置用电极。

[0016] 而且,本发明的目的在于提供一种倍率特性优异的蓄电装置。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。而且,本发明人发现,如果使用含有如下颗粒状聚合物的粘结剂组合物,即具有规定的核壳结构、且以规定范围内的比例分别包含含氰基单体单元和含酰胺基单体单元、且在规定的温度以下具有至少1个玻璃化转变温度的颗粒状聚合物,则能够均衡地提高浆料组合物的稳定性、电极的剥离强度及蓄电装置的倍率特性,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的蓄电装置用粘结剂组合物的特征在于,其是包含颗粒状聚合物的蓄电装置用粘结剂组合物,上述颗粒状聚合物以5质量%以上且45质量%以下的比例包含含氰基单体单元,以0.3质量%以上且10质量%以下的比例包含含酰胺基单体单元,而且上述颗粒状聚合物具有核壳结构并且在10℃以下具有至少1个玻璃化转变温度,上述核壳结构具有核部和覆盖上述核部外表面的至少一部分的壳部。如果使用包含上述颗粒状聚合物的粘结剂组合物,则能够确保浆料组合物的稳定性,并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性。

[0020] 另外,在本发明中,“包含单体单元”意为“使用该单体得到的聚合物中包含来自该单体的重复单元”。

[0021] 此外,在本发明中,“玻璃化转变温度”能够使用在本说明书实施例中记载的方法进行测定。

[0022] 而且,在本发明中,颗粒状聚合物等聚合物中的单体单元的含有比例例如能够根据用于将聚合物进行聚合的单体组合物中的能够形成各单体单元的单体的比例来求出,也能够使用¹H-NMR等核磁共振(NMR)法、或热分解气相色谱进行测定。

[0023] 在此,在本发明的蓄电装置用粘结剂组合物中,优选上述颗粒状聚合物在-80℃以上且80℃以下的范围具有至少2个玻璃化转变温度。如果颗粒状聚合物在上述的范围内具有2个以上玻璃化转变温度,则能够充分确保电极的剥离强度。此外,在例如将制造成长条状的电极直接卷绕来保存和运送的情况下,能够抑制隔着电极复合材料层而相邻的电极彼此粘着(即,能够确保电极的抗粘连性)。进而,在对电极使用辊压制来进行加压处理的情况下,能够抑制用于辊压制的辊的污染。

[0024] 而且,在本发明的蓄电装置用粘结剂组合物中,优选上述壳部的聚合物的玻璃化转变温度比上述核部的聚合物的玻璃化转变温度高。如果形成壳部的聚合物(壳部的聚合物)的玻璃化转变温度比形成核部的聚合物(核部的聚合物)的玻璃化转变温度高,则能够确保电极的抗粘连性。

[0025] 此外,在本发明的蓄电装置用粘结剂组合物中,优选上述核部在上述核部和上述壳部的合计中所占的比例为30质量%以上且70质量%以下。如果核部在核部和壳部的合计中所占的比例在上述范围内,则能够进一步提高电极的剥离强度,并且能够使蓄电装置的倍率特性进一步提高。

[0026] 进而,在本发明的蓄电装置用粘结剂组合物中,优选上述颗粒状聚合物在上述核部中包含的上述含氰基单体单元比上述颗粒状聚合物在上述壳部中包含的上述含氰基单体单元多。如果颗粒状聚合物的核部比壳部包含更多的含氰基单体单元,则能够使蓄电装置的倍率特性进一步提高。

[0027] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的蓄电装置电极用浆料组合物的特征在于,包含电极活性物质和上述的任一种蓄电装置用粘结剂组合物。包含电极活性物质和上述粘结剂组合物中的任一种的浆料组合物的稳定性优异。此外,如果使用该浆料组合物,则能够制作剥离强度优异的电极,而且如果使用该电极,则能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性。

[0028] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的蓄电装置用电极的特征在于,具有集流体和使用上述的蓄电装置电极用浆料组合物形成的电极复合材料层。在集流体上具有使用上述的浆料组合物形成的电极复合材料层的电极的剥离强度优异,并且能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性。

[0029] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的蓄电装置的特征在于,具有上述的蓄电装置用电极。具有上述电极的蓄电装置的倍率特性优异。

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明,能够提供一种可以确保浆料组合物的稳定性并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置用粘结剂组合物。

[0032] 此外,根据本发明,能够提供一种稳定性优异并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置电极用浆料组合物。

[0033] 进而,根据本发明,能够提供一种剥离强度优异并且能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性的蓄电装置用电极。

[0034] 而且,根据本发明,能够提供一种倍率特性优异的蓄电装置。

附图说明

[0035] 图1为示意性地示出本发明的蓄电装置用粘结剂组合物所包含的颗粒状聚合物的一个例子的结构的剖面图。

具体实施方式

[0036] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0037] 在此,本发明的蓄电装置用粘结剂组合物能够在制备蓄电装置电极用浆料组合物时使用。而且,使用本发明的蓄电装置用粘结剂组合物制备的蓄电装置电极用浆料组合物能够在形成蓄电装置的电极时使用。进而,本发明的蓄电装置的特征在于具有本发明的蓄电装置用电极。

[0038] (蓄电装置用粘结剂组合物)

[0039] 本发明的粘结剂组合物含有作为粘结材料的颗粒状聚合物,任意地含有其它成分。此外,本发明的粘结剂组合物通常还含有水等分散介质。而且本发明的粘结剂组合物含有的颗粒状聚合物的特征在于,具有核壳结构,以规定的范围内的比例分别包含含氰基单体单元和含酰胺基单体单元,进而在规定的温度以下具有至少1个玻璃化转变温度。

[0040] <颗粒状聚合物>

[0041] 颗粒状聚合物是如下所述的成分:在通过使用包含本发明的粘结剂组合物和电极活性物质的蓄电装置电极用浆料组合物在集流体上形成电极复合材料层而制造的蓄电装置用电极中,能够保持电极复合材料层所包含的成分不从电极复合材料层脱离。

[0042] <<核壳结构>>

[0043] 在此,颗粒状聚合物具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和覆盖核部外表面的壳部。而且,从使蓄电装置的倍率特性进一步提高的观点出发,壳部可以部分覆盖核部的外表面,优选覆盖整个核部。

[0044] 优选的颗粒状聚合物的一个例子的剖面结构示于图1。在图1中,颗粒状聚合物100具有核壳结构,上述核壳结构具有核部110和壳部120。在此,核部110为在该颗粒状聚合物100中、位于比壳部120更内侧的部分。此外,壳部120为覆盖核部110的外表面110S的部分,通常在颗粒状聚合物100中为位于最外侧的部分。而且,壳部120覆盖核部110的整个外表面110S。

[0045] 另外,只要不明显损害期望的效果,颗粒状聚合物也可以具有除了上述的核部和壳部以外的任意的构成要素。具体而言例如,颗粒状聚合物也可以在核部的内部具有由与核部不同的聚合物形成的部分。当举出具体例时,在用种子聚合法制造颗粒状聚合物的情况下所使用的种子颗粒可以残留在核部的内部。另外,种子聚合法具有如下优点:能够容易地调节颗粒状聚合物的数均粒径。

[0046] 此外,在具有核壳结构的颗粒状聚合物中,在将核部的质量和壳部的质量的合计作为100质量%时,核部在核部和壳部的合计中所占的比例优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下。如果核部在核部和壳部的合计中所占的比例为30质量%以上,则能够进一步提高电极的剥离强度,并且能够使蓄电装置的倍率特性进一步提高。另一方面,如果核部在核部和壳部的合计中所占的比例为70质量%以下,则能够使蓄电装置的倍率特性进一步提高。

[0047] <<组成>>

[0048] 上述具有核壳结构的颗粒状聚合物以5质量%以上且45质量%以下的比例包含含氰基单体单元,以0.3质量%以上且10质量%以下的比例包含含酰胺基单体单元。而且颗粒状聚合物以45质量%以上且94.7质量%以下的比例包含除含氰基单体单元和含酰胺基单体单元以外的单体单元(其它单体单元)。

[0049] [含氰基单体单元]

[0050] 作为能够形成含氰基单体单元的含氰基单体,可举出具有氰基的烯属不饱和单体。具体地,作为含氰基单体,可举出:丙烯腈; α -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈等 α -卤代丙烯腈;甲基丙烯腈、 α -乙基丙烯腈等 α -烷基丙烯腈。在这些之中,作为含氰基单体,优选丙烯腈。另外,含氰基单体可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0051] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的含氰基单体单元的比例如上所述需要为5质量%以上且45质量%以下,优选为10质量%以上,更优选为13质量%以上,进一步优选为15质量%以上,特别优选为16质量%以上,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为27质量%以下。当颗粒状聚合物中的含氰基单体单元的含有比例小于5质量%时,蓄电装置的倍率特性降低。另一方面,当颗粒状聚合物中的含氰基单体单元的比例超过45质量%时,电极的剥离强度降低。

[0052] 在此,只要如上述那样颗粒状聚合物整体包含的含氰基单体单元的比例为5质量%以上且45质量%以下,则核部的聚合物和壳部的聚合物各自包含的含氰基单体单元的量没有特别限定。然而,从在电解液中使核部溶胀、提高锂离子等电荷载体的扩散性、使蓄

电装置的倍率特性进一步提高的观点出发,优选颗粒状聚合物在核部包含的含氰基单体单元比颗粒状聚合物在壳部包含的含氰基单体单元多。

[0053] 而且在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的含氰基单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为7质量%以上,进一步优选为9质量%以上,特别优选为10质量%以上,为45质量%以下,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下,特别优选为20质量%以下。

[0054] 此外在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的含氰基单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,优选为10质量%以下,更优选小于9质量%,进一步优选小于8质量%。

[0055] [含酰胺基单体单元]

[0056] 作为能够形成含酰胺基单体单元的含酰胺基单体,可举出具有酰胺基的烯属不饱和单体。具体地,作为含酰胺基单体,可举出N-乙基乙酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、羟乙基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺。在这些之中,作为含酰胺基单体,优选丙烯酰胺。另外,含酰胺基单体可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0057] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯基”是指丙烯基和/或甲基丙烯基。

[0058] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的含酰胺基单体单元的比例如上所述需要为0.3质量%以上且10质量%以下,优选为0.4质量%以上,更优选为0.8质量%以上,进一步优选为1质量%以上,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下。当颗粒状聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例小于0.3质量%时,浆料组合物的稳定性降低。另一方面,当颗粒状聚合物中的含酰胺基单体单元的含有比例超过10质量%时,浆料组合物的稳定性受损,并且电极的剥离强度降低。进而,不能确保颗粒状聚合物的聚合稳定性。

[0059] 在此,只要如上述那样颗粒状聚合物整体包含的含酰胺基单体单元的比例为0.3质量%以上且10质量%以下,则核部的聚合物和壳部的聚合物各自包含的含酰胺基单体单元的比例没有特别限定。然而,从使浆料组合物的稳定性进一步提高的观点出发,优选颗粒状聚合物在壳部包含的酰胺基单体单元比颗粒状聚合物在核部包含的含酰胺基单体单元多。

[0060] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的含酰胺基单体单元的比例优选小于1质量%,更优选为0质量%。

[0061] 此外,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的含酰胺基单体单元的比例优选为0.4质量%以上,更优选为0.8质量%以上,进一步优选为1质量%以上,为10质量%以下,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下。

[0062] [其它单体单元]

[0063] 作为颗粒状聚合物包含的其它单体单元,只要均不具有氰基和酰胺基、并且是来自能够与上述的含氰基单体和含酰胺基单体共聚的单体的单体单元,则没有特别限定。作为其它单体单元,可举出例如芳香族乙烯基单体单元、脂肪族共轭二烯单体单元、(甲基)丙烯酸酯单体单元、含酸性基团单体单元、含羟基单体单元。另外,能够形成其它单体单元的

其它单体可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0064] 在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的其它单体单元的比例如上所述需要为45质量%以上且94.7质量%以下,优选为55质量%以上,更优选为67质量%以上,优选为89.6质量%以下,更优选为84.2质量%以下。

[0065] -芳香族乙烯基单体单元-

[0066] 作为能够形成芳香族乙烯基单体单元的芳香族乙烯基单体,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些之中,优选苯乙烯。

[0067] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,优选为37质量%以下,更优选为28质量%以下。如果颗粒状聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的含有比例在上述的范围内,则颗粒状聚合物具有的玻璃化转变温度不会过度地上升,能够使电极的剥离强度进一步提高。

[0068] 在此,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的芳香族乙烯基单体单元的比例优选小于6质量%,更优选小于4质量%。

[0069] 此外,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,优选为33质量%以下,更优选为28质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

[0070] -脂肪族共轭二烯单体单元-

[0071] 作为能够形成脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体,没有特别限定,可举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。在这些之中,优选1,3-丁二烯。

[0072] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的脂肪族共轭二烯单体单元的比例优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0073] 在此,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的脂肪族共轭二烯单体单元的比例优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0074] 此外,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的脂肪族共轭二烯单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为8质量%以上,优选为25质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下。

[0075] -(甲基)丙烯酸酯单体单元-

[0076] 作为能够形成(甲基)丙烯酸酯单体单元的(甲基)丙烯酸酯单体,可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-乙基

己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十四烷基酯、丙烯酸硬脂酯等丙烯酸烷基酯；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、甲基丙烯酸叔丁酯、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、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸正十四烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯等甲基丙烯酸烷基酯等。这些可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。在这些之中，优选甲基丙烯酸甲酯。

[0077] 而且，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，颗粒状聚合物包含的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为5质量%以上，更优选为7质量%以上，优选为20质量%以下，更优选为15质量%以下。

[0078] 在此，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，核部的聚合物包含的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为1质量%以下，更优选为0质量%。

[0079] 此外，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，壳部的聚合物包含的(甲基)丙烯酸酯单体单元的比例优选为1质量%以上，更优选为5质量%以上，进一步优选为7质量%以上，优选为25质量%以下，更优选为20质量%以下，进一步优选为15质量%以下。

[0080] -含酸性基团单体单元-

[0081] 作为能够形成含酸性基团单体单元的含酸性基团单体，可举出例如含羧基单体、含磺酸基单体及含磷酸基单体。

[0082] 而且作为含羧基单体，可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸，可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸，可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0083] 此外作为含磺酸基单体，可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-芳氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0084] 进而作为含磷酸基单体，可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。

[0085] 另外，在本发明中，(甲基)烯丙基是指烯丙基和/或甲基烯丙基，(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。

[0086] 含酸性基团单体可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。在这些之中，作为含酸性基团单体，优选含羧基单体，更优选丙烯酸、衣康酸。

[0087] 而且，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，颗粒状聚合物包含的含酸性基团单体单元的比例优选为0.5质量%以上，更优选为1质量%以上，优选为8质量%以下，更优选为5质量%以下。

[0088] 在此，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，核部的聚合物包含的含酸性基团单体单元的比例优选为1质量%以下，更优选为0.2质量%以下。

[0089] 此外，在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时，壳部的聚合物包含的含酸性基团单体单元的比例优选为0.5质量%以上，更优选为1质量%以上，优选为8质量%以下，更优选为5质量%以下。

[0090] -含羟基单体单元-

[0091] 作为能够形成含羟基单体单元的含羟基单体,可举出例如丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0092] 而且,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,颗粒状聚合物包含的含羟基单体单元的比例为0质量%以上,优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,优选为8质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0093] 在此,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的含羟基单体单元的比例优选为1质量%以下,更优选为0质量%。

[0094] 此外,在将颗粒状聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的含羟基单体单元的比例为0质量%以上,优选为0.5质量%以上,更优选为1%以上,优选为8质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0095] 在此,核部的聚合物优选包含含氰基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元两者。

[0096] 而且,在将核部的聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,核部的聚合物包含的含氰基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的比例的合计优选为50质量%以上(即,含氰基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元构成核部的主要成分),更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0097] 此外,核部的聚合物包含的脂肪族共轭二烯单体单元相对于核部的聚合物包含的含氰基单体单元的质量比(即,核部的聚合物中的脂肪族共轭二烯单体单元的质量比例/核部的聚合物中的含氰基单体单元的质量比例)优选为1.0倍以上,更优选为1.3倍以上,进一步优选为1.8倍以上,优选为10倍以下,更优选为6.0倍以下,进一步优选为3.0倍以下。

[0098] 在此,壳部的聚合物优选包含芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元两者。

[0099] 而且,在将壳部的聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元的比例的合计优选为50质量%以上(即,芳香族乙烯基单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元构成壳部的主要成分)。

[0100] 进而,在将壳部的聚合物包含的全部单体单元作为100质量%时,壳部的聚合物包含的芳香族乙烯基单体单元的比例优选超过50质量%(即,芳香族乙烯基单体单元的质量比例比除了芳香族乙烯基单体单元以外的质量比例的合计大)。

[0101] 另外,分别构成核部和壳部的聚合物中的单体单元的含有比例能够通过聚合中使用的单体的混合比和聚合转化率来控制,此外能够通过热分解气相色谱对各工序中的聚合物进行组成分析来确认。

[0102] <<性状>>

[0103] [玻璃化转变温度]

[0104] 颗粒状聚合物需要在10℃以下具有至少1个玻璃化转变温度。在颗粒状聚合物在10℃以下不具有玻璃化转变温度的情况下,不能确保电极的剥离强度。

[0105] 进而,颗粒状聚合物优选在-80℃以上且80℃以下的范围具有2个以上的玻璃化转变温度,更优选在-60℃以上且60℃以下的范围具有2个以上的玻璃化转变温度。如果颗粒状聚合物在-80℃以上且80℃以下的范围具有2个以上的玻璃化转变温度,则能够充分确保电极的剥离强度,另一方面还能够确保电极的抗粘连性。进而,在使用辊压制对电极进行加

压处理的情况下,能够抑制用于辊压制的辊的污染。

[0106] 此外,颗粒状聚合物优选具有2个以上的玻璃化转变温度,更优选具有2个玻璃化转变温度。例如,颗粒状聚合物优选核部的聚合物和壳部的聚合物各具有1个玻璃化转变温度。

[0107] 而且,从确保电极的抗粘连性的观点出发,优选壳部的聚合物的玻璃化转变温度比核部的聚合物的玻璃化转变温度高。

[0108] 在此,核部的聚合物的玻璃化转变温度优选为-50℃以上,更优选为-40℃以上,进一步优选为-37℃以上,优选为10℃以下,更优选为0℃以下,进一步优选为-10℃以下,特别优选为-28℃以下。

[0109] 此外,壳部的聚合物的玻璃化转变温度优选超过10℃,更优选为20℃以上,进一步优选为26℃以上,优选为60℃以下,更优选为50℃以下,进一步优选为48℃以下。

[0110] [数均粒径]

[0111] 此外,颗粒状聚合物的数均粒径优选为10nm以上,更优选为50nm以上,进一步优选为80nm以上,优选为300nm以下,更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0112] 另外,在本发明中,颗粒状聚合物的“数均粒径”能够使用在本说明书的实施例中记载的方法测定。

[0113] <<具有核壳结构的颗粒状聚合物的制备方法>>

[0114] 而且,具有上述的核壳结构的颗粒状聚合物能够通过例如如下方式制备:使用核部的聚合物的单体和壳部的聚合物的单体,随时间改变这些单体的比率,阶段性地进行聚合。具体地,颗粒状聚合物能够通过先阶段的聚合物被在后阶段的聚合物依次被覆这样的连续的多阶段乳液聚合法和多阶段悬浮聚合法进行制备。

[0115] 在此,以下示出通过多阶段乳液聚合法得到上述具有核壳结构的颗粒状聚合物的一个例子。

[0116] 在聚合时,按照常规方法,作为乳化剂,能够使用例如:十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子表面活性剂;聚氧乙烯壬基苯基醚、山梨糖醇单月桂酸酯等非离子表面活性剂;或十八烷胺乙酸盐等阳离子表面活性剂。此外,作为聚合引发剂,能够使用例如:过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化枯烯等过氧化物;2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐等偶氮化合物。

[0117] 而且,作为聚合步骤,首先,将形成核部的单体和乳化剂进行混合,一次性地进行乳液聚合,由此得到构成核部的颗粒状的聚合物。进而,在该构成核部的颗粒状的聚合物的存在下进行形成壳部的单体的聚合,由此能够得到上述具有核壳结构的颗粒状聚合物。

[0118] 此时,从用壳部良好地覆盖核部的外表面的观点出发,优选将形成壳部的聚合物的单体分成多次或连续地供给至聚合体系。通过将形成壳部的聚合物的单体分次或连续地供给至聚合体系,能够良好地形成覆盖核部的壳部。

[0119] <溶剂>

[0120] 作为能够用于制备本发明的粘结剂组合物的溶剂,可以使用能够溶解或分散上述颗粒状聚合物的已知的溶剂。其中,作为溶剂,优选使用水。另外,粘结剂组合物的溶剂的至少一部分能够为在颗粒状聚合物的制备中使用的聚合溶剂,没有特别限定。

[0121] <其它成分>

[0122] 另外,在本发明的粘结剂组合物中除了含有上述成分之外,还可以使粘结剂组合物含有除上述的颗粒状聚合物以外的粘结材料(其它粘结材料)、增强材料、流平剂、粘度调节剂(聚羧酸和聚羧酸盐等)、电解液添加剂等成分。它们只要不对电池反应造成影响则没有特别限定,能够使用公知的成分,例如国际公开第2012/115096号中记载的成分。此外,这些成分可以单独使用1种,也可以以任意比例组合使用2种以上。

[0123] <粘结剂组合物的制备方法>

[0124] 而且,本发明的粘结剂组合物能够通过例如使用已知的方法在溶剂中将颗粒状聚合物和任意使用的其它成分进行混合来制备。具体地,能够通过使用搅拌桨等混合机混合上述各成分,制备粘结剂组合物。

[0125] 另外,在水系溶剂中聚合进行制备的情况下,颗粒状聚合物和任意使用的其它粘结材料能够以水溶液或水分散体的状态直接混合,制备包含水作为溶剂的粘结剂组合物。

[0126] 此外,例如也可以在混合颗粒状聚合物和电极活性物质后、添加任意使用的其它粘结材料等,同时实施粘结剂组合物的制备和后述的浆料组合物的制备。

[0127] (蓄电装置电极用浆料组合物)

[0128] 本发明的浆料组合物是在分散介质的存在下使电极活性物质和上述的粘结剂组合物分散而成的组合物。即,本发明的浆料组合物通常包含电极活性物质、上述的颗粒状聚合物及分散介质。此外,本发明的浆料组合物除了包含电极活性物质、颗粒状聚合物及分散介质以外,还可以进一步包含其它成分。使用上述的粘结剂组合物制备的浆料组合物的稳定性优异。而且,如果使用该浆料组合物,则能够制作剥离强度优异的电极,并且如果使用该电极,则能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性。

[0129] <电极活性物质>

[0130] 在此,电极活性物质是在蓄电装置的电极中进行电子的传递的物质。而且,例如在蓄电装置是锂离子二次电池的情况下,作为电极活性物质,通常使用能够吸收和释放锂的物质。

[0131] 另外,以下作为一个例子,对蓄电装置电极用浆料组合物是锂离子二次电池电极用浆料组合物的情况进行说明,但本发明并不限于下述的一个例子。

[0132] 作为锂离子二次电池用正极活性物质,没有特别限定,可举出含锂钴氧化物(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、含锂镍氧化物(LiNiO_2)、Co-Ni-Mn的含锂复合氧化物($\text{Li}(\text{CoMnNi})\text{O}_2$)、Ni-Mn-Al的含锂复合氧化物、Ni-Co-Al的含锂复合氧化物、橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO_4)、橄榄石型磷酸锰锂(LiMnPO_4)、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 系固溶体、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)所表示的锂过量的尖晶石化合物、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等已知的正极活性物质。

[0133] 另外,正极活性物质的添加量、粒径没有特别限定,能够与以往使用的正极活性物质相同。

[0134] 此外,作为锂离子二次电池用的负极活性物质,可举出例如碳系负极活性物质、金属系负极活性物质以及将它们组合了的负极活性物质等。

[0135] 在此,碳系负极活性物质是指能够插入(也称“掺杂”)锂的以碳为主要骨架的活性物质,作为碳系负极活性物质,可举出例如炭质材料和石墨质材料。

[0136] 而且,作为炭质材料,可举出例如易石墨化炭、以玻璃状碳为代表的具有接近于无

定形结构的结构的难石墨化炭等。

[0137] 在此,作为易石墨化炭,可举出例如以从石油或煤中得到的焦油沥青作为原料的炭材料。当举出具体例时,可举出焦炭、中间相碳微珠(MCMB)、中间相沥青系碳纤维、热解气相生长碳纤维等。

[0138] 此外,作为难石墨化炭,可举出例如酚醛树脂烧结体、聚丙烯腈系碳纤维、准各向同性碳、糠醇树脂烧结体(PFA)、硬碳等。

[0139] 进而,作为石墨质材料,可举出例如天然石墨、人造石墨等。

[0140] 在此,作为人造石墨,可举出例如主要在2800℃以上对包含易石墨化炭的碳进行了热处理的人造石墨、在2000℃以上对MCMB进行了热处理的石墨化MCMB、在2000℃以上对中间相沥青系碳纤维进行了热处理的石墨化中间相沥青系碳纤维等。

[0141] 此外,金属系负极活性物质为包含金属的活性物质,通常是指在结构中包含能够插入锂的元素、在插入了锂的情况下的每单位质量的理论电容量为500mAh/g以上的活性物质。作为金属系活性物质,可使用例如锂金属、能够形成锂合金的单质金属(例如Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Ti等)及其合金、以及它们的氧化物、硫化物、氮化物、硅化物、碳化物、磷化物等。在这些之中,作为金属系负极活性物质,优选包含硅的活性物质(硅系负极活性物质)。这是因为通过使用硅系负极活性物质,能够使锂离子二次电池高容量化。

[0142] 作为硅系负极活性物质,可举出例如硅(Si)、包含硅的合金、 SiO 、 SiO_x 、用导电性碳被覆或复合化含Si材料而形成的含Si材料与导电性碳的复合化物等。另外,这些硅系负极活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0143] 另外,负极活性物质的添加量、粒径没有特别限定,能够与以往使用的负极活性物质相同。

[0144] <分散介质>

[0145] 作为浆料组合物的分散介质,没有特别限定,能够使用已知的分散介质,例如水、N-甲基吡咯烷酮等。其中,作为分散介质,优选使用水。

[0146] 另外,浆料组合物的分散介质的至少一部分能够为在浆料组合物的制备中使用的粘结剂组合物所含有的溶剂,没有特别限定。

[0147] <其它成分>

[0148] 此外,浆料组合物除了含有上述成分以外,还可以含有其它成分。而且,作为浆料组合物能够包含的其它成分,可举出例如导电材料、与上述的粘结剂组合物所能够包含的其它成分相同的成分。

[0149] <浆料组合物的制备方法>

[0150] 浆料组合物能够通过分散介质的存在下混合电极活性物质、粘结剂组合物及可任意使用的其它成分来制备。具体地,能够通过使用球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、磨碎机、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机、Filmix等混合机混合上述各成分来制备浆料组合物。

[0151] 另外,在制备浆料组合物时的电极活性物质和粘结剂组合物的混合比率没有特别限定。例如,优选以在得到的浆料组合物中、上述颗粒状聚合物的含量相对于100质量份的电极活性物质成为0.1质量份以上且5质量份以下的方式将电极活性物质与粘结剂组合物

进行混合。

[0152] (蓄电装置用电极)

[0153] 本发明的电极具有集流体和形成在集流体上的电极复合材料层,电极复合材料层使用上述浆料组合物形成。即,电极复合材料层中至少含有上述的电极活性物质和来自上述的颗粒状聚合物的聚合物。另外,电极复合材料层中所包含的各成分为上述浆料组合物中所包含的各成分,这些各成分的优选的存在比与浆料组合物中的各成分的优选的存在比相同。此外,颗粒状聚合物在电极复合材料层中可以以颗粒状存在,也可以以其它形状存在。

[0154] 而且,本发明的电极由于使用包含本发明的粘结剂组合物的浆料组合物来形成电极复合材料层,所以剥离强度优异,并且能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性。

[0155] <电极的制造方法>

[0156] 本发明的电极经由例如如下工序制造:将上述的浆料组合物涂敷在集流体上的工序(涂敷工序);将涂敷在集流体上的浆料组合物进行干燥,在集流体上形成电极复合材料层的工序(干燥工序)。

[0157] <<涂敷工序>>

[0158] 作为将上述浆料组合物涂敷在集流体上的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法。具体地,作为涂敷方法,能够使用刮刀法、浸渍法、逆转辊涂法、直接辊涂法、凹版法、挤出法、刷涂法等。此时,可以将浆料组合物仅涂敷在集流体的单面,也可以涂敷在两面。涂敷后干燥前的集流体上的浆料膜的厚度能够根据干燥而得到的电极复合材料层的厚度适当设定。

[0159] 在此,作为涂敷浆料组合物的集流体,可使用具有导电性并且具有电化学耐久性的材料。具体地,作为集流体,能够使用例如由铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等形成的集流体。另外,上述的材料可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0160] <<干燥工序>>

[0161] 作为将集流体上的浆料组合物进行干燥的方法,没有特别限定,能够使用公知的方法,可举出例如:利用温风、热风、低湿风的干燥法;真空干燥法;利用红外线、电子束等照射的干燥法。通过像这样将集流体上的浆料组合物进行干燥,能够在集流体上形成电极复合材料层,得到具有集流体和电极复合材料层的电极。干燥温度优选为60℃以上且200℃以下,更优选为90℃以上且150℃以下。

[0162] 另外,在干燥工序之后,可以使用模压或辊压等对电极复合材料层实施加压处理。通过加压处理,能够使电极的剥离强度进一步提高。

[0163] (蓄电装置)

[0164] 本发明的蓄电装置具有上述的本发明的电极。而且,本发明的蓄电装置具有例如正极、负极、电解液及间隔件,使用本发明的电极作为正极和负极中的至少一者。而且,本发明的蓄电装置由于具有本发明的电极,所以倍率特性优异。

[0165] <电极>

[0166] 作为本发明的蓄电装置能够使用的除了上述本发明的电极以外的电极,没有特别限定,能够使用可用于制造蓄电装置的已知的电极。具体地,作为除了上述本发明的电极以外的电极,能够使用利用已知的制造方法在集流体上形成电极复合材料层而成的电极。

[0167] <电解液>

[0168] 作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解了支持电解质的有机电解液。例如,在蓄电装置是锂离子二次电池的情况下,作为支持电解质,能够使用锂盐。作为锂盐,可举出例如:LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLi等。其中,由于易溶于溶剂且显示高的解离度,所以优选LiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Li,特别优选LiPF₆。另外,电解质可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。通常,存在使用解离度越高的支持电解质则锂离子电导性越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导性。

[0169] 作为电解液中使用的有机溶剂,只要是能够溶解支持电解质的有机溶剂则没有特别限定,例如在蓄电装置是锂离子二次电池的情况下,作为有机溶剂,可优选地使用:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯类;γ-丁内酯、甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲基亚砜等含硫化合物类等。此外,也可以使用这些溶剂的混合液。其中,由于介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选使用碳酸酯类。

[0170] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适当调节。此外,电解液中能够添加已知的添加剂。

[0171] <间隔件>

[0172] 作为间隔件,没有特别限定,能够使用例如日本特开2012-204303号公报中记载的间隔件。在这些之中,从能够使间隔件整体的膜厚变薄、由此能够提高蓄电装置内的电极活性物质的比率而提高单位体积的容量的方面出发,优选由聚烯烃系(聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯)的树脂形成的微多孔膜。

[0173] <蓄电装置的制造方法>

[0174] 本发明的蓄电装置能够通过例如如下方式制造:将正极和负极隔着间隔件重叠,根据需要,按照电池形状将其卷绕、折叠等而放入装置容器,在装置容器中注入电解液,进行封口。为了防止蓄电装置的内部的压力上升、过充放电等的发生,可以根据需要设置保险丝、PTC元件等防过电流元件;金属网、导板等。蓄电装置的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等任一种。

[0175] 实施例

[0176] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0177] 此外,在实施例和比较例中,聚合物中的各单体单元的比例通常与在聚合物的聚合时所使用的单体组合物中的能够形成各单体单元的单体的比率(投料比)一致。

[0178] 另外,在实施例和比较例中,颗粒状聚合物的玻璃化转变温度、数均粒径、及核部在核部和壳部的合计中所占的比例、浆料组合物的稳定性、电极的剥离强度、以及锂离子二次电池的倍率特性分别使用以下的方法进行评价。

[0179] <玻璃化转变温度>

[0180] 准备包含颗粒状聚合物的水分散液,使该水分散液在50%湿度、23~25℃的环境下干燥3天,得到膜。在120℃的热风烘箱中使该膜干燥1小时后,切成厚度1.0±0.1mm、长度50±2mm、宽度5±0.1mm的短片,作为动态粘弹性测定用的试验片。作为动态粘弹性测定装

置,使用粘弹性分光计(DMS)“EXSTAR DMS5800”(Seiko Instruments Inc.制),以变形模式:拉伸;频率:1Hz;测定温度:-100℃~180℃;升温速度:3℃/分钟的条件测定储能模量和损耗模量以及 $\tan\delta$,将此时得到的 $\tan\delta$ 的峰顶温度作为玻璃化转变温度。

[0181] 在此,通过DMS得到的2个玻璃化转变温度是核部的聚合物和壳部的聚合物中哪一个的玻璃化转变温度,通过以下的方式来确定。

[0182] 首先,制作上述得到的膜的超薄切片,使用原子力显微镜(AFM),以轻敲模式(tapping mode)测定超薄切片表面,由此得到相位图像。然后,通过比较核部的弹性模量和壳部的弹性模量,确定通过DMS得到的2个玻璃化转变温度属于核部和壳部中的哪一个。例如,比较核部的弹性模量和壳部的弹性模量,在壳部的弹性模量更高的情况下,壳部的聚合物的玻璃化转变温度比核部的聚合物的玻璃化转变温度高。

[0183] <数均粒径>

[0184] 颗粒状聚合物的数均粒径使用透射型电子显微镜测定。具体地,通过常规方法使用四氧化锇将颗粒(颗粒状聚合物)染色后,测定任意选择的100个颗粒的粒径。然后,将这些粒径的值的平均值作为数均粒径。

[0185] <核部在核部和壳部的合计中所占的比例>

[0186] 使用透射型电子显微镜用的包埋树脂(D-800:日本电子株式会社制,可见光固化性包埋树脂)包埋颗粒状聚合物,制作超薄切片后,通过透射型电子显微镜进行观察,测定核部的粒径和壳部的厚度,将聚合物密度作为 $1\text{g}/\text{cm}^3$,算出核部在核部和壳部的合计中所占的比例。对合计10个颗粒(颗粒状聚合物)进行该操作,将其平均值作为该颗粒状聚合物的核部在核部和壳部的合计中所占的比例。

[0187] <浆料组合物的稳定性>

[0188] 在带有分散器的行星式搅拌机中,加入25份的人造石墨(比表面积: $3.6\text{m}^2/\text{g}$,体积平均粒径: $20\mu\text{m}$)和75份的碳涂层SiO作为负极活性物质、以及以固体成分换算量计为2份的作为粘度调节剂的羧甲基纤维素钠盐(CMC-Na)的1%水溶液。然后,将它们的混合物用离子交换水调节至固体成分浓度为60%后,在25℃混合60分钟。接下来,用离子交换水调节至固体成分浓度为52%后,进一步在25℃混合15分钟,得到混合液。对于该混合液,使用B型粘度计(东机产业公司制,产品名“TV-25”),在测定温度25℃、测定转子No.4、转子转速60rpm的测定条件下,测定粘度M0(mPa·s)。

[0189] 另一方面,对与测定了粘度M0的混合液组成相同的混合液添加以固体成分相当量计为2.0份的与在实施例、比较例中制备的粘结剂组合物组成相同的粘结剂组合物,得到粘度M1测定用溶液。将粘度M1测定用溶液放入直径5.5cm、高度8.0cm的容器,使用TK均质分散器(PRIMIX Corporation制,分散器直径:40mm),以转速3000rpm搅拌10分钟。搅拌后,与M0同样地测定浆料组合物的粘度M1(mPa·s)。对于浆料组合物的稳定性而言,算出 $\Delta M=M1/M0$ (倍),按照以下的基准对浆料稳定性进行评价。该值越小,表示浆料组合物的稳定性越高。

[0190] A: ΔM 为1.0倍以下

[0191] B: ΔM 超过1.0倍且小于1.2倍

[0192] C: ΔM 为1.2倍以上

[0193] <剥离强度>

[0194] 将制作的锂离子二次电池用负极切成宽度1.0cm×长度10cm的矩形制成试验片,以负极复合材料层侧的表面为上,进行固定。然后,在试验片的负极复合材料层侧的表面粘贴透明胶带。此时,透明胶带使用JIS Z1522所规定的透明胶带。然后,以50mm/分钟的速度从试验片的一端沿180°的方向(试验片的另一端)剥离透明胶带,测定剥离时的应力。进行10次测定,求出应力的平均值,将其作为剥离强度(N/m),用以下的基准评价。剥离强度越大,表示负极复合材料层对集流体的密合性越优异。

[0195] A:10N/m以上

[0196] B:8N/m以上且小于10N/m

[0197] C:小于8N/m

[0198] <倍率特性>

[0199] 使制作的锂离子二次电池在25℃的环境下静置24小时后,在25℃的环境下,以0.2C的恒电流法充电至电池电压为3.65V,之后在温度60℃进行12小时的老化处理,之后以0.2C的恒电流法放电至电池电压3.00V。接下来,进一步在60℃的环境下,以0.1C的恒电流法进行CC-CV充电(上限电池电压为4.2V),以0.1C的恒电流法进行CC放电至电池电压为3.00V。重复实施3次该0.1C的充放电。

[0200] 然后,在25℃以0.2C的充电倍率充电至4.2V,分别进行以1.0C的放电倍率放电至3.0V的充放电循环、和以3.0C的放电倍率放电至3.0V的充放电循环。以百分率算出3.0C的电池容量相对于1.0C的电池容量的比例,作为充放电倍率特性,用下述的基准进行评价。充放电倍率特性的值越高,则内阻越小,越能够高速充放电,表示倍率特性越优异。

[0201] A:充放电倍率特性为70%以上

[0202] B:充放电倍率特性为65%以上且小于70%

[0203] C:充放电倍率特性为60%以上且小于65%

[0204] D:充放电倍率特性小于60%

[0205] (实施例1)

[0206] <锂离子二次电池负极用粘结剂组合物的制备>

[0207] 在带有搅拌机的5MPa耐压容器中,作为核部形成用,加入3.8份的苯乙烯、0.2份的甲基丙烯酸、100份的离子交换水、0.7份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸、0.1份的作为链转移剂的 α -甲基苯乙烯二聚体、以及0.3份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌。之后,加热至60℃引发聚合,继续聚合直至聚合转化率成为98%,得到种子颗粒。接下来,在同一耐压容器中,在搅拌下,加入16份的作为含氰基单体的丙烯腈、30份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、0.3份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、50份的离子交换水、0.4份的作为聚合引发剂的过硫酸钾。加热至60℃,继续聚合直至聚合转化率成为80%,得到包含构成核部的颗粒状聚合物的水分散液。

[0208] 将该水分散液加热至70℃,在该水分散液中,作为壳部形成用,连续添加6份的作为含氰基单体的丙烯腈、1份的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、11份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、21份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、8份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的甲基丙烯酸甲酯、作为含酸性基团单体的1.5份的丙烯酸和1.5份的衣康酸、30份的离子交换水、以及0.4份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇,继续聚合。在聚合转化率成为96%的时刻,进行冷却,终止反应,得到包含具有核壳结构的颗粒状聚合物的水分散液,该

核壳结构的核部的外表面整体被壳部覆盖。在得到的包含颗粒状聚合物的水分散液中加入5%氢氧化钠水溶液,调节pH至8。进一步添加1.0份的重均分子量为6000的聚丙烯酸钠,之后通过加热减压蒸馏,进行未反应单体的除去。然后,冷却至30℃,得到锂离子二次电池负极用粘结剂组合物。使用该粘结剂组合物,评价浆料组合物的稳定性。结果示于表1。

[0209] 另外,得到的颗粒状聚合物的数均粒径和玻璃化转变温度的测定结果也示于表1。

[0210] <锂离子二次电池负极用浆料组合物的制备>

[0211] 在带有分散器的行星式搅拌机中,加入25份的人造石墨(比表面积:3.6m²/g,体积平均粒径:20μm)和75份的碳涂层SiO₂作为负极活性物质、以及以固体成分换算量计为2份的作为粘度调节剂的羧甲基纤维素钠盐(CMC-Na)的1%水溶液。然后,将它们的混合物用离子交换水调节至固体成分浓度为60%后,在25℃混合60分钟。

[0212] 接下来,用离子交换水调节至固体成分浓度为52%后,进而在25℃混合15分钟,得到混合液。

[0213] 接下来,在上述的混合液中,添加以固体成分换算量计为1份的包含颗粒状聚合物的水分散液(锂离子二次电池负极用粘结剂组合物)、以及离子交换水,调节最终固体成分浓度为50%,进一步混合10分钟。将其在减压下进行脱泡处理,得到锂离子二次电池负极用浆料组合物。

[0214] <锂离子二次电池用负极的制作>

[0215] 用缺角轮涂布机将制备的负极用浆料组合物以涂敷量成为12.0mg/cm²的方式涂敷在厚度为15μm的铜箔(集流体)上,使其干燥。另外,干燥通过在70℃的烘箱内将铜箔以0.5m/分钟的速度运送2分钟来进行。其后,在120℃加热处理2分钟,得到负极原材料。

[0216] 然后,通过辊压机压制得到的负极原材料,得到锂离子二次电池用负极(负极复合材料层的密度:1.60g/cm³,负极复合材料层的厚度:75μm)。

[0217] 评价制作的负极的剥离强度。结果示于表1。

[0218] <锂离子二次电池用正极的制作>

[0219] 在行星式搅拌机中,投入100份的作为正极活性物质的LiCoO₂、2份的作为导电助剂的乙炔黑(电化株式会社制HS-100)、2份的作为粘结材料的PVDF(聚偏氟乙烯,KUREHA CORPORATION制KF-1100),进一步加入N-甲基吡咯烷酮使得总固体成分浓度为67%,进行混合,得到锂离子二次电池正极用浆料组合物。

[0220] 然后,用缺角轮涂布机将得到的浆料组合物涂敷在厚度为20μm的铝箔(集流体)上,使其干燥。另外,干燥通过在60℃的烘箱内将铝箔以0.5m/分钟的速度运送2分钟来进行。

[0221] 然后,在120℃加热处理2分钟,得到正极原材料。

[0222] 然后,通过辊压机压制得到的正极原材料,得到锂离子二次电池用正极(正极复合材料层的密度:3.10g/cm³~3.20g/cm³)。

[0223] <锂离子二次电池的制作>

[0224] 准备单层的聚丙烯制间隔件(宽度65mm、长度500mm、厚度25μm;通过干式法制造;气孔率55%),切成5cm×5cm的正方形。此外,准备铝包材外包装作为电池的外包装。

[0225] 然后,将制作的正极切成4cm×4cm的正方形,以集流体侧的表面与铝包材外包装接触的方式进行配置。接下来,在正极的正极复合材料层侧的表面上配置正方形的间隔件。

进而,将制作的负极切成4.2cm×4.2cm的正方形,以负极复合材料层侧的表面与间隔件相对的方式配置在间隔件上。其后,填充浓度为1.0M的LiPF₆溶液(溶剂为碳酸亚乙酯/碳酸甲乙酯=3/7(体积比)的混合溶剂,作为添加剂添加2质量%(溶剂比)的碳酸亚乙烯酯)作为电解液。进而,为了密封铝包材外包装的开口,进行150℃的热封来封口铝包材外包装,制造锂离子二次电池。

[0226] 评价制作的锂离子二次电池的倍率特性。结果示于表1。

[0227] (实施例2、4)

[0228] 在颗粒状聚合物的制备中,如表1所示地变更作为壳部和核部形成用而使用的单体的种类和使用比例,除此以外,与实施例1同样地进行,制造锂离子二次电池负极用粘结剂组合物(颗粒状聚合物的水分散液)、锂离子二次电池负极用浆料组合物、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。另外,得到的颗粒状聚合物的均具有核部的外表面整体被壳部覆盖的核壳结构。然后,进行各种评价。结果示于表1。

[0229] (实施例3、5、6)

[0230] 在颗粒状聚合物的制备中,将种子颗粒的组成变更为3.8份的苯乙烯、1份的1,3-丁二烯、0.2份的甲基丙烯酸,如表1所示地变更作为壳部和核部形成用而使用的单体的种类和使用比例,除此以外,与实施例1同样地进行,制造锂离子二次电池负极用粘结剂组合物(颗粒状聚合物的水分散液)、锂离子二次电池负极用浆料组合物、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。另外,得到的颗粒状聚合物均具有核部的外表面整体被壳部覆盖的核壳结构。然后,进行各种评价。结果示于表1。

[0231] (实施例7)

[0232] 使用如下所述进行而得到的锂离子二次电池负极用粘结剂组合物(颗粒状聚合物的水分散液),除此以外,与实施例1同样地进行,制造锂离子二次电池负极用浆料组合物、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。然后,进行各种评价。结果示于表1。

[0233] <锂离子二次电池负极用粘结剂组合物的制备>

[0234] 在带有搅拌机的5MPa耐压容器中,加入12份的作为含氰基单体的丙烯腈、27份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、1.0份的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、1.0份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、0.1份的作为链转移剂的 α -甲基苯乙烯二聚体、150份的离子交换水、0.7份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌。之后,加热至60℃,引发聚合,继续聚合直至聚合转化率成为80%,得到包含构成核部的颗粒状聚合物的水分散液。

[0235] 将该水分散液加热至70℃,在该水分散液中,作为壳部形成用,连续添加2.0份的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、11份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、43份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、作为含酸性基团单体的2.0份的丙烯酸和2.0份的衣康酸、30份的离子交换水、以及0.4份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇,继续聚合。在聚合转化率成为96%的时刻,进行冷却,终止反应,得到包含具有核壳结构的颗粒状聚合物的水分散液,该核壳结构的核部的外表面整体被壳部覆盖。在得到的包含颗粒状聚合物的水分散液中加入5%氢氧化钠水溶液,调整pH至8。然后,通过加热减压蒸馏除去未反应单体。然后,冷却至30℃,得到锂离子二次电池负极用粘结剂组合物。

[0236] (比较例1、3)

[0237] 在颗粒状聚合物的制备中,如表1所示地变更作为壳部和核部形成用而使用的单体的种类和使用比例,除此以外,与实施例1同样地进行,制造锂离子二次电池负极用粘结剂组合物(颗粒状聚合物的水分散液)、锂离子二次电池负极用浆料组合物、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。另外,得到的颗粒状聚合物均具有核部的外表面整体被壳部覆盖的核壳结构。然后,进行各种评价。结果示于表1。

[0238] (比较例2)

[0239] 使用如下所述进行而得到的锂离子二次电池负极用粘结剂组合物(颗粒状聚合物的水分散液),除此以外,与实施例1同样地进行,制造锂离子二次电池负极用浆料组合物、锂离子二次电池用负极、锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。然后,进行各种评价。结果示于表1。

[0240] <锂离子二次电池负极用粘结剂组合物的制备>

[0241] 在带有搅拌机的5MPa耐压容器中,添加3.8份的苯乙烯、0.2份的甲基丙烯酸、100份的离子交换水、0.7份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸、0.3份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分搅拌。之后,加热至60℃引发聚合,继续聚合直至聚合转化率成为98%,得到种子颗粒。接下来,在搅拌下,将由22份的作为含氰基单体的丙烯腈、41份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、21份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯、8份的作为(甲基)丙烯酸酯单体的甲基丙烯酸甲酯、作为含酸性基团单体的1.5份的丙烯酸和1.5份的衣康酸、1份的作为含酰胺基单体的丙烯酰胺、0.5份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇、0.3份的 α -甲基苯乙烯二聚体、50份的离子交换水形成的单体混合物;以及由1份的作为聚合引发剂的过硫酸钾、20份的离子交换水形成的聚合引发剂水溶液历经7小时连续地添加到加热至80℃的反应容器中,继续聚合直至聚合转化率成为98%,进行冷却,由此终止反应。在得到的包含颗粒状聚合物(非核壳结构)的水分散液中添加5%氢氧化钠水溶液,将pH调节至8,进一步添加1.0份的重均分子量为6000的聚丙烯酸钠,之后通过加热减压蒸馏,进行未反应单体的除去。然后,冷却至30℃。

[0242] 另外,在以下所示的表1中,

[0243] “AN”表示丙烯腈单元,

[0244] “AAm”表示丙烯酰胺单元,

[0245] “BD”表示1,3-丁二烯单元,

[0246] “ST”表示苯乙烯单元,

[0247] “MMA”表示甲基丙烯酸甲酯单元,

[0248] “AA”表示丙烯酸单元,

[0249] “IA”表示衣康酸单元,

[0250] “MAA”表示甲基丙烯酸单元,

[0251] “2HEA”表示丙烯酸-2-羟基乙酯单元,

[0252] “核部/(核部+壳部)”表示核部在核部和壳部的合计中所占的比例。

[0253] [表1]

[0254]

结构		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	比较例 1	比较例 2	比较例 3		
颗粒状聚合物	种子颗粒	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	核壳	非核壳	核壳		
		ST	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	
		MAA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	核部 [质量%]	BD	0	0	1	0	1	1	—	0	0	0	
		AN	16	20	10	7	10	24	12	16	—	0	
		AAm	0	0	0	0	0	0	1	0	—	0	
	组成	其它单体单元	BD	30	36	25	29	25	39	27	30	—	10
			MMA	0	0	0	0	0	0	0	0	—	18
			2HEA	0	0	0	0	0	0	0	0	—	1.5
			IA	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0.5
壳部 [质量%]	含氰基单体单元	6	7	6	6	6	5	0	6	—	20		
	含酰胺基单体单元	1	1.6	2	2	4	1.6	2	0	—	2		
	BD	11	8	17	17	16	6	6	11	—	20		
整体 [质量%]	其它单体单元	ST	21	12.5	23.7	23.7	22.7	10.5	43	22	—	21	
		MMA	8	8	8	8	8	6	0	8	—	0	
		AA	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	1.4	2	1.5	—	0	
核部/(核部+壳部) [质量%]	数量[个]	IA	1.5	1.5	1.8	1.8	1.8	1.5	2	1.5	—	3	
		含氰基单体单元	22	27	16	13	16	29	12	22	22	20	
		含酰胺基单体单元	1	1.6	2	2	4	1.6	3	0	1	2	
玻璃化 转变温度	核壳 [°C]	其它单体单元	77	71.4	82	85	80	69.4	85	78	77	78	
		核部的聚合物	50	60	40	40	40	68	40	50	—	34	
		壳部的聚合物	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
数均粒径 [nm]	非核壳 [°C]	核部	-30	-34	-37	-48	-38	-28	-40	-29	—	16	
		壳部	41	48	26	26	31	52	51	40	—	26	
剥离强度		—	—	—	—	—	—	—	—	—	3		
浆料组合物的稳定性		98	95	93	99	94	95	104	96	91	97		
倍率特性		A	A	A	A	B	B	B	B	B	C		
		A	A	A	A	B	A	A	C	B	B		
		A	A	A	B	A	A	B	B	C	D		

[0255] 由表1可知,在实施例1~7中,使用了含有分别以规定的比例包含含氰基单体单元和含酰胺基单体单元、在规定的温度以下具有至少1个玻璃化转变温度、且具有核壳结构的颗粒状聚合物的粘结剂组合物,能够均衡地提高浆料组合物的稳定性、电极的剥离强度及锂离子二次电池的倍率特性。

[0256] 另一方面可知,在比较例1中,使用了含有含酰胺基单体单元的含有比例小于规定值的颗粒状聚合物的粘结剂组合物,浆料组合物的稳定性降低。

[0257] 此外可知,在比较例2中,使用了含有不具有核壳结构的颗粒状聚合物的粘结剂组合物,锂离子二次电池的倍率特性降低。

[0258] 进而还可知,在比较例3中,使用了含有在规定的温度以下不具有玻璃化转变温度的颗粒状聚合物的粘结剂组合物,电极的剥离强度降低,并且锂离子二次电池的倍率特性降低。

[0259] 产业上的可利用性

[0260] 根据本发明,可以提供一种能够确保浆料组合物的稳定性并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置用粘结剂组合物。

[0261] 此外,根据本发明,能够提供一种稳定性优异并且能够提高电极的剥离强度和蓄电装置的倍率特性的蓄电装置电极用浆料组合物。

[0262] 进而,根据本发明,能够提供一种剥离强度优异并且能够使蓄电装置发挥优异的倍率特性的蓄电装置用电极。

[0263] 而且,根据本发明,能够提供一种倍率特性优异的蓄电装置。

[0264] 附图标记说明

[0265] 100:颗粒状聚合物

[0266] 110:核部

[0267] 110S:核部的外表面

[0268] 120:壳部

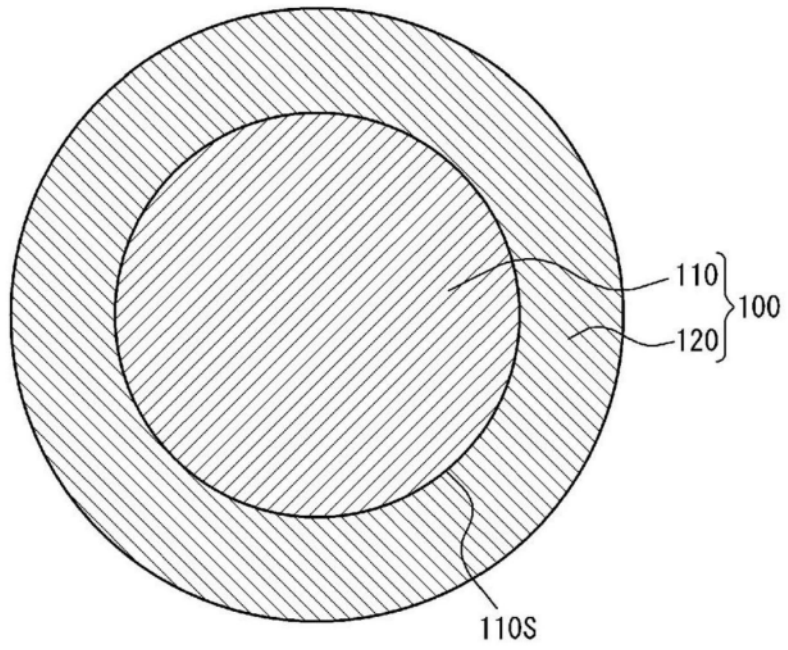


图1