



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105144435 B

(45)授权公告日 2017.09.12

(21)申请号 201480021110.4

专利权人 东洋色材株式会社

(22)申请日 2014.04.14

(72)发明人 诸石顺幸 松本刚士 枡冈友明

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

申请公布号 CN 105144435 A

(43)申请公布日 2015.12.09

代理人 张永康 李英艳

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

2013-088833 2013.04.19 JP

H01M 4/13(2006.01)

2013-129668 2013.06.20 JP

H01B 1/24(2006.01)

2014-030791 2014.02.20 JP

H01G 11/66(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/24(2006.01)

2015.10.14

H01M 4/66(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2014/060580 2014.04.14

WO 2012/036288 A1, 2012.03.22,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101043075 A, 2007.09.26,

W02014/171415 JA 2014.10.23

CN 1361915 A, 2002.07.31,

(73)专利权人 东洋油墨SC控股株式会社

审查员 李祥

地址 日本东京都

权利要求书1页 说明书41页

(54)发明名称

导电性组合物、基底层形成用导电性组合物、蓄电装置用带有基底层的集电体、蓄电装置用电极以及蓄电装置

(57)摘要

本发明提供一种导电性组合物,其含有导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)、水分散性树脂微粒粘合剂(C)和水性液状介质(D),其特征在于,在导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)的固体成分含量合计为100重量%中,导电性碳材料(A)的含量为20~70重量%,并且在水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)的固体成分含量合计为100重量%中,水溶性树脂粘合剂(B)的含量为3重量%以上并且不足40重量%。基于此,该导电性组合物的导电性、粘合性优良,导电性碳材料的分散性、电极的粘合性也优良,其用于形成充放电循环特性优良的蓄电装置。

1. 一种导电性组合物,其含有导电性碳材料A、水溶性树脂粘合剂B、水分散性树脂微粒粘合剂C和水性液状介质D,其特征在于,

水分散性树脂微粒粘合剂C是通过将以下述比例含有下述单体组C1和C2的乙烯性不饱和单体进行乳液聚合而得到的(甲基)丙烯酸系乳液的树脂微粒,

C1:从由具有单官能或多官能烷氧基甲硅烷基的乙烯性不饱和单体c1和在一个分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基的单体c2所构成的组中选出的至少一个单体:0.1~5重量%;

C2:除了前述单体c1~c2以外的乙烯性不饱和单体c3:95~99.9重量%,

并且,前述c1~c3的合计量为100重量%,

导电性碳材料A在导电性组合物的总固体成分中占有的比例是20~70重量%,

在水溶性树脂粘合剂B和水分散性树脂微粒粘合剂C的固体成分含量合计为100重量%中,水溶性树脂粘合剂B的含量是3重量%以上且不足40重量%。

2. 如权利要求1所述的导电性组合物,其特征在于,

其由导电性碳材料A、水溶性树脂粘合剂B和水分散性树脂微粒粘合剂C和水性液状介质D构成。

3. 如权利要求1或2所述的导电性组合物,其特征在于,

其是蓄电装置用电极的基底层形成用的导电性组合物。

4. 一种蓄电装置用带有基底层的集电体,其特征在于,

其具有:

集电体;以及

由权利要求1~3中任一项所述的导电性组合物形成的基底层。

5. 一种蓄电装置用电极,其特征在于,

其具有:

集电体;

由权利要求1~3中任一项所述的导电性组合物形成的基底层;以及

由含有电极活性物质和粘合剂的电极形成用组合物形成的复合材料层。

6. 一种蓄电装置,其具有正极、负极和电解液,其特征在于,

所述正极和/或所述负极是权利要求5所述的蓄电装置用电极。

导电性组合物、基底层形成用导电性组合物、蓄电装置用带有 基底层的集电体、蓄电装置用电极以及蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导电性组合物、具有使用该组合物得到的基底层的蓄电装置用带有基底层的集电体、蓄电装置用电极、以及使用该电极得到的蓄电装置。

背景技术

[0002] 近年来,诸如数码相机和可携带电话之类的小型便携式电子设备,已经得到广泛普及应用。通常,要求这些电子设备的容积达到最小限度并且减轻重量,并要求所搭载的电池实现小型、轻量并且大容量化。并且,对汽车搭载用途等方面的大型二次电池而言,也希望实现大型二次电池以取代往常的铅蓄电池,并要求在使用电池的各种环境下达到进一步的高寿命化。进而,作为高输出功率且高能量密度的蓄电装置,双电层电容器、锂离子电容器等电容器也受到关注。

[0003] 为了响应这种要求,针对锂离子二次电池、碱二次电池等二次电池和电容器等的蓄电装置的开发,例如针对这些蓄电装置用电极的形成中使用的复合材料墨(合材インキ)、复合材料层(合材層)的基底层的形成中使用的基底层形成用组合物的开发,也日益受到关注。

[0004] 作为电极的形成中使用的复合材料墨或基底层形成用组合物所要求的重要特性,可以举出活性物质、导电性碳材料适度地分散的均匀性、以及复合材料墨或基底层形成用组合物在干燥后形成的电极的粘合性。

[0005] 复合材料墨中的活性物质、导电性碳材料的分散状态或基底层形成用组合物中的导电性碳材料的分散状态,与复合材料层中的活性物质、导电性碳材料的分布状态或基底层中的导电性碳材料的分布状态有关联,并影响着电极物理性质,甚至影响电池性能。

[0006] 因此,活性物质、导电性碳材料的分散是重要的课题。尤其是导电性优良的碳材料,因构造或比表面积大而凝聚力强,不管是在复合材料墨中还是在基底层形成用组合物中,都难以进行均匀混合、分散。

[0007] 并且,当导电性碳材料的分散性或粒度的控制不充分时,因未形成有均匀的导电网络而未能减少电极的内部电阻,其结果是导致电极材料性能得不到充分发挥的问题发生。

[0008] 另外,对复合材料墨或基底层形成用组合物而言,要求有适度的流动性以便能够涂布于作为集电体发挥功能的金属箔的表面。并且,为了形成表面尽量平坦且厚度均匀的复合材料层和基底层,要求复合材料墨或基底层形成用组合物具有适度的粘性。在形成基底层之后涂布复合材料墨时,为了形成复合材料层,对基底层还要求有耐溶剂性。

[0009] 另一方面,由复合材料墨形成的复合材料层、由基底层形成用组合物形成的基底层,在形成后,将其连同作为基材的金属箔切分或冲压为所需尺寸、形状的切片。因此,要求复合材料层、基底层具有在切分加工或冲压加工时不留下伤痕的坚硬度以及不出现裂纹、不发生剥落的粘合性。

[0010] 另外,电极的粘合性对蓄电装置性能产生的影响大,因此很重要。

[0011] 以锂离子电池为例,若电极的粘合性差,则会导致伴随着充放电时锂离子嵌入、脱嵌的活性物质的膨胀、收缩而引起的电极结构破坏或者电极从集电体上剥离的问题,并会导致电池寿命发生劣化。

[0012] 由于使用电池的环境是各种各样的,特别是对寿命而言,在高温环境下容易劣化,因此,在高温环境下也能保持电极的粘合性、导电性的同时,经得起充放电循环的耐久性变得很重要。

[0013] 在专利文献1中,公开了一种基底层,其是将含有导电性碳粉和丙烯酸聚合物等水溶性粘结材料的导电性组合物,涂布于电极的集电体上而成。另外,在专利文献2中,公开了一种基底形成用组合物,其是将炭黑粉末和丁基橡胶在甲苯中混合进行制备而成。但是,这些组合物在用作基底层时,需要进一步改良其与集电体之间的粘合性,还需要改良受到碳材料分散状态不足而影响的导电性、涂布性,并且还需要改良用于将复合材料墨涂布于上层而必备的耐水性、耐溶剂性,并且一直希望进一步改良电池的高寿命化。

[0014] 因此,面向这些改良,在专利文献3~7中公开了如下内容:通过导入交联成分等来改良粘结材料,或者利用导电性高的碳纤维,或者通过使用对分散剂加以利用的基底层形成用组合物来得到导电性高的电极。但是,使用电池的环境也是各种各样的,对于也经得起高温等环境的电池而言,需要进一步改善电极的粘合性、充放电循环特性。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开昭62-160656号公报;

[0018] 专利文献2:日本特开昭63-121265号公报;

[0019] 专利文献3:日本特开平7-201362号公报;

[0020] 专利文献4:日本特开2006-140142号公报;

[0021] 专利文献5:日本特开2007-226969号公报;

[0022] 专利文献6:日本特开2008-60060号公报;

[0023] 专利文献7:国际公开第W02012/173072号公报。

发明内容

[0024] 发明要解决的课题

[0025] 本发明的目的在于,提供一种导电性组合物,其是导电性、粘合性优良的导电性组合物,并且是用于形成充放电循环特性优良的蓄电装置的导电性组合物,其中,在导电性碳材料的分散性、对电极的粘合性、集电体的耐水性方面优良。

[0026] 解决课题的方法

[0027] 本发明是一种导电性组合物,其以特定范围含有导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C),其能够在不损害导电性碳材料(A)的分散性的情况下,提高电极的粘合性、耐水性、耐溶剂性,进而提高蓄电装置的充放电循环特性。

[0028] 即,本发明涉及一种导电性组合物,其含有导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)、水分散性树脂微粒粘合剂(C)和水性液状介质(D),其特征在于,

[0029] 在导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)的固

体成分含量合计为100重量%中,导电性碳材料(A)的含量是20~70重量%,

[0030] 在水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)的固体成分含量合计为100重量%中,水溶性树脂粘合剂(B)的含量为3重量%以上并且不足40重量%。

[0031] 另外,本发明涉及一种上述导电性组合物,其特征在于,其是蓄电装置用电极的基底层形成用的导电性组合物。

[0032] 另外,本发明涉及一种蓄电装置用带有基底层的集电体,其中,其具有:集电体;以及由上述导电性组合物形成的基底层。

[0033] 另外,本发明涉及一种蓄电装置用电极,其中,其具有:集电体;由上述导电性组合物形成的基底层;以及由含有电极活性物质和粘合剂的电极形成用组合物形成的复合层。

[0034] 另外,本发明涉及一种蓄电装置,其具有正极、负极和电解液,其中,前述正极和/或前述负极是上述蓄电装置用电极。

[0035] 发明的效果

[0036] 本发明能够提供一种蓄电装置,其通过以特定比率含有导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C),能够在不损害导电性组合物中的导电性碳材料的分散性的情况下,形成对集电体的粘合性优良的基底层,蓄电装置即使在高温等严酷环境下使用,也具有有良好的充放电循环特性。

具体实施方式

[0037] 蓄电装置用的电极能够采用各种方法来获得。例如,能够使用(1)含有活性物质和溶剂的墨状组合物(下称“复合材料墨”);(2)含有活性物质、导电助剂和溶剂的复合材料墨;(3)含有活性物质、粘合剂和溶剂的复合材料墨;或(4)含有活性物质、导电助剂、粘合剂和溶剂的复合材料墨,在金属箔等的集电体的表面形成复合材料层,从而获得电极。

[0038] 或者,使用含有导电性碳材料和液状介质的基底层形成用组合物在金属箔的集电体的表面形成基底层,并使用上述的复合材料墨(1)~(4)或其它复合材料墨在该基底层上形成复合材料层,也能够获得电极。

[0039] 在任一情况下,导电性碳材料的分散状态、电极的粘合性均影响蓄电装置性能,这在背景技术部分中已进行了详细说明。因此,本发明的导电性组合物,能够用于良好地形成基底层。

[0040] <导电性组合物>

[0041] 如前面所述,本发明的导电性组合物,能够作为蓄电装置的基底层形成用导电性组合物使用。导电性组合物含有导电性碳材料(A)、水溶性树脂粘合剂(B)、水分散性树脂微粒粘合剂(C)和水性液状介质(D)。

[0042] 导电性碳材料(A)在导电性组合物的总固体成分含量中占有的比例为20重量%以上且70重量%以下,优选为25重量%以上且60重量%以下。若导电性碳材料(A)过少,则有时基底层不能保持导电性;另一方面,若导电性碳材料(A)过多,则有时涂膜的粘合性等的耐久性降低。

[0043] 另外,水溶性树脂粘合剂(B)在水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)的固体成分含量的合计中占有的比例为3重量%以上并且不足40重量%,优选为3重

量%以上并且20重量%以下。若水溶性树脂粘合剂(B)的比例过小,则有时电极的粘合性变得不充分;另一方面,若水溶性树脂粘合剂(B)的比例过大,则会导致耐水性不足,有时无法形成良好的基底层。在形成良好的基底层方面,以上述特定的比率组合使用水溶性树脂粘合剂(B)和水分散性树脂微粒粘合剂(C)是非常重要的。

[0044] 另外,导电性组合物的适当粘度,虽然因导电性组合物的涂布方法而异,但通常优选设为 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $30000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0045] <导电性碳材料(A)>

[0046] 作为导电性碳材料(A),只要是具有导电性的碳材料就没有特别限定,能够单独使用或并用两种以上的下述碳材料:石墨、炭黑、导电性碳纤维(碳纳米管、碳纳米纤维、碳纤维)、富勒烯等。从导电性、获得容易度和成本的角度出发,优选使用炭黑。

[0047] 作为炭黑,能够单独使用或并用两种以上的下述各种炭黑:在反应炉中连续热分解气体原料或液体原料所制造的炉法炭黑,尤其是以乙烯重油作为原料的科琴炭黑;以燃烧原料气体使其火焰在槽的钢底面上快速冷却、析出的槽法炭黑;以气体作为原料周期性反复进行燃烧和热分解所获得的热解炭黑,尤其是以乙炔气体作为原料的乙炔炭黑等。并且,也能够使用施加了通常进行的氧化处理的炭黑、中空碳等。

[0048] 碳的氧化处理,是通过将碳在空气中进行高温处理或者用硝酸、二氧化氮、臭氧等进行二次处理来直接在碳表面上导入(共价结合)诸如酚基、醌基、羧基、羰基之类含氧的极性官能团的处理,为了提高碳的分散性而通常进行该处理。但是,若导入官能团的量越多,则通常碳的导电性越低,因此,优选使用未进行氧化处理的碳。

[0049] 若所用炭黑的比表面积的值越大,则炭黑粒子之间的接触点就越增多,从而变得有利于降低电极内部电阻。具体而言,以根据氮的吸附量所求出的比表面积(BET)计,希望所用炭黑的比表面积为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若所用炭黑的比表面积低于 $20\text{m}^2/\text{g}$,则有时变得难以获得充分的导电性;对比表面积超过 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的炭黑而言,有时难以从市售材料中得到。

[0050] 并且,所用炭黑的粒径,以一次粒径计优选为 $0.005\sim 1\mu\text{m}$,特别优选为 $0.01\sim 0.2\mu\text{m}$ 。其中,在此所述的一次粒径,是指采用电子显微镜等所测定的粒径的平均值。

[0051] 作为导电性碳材料(A)在导电性组合物中的分散粒径,优选微细化至 $0.03\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。作为导电助剂的碳材料的分散粒径低于 $0.03\mu\text{m}$ 的组合物,有时制备困难。另外,当使用作为导电助剂的碳材料的分散粒径超过 $5\mu\text{m}$ 的组合物时,有时会产生复合材料涂膜的材料分布不均匀、电极的电阻分布不均匀等的缺陷。

[0052] 在此所述的分散粒径,是指在体积粒度分布中从粒径小的粒子出发累计其粒子的体积比例时达到50%时的粒径(D50)。该粒径是采用通常的粒度分布仪进行测定的,例如采用动态光散射方式的粒度分布仪(“マイクロトラックUPA”(商品名称),日机装公司(日機装社)制造)等进行测定的。

[0053] 作为市售的炭黑,例如,可以举出:トーカブラック#4300、#4400、#4500、#5500等(商品名称,炉法炭黑,东海碳公司(東海カーボン社)制造);プリンテックスL等(商品名称,炉法炭黑,德固赛公司(デグサ社)制造);Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等,Conductex SC ULTRA、Conductex 975 ULTRA等,PUER BLACK100、115、205等(商品名称,炉法炭黑,考伦比亚公司(コロンビヤン社)制造);#2350、#2400B、#2600B、#30050B、#3030B、#

3230B、#3350B、#3400B、#5400B等(商品名称,炉法炭黑,三菱化学社制造);MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、BlackPearls2000等(商品名称,炉法炭黑,卡博特公司(キャボット社)制造);Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li(商品名称,特密高公司(TIMCAL社)制造);科琴炭黑EC-300J、EC-600JD(商品名称,阿克苏公司(アクゾ社)制造);DENKA BLACK、DENKA BLACK HS-100、FX-35(商品名称,乙炔炭黑,电化学工业公司(電気化学工業)制造)等。作为石墨,例如,可以举出人造石墨或者鳞状石墨、块状石墨、土状石墨等的天然石墨,但并不局限于这些,可以组合使用其中的两种以上。

[0054] 作为导电性碳纤维,可以是石油来源的原料进行烧成而获得的导电性碳纤维,也能够使用从植物来源的原料进行烧成而获得的导电性碳纤维。例如,可以举出以石油来源的原料制成的昭和电工公司制造的VGCF等。

[0055] <水溶性树脂粘合剂(B)>

[0056] 水溶性树脂粘合剂(B)是一种如下所述的粘合剂:在25℃的99g水中加入1g水溶性树脂粘合剂(B)并搅拌,在25℃放置24小时后,粘合剂可完全溶解于水中而不发生分离、析出。

[0057] 作为水溶性树脂粘合剂(B),只要是显示出如上所述的水溶性的树脂即可,并没有特别的限定,例如,可以举出包括丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚烯丙基胺树脂(ポリアリルアミン樹脂)、酚醛树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、甲醛树脂、硅酮树脂、氟树脂、羧甲基纤维素等的多糖类的树脂的高分子化合物。并且,只要是水溶性的,也可以是这些树脂的改性物、混合物或者共聚物。能够使用这些粘合剂的一种或多种的组合。

[0058] 对水溶性树脂粘合剂(B)的分子量没有特别的限定,但优选重均分子量为5000~2000000。重均分子量(Mw)是表示凝胶渗透色谱(GPC)中聚苯乙烯换算分子量。

[0059] <水分散性树脂微粒粘合剂(C)>

[0060] 水分散性树脂微粒粘合剂(C)是一种如下所述的粘合剂:通常也被称作水性乳液,粘合剂树脂在水中不溶解,以微粒的方式分散。

[0061] 对使用的乳液并没有特别的限定,可以举出(甲基)丙烯酸系乳液、腈系乳液、聚氨酯系乳液、二烯系乳液(SBR等)、氟系乳液(PVDF、PTFE等)等。与水溶性高分子不同,作为乳液优选为粒子间的粘结性和柔软性(膜的挠性)优良的乳液。

[0062] (乳液的粒子结构)

[0063] 另外,水分散性树脂微粒粘合剂(C)的粒子结构,可设定为多层结构,即可设为所谓的核壳粒子。例如,通过使以具有官能团的单体为主进行聚合而成的树脂局部存在于核部或壳部,或者根据核和壳在Tg、组成上设置差别,由此能够提高硬化性、干燥性、成膜性、粘合剂的机械强度。

[0064] (乳液的粒径)

[0065] 从粘结性、粒子稳定性的观点出发,优选水分散性树脂微粒粘合剂(C)的平均粒径为10~500nm,更优选为10~300nm。另外,若大量含有超过1μm的粗大粒子,则会损害粒子的稳定性,因此,优选超过1μm的粗大粒子至多在5%以下。此外,所述平均粒径是表示体积平均粒径,能够采用动态光散射法进行测定。

[0066] 基于动态光散射法进行的平均粒径的测定,能够通过如下方式实施。将交联型树

脂微粒分散液,对应于固体成分含量用水预先稀释至200~1000倍。将约5mL的该稀释液注入测定装置(“マイクロトラック”(商品名称),日机装公司((株)日機装)制造)的比色皿中,输入对应于试样的溶剂(本发明中是水)和树脂的折射率条件后进行测定。以此时得到的体积粒径分布数据(直方图)的峰值作为平均粒径。

[0067] <交联型树脂微粒>

[0068] 当使用(甲基)丙烯酸系乳液时,优选含有下面说明的交联型树脂微粒。所述交联型树脂微粒,表示具有内部交联结构(三次元交联结构)的树脂微粒,重要的是在粒子内部进行了交联。交联型树脂微粒,通过采取交联结构能够确保耐电解液洗脱性,通过调节粒子内部的交联能够提高其效果。另外,通过使交联型树脂微粒含有特定的官能团,能够有助于与集电体、电极之间的粘合性。进而,通过调节交联结构、官能团的量,能够获得在蓄电装置的耐久性方面优良的导电性组合物。

[0069] 另外,在交联中也能够并用粒子相互交联(粒子间交联),但此时多数情况下是后添加交联剂,因此,有时也会发生交联剂成分向电解液漏出或在电极制备时出现偏差。因此,交联剂需要在不损害耐电解液性的程度上使用。

[0070] 适合使用的(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒,是在水中、在界面活性剂的存在下,通过自由基聚合引发剂,将乙烯性不饱和单体进行乳液聚合而获得的树脂微粒。适合使用的(甲基)丙烯酸系乳液,优选通过将以下述比例含有下述单体组(C1)和(C2)的乙烯性不饱和单体进行乳液聚合而得到。

[0071] (C1)从由具有单官能或多官能烷氧基甲硅烷基的乙烯性不饱和单体(c1)和在一个分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基的单体(c2)所构成的组中选出的至少一个单体:0.1~5重量%;

[0072] (C2)除了前述单体(c1)~(c2)以外的乙烯性不饱和单体(c3):95~99.9重量%。

[0073] 其中,将前述(c1)~(c3)的合计量设为100重量%。

[0074] 适合使用的(甲基)丙烯酸系乳液中的构成交联型树脂微粒的乙烯性不饱和单体中的(c1)、(c3),除非另有规定,均表示一个分子中具有一个乙烯性不饱和基的单体。

[0075] <单体组(C1)>

[0076] 单体组(C1)中所含的单体具有的官能团(烷氧基甲硅烷基、乙烯性不饱和基),是自交联型反应性官能团,主要有在粒子合成中形成粒子内部交联的效果。通过充分进行粒子的内部交联,能够提高耐电解液性。因此,通过使用单体组(C1)中所含的单体,能够形成交联型树脂微粒。另外,通过充分进行粒子交联,能够提高耐电解液性。

[0077] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和烷氧基甲硅烷基的单体(c1),例如,可以举出 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、乙氧基三丁氧基硅烷、乙氧基甲基二甲氧基硅烷等。

[0078] 作为在一个分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基的单体(c2),例如,可以举出(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基烯丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基烯丙酯、(甲基)丙

烯酸1-丁烯酯、(甲基)丙烯酸2-丁烯酯、(甲基)丙烯酸3-丁烯酯、(甲基)丙烯酸1,3-甲基-3-丁烯酯、(甲基)丙烯酸2-氯烯丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯烯丙酯、(甲基)丙烯酸邻烯丙基苯基酯、(甲基)丙烯酸2-(烯丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸烯丙基乳酰酯、(甲基)丙烯酸香茅酯、(甲基)丙烯酸香叶酯、(甲基)丙烯酸玫瑰酯、(甲基)丙烯酸肉桂酯、马来酸二烯丙酯、衣康酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、油酸乙烯酯、亚麻酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸2-(2'-乙烯氧基乙氧基)乙酯等含有乙烯性不饱和基的(甲基)丙烯酸酯类；二(甲基)丙烯酸乙二醇、二(甲基)丙烯酸三乙二醇、二(甲基)丙烯酸四乙二醇、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸季戊四醇、二丙烯酸1,1,1-三羟甲基乙烷、三丙烯酸1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸等多官能(甲基)丙烯酸酯类；二乙烯基苯、己二酸二乙烯酯等二乙烯基类；间苯二甲酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯等二烯丙基类等。

[0079] 单体(c1)或单体(c2)中的烷氧基甲硅烷基或乙烯性不饱和基,主要是以在聚合中分别进行自缩合或聚合而在粒子中导入交联结构作为目的,但其一部分也可以在聚合后残留于粒子内部或表面上。残留的烷氧基甲硅烷基或乙烯性不饱和基,有助于粘合剂组合物的粒子之间的交联。特别是烷氧基甲硅烷基,由于具备有助于提高针对集电体的粘合性的效果,因此优选。

[0080] 单体组(C1)中所含的单体,其特征在于,使用了乳液聚合中所用的全部乙烯性不饱和单体(合计100重量%)中的0.1~5重量%。优选为0.5~3重量%。若单体组(C1)中所含的单体低于0.1重量%,则粒子的交联会变得不充分,耐电解液性变差。另外,若超过5重量%,则会在乳液聚合时在聚合稳定性上出现问题,或者即使完成了聚合也会在保存稳定性上出现问题。

[0081] <单体组(C2)>

[0082] 适合使用的(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒,能够通过针对上述在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和烷氧基甲硅烷基的单体(c1)和在一个分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基的单体(c2)、还有作为单体组(C2)的除单体(c1)、(c2)以外的具有乙烯性不饱和基的单体(c3)同时进行乳液聚合而得到。

[0083] 作为该单体(c3),只要是除了单体(c1)、(c2)以外的具有乙烯性不饱和基的单体就没有特别的限定,例如,能够使用从由在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能环氧基的单体(c4)、在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能酰胺基的单体(c5)和在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能羟基的单体(c6)所构成的组中选出的至少一个单体,以及除了单体(c1)、(c2)、(c4)~(c6)以外的具有乙烯性不饱和基的单体(c7)。

[0084] 通过使用单体(c4)~(c6),能够使环氧基、酰胺基或羟基残留于交联型树脂微粒的粒子内部或表面,由此能够提高集电体的粘合性等物理性质。对单体(c4)~(c6)而言,即使在粒子合成之后,其官能团也容易残留于粒子内部或表面,且在量少的情况下也对集电体的粘合性效果大。另外,可将其一部分用于交联反应,通过调节这些官能团的交联程度,能够取得耐电解液性与粘合性的平衡。

[0085] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能环氧基的单体(c4),例如,可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己酯等。

[0086] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能酰胺基的单体(c5),例如,可以举出:(甲基)丙烯酸胺等含有伯酰胺基的乙烯性不饱和单体;N-羟甲基丙烯酸胺、N,N-二(羟甲基)丙烯酸胺、N-羟甲基-N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酸胺等烷基醇基(甲基)丙烯酸胺类;N-甲氧基甲基-(甲基)丙烯酸胺、N-乙氧基甲基-(甲基)丙烯酸胺、N-丙氧基甲基-(甲基)丙烯酸胺、N-丁氧基甲基-(甲基)丙烯酸胺、N-戊氧基甲基-(甲基)丙烯酸胺等单烷氧基(甲基)丙烯酸胺类;N,N-二(甲氧基甲基)丙烯酸胺、N-乙氧基甲基-N-甲氧基甲基甲基丙烯酸胺、N,N-二(乙氧基甲基)丙烯酸胺、N-乙氧基甲基-N-丙氧基甲基甲基丙烯酸胺、N,N-二(丙氧基甲基)丙烯酸胺、N-丁氧基甲基-N-(丙氧基甲基)甲基丙烯酸胺、N,N-二(丁氧基甲基)丙烯酸胺、N-丁氧基甲基-N-(甲氧基甲基)甲基丙烯酸胺、N,N-二(戊氧基甲基)丙烯酸胺、N-甲氧基甲基-N-(戊氧基甲基)甲基丙烯酸胺等二烷氧基(甲基)丙烯酸胺类;N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸胺、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酸胺等二烷基氨基(甲基)丙烯酸胺类;N,N-二甲基丙烯酸胺、N,N-二乙基丙烯酸胺等二烷基(甲基)丙烯酸胺类;双丙酮(甲基)丙烯酸胺等含有酮基的(甲基)丙烯酸胺类等。

[0087] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和单官能或多官能羟基的单体(c6),例如,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、2-(甲基)丙烯酸氧基乙基-2-羟乙基邻苯二甲酸、(甲基)丙烯酸甘油单酯、4-羟基乙基苯、1-乙炔基-1-环己醇、烯丙醇等。

[0088] 单体(c4)~(c6)中所含的单体的官能团,其一部分可在粒子聚合中发生反应且可用于粒子内交联。单体(c4)~(c6)中所含的单体,其特征在于,使用了乳液聚合中所用的全部乙烯性不饱和单体(合计100重量%)中的0.1~20重量%。优选为1~15重量%,特别优选为2~10重量%。若乳液聚合中使用的全乙烯性不饱和单体(合计100重量%)中的单体(c4)~(c6)低于0.1重量%,则聚合后在粒子内部、表面上残留的官能团的量减少,无法对提高集电体的粘合性做出充分贡献。另外,若超过20重量%,则会在乳液聚合时在聚合稳定性上出现问题,或者即使完成了聚合也会在保存稳定性上出现问题。

[0089] 作为单体(c7),只要是除了单体(c1)、(c2)、(c4)~(c6)以外的具有乙烯性不饱和基的单体就没有特别的限定,例如,可以举出在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和碳原子数8~18的烷基的单体(c8)、在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和环状结构的单体(c9)等。当在乳液聚合中使用作为单体(c7)的该单体(c8)和/或单体(c9)时(作为单体(c7)也可以含有除它们以外的单体),优选该单体(c8)和(c9)在全部具有乙烯性不饱和基的单体((c1)、(c2)、(c4)~(c6)和(c7))中以合计量计含量为30~95重量%。在使用单体(c8)、单体(c9)的情况下,粒子合成时的粒子稳定性、耐电解液性优良,因此优选。若低于30重量%,则有时会对耐电解液性产生不良影响;若超过95重量%,则有时会对粒子合成时的稳定性产生不良影响或者即使合成完成后也会损害粒子的经时稳定性。

[0090] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和碳原子数8~18的烷基的单体(c8),例如,可以举出(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

[0091] 作为在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和环状结构的单体(c9),可以举出脂环式乙烯性不饱和单体、芳香族乙烯性不饱和单体等。作为脂环式乙烯性不饱和单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等;作为芳香族乙烯性不饱和单

体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、烯丙基苯、乙炔基苯等。

[0092] 作为除了上述单体(c8)、单体(c9)以外的单体(c7),例如,可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸庚酯等含有烷基的乙烯性不饱和单体;(甲基)丙烯腈等含有腈基的乙烯性不饱和单体;(甲基)丙烯酸全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟异壬基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟壬基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟丙基丙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基丙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基戊酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基十一酯等具有碳原子数1~20的全氟烷基的含有全氟烷基的乙烯性不饱和单体;全氟丁基乙烯、全氟己基乙烯、全氟辛基乙烯、全氟癸基乙烯等的含有全氟烷基、亚烷基类等的含有全氟烷基的乙烯性不饱和化合物;聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、正丁氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、正戊氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、正丁氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、正戊氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚四亚甲基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基六乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有聚醚链的乙烯性不饱和化合物;内酯改性(甲基)丙烯酸酯等具有聚酯链的乙烯性不饱和化合物;(甲基)丙烯酸二甲氨基乙基甲基氯化物盐、三甲基-3-(1-(甲基)丙烯酰胺-1,1-二甲基丙基)氯化铵、三甲基-3-(1-(甲基)丙烯酰胺丙基)氯化铵、以及三甲基-3-(1-(甲基)丙烯酰胺-1,1-二甲基乙基)氯化铵等的含有季铵盐基的乙烯性不饱和化合物;醋酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯系化合物;丁基乙烯基醚、乙基乙烯基醚等乙烯基醚系乙烯性不饱和单体;1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯等 α -烯烃系乙烯性不饱和单体;醋酸烯丙酯、烯丙基氰等烯丙基单体;乙烯氰、乙烯基环己烷、乙烯甲基酮等乙烯基单体;乙炔、乙炔基甲苯等乙炔基单体等。

[0093] 另外,作为除了上述单体(c8)、单体(c9)以外的单体(c7),例如,可以举出:马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸或者它们的烷基或烯基单酯、邻苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、间苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、对苯二甲酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、琥珀酸 β -(甲基)丙烯酰氧基乙基单酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等含羧基的乙烯性不饱和单体;(甲基)丙烯酸叔丁酯等含有叔丁基的乙烯性不饱和单体;乙烯基磺酸、苯乙烯基磺酸等含有磺酸基的乙烯性不饱和单体;甲基丙烯酸(2-羟乙基)酯酸性磷酸酯等含有磷酸基的乙烯性不饱和单体;双丙酮(甲基)丙烯酰胺、丙烯醛、N-乙烯基甲酰胺、乙烯甲基酮、乙烯乙基酮、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯等含有酮基的乙烯性不饱和单体(在一个分子中具有一个乙烯性不饱和基和酮基的单体)等。

[0094] 当作为单体(c7)使用含有酮基的乙烯性不饱和单体时,将作为交联剂的具有两个

以上的可与酮基反应的酰肼基的多官能酰肼化合物混合于粘合剂组合物中,通过酮基与酰肼基之间的交联,能够获得坚韧的涂膜。基于此而具有更优良的耐电解液性、粘结性。并且,在重复充放电、发热的高温环境下,能够兼备耐受性和挠性,因此,能够获得使充放电循环中放电容量的降低得到减少的长寿命的蓄电装置。

[0095] 另外,针对单体(c7)中具有羧基、叔丁基(由于热,叔丁醇会发生脱离而变成羧基)、磺酸基和磷酸基的乙烯性不饱和单体进行共聚所得到的树脂微粒,在聚合后,前述官能团也会残留于粒子内或表面上,不仅具有提高集电体的粘合性等物理性质的效果,而且有时会防止合成时的凝集或者保持合成后的粒子稳定性,因此能够优选使用。

[0096] 羧基、叔丁基、磺酸基和磷酸基,其一部分可在聚合中发生反应、且用于粒子内交联。当使用含有羧基、叔丁基、磺酸基和磷酸基的单体时,优选含有用于乳液聚合的全部乙烯性不饱和单体(合计100重量%)中的0.1~10重量%,更优选含有1~5重量%。若含有羧基、叔丁基、磺酸基和磷酸基的单体低于0.1重量%,则有时粒子的稳定性变差。另外,若超过10重量%,则有时粘合剂组合物的亲水性变得过强而使耐电解液性变差。进而,这些官能团可在干燥时发生反应而用于粒子内、粒子间的交联。

[0097] 例如,在聚合中与干燥时,羧基能够与环氧基反应而在树脂微粒中导入交联结构。同样地,对叔丁基施加一定温度以上的热时也会生成叔丁醇并同时形成羧基,因此,能够和前述同样地与环氧基发生反应。

[0098] 为了调整粒子的聚合稳定性、玻璃化转变温度、进而调整成膜性、涂膜物理性质,这些单体(c7)能够组合上述举出的单体中的两种以上进行使用。另外,例如,通过并用(甲基)丙烯腈等,具有体现橡胶弹性的效果。

[0099] <(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒的制造方法>

[0100] 采用以往已知的乳液聚合方法,合成适合使用的(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒。

[0101] <乳液聚合中使用的乳化剂>

[0102] 作为乳化剂,能够任意使用以往公知的具有乙烯性不饱和基的反应性乳化剂、不具有乙烯性不饱和基的非反应性乳化剂等乳化剂。

[0103] 具有乙烯性不饱和基的反应性乳化剂还可大致区分为阴离子系、非离子系(nonionic)的乳化剂来进行例示。特别是,若使用具有乙烯性不饱和基的阴离子系反应性乳化剂或非离子性反应性乳化剂,则共聚物的分散粒径变微细且粒度分布变窄,从而在作为蓄电装置(例如,二次电池)电极用粘合剂来使用时,能够提高耐电解液性,因此优选。对该具有乙烯性不饱和基的阴离子系反应性乳化剂或非离子性反应性乳化剂而言,既可以单独使用一种也可以混合多种使用。

[0104] 作为具有乙烯性不饱和基的阴离子系反应性乳化剂的一个例子,下面例举了其具体例子,但乳化剂并不局限于下面所述的乳化剂。

[0105] 作为乳化剂,可以举出:烷基醚系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社(第一工業製薬株式会社)制造的アクアロンKH-05、KH-10、KH-20,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造のアデカリアソープSR-10N、SR-20N,花王株式会社制造的ラテムルPD-104等);磺基琥珀酸酯系(作为市售品,例如,花王株式会社制造的ラテムルS-120、S-120A、S-180P、S-180A,三洋化成株式会社制造的エレミノールJS-2等);烷基苯基醚系或烷基苯酯系(作为

市售品,例如,第一工业制药株式会社(第一工業製薬株式会社)制造的アクアロンH-2855A、H-3855B、H-3855C、H-3856、HS-05、HS-10、HS-20、HS-30,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造のアデカリアソープSDX-222、SDX-223、SDX-232、SDX-233、SDX-259、SE-10N、SE-20N等);(甲基)丙烯酸酯硫酸酯系(作为市售品,例如,日本乳化剂株式会社制造的アントックスMS-60、MS-2N,三洋化成工业株式会社制造的エレミノールRS-30等);磷酸酯系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社(第一工業製薬株式会社)制造的H-3330PL,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造のアデカリアソープPP-70等)等。

[0106] 作为非离子系反应性乳化剂,例如,可以举出:烷基醚系(作为市售品,例如,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造のアデカリアソープER30-10、ER-20、ER-30、ER-40,花王株式会社制造的ラテムルPD-420、PD-430、PD-450等);烷基苯基醚系或烷基苯酯系(作为市售品,例如,第一工业制药株式会社(第一工業製薬株式会社)制造的アクアロンRN-10、RN-20、RN-30、RN-50,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造のアデカリアソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40等);(甲基)丙烯酸酯硫酸酯系(作为市售品,例如,日本乳化剂株式会社制造的RMA-564、RMA-568、RMA-1114等)等。

[0107] 当通过乳液聚合得到(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒时,能够根据需要将不具有乙烯性不饱和基的非反应性乳化剂与前述具有乙烯性不饱和基的反应性乳化剂一起并用。非反应性乳化剂,可大致区分为非反应性阴离子系乳化剂和非反应性非离子系乳化剂。

[0108] 作为非反应性非离子系乳化剂的示例,可以举出:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基苯基醚类;山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯等山梨糖醇酐高级脂肪酸酯类;聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐高级脂肪酸酯类;聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯单硬脂酸酯等聚氧乙烯高级脂肪酸酯类;油酸单甘油酯、硬脂酸单甘油酯等高级脂肪酸甘油酯类;聚氧乙烯-聚氧丙烯-嵌段共聚物、聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚等。

[0109] 另外,作为非反应性阴离子系乳化剂的示例,可以举出:油酸钠等高级脂肪酸盐类;十二烷基苯磺酸钠等烷基芳基磺酸盐类;月桂基硫酸钠等烷基硫酸酯盐类;聚氧化乙烯月桂基醚硫酸钠等聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐类;聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸钠等聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸酯盐类;单辛基磺基琥珀酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠、聚氧乙烯月桂基磺基琥珀酸钠等烷基磺基琥珀酸酯盐及其衍生物类;聚氧乙烯二苯乙烯化苯基醚硫酸酯盐类等。

[0110] 乳化剂的使用量,未必是受限定的量,能够根据交联型树脂微粒被用作最终的粘合剂时所要求的物理性质来进行适当选择。例如,相对于乙烯性不饱和单体的合计100重量份,通常优选乳化剂为0.1~30重量份,更优选为0.3~20重量份,进一步优选为0.5~10重量份范围内。

[0111] 在乳液聚合时,也能够并用水溶性保护胶体。作为水溶性保护胶体,例如,可以举出:部分皂化的聚乙烯醇、完全皂化的聚乙烯醇、改性聚乙烯醇等聚乙烯醇类;羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素盐等纤维素衍生物;瓜尔胶等天然多糖类等。对它们能够以单独或多种组合的方式进行利用。每合计100重量份的乙烯性不饱和单体,作为水溶性保护胶体的使用量为0.1~5重量份,更优选为0.5~2重量份。

[0112] <乳液聚合中使用的水性介质>

[0113] 作为水性介质,可以举出水,在不损害本发明目的范围内也能够使用亲水性有机溶剂。

[0114] <乳液聚合中使用的聚合引发剂>

[0115] 作为聚合引发剂,只要具有引发自由基聚合的能力的聚合引发剂即可,并没有特别的限制,能够使用公知的油溶性聚合引发剂、水溶性聚合引发剂。

[0116] 作为油溶性聚合引发剂,并没有特别限定,例如,可以举出过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢、过氧化(2-乙基己酸)叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物等有机过氧化物;2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双环己烷-1-腈等偶氮双化合物等。对它们能够使用一种或混合两种以上使用。这些聚合引发剂,相对于100重量份乙烯性不饱和单体,优选使用0.1~10.0重量份的量。

[0117] 本发明中,优选使用水溶性聚合引发剂,例如,可优选使用过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐等以往已知的引发剂。另外,在进行乳液聚合时,能够根据需要将还原剂与聚合引发剂一起并用。由此,会变得易于促进乳液聚合速度或者在低温中进行乳液聚合。作为这种还原剂,例如,可以举出抗坏血酸、异抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖、甲醛合次硫酸盐等的金属盐等还原性有机化合物,硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠等还原性无机化合物,氯化亚铁、雕白粉、二氧化硫脲等。这些还原剂,相对于100重量份的全部乙烯性不饱和单体,优选使用0.05~5.0重量份的量。

[0118] <乳液聚合的条件>

[0119] 此外,即使不使用前述聚合引发剂,通过光化学反应、放射线照射等也能够实施聚合。设定聚合温度为各聚合引发剂的聚合起始温度以上。例如,在过氧化物系聚合引发剂的情况下,通常只要70℃左右即可。对聚合时间并没有特别的限制,通常为2~24小时。

[0120] <反应中使用的其它的材料>

[0121] 进一步地,根据需要,能够适量使用:作为缓冲剂的醋酸钠、柠檬酸钠、碳酸氢钠等,还有作为链转移剂的辛基硫醇、巯基乙酸2-乙基己酯、巯基乙酸辛基酯、硬脂基硫醇、月桂基硫醇、叔十二烷基硫醇等硫醇类。

[0122] 当交联型树脂微粒的聚合中使用了含羧基的乙烯性不饱和单体等具有酸性官能团的单体时,能够在聚合前、聚合后使用碱性化合物进行中和。在中和时,可采用下述碱进行中和:氨或三甲胺、三乙胺、丁胺等烷基胺类;2-二甲氨基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、氨甲基丙醇等醇胺类;吗啉等。其中,在干燥性方面效果高的是挥发性高的碱,优选的碱是氨甲基丙醇、氨。

[0123] <交联型树脂微粒的特性>

[0124] (玻璃化转变温度)

[0125] 优选交联型树脂微粒的玻璃化转变温度(下面,也称作Tg)为-50~70℃,更优选为-30~30℃。若Tg低于-50℃,则粘合剂会过度覆盖电极活性物质、阻抗容易变高。另外,若Tg超过70℃,则有时粘合剂的柔软性、粘结性会变得不足,且导电性碳材料对集电材料的粘接性、基层的成型性变差。此外,玻璃化转变温度是采用DSC(差示扫描量热仪)来求出的值。

[0126] 基于DSC(差示扫描量热仪)进行的玻璃化转变温度的测定,能够通过如下方式实施。在铝盘上称量约2mg的经干燥固化交联型树脂微粒而得到的树脂,将该试验容器装配于DSC测定保持架上,读取在10℃/分钟的升温条件下获得的图表的吸热峰。将此时的峰值温度作为玻璃化转变温度。

[0127] (粒子结构)

[0128] 另外,交联型树脂微粒的粒子结构,也可设定为多层结构,即设定为所谓的核壳粒子。例如,通过使以具有官能团的单体为主进行聚合而成的树脂局部存在于核部或壳部,或者根据核和壳在T_g、组成上设置差别,由此能够提高硬化性、干燥性、成膜性、粘合剂的机械强度。

[0129] (粒径)

[0130] 从电极活性物质的粘结性、粒子的稳定性的观点出发,优选交联型树脂微粒的平均粒径为10~500nm,更优选为30~300nm。另外,若大量含有超过1μm的粗大粒子,则会损害粒子的稳定性,因此,优选超过1μm的粗大粒子至多在5%重量以下。此外,所述平均粒径是表示体积平均粒径,能够采用动态光散射法进行测定。

[0131] 基于动态光散射法进行的平均粒径的测定,能够通过如下方式实施。将交联型树脂微粒分散液,对应于固体成分含量用水预先稀释至200~1000倍。将约5mL的该稀释液注入测定装置(“マイクロトラック”(商品名称),日机装公司((株)日機装)制造)的比色皿中,输入对应于试样的溶剂(本发明中是水)和树脂的折射率条件后进行测定。以此时得到的体积粒径分布数据(直方图)的峰值作为平均粒径。

[0132] <在聚合的树脂微粒中添加的未交联的化合物(E)>

[0133] 上述(甲基)丙烯酸系乳液,优选除了含有交联型树脂微粒以外还含有从由未交联的含环氧基的化合物、未交联的含酰胺基的化合物、未交联的含羟基的化合物和未交联的含噁唑啉基的化合物所构成的组中选出的至少一种未交联的化合物(E)[下面有时表记为化合物(E)]。化合物(E)是分散而不是溶解于水性液状介质中的化合物。

[0134] 作为化合物(E)的所谓“未交联的含官能团的化合物”,与如单体组(C1)中含有的单体那样形成(甲基)丙烯酸系乳液的内部交联结构(三次元交联结构)的化合物不同,而是指在将树脂微粒进行乳液聚合(形成聚合物)之后所添加的(未参与形成树脂微粒的内部交联)化合物。即,所谓“未交联”的意思是指未参与(甲基)丙烯酸系乳液的内部交联结构(三次元交联结构)的形成。

[0135] (甲基)丙烯酸系乳液通过取得交联结构来确保耐电解液性,另外,通过使用化合物(E),化合物(E)中的选自环氧基、酰胺基、羟基和噁唑啉基中的至少一种官能团能够有助于与集电体或电极之间的粘合性。进而,通过调节交联结构、官能团的量,能够获得在蓄电装置的耐久性方面优良的导电性组合物。

[0136] 此外,(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒需要在粒子内部处于交联状态。通过适度调整粒子内部的交联,能够确保耐电解液性。并且,通过在含官能团的交联型树脂微粒中添加从由未交联的含环氧基的化合物、未交联的含酰胺基的化合物、未交联的含羟基的化合物和未交联的含噁唑啉基的化合物所构成的组中选出的至少一种未交联的化合物(E),能够使环氧基、酰胺基、羟基或噁唑啉基作用于集电体,能够有效地提高与集电体、电极之间的粘合性。化合物(E)中含有的上述官能团,由于在长期保存时、制备电极时的热

作用下也是稳定的,因此,即使少量使用,对集电体的粘合性效果也大。进而在保存稳定性方面也优良。基于调整粘合剂的挠性、耐电解液性的目的,也可使化合物(E)与交联型树脂微粒中的官能团发生反应,但是,为了与含官能团的交联型树脂微粒中的官能团反应而过度使用化合物(E)中的官能团时,会导致能与集电体或电极相互作用的官能团减少。因此,(甲基)丙烯酸系乳液中的交联型树脂微粒与化合物(E)之间的反应,需要在对集电体或电极的粘合性不造成损害的程度上进行。另外,当化合物(E)中含有的上述官能团的一部分用于交联反应时[化合物(E)是多官能化合物时],通过调整这些官能团的交联程度,能够取得耐电解液性与粘合性的平衡。

[0137] <未交联的含环氧基的化合物>

[0138] 作为未交联的含环氧基的化合物,例如,可以举出:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基环己酯等含环氧基的乙烯性不饱和单体;将包括前述含环氧基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂;乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲基二胺、1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基)环己烷等多官能环氧化合物;双酚A-环氧氯丙烷型环氧树脂、双酚F-环氧氯丙烷型环氧树脂等环氧系树脂等。

[0139] 在含环氧基的化合物中,特别优选:双酚A-环氧氯丙烷型环氧树脂、双酚F-环氧氯丙烷型环氧树脂等环氧系树脂、以及将包括含环氧基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂。对环氧系树脂而言,通过具有双酚骨架来提高耐电解液性,并且,通过在骨架中含有的羟基,可望达到提高集电体粘合性的协同效果。另外,对于将包括含环氧基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂而言,通过在树脂骨架内具有更多的环氧基以提高集电体的粘合性,并且,由于是树脂,可望达到与单体相比提高耐电解液性的效果。

[0140] <未交联的含酰胺基的化合物>

[0141] 作为未交联的含酰胺基的化合物,例如,可以举出:(甲基)丙烯酰胺等含有伯酰胺基的化合物;N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二(羟甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基-N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等烷醇基(甲基)丙烯酰胺系化合物;N-甲氧基甲基-(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基-(甲基)丙烯酰胺、N-丙氧基甲基-(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基-(甲基)丙烯酰胺、N-戊氧基甲基-(甲基)丙烯酰胺等单烷氧基(甲基)丙烯酰胺系化合物;N,N-二(甲氧基甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基-N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二(乙氧基甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基-N-丙氧基甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二(丙氧基甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基-N-(丙氧基甲基)甲基丙烯酰胺、N,N-二(丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基-N-(甲氧基甲基)甲基丙烯酰胺、N,N-二(戊氧基甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基-N-(戊氧基甲基)甲基丙烯酰胺等二烷氧基(甲基)丙烯酰胺系化合物;N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基丙基丙烯酰胺等二烷基氨基(甲基)丙烯酰胺系化合物;N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺等二烷基(甲基)丙烯酰胺系化合物;双丙酮(甲基)丙烯酰胺等含酮基的(甲基)丙烯酰胺系化合物等、以上的含酰胺基的乙烯性不饱和单体;将包括前述含酰胺基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂等。

[0142] 在含酰胺基的化合物中,特别优选为将包括丙烯酰胺等含酰胺基的乙烯性不饱和

单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂。通过在树脂骨架内具有更多的酰胺基以提高集电体的粘合性,并且,由于是树脂,可望达到与单体相比提高耐电解液性的效果。

[0143] <未交联的含羟基的化合物>

[0144] 作为未交联的含羟基的化合物,例如,可以举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、4-羟基乙烯基苯、1-乙炔基-1-环己醇、烯丙醇等含羟基的乙烯性不饱和单体;将包括前述含羟基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂;乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等直链脂肪族二醇类;丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇等支链脂肪族二醇类;1,4-双(羟甲基)环己烷等环状二醇类等。

[0145] 在含羟基的化合物中,特别优选为将包括含羟基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂、或环状二醇类。对于将包括含羟基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂而言,通过在树脂骨架内具有更多的羟基以提高集电体的粘合性,并且,由于是树脂,可望达到与单体相比提高耐电解液性的效果。另外,环状二醇类,通过在骨架中具有环状结构,可望达到提高耐电解液性的效果。

[0146] <未交联的含噁唑啉基的化合物>

[0147] 作为未交联的含噁唑啉基的化合物,例如,可以举出:2'-亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(2-噁唑啉)、2,2'-亚乙基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-亚丙基双(2-噁唑啉)、2,2'-四亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-六亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-八亚甲基双(2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-对亚苯基双(4-苯基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉)、2,2'-间亚苯基双(4-亚苯基双-2-噁唑啉)、2,2'-邻亚苯基双(2-噁唑啉)、2,2'-邻亚苯基双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(2-噁唑啉)、2,2'-双(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-乙基-2-噁唑啉)、2,2'-双(4-苯基-2-噁唑啉)、以及含噁唑啉基的自由基聚合系树脂等。

[0148] 在含噁唑啉基的化合物中,特别优选为2'-对亚苯基双(2-噁唑啉)等亚苯基双型噁唑啉化合物、或者将包括含噁唑啉基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂。亚苯基双型噁唑啉化合物,通过在骨架内具有苯基,具有提高耐电解液性的效果。另外,对于将包括含噁唑啉基的乙烯性不饱和单体在内的乙烯性不饱和单体进行聚合而获得的自由基聚合系树脂而言,通过在树脂骨架内具有更多的噁唑啉基以提高集电体的粘合性,并且,由于是树脂,与单体相比能够提高耐电解液性。

[0149] <化合物(E)的添加量、分子量>

[0150] 相对于100重量份交联型树脂微粒的固体成分含量,优选添加化合物(E)0.1~50重量份,更优选添加5~40重量份。若化合物(E)的添加量低于0.1重量份,则有助于集电体粘合性的官能团的量减少,有时无法对提高集电体的粘合性做出充分贡献。另外,若超过50重量份,则有时化合物(E)会向电解液中漏出等对粘合剂性能产生不良影响。并且,对化合物(E)可并用两种以上。

[0151] 对于化合物(E)的分子量,并没有特别的限定,但优选重均分子量为1000~1000000,更优选为5000~500000。若重均分子量低于1000,则有时对集电体的粘合性效果不充分;另外,若重均分子量超过1000000,则有时化合物的粘度会变高,在制备电极时有操作性变差的情况。此外,上述重均分子量是基于凝胶渗透色谱(GPC)法测定的以聚苯乙烯换算的值。

[0152] <水性液状介质(D)>

[0153] 作为水性液状介质(D),优选使用水,但根据需要例如为了提高对集电体的涂布性,也可以使用与水相溶的液状介质。作为与水相溶的液状介质,可以举出:醇类、二醇类、溶纤剂类、氨基醇类、胺类、酮类、羧酸酰胺类、磷酸酰胺类、亚砷类、羧酸酯类、磷酸酯类、醚类、腈类等。并且,可在与水相溶的范围内使用。

[0154] <其它添加剂>

[0155] 并且,根据需要,能够在导电性组合物中配合成膜助剂、消泡剂、流平剂、防腐剂、pH调节剂、粘性调节剂等。

[0156] 另外,导电性组合物能够用作蓄电装置用电极的基底层,因此,基于抑制蓄电装置的充放电循环劣化的目的,也可以添加针对由电极中的杂质与电解液反应所生成的酸进行吸附或消耗的材料。

[0157] 作为针对由电解液反应所生成的酸进行吸附的材料,并没有特别的限定,例如,可以举出氧化镁(MgO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、氧化镓(Ga_2O_3)和氧化铟(In_2O_3)等。

[0158] 作为针对由电解液反应所生成的酸进行消耗的材料,只要不腐蚀集电体就没有特别的限定,例如,可以举出:碳酸镁、碳酸钙等金属碳酸盐类,羧酸钠、羧酸钾、磺酸钠、磺酸钾、苯甲酸钠、苯甲酸钾等金属有机酸盐类,硅酸钠、硅酸钾、硅酸铝、硅酸镁、二氧化硅等硅酸盐类,氢氧化镁等碱性氢氧化物类。

[0159] 并且,当将导电性组合物用于形成蓄电装置用电极的基底层时,基于抑制蓄电装置在过充电或发生短路时的热失控(thermal runaway)的目的,可以添加在达到规定温度以上时就产生气体的材料、电阻的温度系数是正数的材料。

[0160] 作为达到规定温度以上时就产生气体的材料,例如,可以举出:碳酸锂、碳酸锌、碳酸铅、碳酸镉等碳酸盐类,膨胀石墨等。

[0161] 另外,作为电阻的温度系数是正数的材料,可以举出PTC材料和高分子PTC材料。PTC材料是指超过其居里温度时其电阻就急剧增大的材料,例如,可以举出 $BaTiMO_2$ (M是从Cr、Pb、Ca、Sr、Ce、Mn、La、Mn、Y、Nb和Nd中选出的任一种以上的元素)。

[0162] 所述高分子PTC材料是指利用热作用下高分子的体积变化来增大电阻的材料,在低温情况下,基于导电性碳材料(A)形成有导电路径,因而会使电流流动,但达到高温时,高分子发生膨胀或收缩从而可阻断导电路径,使电阻增大。作为这种高分子PTC材料,可以举出:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚四氟乙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丙烯腈、聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂等,还有它们的共聚物或混合物等。

[0163] <分散机、混合机>

[0164] 作为获得导电性组合物、后述的复合材料墨时所用的装置,能够采用颜料分散等中通常使用的分散机、混合机。

[0165] 例如,可以举出:分散机(ディスペー)、均质混合机(ホモミキサー)或行星式混合机(プラネタリーミキサー)等混合器类;爱慕科技公司(エム・テクニク社)制造的“クレアシックス”或者谱莱密克斯公司(PRIMIX社)制造的“フィルシックス”等的均化器(ホモジナイザー)类;涂料搅拌机(ペイントコンディショナー)(莱德公司(レッドデビル社)制造)、球磨机、砂磨机(新丸公司(シンマルエンタープライゼス社)制造的“戴诺磨机(ダイノミル)”等)、立式球磨机(アトライター)、铁珠研磨机(パールミル)(爱立许公司(アイリッヒ社)制造的“DCPミル”等)或者共球磨机(コボールミル)等介质型分散机;湿式喷射式磨机(吉纳苏公司(ジーナス社)制造的“ジーナスPY”、杉野机械公司(スギノマシン社)制造的“スターバースト”、纳米混合器公司(ナノマイザー社)制造的“ナノマイザー”等)、爱慕科技公司(エム・テクニク社)制造的“クレアSS-5”或者奈良机械公司制造的“MICROS”等无介质分散机;或者,其它辊式磨机等。但并不限定于这些。并且,作为分散机,优选使用施加有防止金属从分散机混入的处理的分散机。

[0166] 例如,当使用介质型分散机时,优选采用搅拌器和容器为陶瓷制或树脂制的分散机的方法,或者采用对金属制搅拌器和容器表面施以碳化钨喷涂或树脂涂布等处理的分散机的方法。并且,作为介质,优选使用玻璃珠、或者氧化锆珠或氧化铝珠等陶瓷珠。并且,当使用辊式磨机时,也优选使用陶瓷制辊。对分散装置而言,既可以只使用一种装置也可以组合使用多种装置。另外,在强冲击下粒子易发生裂纹或压碎的正极活性物质或负极活性物质的情况下,与介质型分散机相比,优选为辊式磨机、均化器等无介质分散机。

[0167] <蓄电装置用带有基底层的集电体、蓄电装置用电极>

[0168] 所述蓄电装置用带有基底层的集电体,是指在集电体上具有由导电性组合物形成的基底层的集电体。另外,所述蓄电装置用电极,包括:在集电体上由导电性组合物形成的基底层、以及由含有电极活性物质和粘合剂的电极形成用组合物(复合材料墨)所形成的复合材料层。

[0169] <集电体>

[0170] 对用于电极的集电体的材质、形状并没有特别的限定,能够适当选择适于各种蓄电装置使用的材质、形状。例如,作为集电体的材质,可以举出铝、铜、镍、钛或不锈钢等金属或合金。在锂离子电池的情况下,特别地,分别地,作为正极材料优选为铝,作为负极材料优选为铜。并且,作为形状,通常使用平板状的箔,也能够使用对表面进行粗糙化的形状、带孔的箔状以及网眼状的集电体。

[0171] 作为将导电性组合物、后述的复合材料墨涂布在集电体上的方法,并没有特别的限制,能够使用公知的方法。具体而言,可以举出模压涂布法(diecoating)、浸渍涂布法、辊式涂布法、刮涂(doctor coating)法、刀片涂布(knife coating)法、喷涂法、凹版涂布法、丝网印刷法或静电涂布法等;作为干燥方法,能够采用放置干燥法、鼓风干燥机、暖风干燥机、红外线加热机、远红外线加热机等,但并不特别地局限于这些。

[0172] 并且,也可以在涂布后采用平版压力机或压延辊等进行压延处理。作为基底层的厚度,通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下。作为电极复合材料层的厚度,通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0173] <复合材料墨>

[0174] 如前面所述,对通常的蓄电装置用的复合材料墨而言,活性物质和溶剂是必需的,

根据需要可含有导电助剂和粘合剂。

[0175] 优选尽量多地含有活性物质,例如,优选活性物质占复合材料墨固体成分含量的比例为80重量%以上且99重量%以下。当含有导电助剂时,优选导电助剂占复合材料墨固体成分含量的比例为0.1~15重量%。在含有粘合剂时,优选粘合剂占复合材料墨固体成分含量的比例为0.1~15重量%。

[0176] 虽然因涂布方法而异,但在固体成分含量为30~90重量%的范围内,优选设定复合材料墨的粘度为100mPa·s以上且30000mPa·s以下。

[0177] <活性物质>

[0178] 下面,说明复合材料墨中所使用的活性物质。

[0179] 作为锂离子二次电池用的正极活性物质,并没有特别的限定,能够使用可掺杂或嵌入锂离子的金属氧化物、金属硫化物等金属化合物、以及导电性高分子等。

[0180] 例如,可以举出Fe、Co、Ni、Mn等的过渡金属的氧化物、与锂的复合氧化物、过渡金属硫化物等无机化合物等。具体而言,可以举出:MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等过渡金属氧化物粉末;层状结构的镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂;尖晶石结构的锰酸锂等的锂与过渡金属的复合氧化物粉末;作为橄榄石结构的磷酸化合物的磷酸铁锂系材料;TiS₂、FeS等过渡金属硫化物粉末等。

[0181] 另外,也能够使用聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子。另外,可将上述无机化合物、有机化合物进行混合后使用。

[0182] 作为锂离子二次电池用的负极活性物质,只要是可掺杂或嵌入锂离子的负极活性物质即可,没有特别的限定。例如,可以举出:金属Li、作为其合金的锡合金、硅合金、铅合金等的合金系;Li_xFe₂O₃、Li_xFe₃O₄、Li_xWO₂、钛酸锂、钒酸锂、硅酸锂等金属氧化物系;聚乙炔、聚对亚苯基(poly-p-phenylene)等导电性高分子系;软碳或硬碳等非晶系碳质材料,高石墨化碳材料等的人造石墨、或者天然石墨等碳质粉末、炭黑、中间相炭黑(Mesophase carbon black)、树脂煅烧碳材料、气相生长碳纤维、碳纤维等碳系材料。这些负极活性物质,既能够使用一种也能够组合使用多种。

[0183] 对这些电极活性物质的大小而言,优选为0.05~100μm的范围内,更优选为0.1~50μm的范围内。并且,优选复合材料墨中的电极活性物质的分散粒径为0.5~20μm。在此所述的分散粒径,是指在体积粒度分布中从粒径小的粒子出发累计其粒子的体积比例时达到50%时的粒径(D50)。该粒径是采用通常的粒度分布仪进行测定的,例如是采用动态光散射式的粒度分布仪(“マイクロトラックUPA”(商品名称),日机装公司(日機装社)制造)等进行测定的。

[0184] 作为双电层电容器用的电极活性物质,并没有特别的限定,可以举出活性炭、多并苯、碳晶须和石墨等,并可以举出它们的粉末或纤维等。双电层电容器用的优选的电极活性物质是活性炭,具体而言,可以举出将酚系、椰壳系、人造丝系、丙烯酸系、煤/石油系沥青焦炭、中间相碳微球(MCMB)等进行活性化而成的活性炭。优选在重量相同的情况下也可形成更广泛面积的界面的比表面积大的活性炭。具体而言,比表面积一般为30m²/g以上,优选为500~5000m²/g,更优选为1000~3000m²/g。这些电极活性物质,能够单独使用或者组合两种以上使用,可以组合使用平均粒径或粒度分布不同的两种以上的碳。

[0185] 作为锂离子电容器用的正极活性物质,只要是能够可逆地进行锂离子和阴离子的

掺杂/脱掺杂的材料就没有特别限定,例如,可以举出活性炭粉末。优选活性炭的分散粒径为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。在此所述的分散粒径如上所述。

[0186] 作为锂离子电容器用的负极活性物质,只要是能够可逆地进行锂离子的掺杂/脱掺杂的材料就没有特别的限定,例如,可以举出人造石墨、天然石墨等石墨系材料。石墨材料的分散粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。在此所述的分散粒径如上所述。

[0187] 作为空气电池用的正极活性物质,例如,可以举出:Pt、Co、 MnO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、NiO、CuO等的无机陶瓷材料;酞菁钴、铁卟啉等的有机络合物;以及上述材料的复合材料。并且,可以使用与上述催化剂材料相同的材料。

[0188] 作为空气电池用的负极活性物质,通常可以列举具有成为导电离子的金属元素的物质。作为上述金属元素,例如Li、Na、Zn、Fe、Al、Mg、Mn、Si、Ti、Cr以及V等。其中,为了能够得到能量密度高的电池,优选为Li。并且,不单是金属单体,还可以列举合金、金属氧化物、金属氮化物等,但不局限于这些,作为负极活性物质可以适用以前公知的物质。

[0189] <导电助剂等>

[0190] 复合材料墨中的所述导电助剂,只要有导电性的碳材料就没有特别的限定,能够使用与上述导电性碳材料(A)相同的材料。

[0191] 复合材料墨中的所述粘合剂,是用于使活性物质、导电性碳材料等的粒子相互间或者导电性碳材料与集电体之间进行粘结的粘合剂。

[0192] 作为复合材料墨中使用的粘合剂,例如,可以举出:丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、甲醛树脂、硅酮树脂、氟树脂、羧甲基纤维素等纤维素树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶或氟橡胶等的合成橡胶、聚苯胺或聚乙炔等导电性树脂等,聚偏氟乙烯、聚氟乙烯和四氟乙烯等含有氟原子的高分子化合物。并且,还可以是这些树脂的改性物、混合物或者共聚物。这些粘合剂,可单独使用一种,也可组合多种使用。

[0193] 另外,作为适用于水性复合材料墨中的粘合剂,优选为水介质的粘合剂;作为水介质的粘合剂的状态,可以举出水溶性型、乳液型、水溶胶型状态等,并能够进行适当选择。

[0194] 并且,根据需要,能够在复合材料墨中配合成膜助剂、消泡剂、流平剂、防腐剂、pH调节剂、粘性调节剂等。

[0195] <集电体和电极的制造方法>

[0196] 通过将导电性组合物在集电体上涂布、干燥而形成基底层,能够获得蓄电装置用带有基底层的集电体。或者,通过将导电性组合物在集电体上涂布、干燥而形成基底层且在该基底层上设置复合材料层,能够获得蓄电装置用电极。设置于基底层上的复合材料层,能够使用上述复合材料墨而形成。

[0197] <蓄电装置>

[0198] 将正极或负极中的至少一者使用上述电极,能够获得二次电池、电容器等蓄电装置。

[0199] 作为二次电池,除了锂离子二次电池之外,还可以举出钠离子二次电池、镁离子二次电池、碱二次电池、铅蓄电池、钠硫二次电池、锂空气二次电池等。能够适当使用在各种二次电池中从以往以来为人所知的电解液、间隔体等。

[0200] 作为电容器,可以举出双电层电容器、锂离子电容器等,能够适当使用在各种电容

器中从以往以来为人所知的电解液、间隔体等。

[0201] <电解液>

[0202] 以锂离子二次电池的情况为例来说明电解液。作为电解液,使用在非水系溶剂中溶解有含锂的电解质而成的电解液。

[0203] 作为电解质,可以举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 或 LiBPh_4 等,但并不限定于此。

[0204] 作为非水系的溶剂,并没有特别限定,例如,可以举出:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯等碳酸酯类; γ -丁内酯、 γ -戊内酯和 γ -辛内酯等内酯类,四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,2-甲氧基乙烷、1,2-乙氧基乙烷和1,2-二丁氧基乙烷等乙二醇二甲醚类;甲酸甲酯、乙酸甲酯和丙酸甲酯等酯类;二甲亚砜和环丁砜等亚砜类,以及乙腈等腈类等。并且,这些溶剂,既可以分别单独使用,也可以混合两种以上来使用。

[0205] 并且,能够将上述电解液保持在聚合物基体中形成呈凝胶状的高分子电解质。作为聚合物基体,可以举出:具有聚氧化烯(polyalkylene oxide)链段的丙烯酸酯系树脂、具有聚氧化烯链段的聚腈系树脂、以及具有聚氧化烯链段的聚硅氧烷等,但并不限定于这些。

[0206] <间隔体>

[0207] 作为间隔体,例如,可以举出聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、聚酰胺无纺布以及对它们施加亲水性处理而得到的产物,但并不特别地局限于这些。

[0208] <电池的结构/构成>

[0209] 对锂离子二次电池、双电层电容器、锂离子电容器、以及空气二次电池的结构而言,并没有特别限定,通常由正极和负极以及根据需要所设置的间隔体所构成,能够根据所使用的目的设成纸型、圆筒型、纽扣型、层叠型等各种形状。

[0210] 实施例

[0211] 下面,通过实施例进一步具体说明本发明,但下面的实施例对本发明的权利范围没有任何限制。此外,实施例和比较例中的“份”表示“重量份”。

[0212] <树脂微粒水分散体的制备>

[0213] [合成例1]

[0214] 在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流器的反应容器中,装入40份离子交换水和作为界面活性剂的0.2份“アデカリアソープSR-10”(商品名称,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造),另行预先混合48.5份甲基丙烯酸甲酯、50份丙烯酸丁酯、1份丙烯酸、0.5份3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、53份离子交换水和作为界面活性剂的1.8份“アデカリアソープSR-10”(商品名称,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造)而制备预乳化液,进而添加所述预乳化液中的1重量%。将内部温度升温至70℃并用氮气进行充分置换后,添加10份过硫酸钾的5%水溶液的10%,开始聚合。将反应体系内在70℃保持5分钟后,一边保持在70℃,一边经过3小时滴加预乳化液的剩余部分和过硫酸钾的5%水溶液的剩余部分,进而继续搅拌了2小时。通过固体成分含量测定来确认转化率超过了98%后,将温度冷却至30℃。添加25%的氨水并调节pH为8.5,进而用离子交换水调整固体成分含量至40%,从而获得了

树脂微粒水分散体。此外,固体成分含量是根据在150℃烧结处理20分钟得到残余量来求出。

[0215] <化合物(E)的制造[含环氧基的化合物的制造]>

[0216] [制造例1]

[0217] 在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流器的反应容器中装入20份异丙醇、20份水,另行将40份甲基丙烯酸甲酯、40份丙烯酸甲酯、20份甲基丙烯酸缩水甘油酯装入滴加槽1中,并将2份过硫酸钾溶解于30份异丙醇和30份水后装入滴加槽2中。将内部温度升温至80℃并用氮气进行充分置换后,经过2小时将滴加槽1、2进行滴加,进行聚合。滴加结束后,在保持内部温度于80℃的状态下持续搅拌1小时,通过固体成分含量测定来确认转化率超过98%之后,将温度冷却至30℃,获得了固体成分含量为40%的含环氧基的化合物(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物)溶液。此外,固体成分含量是根据在150℃烧结处理20分钟得到的残余量来求出。

[0218] <化合物(E)的制造[含酰胺基的化合物的制造]>

[0219] [制造例2]

[0220] 在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流器的反应容器中装入90份水,另行将20份丙烯酰胺装入滴加槽1中,并将2份过硫酸钾溶解于90份水后装入滴加槽2中。将内部温度升温至80℃并用氮气进行充分置换后,经过2小时将滴加槽1、2进行滴加,进行了聚合。滴加结束后,在保持内部温度于80℃的状态下持续搅拌1小时,通过固体成分含量测定来确认转化率超过98%之后,将温度冷却至30℃,获得了固体成分含量为40%的含酰胺基的化合物(聚丙烯酰胺)溶液。此外,固体成分含量是根据在150℃烧结处理20分钟得到的残余量来求出。

[0221] [制造例3]

[0222] 在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流器的反应容器中装入40份水,另行将40份丙烯酸2-乙基己酯、40份苯乙烯、20份二甲基丙烯酰胺装入滴加槽1中,并将2份过硫酸钾溶解于60份水后装入滴加槽2中。

[0223] 将内部温度升温至80℃并用氮气进行充分置换后,经过2小时将滴加槽1、2进行滴加,进行了聚合。滴加结束后,在保持内部温度于80℃的状态下持续搅拌1小时,通过固体成分含量测定来确认转化率超过98%之后,将温度冷却至30℃,获得了固体成分含量为40%的含酰胺基的化合物(丙烯酸2-乙基己酯/苯乙烯/二甲基丙烯酰胺共聚物)溶液。此外,固体成分含量是根据在150℃烧结处理20分钟得到的残余量来求出。

[0224] <化合物(E)的制造[含羟基的化合物的制造]>

[0225] [制造例4]

[0226] 在配有搅拌器、温度计、滴液漏斗、回流器的反应容器中装入20份异丙醇、20份水,另行将40份甲基丙烯酸甲酯、40份丙烯酸丁酯、20份甲基丙烯酸2-羟乙酯装入滴加槽1中,并将2份过硫酸钾溶解于30份异丙醇和30份水后装入滴加槽2中。将内部温度升温至80℃并用氮气进行充分置换后,经过2小时将滴加槽1、2进行滴加,进行了聚合。滴加结束后,在保持内部温度于80℃的状态下持续搅拌1小时,通过固体成分含量测定来确认转化率超过98%之后,将温度冷却至30℃,获得了固体成分含量为40%的含羟基的化合物(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸2-羟乙酯共聚物)溶液。此外,固体成分含量是根据在150℃烧结处理20分钟得到的残余量来求出。

[0227] [合成例2～21]

[0228] 按照表1、3所示的配合组成且采用与合成例1同样的方法,分别地获得合成例2～10、18～21的树脂微粒水分散体。并且,表2的树脂微粒水分散体是混合表2中表示的成为基体的树脂微粒分散体和化合物(E)而获得的。此外,表1～3中的数值表示重量份。其中,合成例20、21在乳液聚合时树脂发生凝集,未能够获得目的树脂微粒。

[0229]

表 1

合成例	单体组 (C1)		单体组 (C2)										界面活性剂		聚合引 发剂	
	单体 (c1)	单体 (c2)	单体 (c3)					单体 (c7)								
			单体 (c4)	单体 (c5)	单体 (c6)	单体 (c8)			单体 (c9)		其他					
						丙烯酸 2-乙基 己酯	甲基 丙烯酸 月桂酯	苯乙 烯 酸 己酯	甲基丙 烯酸环 己酯	苯乙 烯 酸 丙酯		甲基丙 烯酸甲 酯				丙烯酸 丁酯
合成例 1	0.5									1		48.5	50	2		10
合成例 2		3								1		46	50	2		10
合成例 3	1					15						34	50	1	1	10
合成例 4		1.5	10	2.5	5.5					0.5		30	50	2		10
合成例 5	0.5			1.5							1	40	57	2		10
合成例 6	1.5				3					4		31.5	60		3	10
合成例 7	0.5			1.5					50	1		7	40	2		10
合成例 8	0.5			1.5		40			50	1		7		2		10
合成例 9		3	5				30		30		2	10	20	2		10
合成例 10	1					3	35		30	20	1		10	2		10

[0230]

表 2

合成例	成为基体的树脂微粒水分散体		化合物 (E)					
	合成例编号	重量份	未交联的含环氧基的化合物		未交联的含酰胺基的化合物		未交联的含羟基的化合物	
			环氧树脂	制造例 1 中得到的化合物	制造例 2 中得到的化合物	制造例 3 中得到的化合物	制造例 4 中得到的化合物	1,4-双(羟甲基) 环己烷
合成例 11	8	100	15					
合成例 12	2	100		30			5	
合成例 13	4	100			15			
合成例 14	7	100				26		
合成例 15	5	100	15				25	
合成例 16	8	100						15
合成例 17	9	100			5			
								30
								2'-对亚苯基双(2-噁唑啉基) 丙烯酸酯

[0231]

表 3

	单体组 (C1)		单体组 (C2)										界面活性剂		聚合 引发 剂	
			单体 (c3)													
合 成 例	单体 (c1)	单体 (c2)	单体 (c4)	单体 (c5)	单体 (c6)	单体 (c7)				其他						
						单体 (c8)		单体 (c9)								
	3-甲基 丙烯酰 氧丙基 三甲氧 基硅烷	甲基丙 烯酸烯 丙酯	甲基丙 烯酸 缩水甘 油酯	N-羟甲 基丙烯 酰胺	甲基丙 烯酸羟 乙酯	丙烯酸 2-乙基 己酯	甲基 丙 烯 酸 月 桂 酯	苯乙 烯	甲基丙 烯酸环 己酯	丙 烯 酸	苯乙 烯磺 酸	甲基丙 烯酸甲 酯	丙 烯 酸 丁 酯	ア デ カ リ ア ソ ー プ ER 20	5%的 过硫 酸钾 水溶 液	
														ア デ カ リ ア ソ ー プ SR 10		
合 成 例 18						45		50				5		2	10	
合 成 例 19				5		42		50		1		2		2	10	
合 成 例 20		10			2	40		45		1		2		2	10	
合 成 例 21	0.5		30			30		35		1		3.5		2	10	

[0232] 此外,表1~表3中的商品名称的说明如下所述。

[0233] アデカリオンSR-10:烷基醚系阴离子界面活性剂(商品名称,艾迪科公司(株

式会社ADEKA)制造)；

[0234] アデカリアソープER-20:烷基醚系非离子界面活性剂(商品名称,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造)；

[0235] 环氧树脂:商品名称アデカレジエンEM-1-60L,艾迪科公司(株式会社ADEKA)制造,环氧当量320,双酚A-表氯醇型环氧树脂；

[0236] 含噁唑啉基的丙烯酸苯乙烯树脂:商品名称エポクロスK-2020E,株式会社日本触媒制造,噁唑啉基当量550。

[0237] <导电性组合物>

[0238] (实施例1)

[0239] 将10份作为导电性碳材料的乙炔黑(A-1:デンカブラック(超导电乙炔炭黑)HS-100)、7份(以固体成分含量计为1.4份)作为水溶性树脂粘合剂的聚烯丙基胺20%的水溶液(B-1)、31份(以固体成分含量计为18.6份)作为水分散性树脂微粒粘合剂的聚四氟乙烯30-J(三井・杜邦氟化学公司(三井・デュポンフロロケミカル社)制造)60%的水系分散液(C-1)、102份水装入混合器内进行混合,进而装入砂磨机进行分散,获得了导电性组合物(1)。根据采用粒度测定仪(Grind gauge)进行的判定(依照JIS K5600-2-5),求出所得到的分散体的分散度。将评价结果示于表4中。表中的数字表示粗大粒子的大小,数值越小分散性越优良,并表示是均匀且良好的状态。

[0240] (实施例2~实施例9、比较例1~比较例6)

[0241] 按照表4所示的组成比并且采用相同于导电性组合物(1)的方法,分别获得了实施例和比较例的导电性组合物(2)~(15)。

[0242]

表 4

	导电性 组合物	导电性碳材料 (A)		水溶性树脂粘合剂 (B)		水分散性树脂微粒粘合剂 (C)		水		导电性碳 材料 (A) 的含量 (*1)	水溶性树 脂粘合剂 (B) 的含 量 (*2)	粒度测 定仪 (μm)
		种类	添加量 (重量份)	种类	添加量 (重量份)	种类	添加量 (重量份)	固体成分 的重量	添加量 (重量份)			
实施例 1	(1)	A-1	10	B-1	7	C-1	31	18.6	102	33%	7%	35
实施例 2	(2)	A-1	10	B-2	1.4	C-1	31	18.6	108	33%	7%	35
实施例 3	(3)	A-1	10	B-2	1.4	合成例 1	46.5	18.6	92	33%	7%	30
实施例 4	(4)	A-1	10	B-2	1.4	C-2	62	18.6	77	33%	7%	30
实施例 5	(5)	A-1	10	B-2	1.4	C-3	37.2	18.6	92.1	33%	7%	40
实施例 6	(6)	A-1	10	B-2	0.6	C-1	32.4	19.4	107	33%	3%	35
实施例 7	(7)	A-2	10	B-3	7.8	合成例 11	30.5	12.2	102	33%	39%	40
实施例 8	(8)	A-3	10	B-2	0.9	C-2	13.65	4.1	48.5	67%	18%	40
实施例 9	(9)	A-3	10	B-4	6	C-2	129.4	38.8	88	20%	3%	35
比较例 1	(10)	A-1	10	-	0	C-1	33.4	20.1	107	33%	0%	>100
比较例 2	(11)	A-2	10	B-2	20	-	0	0	120	33%	100%	80
比较例 3	(12)	A-3	10	B-2	10	C-2	33.4	10	97	33%	50%	75
比较例 4	(13)	A-3	10	B-2	0.08	C-2	8.09	2.43	44	80%	3%	90
比较例 5	(14)	A-3	10	B-4	13.3	C-2	291.2	87.4	185	10%	3%	80
比较例 6	(15)	A-3	10	B-4	5	C-1	4	2.4	81	75%	29%	65

(*1) : 表示在(A)、(B)、(C) 的固体成分含量合计为 100 重量%中的含量;
(*2) : 表示在 (B)、(C) 的固体成分含量合计为 100 重量%中的含量。

[0243] 实施例中使用的材料如下所述。

[0244] <导电性的碳材料(A)>

[0245] A-1:デンカブラックHS-100(电气化学工业社制造)

[0246] A-2:ミツビシカーボン#3050B(三菱化学社制造)

[0247] A-3:デンカブラック粒状品(电气化学工业社制造)

[0248] <水溶性树脂粘合剂(B)>

[0249] B-1:聚烯丙基胺PAA-05(20%水溶液)(日东纺织社制造)

[0250] B-2:羧甲基纤维素(和光纯药工业社制造)

[0251] B-3:聚丙烯酸(和光纯药工业社制造,平均分子量5000)

[0252] B-4:苯乙烯丙烯酸共聚物(苯乙烯75%丙烯酸25%的共聚物20%水溶液)

[0253] <水分散性树脂微粒粘合剂(C)>

[0254] C-1:聚四氟乙烯30-J(固体成分含量60%的水分散液)(三井・杜邦氟化学公司(三井・デュポンフロロケミカル社)制造)

[0255] C-2:ウレタンエマルジョンディスコパールU-53(固体成分含量30%的水分散液)(住化拜耳聚氨酯社(住化バイエルウレタン社)制造)

[0256] C-3:苯乙烯丁二烯乳液TED-2001(固体成分含量50%的水分散液)(JSR社制造)

[0257] [实施例A-1]

[0258] 并且,将该导电性组合物(1),采用刮棒涂布机(bar coater)涂布于作为集电体的20 μ m厚度的铝箔上,然后进行加热干燥,以使厚度成为1.2 μ m的方式获得了蓄电装置用带有基底层的集电体(1)。采用下面的方法评价了所得到的带有基底层的集电体的耐水性。

[0259] [实施例A-2~A-9、B-1~B-9、C-1~C-6、E-1~E-9、比较例C-1~C-6、D-1~D-6、E-10~E-15]

[0260] 另外,按照表5中所述的构成方式并采用相同于蓄电装置用带有基底层的集电体(1)的方法,获得了蓄电装置用带有基底层的集电体(2)~(45)且分别同样地进行了评价。

[0261] (带有基底层的集电体的耐水性)

[0262] 用含有水的棉布摩擦上述制备的带有基底层的集电体的表面,评价了耐水性。在基底层上涂布水性复合材料墨时,为了基底层不发生断裂,耐水性变得很重要。将评价基准示于下面,并将评价结果示于表5中。

[0263] ○:“未见削减(在实用上没有问题的水平)”;

[0264] ○△:“基底层稍微削减并且可见到在棉布上的附着,但未露出集电极表面(虽存在问题但可使用的水平)”;

[0265] △:“基底层削减,集电极表面局部露出”;

[0266] ×:“基底层完全剥落”。

[0267] 表5

[0268]

	带有基底层的集电极	导电性组合物	集电极	耐水性
实施例A-1	(1)	(1)	铝箔	○
实施例A-2	(2)	(2)	铝箔	○
实施例A-3	(3)	(3)	铝箔	○
实施例A-4	(4)	(4)	铝箔	○

实施例A-5	(5)	(5)	铝箔	○△
实施例A-6	(6)	(6)	铝箔	○
实施例A-7	(7)	(7)	铝箔	○△
实施例A-8	(8)	(8)	铝箔	○△
实施例A-9	(9)	(9)	铝箔	○
实施例B-1	(10)	(1)	铜箔	○
实施例B-2	(11)	(2)	铜箔	○
实施例B-3	(12)	(3)	铜箔	○
实施例B-4	(13)	(4)	铜箔	○
实施例B-5	(14)	(5)	铜箔	○△
实施例B-6	(15)	(6)	铜箔	○
实施例B-7	(16)	(7)	铜箔	○△
实施例B-8	(17)	(8)	铜箔	○△
实施例B-9	(18)	(9)	铜箔	○
比较例C-1	(19)	(10)	铝箔	△
比较例C-2	(20)	(11)	铝箔	×
比较例C-3	(21)	(12)	铝箔	×
比较例C-4	(22)	(13)	铝箔	△
比较例C-5	(23)	(14)	铝箔	×
比较例C-6	(24)	(15)	铝箔	△
比较例D-1	(25)	(10)	铜箔	△
比较例D-2	(26)	(11)	铜箔	×
比较例D-3	(27)	(12)	铜箔	×
比较例D-4	(28)	(13)	铜箔	△
比较例D-5	(29)	(14)	铜箔	×
比较例D-6	(30)	(15)	铜箔	△
实施例E-1	(31)	(1)	冲孔铝板	○
实施例E-2	(32)	(2)	冲孔铝板	○
实施例E-3	(33)	(3)	冲孔铝板	○
实施例E-4	(34)	(4)	冲孔铝板	○
实施例E-5	(35)	(5)	冲孔铝板	○△
实施例E-6	(36)	(6)	冲孔铝板	○
实施例E-7	(37)	(7)	冲孔铝板	○△
实施例E-8	(38)	(8)	冲孔铝板	○△
实施例E-9	(39)	(9)	冲孔铝板	○
比较例E-10	(40)	(10)	冲孔铝板	△
比较例E-11	(41)	(11)	冲孔铝板	×
比较例E-12	(42)	(12)	冲孔铝板	×
比较例E-13	(43)	(13)	冲孔铝板	△

比较例E-14	(44)	(14)	冲孔铝板	×
比较例E-15	(45)	(15)	冲孔铝板	△

[0269] <锂离子二次电池正极用复合材料墨>

[0270] 将45份作为正极活性物质的 LiFePO_4 、2.5份导电助剂(乙炔黑:デンカブラックHS-100、电气化学工业社)、3份羧甲基纤维素(和光纯药工业社制造)加入并混合,进一步将47份水、2.5份粘合剂(聚四氟乙烯30-J:三井・杜邦氟化学公司制造、60%水系分散体)(以固体成分含量计为1.5份)混合而制备了正极用复合材料墨。

[0271] <锂离子二次电池用负极用复合材料墨>

[0272] 将48份作为负极活性物质的人造石墨、25份羟乙基纤维素(和光纯药工业社)2重量%的水溶液(以固体成分含量计为0.5份)加入搅拌机混合,将23.3份水、3.75份粘合剂(SBR:苯乙烯丁二烯系胶乳40%水系分散体)(以固体成分含量计为1.5份)混合,得到了负极二次电池电极用复合材料墨。

[0273] <无基底层锂离子二次电池用正极(比较例7和评价用对电极)>

[0274] 将上述锂离子二次电池正极用复合材料墨,采用刮刀涂布于作为集电体的20 μm 厚度的铝箔上,然后进行减压加热、干燥,以使电极厚度成为100 μm 的方式进行了调整。进而,施行基于辊压的压延处理,制成厚度为85 μm 的正极。在表6中表示以下述方法评价比较例7的粘合性的结果。

[0275] <带有基底层的锂离子二次电池用正极>

[0276] [实施例10]

[0277] 将上述锂离子二次电池正极用复合材料墨,采用刮刀涂布于二次电池用带有基底层的集电极(1)上,然后进行减压加热、干燥,以使电极厚度成为100 μm 的方式进行了调整。进而,施行基于辊压的压延处理,制成厚度为85 μm 的正极。采用下述方法评价了所得到的电极的粘合性。将评价结果示于表6中。

[0278] [实施例11~18、比较例8~13]

[0279] 除使用了表6中示出的蓄电装置用带有基底层的电极以外,与实施例10同样地进行操作,获得了正极。并进行与实施例10同样的评价,将评价结果示于表6中。

[0280] <无基底层的锂离子二次电池用负极(比较例14和评价用对电极)>

[0281] 将上述锂离子二次电池负极用复合材料墨,采用刮刀涂布于作为集电体的20 μm 厚度的铜箔上,然后进行减压加热、干燥,以使电极厚度成为82 μm 的方式进行了调整。进而,施行基于辊压的压延处理,制成厚度为70 μm 的负极。在表7中表示以下述方法评价比较例14的粘合性的结果。

[0282] <带有基底层的锂离子二次电池用负极>

[0283] [实施例19]

[0284] 将上述锂离子二次电池负极用复合材料墨,采用刮刀涂布于蓄电装置用带有基底层的集电极(10)上,然后进行减压加热、干燥,以使电极厚度成为82 μm 的方式进行了调整。施行基于辊压的压延处理,制成厚度为70 μm 的负极。采用下述方法评价了所得到的电极的粘合性。将评价结果示于表7中。

[0285] [实施例20~27、比较例15~20]

[0286] 除使用了表7中示出的蓄电装置用带有基底层的集电极以外,与实施例19同样地

进行操作,获得了负极。并进行了与实施例19同样的评价,将评价结果示于表7中。

[0287] (电极的粘合性)

[0288] 在上述制备的电极上使用刀具进行切入加工,以形成从电极表面直至达到集电体的深度的切口,并以2mm的间隔在纵横方向分别形成6条的呈现棋盘格的切口。将粘接带粘贴于该切口后立即剥离,通过目测判定来判定电极的脱落程度。

[0289] 评价基准如下所示。

[0290] ○:“无剥离(在实用上没有问题的水平)”;

[0291] ○△:“略微有剥离(虽存在问题但可使用的水平)”;

[0292] △:“一半左右剥离”;

[0293] ×:“大部分剥离”。

[0294] <硬币型锂离子二次电池>

[0295] 制备了硬币型电池,该硬币型电池由将表6、表7中示出的正极和负极分别冲压为16mm直径、并且在它们之间插入的间隔体(多孔聚丙烯膜);以及电解液(使LiPF₆以1M的浓度溶解于以1:1(体积比)的比例混合碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯而成的混合溶剂中得到的非水系电解液)构成。硬币型电池是在氩气置换的手套箱内进行制备,在制备硬币型电池后进行了规定的电池特性评价。将评价结果示于表6、表7中。

[0296] (充放电循环特性)

[0297] 采用充放电装置(SM-8,北斗电工社制造)对所得到的硬币型电池进行充放电测定。

[0298] 在以充电电流为1.0mA(0.2C)、充电终止电压为4.0V进行恒电流恒电压充电(截止电流0.1mA)后,以放电电流为1.0mA进行恒电流放电直至达到放电终止电压2.0V。将上述充电-放电循环作为1个循环而重复5个循环的充电、放电,将第5个循环的放电容量作为初次放电容量(将初次放电容量设为保持率100%)。

[0299] 接着,在50℃恒温槽中,在以充电电流为5.0mA、充电终止电压为4.0V进行恒电流恒电压充电(截止电流0.5mA)后,以放电电流为5.0mA进行恒电流放电直至达到放电终止电压2.0V。实施200次该充放电循环,求出放电容量保持率的变化率(第200次的放电容量相对于初次放电容量的百分率)(越接近100%越良好)。

[0300] ○:“变化率为90%以上。特别优良。”

[0301] ○△:“变化率为85%以上且低于90%。完全没有问题。”

[0302] △:“变化率为80%以上且低于85%。虽存在问题但可使用的水平。”

[0303] ×:“变化率低于80%。在实用上存在问题,无法使用。”

[0304] 表6锂离子二次电池

[0305]

			粘合性	对电极	充放电循环特性
实施例 10	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(1)			
实施例 11	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(2)			
实施例 12	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(3)			
实施例 13	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(4)			
实施例 14	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(5)			
实施例 15	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(6)			
实施例 16	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(7)			
实施例 17	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(8)			
实施例 18	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(9)			
比较例 7	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	无			
比较例 8	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(19)			
比较例 9	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(20)			
比较例 10	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(21)			
比较例 11	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(22)			
比较例 12	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(23)			
比较例 13	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(24)			

[0306] 表7锂离子二次电池

[0307]

			粘合性	对电极	充放电循环特性
实施例 19	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(10)			
实施例 20	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(11)			
实施例 21	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(12)			
实施例 22	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(13)			
实施例 23	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(14)			
实施例 24	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(15)			
实施例 25	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(16)			
实施例 26	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(17)			
实施例 27	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(18)			
比较例 14	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	无			
比较例 15	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(25)			
比较例 16	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(26)			
比较例 17	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(27)			
比较例 18	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(28)			
比较例 19	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(29)			
比较例 20	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(30)			

[0308] <双电层电容器用正极、负极用复合材料墨>

[0309] 将85份作为活性物质的活性炭(比表面积 $1800\text{m}^2/\text{g}$)、5份导电助剂(乙炔黑:デンカブラックHS-100,电气化学工业社)、8份羧甲基纤维素(和光纯药工业社)、3.3份粘合剂(聚四氟乙烯30-J:三井・杜邦氟化学社制造、60%水系分散体)(以固体成分含量计为2份)、220份水混合,制备了正极、负极用复合材料墨。

[0310] <无基底层的双电层电容器用正极、负极(比较例21、28和评价用对电极)>

[0311] 将上述双电层电容器用复合材料墨,采用刮刀涂布于作为集电体的 $20\mu\text{m}$ 厚度的铝箔上后,进行减压加热、干燥,然后实施基于辊压的压延处理,制备了电极厚度为 $50\mu\text{m}$ 的正极和负极。在表8、9中分别表示以上述方法评价比较例21、28的粘合性的结果。

[0312] <带有基底层的双电层电容器用正极、负极>

[0313] [实施例28]

[0314] 将上述双电层电容器用复合材料墨,采用刮刀涂布于蓄电装置用带有基底层的集电体(1)上后,进行减压加热、干燥,然后实施基于辊压的压延处理,制备了厚度为 $50\mu\text{m}$ 的正

极和负极。采用上述方法评价了所得到的电极的粘合性。将评价结果示于表8中。

[0315] [实施例29~45、比较例22~27、29~34]

[0316] 除使用了表8、表9中示出的蓄电装置用带有基底层的电极以外,与实施例28同样地进行操作,获得了正极和负极。将粘合性的评价结果示于表8、表9中。

[0317] <双电层电容器>

[0318] 制备了双电层电容器,该双电层电容器由将表8、表9中示出的正极和负极分别冲压为16mm直径、且在它们之间插入的间隔体(多孔聚丙烯膜);以及电解液(使TEMABF₄(三乙基甲基四氟硼酸铵)以1M的浓度溶解于碳酸亚丙酯溶剂中而成的非水系电解液)构成。双电层电容器是在氩气置换的手套箱内进行制备,在制备双电层电容器后进行了规定的电特性评价。将评价结果示于表8、表9中。

[0319] (充放电循环特性)

[0320] 采用充放电装置对所得到的双电层电容器进行充放电测定。

[0321] 以充电电流为10C速率进行充电直至充电终止电压2.0V后,以放电电流为10C速率进行恒电流放电直至达到放电终止电压0V。将上述充电-放电循环作为1个循环而重复5个循环的充电、放电,将第5个循环的放电容量作为初次放电容量(将初次放电容量设为保持率100%)。另外,充放电电流速率是以能够用1小时将电池(cell)容量放电的电流大小作为1C。

[0322] 接着,在50℃恒温槽中,以充电电流为10C速率、充电终止电压为2.0V进行充电后,以放电电流为10C速率进行恒电流放电直至达到放电终止电压0V。实施500次该充放电循环,求出放电容量保持率的变化率(第500次的放电容量相对于初次放电容量的百分率)(越接近100%越良好)。

[0323] ○:“变化率为95%以上。特别优良。”

[0324] ○△:“变化率为90%以上且低于85%。完全没有问题。”

[0325] △:“变化率为85%以上且低于80%。虽存在问题但可使用的水平。”

[0326] ×:“变化率低于85%。在实用上存在问题,无法使用。”

[0327] 表8双电层电容器

[0328]

			粘合性	对电极	充放电循环特性
实施例 28	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(1)			
实施例 29	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(2)			
实施例 30	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(3)			
实施例 31	复合材料墨	正极端	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(4)			
实施例 32	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(5)			
实施例 33	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(6)			
实施例 34	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(7)			
实施例 35	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(8)			
实施例 36	复合材料墨	正极端	○△	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(9)			
比较例 21	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	无			
比较例 22	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(19)			
比较例 23	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(20)			
比较例 24	复合材料墨	正极端	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(21)			
比较例 25	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(22)			
比较例 26	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(23)			
比较例 27	复合材料墨	正极端	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(24)			

[0329] 表9双电层电容器

[0330]

			粘合性	对电极	充放电循环特性
实施例 37	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(10)			
实施例 38	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(11)			
实施例 39	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(12)			
实施例 40	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(13)			
实施例 41	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(14)			
实施例 42	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(15)			
实施例 43	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(16)			
实施例 44	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(17)			
实施例 45	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(18)			
比较例 28	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	无			
比较例 29	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(25)			
比较例 30	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(26)			
比较例 31	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(27)			
比较例 32	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(28)			
比较例 33	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(29)			
比较例 34	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(30)			

[0331] <锂离子电容器用正极用复合材料墨>

[0332] 将85份作为活性物质的活性炭(比表面积1800m²/g)、5份导电助剂(乙炔黑:デンカブラックHS-100、电气化学工业社)、8份羧甲基纤维素(和光纯药工业社)、3.3份粘合剂(聚四氟乙烯30-J:三井・杜邦氟化学社制造、60%水系分散体)(以固体成分含量计为2份)混合,制备了正极用复合材料墨。

[0333] <锂离子电容器用负极用复合材料墨>

[0334] 将90份作为负极活性物质的石墨、5份导电助剂(乙炔黑:デンカブラックHS-100、电气化学工业社)、175份羟乙基纤维素(和光纯药工业社)2重量%的水溶液(以固体成分含量计为3.5份)加入搅拌机混合,将26.3份水、3.75份粘合剂(SBR:苯乙烯丁二烯系胶乳40%水系分散体)(以固体成分含量计为1.5份)混合,制备了负极用复合材料墨。

[0335] <无基底层的锂离子电容器用正极(比较例35和评价用对电极)>

[0336] 将上述锂离子电容器用正极用复合材料墨,采用刮刀涂布于作为集电体的20μm厚

度的铝箔上,然后进行减压加热、干燥,实施基于辊压的压延处理后,制备了厚度为60 μm 的正极。在表10中表示以上述方法评价比较例35的粘合性的结果。

[0337] <带有基底层的锂离子电容器用正极>

[0338] [实施例46]

[0339] 将上述锂离子电容器用正极用复合材料墨,采用刮刀涂布于蓄电装置用带有基底层的集电体(1)上,然后进行减压加热、干燥,实施基于辊压的压延处理后,制备了厚度为60 μm 的正极。采用上述方法评价了所得到的电极的粘合性。将评价结果示于表10中。

[0340] [实施例47~54、比较例36~41]

[0341] 除使用了表10中示出的蓄电装置用带有基底层的集电体以外,与实施例46同样地进行操作,获得了正极。将评价结果示于表10中。

[0342] <无基底层的锂离子电容器用负极(比较例42和评价用对电极)>

[0343] 将上述锂离子电容器用负极用复合材料墨,采用刮刀涂布于作为集电体的20 μm 厚度的铜箔上,然后进行减压加热、干燥,实施基于辊压的压延处理后,制备了厚度为45 μm 的负极。在表11中表示以上述方法评价比较例42的粘合性的结果。

[0344] <带有基底层的锂离子电容器用负极>

[0345] [实施例55]

[0346] 将上述锂离子电容器用负极用复合材料墨,采用刮刀涂布于蓄电装置用带有基底层的集电体(10)上,然后进行减压加热、干燥,实施基于辊压的压延处理后,制备了厚度为45 μm 的负极。采用上述方法评价了所得到的电极的粘合性。将评价结果示于表11中。

[0347] [实施例56~63、比较例43~48]

[0348] 除使用了表11中示出的蓄电装置用带有基底层的集电体以外,与实施例55同样地进行操作,获得了负极。将评价结果示于表11中。

[0349] <锂离子电容器>

[0350] 制备了锂离子电容器,该锂离子电容器由将表10、表11中示出的正极和预先以锂离子施加了半掺杂处理的负极分别以直径为16mm的大小准备、以及在它们之间插入的间隔体(多孔聚丙烯膜);以及电解液(使 LiPF_6 以1M的浓度溶解于以1:1:1(体积比)的比例混合碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯以及碳酸二乙酯而成的混合溶剂中得到的非水系电解液)构成。锂离子的半掺杂,是通过在烧杯单元(beaker cell)中将间隔体夹在负极与锂金属之间且使锂离子以大约为负极容量一半的量掺杂于负极中来进行的。另外,锂离子电容器是在氩气置换的手套箱内进行制备,在制备锂离子电容器后进行了规定的电特性评价。将评价结果示于表10、表11中。

[0351] (充放电循环特性)

[0352] 采用充放电装置,对所得到的锂离子电容器进行了充放电测定。

[0353] 以充电电流为10C速率进行充电直至充电终止电压4.0V后,以放电电流为10C速率进行恒电流放电直至达到放电终止电压2.0V。将上述充电-放电循环作为1个循环而重复5个循环的充电、放电,将第5个循环的放电容量作为初次放电容量(将初次放电容量设为保持率100%)。

[0354] 接着,在50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温槽中,以充电电流为10C速率、充电终止电压为4.0V进行充电后,以放电电流为10C速率进行恒电流放电直至达到放电终止电压2.0V。实施500次该充放电循

环,求出放电容量保持率的变化率(第500次的放电容量相对于初次放电容量的百分率)(越接近100%越良好)。

[0355] ○:“变化率为95%以上。特别优良。”

[0356] ○△:“变化率为90%以上且低于95%。完全没有问题。”

[0357] △:“变化率为85%以上且低于90%。虽存在问题但可使用的水平。”

[0358] ×:“变化率低于85%。在实用上存在问题,无法使用。”

[0359] 表10锂离子电容器

[0360]

			粘性	对电极	充放电循环特性
实施例 46	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(1)			
实施例 47	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(2)			
实施例 48	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(3)			
实施例 49	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(4)			
实施例 50	复合材料墨	正极用	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(5)			
实施例 51	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(6)			
实施例 52	复合材料墨	正极用	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(7)			
实施例 53	复合材料墨	正极用	○△	无基底层的负极	○△
	带有基底层的集电体	(8)			
实施例 54	复合材料墨	正极用	○	无基底层的负极	○
	带有基底层的集电体	(9)			
比较例 35	复合材料墨	正极用	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	无			
比较例 36	复合材料墨	正极用	△	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(19)			
比较例 37	复合材料墨	正极用	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(20)			
比较例 38	复合材料墨	正极用	×	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(21)			
比较例 39	复合材料墨	正极用	×	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(22)			
比较例 40	复合材料墨	正极用	△	无基底层的负极	×
	带有基底层的集电体	(23)			
比较例 41	复合材料墨	正极用	△	无基底层的负极	△
	带有基底层的集电体	(24)			

[0361] 表11双电层电容器

[0362]

			粘合性	对电极	充放电循环特性
实施例 55	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(10)			
实施例 56	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(11)			
实施例 57	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(12)			
实施例 58	复合材料墨	负极用	○	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(13)			
实施例 59	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(14)			
实施例 60	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○
	带有基底层的集电体	(15)			
实施例 61	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(16)			
实施例 62	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(17)			
实施例 63	复合材料墨	负极用	○△	无基底层的正极	○△
	带有基底层的集电体	(18)			
比较例 42	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	无			
比较例 43	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(25)			
比较例 44	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(26)			
比较例 45	复合材料墨	负极用	×	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(27)			
比较例 46	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(28)			
比较例 47	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	×
	带有基底层的集电体	(29)			
比较例 48	复合材料墨	负极用	△	无基底层的正极	△
	带有基底层的集电体	(30)			

[0363] <空气二次电池正极用导电拨水层组合物>

[0364] 将75份作为导电性碳材料的炉法炭黑(Cabot公司制造、vulcan xc-72)、25份PTFE粉末、20份N-甲基吡咯烷酮在乳钵中混合,制备了导电性拨水层组合物。

[0365] <空气二次电池正极用复合材料墨组合物>

[0366] 将4重量份作为催化剂材料的铂催化剂负载碳(田中贵金属社制造、铂含量46%、TEC10E50E)、56重量份作为溶剂的丙醇、以及20重量份离子交换水在分散机中搅拌混合从而制备了催化剂浆组合物(以固体成分含量计为4重量%)后,添加20重量份作为粘合剂的20重量%PTFE分散溶液(PTFE30-J;三井·杜邦氟化学公司制造、将60%聚四氟乙烯水系分散体在离子交换水中稀释使用),在分散机中搅拌混合从而制备了空气电池正极用的复合材料墨组合物。

[0367] <无基底层的空气二次电池用正极(比较例49)>

[0368] 为使导电性拨水层组合物的单位面积质量(目付量)成为 $2.7\text{mg}/\text{cm}^2$,通过对厚度

为20 μm 的冲孔铝板上实施热压接,从而在集电体上形成了导电性拨水层。

[0369] 然后,在上述制备的集电体的导电性拨水层上,为使铂催化剂负载碳的单位面积质量成为0.46mg/cm²,而涂布上述的空气二次电池用复合材料墨组合物,并通过加热真空干燥,制备了空气电池用正极。

[0370] <带有基底层的空气二次电池用电极>

[0371] [实施例64~72、比较例50~55]

[0372] 为使导电性拨水层组合物的单位面积质量为2.7mg/cm²,通过对蓄电装置用带有基底层的集电体(31)~(45)实施热压接,在集电体上形成了导电性拨水层。

[0373] 然后,在上述制备的集电体的导电性拨水层上,为使铂催化剂负载碳的单位面积质量成为0.46mg/cm²,而涂布上述的空气二次电池用复合材料墨组合物,并通过加热真空干燥,制备了表12的空气电池用正极。

[0374] (粘结性评价)

[0375] 在上述制备的表12中的空气电池用正极上粘贴粘接带后剥离,通过目测来判定涂布层的脱落程度。评价基准如下所示,其结果在表12中表示。

[0376] ○:“无剥离(在实用上没有问题的水平)”;

[0377] ○△:“略微有剥离(虽存在问题但可使用的水平)”;

[0378] △:“一半左右剥离”;

[0379] ×:“大部分剥离”。

[0380] <空气二次电池>

[0381] 向Li箔上配制含有非水系电解液(1M LiPF₆、碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=1/1:体积比)的间隔体(多孔聚丙烯膜)、固体电解质(小原公司(オハラ社)制造,LiCGC Plate),并在铝层压膜上固定。此时,将固体电解质一侧的铝层压膜剪下16mm方形的大小,制备固体电解质的露出面,并制备空气电池用阳极电极(anode)。其构成在表12中表示。

[0382] 在空气电池用阳极电极的固体电解质上,为使浸泡了作为水性电解液的1M的LiCl水溶液的无纺布随后与催化剂层的表面相邻,而配置实施例64~72、比较例49~55中制备的正极(阴极(cathode)用催化剂层),用铝层压膜固定所述无纺布并实施热压接,从而得到了空气电池用评价电解槽。

[0383] <空气二次电池的循环特性评价>

[0384] 特性评价中,以2.0V~4.8V的截止电压、0.5mA/cm²的电流密度的条件进行3循环的试运转后,以相同的条件进行30个循环的充放电试验,从而求出容量保持率。评价结果在表12中表示。

[0385] ○:“容量保持率为95%以上。特别优选”;

[0386] ○△:“容量保持率为90%以上、不足95%。完全没有问题”;

[0387] △:“容量保持率为85%以上、不足90%。有问题但是可能使用的等级”;

[0388] ×:“容量保持率为不足85%。有实用上的问题,不能使用”。

[0389] 表12空气二次电池

[0390]

	集电体	粘合性	充放电循环特性
实施例 64	带有基底层的集电体 (31)	○	○
实施例 65	带有基底层的集电体 (32)	○	○
实施例 66	带有基底层的集电体 (33)	○	○
实施例 67	带有基底层的集电体 (34)	○	○
实施例 68	带有基底层的集电体 (35)	○△	○△
实施例 69	带有基底层的集电体 (36)	○	○
实施例 70	带有基底层的集电体 (37)	○△	○△
实施例 71	带有基底层的集电体 (38)	○△	○△
实施例 72	带有基底层的集电体 (39)	○	○
比较例 49	带有基底层的集电体 无	△	△
比较例 50	带有基底层的集电体 (40)	△	×
比较例 51	带有基底层的集电体 (41)	×	×
比较例 52	带有基底层的集电体 (42)	×	×
比较例 53	带有基底层的集电体 (43)	△	△
比较例 54	带有基底层的集电体 (44)	△	△
比较例 55	带有基底层的集电体 (45)	△	△

[0391] 如表6~12所示,在使用由本发明的导电性组合物形成的基底层的情况下,在基底层上涂布复合材料墨而制成正极或负极时不会产生缺陷,能够大幅度地改善电极的粘合性。并且,对本发明的导电性组合物而言,由于导电性碳材料的分散性良好,因此电极的物理性质取得了良好平衡,在电池、电容器的特性方面充放电循环特性也得到提高。特别是,当水分散性树脂微粒粘合剂在水溶性树脂粘合剂和水分散性树脂微粒粘合剂的固体成分的总量中所占的含量在本发明特定的范围内时,显示出了粘合性、耐水性、导电性等良好的电极物理性质,进而获得了良好的电池特性。另外,在基底层对作为水系复合材料墨的溶剂的水的耐性差时,在复合材料墨涂布时基底层溶出,对电池性能产生坏的影响。因此,适度的耐水性被认为是重要的。并且,电池有时会在严酷的高温环境使用,耐久性是很重要的,因此,电极物理性质的平衡被认为是非常重要的。

[0392] 当电极的粘合性不充分时,难以保持电池、电容器的长期耐久性,因此会引起劣

化。如比较例1的情形,当导电性碳材料的分散控制不充分时,可见有电极的粘合性不充分的倾向,会明显地见到劣化现象。对此,有如下考虑:当导电性碳材料的分散控制不充分时,由于在制成电极时不形成均匀的导电网络,因而导致电极中因局部凝集而引起的电阻分布的发生;由于在用作电池或电容器时发生电流集中,因而引起劣化的促进。

[0393] 另外,如表6~12所示,与不使用基底层比较例7、14、21、28、35、42、49的评价结果相比,可知当使用了由本发明的导电性组合物形成的基底层时,锂离子二次电池、双电层电容器、锂离子电容器、空气电池的性能处于良好的状态。另外,在比较例9、16、23、30、37、44、51中将比较例的导电性组合物用于基底层时,锂离子二次电池、双电层电容器、锂离子电容器、空气电池的性能处于差的物理性质。对其原因而言,认为是集电体与复合材料层之间的粘合状态反而处于不充分的状态,作为电极相比于未使用基底层时是处于不均匀的状态的缘故,并且认为该结果证实了基底层的电极物理性质的平衡是重要的。

[0394] 作为产业上的利用可能性,通过在正极或者负极的至少一者中使用本发明的导电性组合物、以及由导电性组合物形成的基底层,能够得到特性良好的二次电池、电容器等的蓄电装置,并能适用于空气一次电池、燃料电池等的一次电池等。