



(10) 授权公告号 CN 115003713 B

(45) 授权公告日 2025.02.25

(21) 申请号 202180009508.6

(22) 申请日 2021.02.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115003713 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(30) 优先权数据
2020-034157 2020.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/003996 2021.02.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/171942 JA 2021.09.02

(73) 专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 足立祐辅

(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 陈玲 刘继富

(51) Int.Cl.
C08F 265/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 50/409 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109983599 A, 2019.07.05
WO 2020022343 A1, 2020.01.30

审查员 胡凤燕

权利要求书1页 说明书33页

(54) 发明名称

二次电池用粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、二次电池用功能层、二次电池用间隔件、二次电池用电极及二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种二次电池用粘结剂组合物，其能够在使用粘结剂组合物得到的层与基材之间实现优异的密合性、得到具有良好的循环特性的二次电池。该二次电池用粘结剂组合物包含聚合物和溶剂，上述聚合物为具有由聚合物(a1)构成的核部和由聚合物(a2)构成的壳部的核壳型颗粒，上述聚合物(a2)以规定量包含单官能不饱和和羧酸酯单体单元、选自单官能不饱和和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元、具有两个以上乙烯基官能团的单体单元以及芳香族乙烯基单体单元，相对于1摩尔的上述具有两个以上乙烯基官能团的单体单元，上述选自单官能不饱和和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元为0.1摩尔以上且15000摩尔以下。

1. 一种二次电池用粘结剂组合物,其包含聚合物和溶剂,
所述聚合物为具有由聚合物(a1)构成的核部和由聚合物(a2)构成的壳部的核壳型颗粒,

所述聚合物(a1)为由不饱和羧酸酯单体单元、不饱和羧酸单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元构成的共聚物、脂肪族共轭二烯聚合物或芳香族乙烯基-脂肪族共轭二烯共聚物,

所述聚合物(a2)包含50.0质量%以上且89.9质量%以下的单官能不饱和羧酸酯单体单元、10.0质量%以上且49.9质量%以下的选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元、0.1质量%以上且10.0质量%以下的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元、以及5.0质量%以下的芳香族乙烯基单体单元,

相对于1摩尔的所述具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,所述选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元为0.1摩尔以上且15000摩尔以下。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用粘结剂组合物,其中,所述聚合物(a1)的四氢呋喃不溶解成分量为40%以上且97%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用粘结剂组合物,其中,所述聚合物(a1)的质量与所述聚合物(a2)的质量的比为95/5以下且5/95以上。

4. 根据权利要求1或2所述的二次电池用粘结剂组合物,其中,所述核壳型颗粒的惯性半径为10nm以上且1000nm以下。

5. 一种二次电池用浆料组合物,其包含权利要求1~4中任一项所述的二次电池用粘结剂组合物。

6. 根据权利要求5所述的二次电池用浆料组合物,其中,还包含非导电性颗粒。

7. 根据权利要求5所述的二次电池用浆料组合物,其中,还包含电极活性物质颗粒。

8. 一种二次电池用功能层,其是使用权利要求5~7中任一项所述的二次电池用浆料组合物形成的。

9. 一种二次电池用间隔件,其在间隔件基材上具有使用权利要求6所述的二次电池用浆料组合物形成的二次电池用功能层。

10. 一种二次电池用电极,其在集流体上具有使用权利要求7所述的二次电池用浆料组合物形成的二次电池用功能层。

11. 一种二次电池,其具有权利要求8所述的二次电池用功能层。

12. 一种二次电池,其具有权利要求9所述的二次电池用间隔件。

13. 一种二次电池,其具有权利要求10所述的二次电池用电极。

二次电池用粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、二次电池用功能层、二次电池用间隔件、二次电池用电极及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、二次电池用功能层、二次电池用间隔件、二次电池用电极及二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水系二次电池具有小型、轻质、且能量密度高、进而能够反复充放电的特性,被用于广泛的用途。二次电池通常具有电极(正极和负极)、以及隔离正极与负极来防止正极与负极间短路的间隔件等电池构件。

[0003] 通常,作为二次电池的间隔件,可使用在间隔件基材上具有包含粘结材料的粘接层、包含粘结材料和作为功能性颗粒的非导电性颗粒的多孔膜层的间隔件。此外,作为二次电池的电极,可使用在集流体上具有包含粘结材料和作为功能性颗粒的电极活性物质颗粒的电极复合材料层的电极,可使用在集流体上具有电极复合材料层的电极基材上进一步具有上述的粘接层、多孔膜层的电极。

[0004] 为了实现二次电池性能的进一步提高,一直以来尝试着改良包含粘结材料的粘结剂组合物,提出了通过使用由核壳型颗粒构成的粘结材料来提高密合性的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2016/039067号;

[0008] 专利文献2:日本特开2015-201444号公报;

[0009] 专利文献3:日本特开2006-513554号公报;

[0010] 专利文献4:日本特开2013-073921号公报;

[0011] 专利文献5:日本特开平6-302797号公报;

[0012] 专利文献6:国际公开第2017/110901号;

[0013] 专利文献7:国际公开第2017/188055号;

[0014] 专利文献8:国际公开第2018/043200号;

[0015] 专利文献9:日本特开平11-025989号公报;

[0016] 专利文献10:日本特开2013-182765号公报。

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 但是,在上述现有技术中,在上述的各层的制造过程中存在如下问题:容易产生由核壳型颗粒形成的粘结材料向层的表面移动的、称作迁移(migration)的现象。当发生迁移时,粘结材料偏向存在于表面附近,另一方面,与基材的界面附近的粘结材料的量变少,基材与层的密合性降低,会使二次电池的电池性能、尤其是循环特性降低。

[0019] 在此,在反复充放电循环时,作为锂离子二次电池所特有的问题,已知有锂金属析

出的问题。充放电时锂金属在负极上析出可能会成为短路的原因,从提高安全性、可靠性的观点出发,要求严格地抑制锂金属的析出。

[0020] 本发明的目的在于提供一种包含核壳型颗粒的粘结剂组合物,其在二次电池的间隔件、电极等的制造过程中,在使用粘结剂组合物得到的层与基材间能够实现优异的密合性、能够得到具有良好的循环特性的二次电池。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 本发明人以解决上述问题为目的,着眼于抑制粘结材料的迁移而进行了深入研究,完成了本发明。

[0023] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明的二次电池用粘结剂组合物包含聚合物和溶剂,

[0024] 上述聚合物为具有由聚合物(a1)构成的核部和由聚合物(a2)构成的壳部的核壳型颗粒,

[0025] 上述聚合物(a2)包含50.0质量%以上且89.9质量%以下的单官能不饱和羧酸酯单体单元、10.0质量%以上且49.9质量%以下的选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元、0.1质量%以上且10.0质量%以下的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元、以及5.0质量%以下的芳香族乙烯基单体单元,

[0026] 相对于1摩尔的上述具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,上述选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元为0.1摩尔以上且15000摩尔以下。

[0027] 在此,“核壳型颗粒”是指具有壳部被覆核部的表面而成的多层结构(核壳结构)的颗粒。

[0028] “包含单体单元”意为“在使用单体得到的聚合物中包含来自该单体的重复单元”。

[0029] “不饱和羧酸酯单体”是指包含烯属不饱和键的不饱和羧酸酯。

[0030] “不饱和羧酸单体”是指包含烯属不饱和键的不饱和羧酸,包括其酸酐。

[0031] “单官能不饱和羧酸酯单体”是指包含一个烯属不饱和键的不饱和羧酸酯。

[0032] “单官能不饱和羧酸单体”是指包含一个烯属不饱和键的不饱和羧酸,包括其酸酐。

[0033] “单官能不饱和磺酸单体”是指包含一个烯属不饱和键的不饱和磺酸,包括其酸酐。

[0034] 在使用本发明的粘结剂组合物的二次电池中,作为在使用粘结剂组合物得到的层与基材间实现优异的密合性的机理,推测如下。

[0035] 当对核壳型颗粒的壳部导入选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元时,这些单元在粘结剂组合物所通常含有的水中是溶解性的,在组合物中带电荷,通过电斥力使构成壳部的分子链伸展,从而使壳部可溶化。此时,通过使壳部同时存在单官能不饱和羧酸酯单体单元,利用该单体单元中的酯键的极性,能够提高壳部的可溶性。推测分子链伸展而可溶化的壳部在二次电池的层(例如,电极复合材料层、多孔膜层等)的制造过程中会抑制作为粘结材料的核壳型颗粒的迁移。而且,推测通过抑制该迁移,在使用粘结剂组合物得到的层与基材间实现优异的密合性。

[0036] 另一方面,当对壳部仅导入单官能不饱和羧酸酯单体单元和选自单官能不饱和羧

酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元时,在组装二次电池并注入电解液时,作为粘结材料的核壳型颗粒的电解液不溶解量降低,二次电池的循环特性可能恶化。在本发明中,推测通过导入规定量的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元可抑制电解液不溶解量的降低。

[0037] 而且,此时,推测通过使具有两个以上乙烯基官能团的单体单元与选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元的比在规定的范围内,可实现壳部的分子链在水相中伸展带来的迁移抑制和抑制电解液不溶解量的降低这两方面。

[0038] 根据以上的机理,推测在使用了本发明的粘结剂组合物的二次电池中,在使用粘结剂组合物得到的层与基材间实现优异的密合性,即使在反复进行充放电循环后,也能够抑制密合性降低。而且,推测在使用了本发明的粘结剂组合物的二次电池中,能够发挥良好的循环特性。

[0039] 此外,除了上述的优点以外,通过在锂离子二次电池的制造中使用本发明的粘结剂组合物,还能够得到锂金属的析出被显著地抑制的锂离子二次电池,推测抑制锂金属的析出是由于作为粘结材料的核壳型颗粒对电解液的保液性优异且通过抑制迁移可防止粘结材料偏向存在。

[0040] 本发明涉及上述的二次电池用粘结剂组合物,其中,上述聚合物(a1)的四氢呋喃(THF)不溶解成分量为40%以上且97%以下。通过将THF不溶解成分量在上述范围内的聚合物(a1)用于核部,能够对作为粘结材料的核壳型颗粒赋予适当的弹性模量,得到颗粒间的良好成膜性,还能充分改善与基材间的密合性。

[0041] 在此,THF不溶解成分量能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。

[0042] 本发明涉及上述的二次电池用粘结剂组合物,其中,上述聚合物(a1)的质量与上述聚合物(a2)的质量的比为95/5以下且5/95以上。上述聚合物(a1)的质量与上述聚合物(a2)的质量的比在上述范围内的核壳型颗粒的核部被壳部充分覆盖,能够充分抑制迁移。

[0043] 本发明涉及上述的二次电池用粘结剂组合物,其中,上述核壳型颗粒的惯性半径为10nm以上且1000nm以下。惯性半径在上述范围内的核壳型颗粒的壳部的分子链发生充分的伸展,能够充分抑制迁移,此外,对电解液的保液性优异的颗粒的数量相对充分,电解液的偏向存在化受到抑制,特别是在用于锂离子二次电池的情况下,能够充分防止锂金属的析出,因此是有利的。

[0044] 在此,惯性半径能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。

[0045] 进而,本发明涉及具有上述的二次电池用粘结剂组合物的二次电池用浆料组合物。本发明涉及包含非导电性颗粒的上述的二次电池用浆料组合物,此外,涉及包含电极活性物质的上述的二次电池用浆料组合物。

[0046] 进而,本发明涉及使用上述的二次电池用浆料组合物形成的二次电池用功能层。本发明涉及一种二次电池用间隔件,其在间隔件基材上具有使用上述的包含非导电性颗粒的二次电池用浆料组合物形成的二次电池用功能层,此外,本发明涉及一种二次电池用电极,其在集流体上具有使用上述的包含电极活性物质颗粒的二次电池用浆料组合物形成的二次电池用功能层。

[0047] 进而,本发明涉及一种具有上述的二次电池用功能层的二次电池。本发明涉及一

种具有上述二次电池用间隔件的二次电池,此外,涉及一种具有上述二次电池用电极的二次电池。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明的二次电池用粘结剂组合物,在二次电池的间隔件、电极等的制造过程中,在使用粘结剂组合物得到的层与基材间实现优异的密合性、能够得到具有良好的循环特性的二次电池。在使用了本发明的二次电池用粘结剂组合物的情况下,即使在反复进行充放电循环后,也能够抑制密合性降低。

[0050] 此外,使用了本发明的粘结剂组合物的锂离子二次电池除了上述的优点以外,锂金属的析出显著得以抑制。

具体实施方式

[0051] 以下对本发明的实施方式进行详细说明。

[0052] 本发明的二次电池用粘结剂组合物可用于二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)的制造用途,能够用于制备例如本发明的二次电池用浆料组合物。

[0053] 本发明的二次电池用浆料组合物能够用于形成在二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)内担负电子的传递、或者增强或粘接等功能的任意的功能层(例如,电极复合材料层、多孔膜层、粘接层)。

[0054] 本发明的二次电池用功能层是由本发明的二次电池用浆料组合物形成的。

[0055] 此外,本发明的二次电池用间隔件和二次电池用电极具有本发明的二次电池用功能层。

[0056] 进而,本发明的二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)具有本发明的二次电池用功能层、二次电池用间隔件和二次电池用电极中的至少一者。

[0057] <二次电池用粘结剂组合物>

[0058] 本发明的二次电池用粘结剂组合物包含聚合物和溶剂。

[0059] [聚合物]

[0060] 本发明的二次电池用粘结剂组合物包含聚合物。聚合物为具有由聚合物(a1)构成的核部和由聚合物(a2)构成的壳部的核壳型颗粒。

[0061] (聚合物(a1))

[0062] 由聚合物(a1)构成的核部没有特别限定,能够使用已知的聚合物作为粘结材料。

[0063] -聚合物(a1)的THF不溶解分量-

[0064] 聚合物(a1)优选THF不溶解分量为40%以上,此外,优选THF不溶解分量为97%以下。THF不溶解分量更优选为45%以上,进一步优选为50%以上,此外,更优选为95%以下,进一步优选为93%以下。

[0065] THF不溶解分量能够根据用于制备聚合物(a1)的单体的种类和使用量等进行调节。也可以制备与聚合物(a1)相同组成的聚合物的水分散液,测定其THF不溶解分量,作为聚合物(a1)的THF不溶解分量。

[0066] -聚合物(a1)的组成-

[0067] 聚合物(a1)能够是任意的组成的聚合物,可举出例如包含不饱和羧酸酯单体单元和不饱和羧酸单体单元的聚合物。

[0068] 能够形成不饱和羧酸酯单体单元的不饱和羧酸酯没有特别限定,可举出例如: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、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸-2-乙基己酯等丙烯酸辛酯、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(例如碳原子数为1以上且20以下的烷基酯,优选碳原子数为1以上且10以下的烷基酯);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、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等甲基丙烯酸辛酯、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(例如碳原子数为1以上且20以下的烷基酯,优选碳原子数为1以上且10以下的烷基酯)等。

[0069] 其中,从聚合稳定性、形成核壳结构的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯,更优选甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸正丁酯的组合。

[0070] 不饱和羧酸酯单体单元可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0071] 能够形成不饱和羧酸单体的不饱和羧酸没有特别限定,可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸等。不饱和二元羧酸也可以是酸酐。

[0072] 其中,从聚合稳定性、形成核壳结构的观点出发,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸,进一步优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0073] 在以聚合物(a1)为100.0质量%的情况下,不饱和羧酸酯单体单元优选为20.0质量%以上,更优选为30.0质量%以上,此外,优选为99.9质量%以下,更优选为90.0质量%以下。如果为上述下限值以上,则壳部充分被覆核部且能够固定于核部,能够抑制粘结剂组合物、浆料组合物的起泡。此外,如果为上述上限值以下,则在电解液中的不溶解量充分,能够实现良好的循环特性。

[0074] 不饱和羧酸单体单元优选为0.1质量%以上,更优选为1.0质量%以上,此外,优选为5.0质量%以下,更优选为4.5质量%以下。如果为上述下限值以上,则核壳型颗粒充分稳定化、能够实现与基材间良好的密合性,此外,如果为上述上限值以下,则壳部能够充分被覆核部,能够抑制粘结剂组合物、浆料组合物的起泡。

[0075] 包含不饱和羧酸酯单体单元和不饱和羧酸单体单元的聚合物能够包含其他单体单元。作为能够形成其他单体单元的单体,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-丁二烯等脂肪族共轭二烯单体;苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐、 α -甲基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体等。其他单体单元能够为10.0质量%以下。

[0076] 为了降低电解液不溶解量,作为其他单体单元,能够含有例如脂肪族共轭二烯单体单元。例如,聚合物(a1)能够由不饱和羧酸酯单体单元、不饱和羧酸单体单元和脂肪族共轭二烯单体单元构成。此时,脂肪族共轭二烯单体能够为5.0质量%以上,优选为10.0质量%以上,此外,脂肪族共轭二烯单体能够为50.0质量%以下,优选为45.0质量%以下。对于不饱和羧酸酯单体单元和不饱和羧酸单体单元的量,可适用上述的例示和优选范围。

[0077] 作为聚合物(a1),除上述的聚合物以外,能够使用聚丁二烯、聚异戊二烯等脂肪族共轭二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯系聚合物(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯系聚合物(SBS)等芳香族乙烯基·脂肪族共轭二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯系聚合物(NBR)等氰化乙烯基-共

轭二烯共聚物、氢化SBR、氢化NBR等。此外,能够使用日本特许第6520720号中记载的聚合物。

[0078] (由聚合物(a2)构成的壳部)

[0079] 壳部由聚合物(a2)构成,聚合物(a2)包含50.0质量%以上且89.9质量%以下的单官能不饱和羧酸酯单体单元、10.0质量%以上且49.9质量%以下的选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元、0.1质量%以上且10.0质量%以下的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元、以及5.0质量%以下的芳香族乙烯基单体单元。各单体单元的含量以聚合物(a2)100.0质量%为基准。

[0080] 聚合物(a2)中,相对于1摩尔的上述具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,选自上述单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元为0.1摩尔以上且15000摩尔以下。

[0081] -各单体单元的量-

[0082] 当单官能不饱和羧酸酯单体单元小于50.0质量%时,壳部无法充分被覆核部,对核部的固定化不充分,粘结剂组合物、浆料组合物变得容易起泡。另一方面,当单官能不饱和羧酸酯单体大于89.9质量%时,壳部变得不易溶于水、壳部的分子链不伸展、迁移抑制能力降低、变得难以实现高的密合性。

[0083] 当选自单官能不饱和羧酸单体单元和单官能不饱和磺酸单体单元中的一种以上的单体单元(以下也称“单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元”)小于10.0质量%时,壳部变得不易溶于水、壳部的分子链不伸展、迁移抑制能力降低、变得难以实现高的密合性。另一方面,当单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元大于49.9质量%时,壳部无法充分被覆核部,对核部的固定化不充分,粘结剂组合物、浆料组合物变得容易起泡。

[0084] 单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元优选为13.0质量%以上,更优选为16.0质量%以上,此外,优选为49.0质量%以下,更优选为48.0质量%以下。

[0085] 当具有两个以上乙烯基官能团的单体单元小于0.1质量%时,作为粘结材料的核壳型颗粒在电解液中的溶解性变高,作为粘结材料的功能减弱,循环特性、循环试验后的剥离强度降低。此外,由于电解液的保液性降低,因此在用于锂离子二次电池的情况下,不能充分抑制锂金属的析出。另一方面,当具有两个以上乙烯基官能团的单体单元大于10.0质量%时,壳部中的交联结构增大、壳部变得不易溶于水、壳部的分子链不伸展、迁移抑制能力降低、变得难以实现高的密合性。具有两个以上乙烯基官能团的单体单元优选为0.2质量%以上,更优选为0.5质量%以上,此外,优选为8.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下。

[0086] 当芳香族乙烯基单体单元大于5.0质量%时,壳部无法充分被覆核部,粘结剂组合物、浆料组合物变得容易起泡。芳香族乙烯基单体单元优选为4.0质量%以下,更优选为2.0质量%以下,可以为0.0质量%。

[0087] 在不损害本发明效果的范围内,聚合物(a2)能够包含其他单体单元,优选由50.0质量%以上且89.9质量%以下的单官能不饱和羧酸酯单体单元、10.0质量%以上且49.9质量%以下的单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元、0.1质量%以上且10.0质量%以下的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元和5.0质量%以下(可以为0.0质量%)的芳香族乙烯基单体单元构成。

[0088] 当相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元小于0.1摩尔时,壳部的分子链不伸展、迁移抑制能力降低、变得难以实现高的密合性。此外,当相对于1摩尔具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元大于15000摩尔时,作为粘结材料的核壳型颗粒在电解液中的溶解性变高,作为粘结材料的功能减弱,循环特性、循环试验后的剥离强度降低。相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体单元,单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元优选为0.15摩尔以上,更优选为0.25摩尔以上,此外,优选为14000摩尔以下,更优选为13500摩尔以下。

[0089] -单官能不饱和羧酸酯单体单元-

[0090] 能够形成单官能不饱和羧酸酯单体单元的单官能不饱和羧酸酯能够是单羧酸酯或多羧酸酯,从形成核壳结构的观点出发,优选单羧酸酯,更优选丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等。作为酯,可举出烷基酯,从聚合稳定性、形成核壳结构的观点出发,能够为碳原子数为1以上且20以上的烷基酯,优选碳原子数为1以上且10以下的烷基酯。

[0091] 作为具体例子,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、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸庚酯、丙烯酸-2-乙基己酯等丙烯酸辛酯、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;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、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸庚酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯等甲基丙烯酸辛酯、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。

[0092] 其中,从形成核壳结构的观点出发,优选甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯等。

[0093] 单官能不饱和羧酸酯单体单元可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0094] -单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元-

[0095] 可形成单官能不饱和羧酸单体单元的单官能不饱和羧酸能够为单羧酸或多羧酸,从壳部的分子链伸展的观点出发,优选单羧酸,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸,进一步优选丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸。

[0096] 可形成单官能不饱和磺酸单体的单官能不饱和磺酸可举出乙烯基磺酸、对苯乙烯磺酸、(甲基)烯丙基磺酸等,优选对苯乙烯磺酸等。

[0097] 单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元可以是盐的形态,可举出例如碱金属盐(Na盐、K盐等)、碱土金属盐(Mg盐等)、铵盐等。

[0098] 这些单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体单元可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0099] -具有两个以上乙烯基官能团的单体单元-

[0100] 关于聚合物(a2),“具有两个以上乙烯基官能团的单体单元”中不包含相当于“芳香族乙烯基单体单元”的单体单元。

[0101] 具有两个以上乙烯基官能团的单体单元中的乙烯基官能团只要为两个以上即可,从壳部在水中的可溶性的观点出发,优选为两个以上且十个以下,更优选为两个以上且六

个以下。

[0102] 作为能够形成具有两个以上乙烯基官能团的单体单元的具有两个以上乙烯基官能团的单体,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-丁二烯等脂肪族二烯;丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯等不饱和羧酸的乙烯基醚或烯丙基醚;二甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇聚丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等多元醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。

[0103] 其中,从壳部在水中的可溶性的观点出发,优选二甲基丙烯酸乙二醇酯、1,3-丁二烯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯等。

[0104] 具有两个以上乙烯基官能团的单体单元可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0105] -芳香族乙烯基单体单元-

[0106] 关于聚合物(a2)，“芳香族乙烯基单体单元”中不包含相当于“单官能不饱和羧酸单体单元”和“单官能不饱和磺酸单体单元”中的任一者的单体单元。

[0107] 在存在芳香族乙烯基单体单元的情况下,作为能够形成芳香族乙烯基单体的单体,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等。

[0108] 芳香族乙烯基单体单元可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0109] -聚合物(a2)的分子量-

[0110] 聚合物(a2)的重均分子量优选为10000以上,更优选为30000以上,此外,优选为10000000以下,更优选为4500000以下。如果在上述范围内,则能够充分抑制壳部的迁移、实现良好的密合性,且在粘结剂组合物、浆料组合物中,作为粘结材料的核壳型颗粒充分分散,能够实现良好的循环特性。

[0111] 重均分子量能够使用本说明书的实施例中记载的测定方法测定。

[0112] (核壳型颗粒)

[0113] 核壳型颗粒具有由聚合物(a1)构成的核部和由聚合物(a2)构成的壳部。

[0114] -聚合物(a1)与聚合物(a2)的质量比-

[0115] 在核壳型颗粒中,聚合物(a1)的质量与聚合物(a2)的质量的比((a1的质量)/(a2的质量))优选为95/5以下,更优选为90/10以下,进一步优选为87/13以下,此外,优选为5/95以上,更优选为10/90以上,更优选为13/87以上。

[0116] -核壳型颗粒的惯性半径-

[0117] 核壳型颗粒的惯性半径优选为10nm以上,更优选为30nm以上,进一步优选为50nm以上,此外,优选为1000nm以下,更优选为800nm以下,进一步优选为600nm以下。

[0118] -核壳型颗粒的制造方法-

[0119] 核壳型颗粒的制造方法没有特别限定,从简便地得到核壳型颗粒的观点出发,优选乳液聚合法、溶液聚合、本体聚合、悬浮聚合等。

[0120] 作为乳液聚合法,可举出如下方法:在水系溶剂中,在乳化剂和聚合引发剂的存在下将形成聚合物(a1)的单体进行自由基聚合,由此得到聚合物(a1),然后进一步添加形成聚合物(a2)的单体,将它们聚合。从用壳部覆盖核部的外表面的观点出发,优选将形成壳部

的聚合物的单体分多次或连续地供给到聚合体系中。

[0121] 乳化剂没有特别限定,可举出例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠(月桂基硫酸钠)等阴离子性表面活性剂;十八烷基胺乙酸盐等阳离子性表面活性剂。

[0122] 乳化剂可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0123] 聚合引发剂没有特别限定,可举出例如过氧化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。

[0124] 聚合引发剂可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0125] 反应中能够使用链转移剂。链转移剂没有特别限定,优选烷基硫醇,更优选叔十二烷基硫醇。

[0126] 水系溶剂能够使用水,在能够溶解或分散用于制造核壳型颗粒的单体的范围内,也可以混合除水以外的亲水性溶剂。作为亲水性溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇等醇;丙酮、甲乙酮等酮;乙二醇、二乙二醇、丙二醇等聚亚烷基二醇;聚亚烷基二醇的烷基醚;N-甲基-2-吡咯烷酮等内酰胺等。

[0127] 从使壳部带电荷、利用其斥力使分子链伸展的观点出发,核壳型颗粒优选在聚合后使用碱性化合物调节pH。在使用水系溶剂的情况下,聚合后的反应液的pH通常为0.2~6左右,用碱性化合物调节pH通常相当于中和的操作。

[0128] 从浆料稳定性的观点出发,pH优选调节至4以上且9以下,作为碱性化合物,可举出例如:甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、2-氨基乙醇、2-二甲基氨基乙醇等有机胺;氨(水)、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等无机碱性化合物;氢氧化四甲基铵、氢氧化四正丁基铵、氢氧化三甲基苄基铵的氢氧化季铵等。其中,优选氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱性化合物。碱性化合物可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0129] 优选以粘结剂组合物的pH调节后的粘度与pH调节前的粘度的比率(调节后的粘度/调节前的粘度)为1.5倍以上的方式制造核壳型颗粒,更优选为1.6倍以上,上限没有特别限定,通常为500倍以下。如果在上述范围内,则壳部的分子链发生充分的伸展,充分抑制迁移,粘结剂组合物、浆料组合物中作为粘结材料的核壳型颗粒充分分散,能够实现良好的循环特性。

[0130] [溶剂]

[0131] 本发明的二次电池用粘结剂组合物包含溶剂。溶剂能够为水系溶剂,可举出水、水与亲水性有机溶剂的混合溶剂,其中优选水。作为水系溶剂,可适用核壳型颗粒的制造过程中的记载(包括例示、优选例)。能够直接使用制造核壳型颗粒时的水系溶剂。

[0132] [粘结剂组合物的制造等]

[0133] 本发明的二次电池用粘结剂组合物能够将通过乳液聚合法得到的核壳型颗粒分散在水系溶剂中直接制造,或者根据需要进行pH调节、未反应的单体的除去、脱溶剂等而制造。未反应的单体的除去、脱溶剂的方法没有特别限定,可举出加热、减压蒸馏、它们的组合等。

[0134] 粘结剂组合物优选电解液不溶解量为50%以上,更优选为55%以上。上限为100%,电解液不溶解量可以为100%。如果在上述范围内,则核壳型颗粒维持核壳结构、实现充分的密合性,能够保持良好的循环特性。

[0135] 在此,电解液不溶解量能够通过本说明书的实施例记载的方法进行测定。

[0136] 粘结剂组合物能够包含除核壳型颗粒以外的粘结材料等,相对于100质量份的粘结材料,核壳型颗粒能够有利地为5质量份以上,优选为20质量份以上。作为粘结材料,还能够仅使用核壳型颗粒。作为除核壳型颗粒以外的粘结材料,能够使用例如:聚丁二烯、聚异戊二烯等脂肪族共轭二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯系聚合物(SBR)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯系聚合物(SBS)等芳香族乙烯基·脂肪族共轭二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯系聚合物(NBR)等氰化乙烯基-共轭二烯共聚物、氢化SBR、氢化NBR等。

[0137] 在不损害本发明效果的范围内,粘结剂组合物还可以含有增稠剂、润湿剂、导电助剂、增强材料、流平剂、电解液添加剂、消泡剂等成分。这些成分可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0138] 粘结剂组合物的固体成分浓度没有特别限定,能够例如5质量%以上且70质量%以下。

[0139] <二次电池用浆料组合物>

[0140] 本发明的二次电池用浆料组合物是在二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)内用于形成任意的功能层的组合物,包含本发明的二次电池用粘结剂组合物,还能够包含功能性颗粒和其他成分。由于包含本发明的二次电池用粘结剂组合物,因此通过将本发明的二次电池用浆料组合物涂敷在例如基材上并使其干燥,能够得到密合性优异的功能层。

[0141] [粘结剂组合物]

[0142] 浆料组合物中的本发明的二次电池用粘结剂组合物的量没有特别限定,能够根据功能层来设定。

[0143] 在将浆料组合物用于制作电极复合材料层的情况下,相对于100质量份的电极活性物质颗粒,粘结剂组合物的粘结材料(核壳型颗粒和任意的粘结材料)以固体成分相当计能够为0.5质量份以上且15质量份以下的量。

[0144] 在将浆料组合物用于制作多孔膜层的情况下,相对于100质量份的非导电性颗粒,粘结剂组合物的粘结材料(核壳型颗粒和任意的粘结材料)以固体成分相当计能够为0.5质量份以上且30质量份以下的量。

[0145] [功能性颗粒]

[0146] 根据所期望的功能层,浆料组合物能够包含功能性颗粒。在功能层为电极复合材料层的情况下,可举出电极活性物质颗粒,在功能层为多孔膜层的情况下,可举出非导电性颗粒。

[0147] (电极活性物质颗粒)

[0148] 电极活性物质颗粒没有特别限定,可举出由用于二次电池的已知的电极活性物质形成的颗粒。例如,关于锂离子二次电池的电极复合材料层,可举出由以下的电极活性物质形成的颗粒。

[0149] -正极活性物质-

[0150] 锂离子二次电池的正极的正极复合材料层所配合的正极活性物质没有特别限定,可举出含有过渡金属的化合物,可举出例如过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、锂与过渡金属的复合金属氧化物等。

[0151] 在此,作为过渡金属,可举出例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。

[0152] 具体而言,可举出含锂的钴氧化物(LiCoO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)、含锂镍氧化物(LiNiO₂)、Co-Ni-Mn的含锂复合氧化物、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(LiFePO₄)、橄榄石型磷酸锰锂(LiMnPO₄)、Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (0<X<2)所表示的锂过量的尖晶石化合物、Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]₂O₂、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄等。

[0153] 正极活性物质可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0154] -负极活性物质-

[0155] 锂离子二次电池的负极的负极复合材料层所配合的负极活性物质没有特别限定,可举出碳系负极活性物质、金属系负极活性物质、将它们组合而成的负极活性物质等。

[0156] 在此,碳系负极活性物质是指能够插入锂(也称为“掺杂”。)的以碳为主骨架的活性物质,可举出例如:焦炭、中间相炭微球(MCMB)、中间相沥青系碳纤维、热解气相生长碳纤维、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)、硬碳等碳质材料;天然石墨、人造石墨等石墨质材料等。

[0157] 金属系负极活性物质是指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、插入锂时的每单位质量的理论电容量为500mAh/g以上的活性物质,可举出例如: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)以及它们的氧化物、硫化物、氮化物、硅化物、碳化物、磷化物等。进而,能够举出钛酸锂等氧化物。

[0158] 负极活性物质可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0159] (非导电性颗粒)

[0160] 非导电性颗粒没有特别限定,可举出用于二次电池的已知的非导电性颗粒。

[0161] 非导电性颗粒可以是无机微粒,也可以是有机微粒,通常使用无机微粒。其中,优选在二次电池的使用环境下稳定存在、电化学上稳定的材料。

[0162] 从这一点出发,作为非导电性颗粒,优选例如:氧化铝(Alumina)、水合氧化铝(勃姆石)、氧化硅、氧化镁(镁砂)、氧化钙、氧化钛(Titania)、BaTiO₃、ZrO₂、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等氧化物颗粒;氮化铝、氮化硼等氮化物颗粒;硅、金刚石等共价键性晶体颗粒;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子晶体颗粒;滑石、蒙脱石等粘土微粒等。这些颗粒可以根据需要实施元素置换、表面处理、固溶体化等。

[0163] 非导电性颗粒可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0164] [其他成分]

[0165] 浆料组合物在不损害本发明效果的范围内能够包含其他成分。作为其他成分,可适用粘结剂组合物中的记载(包括例示、优选例)。

[0166] 其他成分可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0167] [浆料组合物的制造等]

[0168] 浆料组合物的制造方法没有特别限定。

[0169] 例如,在将浆料组合物用于制作电极复合材料层的情况下,能够将粘结剂组合物、电极活性物质颗粒和根据需要所使用的其他成分在溶剂的存在下进行混合,制造浆料组合物。

[0170] 在将浆料组合物用于制作多孔膜层的情况下,能够将粘结剂组合物、非导电性颗

粒和根据需要所使用的其他成分在溶剂的存在下混合,制造浆料组合物。

[0171] 在将浆料组合物用于制作粘接层的情况下,能够将粘结剂组合物直接、或用溶剂稀释制成浆料组合物使用,或者能够将粘结剂组合物和根据需要所使用的其他成分在溶剂的存在下混合而制造浆料组合物。

[0172] 在制造浆料组合物时使用的溶剂中也包括粘结剂组合物中的溶剂。溶剂没有特别限定,可举出水、醇、酮等。混合方法没有特别限定,能够使用已知的搅拌机、分散机等。

[0173] <二次电池用功能层>

[0174] 本发明的二次电池用功能层是在二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)内承担电子的传递、或者增强或粘接等功能的层,可举出例如经由电化学反应进行电子的传递的电极复合材料层,提高耐热性、强度的多孔膜层,提高粘接性的粘接层等。

[0175] 本发明的功能层是由本发明的二次电池用浆料组合物形成的,例如能够通过将浆料组合物涂敷在例如基材以上并使其干燥来形成。本发明的二次电池用浆料组合物包含本发明的二次电池用粘结剂组合物,因此在由浆料组合物形成的功能层与基材间可实现优异的密合性。

[0176] [基材]

[0177] 涂敷浆料组合物的基材没有特别限定。在形成电极复合材料层的情况下,可以使用集流体作为基材,在集流体上涂敷浆料组合物并使其干燥来形成层。

[0178] 在形成多孔膜层、粘接层的情况下,可以使用间隔件基材或电极基材作为基材,在基材上涂敷浆料组合物并使其干燥来形成层。

[0179] 也能够于脱模基材的表面涂敷浆料组合物并使其干燥来形成功能层,剥离脱模基材,将从脱模基材剥离的功能层作为自支撑膜来用于二次电池的制造。

[0180] (集流体)

[0181] 集流体没有特别限定,能够使用具有导电性且具有电化学耐久性的材料,可举出由例如铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等形成的集流体。其中,作为用于负极的集流体特别优选铜箔。此外,作为用于正极的集流体特别优选铝箔。用于集流体的材料可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0182] (间隔件基材)

[0183] 间隔件基材没有特别限定,可举出有机间隔件基材等已知的间隔件基材。有机间隔件基材为由有机材料形成的多孔性构件,可举出包含例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、芳香族聚酰胺树脂等的微多孔膜或无纺布等。从强度优异的观点出发,优选聚乙烯制的微多孔膜、无纺布。

[0184] (电极基材)

[0185] 电极基材(正极基材和负极基材)没有特别限定,可举出在上述的集流体上形成了包含电极活性物质颗粒和粘结材料的电极复合材料层的电极基材。

[0186] 作为电极复合材料层所包含的电极活性物质颗粒和粘结材料,没有特别限定,能够使用浆料组合物中记载的电极活性物质颗粒、粘结剂组合物中记载的除核壳型颗粒以外的粘结材料。作为电极基材中的电极复合材料层,可以使用本发明的功能层。

[0187] [功能层的形成]

[0188] 在集流体、间隔件基材、电极基材等基材上形成功能层的方法没有特别限定,可举

出例如以下方法。

[0189] 1) 将本发明的浆料组合物涂敷在基材的表面(在为电极基材的情况下为电极复合材料层侧的表面),接下来使其干燥的方法;

[0190] 2) 将基材浸渍在本发明的浆料组合物中后,使其干燥的方法;和

[0191] 3) 将本发明的浆料组合物涂敷在脱模基材上,进行干燥来制造功能层,将得到的功能层转印到基材的表面的方法。

[0192] 在这些中,上述1)的方法因为容易控制功能层的层厚,故优选。上述1)的方法详细而言包括将浆料组合物涂敷在基材上的工序(涂敷工序)和使涂敷在基材上的浆料组合物干燥来形成功能层的工序(干燥工序)。

[0193] (涂敷工序)

[0194] 将浆料组合物涂敷在基材上的方法没有特别限定,可举出例如刮刀法、逆转辊涂法、直接辊涂法、凹印法、挤压法、刷涂法等。

[0195] (干燥工序)

[0196] 使基材上的浆料组合物干燥的方法没有特别限定,能够使用已知的方法。可举出例如利用暖风、热风、低湿风的干燥;真空干燥;利用红外线、电子射线等照射的干燥。

[0197] 在制备电极复合材料层作为功能层的情况下,优选在干燥工序后,使用模压或辊压等对电极复合材料层实施加压处理。

[0198] <二次电池>

[0199] 本发明的二次电池(例如,锂离子二次电池等非水系二次电池)具有正极、负极、间隔件和电解液,正极、负极和间隔件中的至少任一者具有本发明的二次电池用功能层。也能够使用本发明的二次电池用间隔件和/或使用本发明的二次电池用电极作为正极和负极中的一者或两者来制造本发明的二次电池。不具有本发明的二次电池用功能层的正极、负极和间隔件没有特别限定,能够使用已知的正极、负极和间隔件。

[0200] [电解液]

[0201] 电解液没有特别限定,可举出在有机溶剂中溶解有支持电解质的有机电解液。作为用于锂离子二次电池的支持电解质,可举出锂盐,例如:LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLi等。其中,从易溶于溶剂并显示高解离度的观点出发,优选LiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Li。电解质可以单独使用,也可以以任意的比率组合使用两种以上。通常存在使用解离度越高的支持电解质,锂离子传导率越高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类来调节锂离子传导率。

[0202] 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就没有特别限定。作为用于锂离子二次电池的有机溶剂,可举出: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)、碳酸亚乙烯酯(VC)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。可以使用这些溶剂的混合液。其中,因为介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选碳酸酯类。通常有所用的溶剂的粘度越低锂离子传导率越高的倾向,因此能够通过溶剂的种类来调节锂离子传导率。

[0203] 电解液中的电解质的浓度能够适当调节。电解液可以添加已知的添加剂。

[0204] [二次电池的制造等]

[0205] 本发明的二次电池能够通过例如如下方法制造：将正极与负极隔着间隔件重叠，将其卷绕、折叠等放入电池容器，在电池容器中注入电解液，进行封口。此时，正极、负极和间隔件中的至少一者具有本发明的二次电池用功能层。

[0206] 也可以根据需要将多孔金属网、保险丝、PTC元件等防过电流元件、导板等放入到电池容器中，防止电池内部的压力上升、过充放电。电池的形状没有特别限定，可举出例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等。

[0207] 实施例

[0208] 以下，基于实施例对本发明进行具体说明，但是本发明不限于这些实施例。另外，在以下说明中，只要没有特别说明，表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0209] 在将多种单体共聚所制造的聚合物中，只要没有特别说明，聚合某单体所形成的重复单元(单体单元)在上述聚合物中的比例通常与该某单体在用于聚合物的聚合的全部单体中所占的比率(投料比)一致。

[0210] 在实施例和比较例中，进行下述(1)~(11)的测定和评价。

[0211] (1)壳部的重均分子量

[0212] (2)粘结剂组合物的电解液不溶解量

[0213] (3)中和前/中和后的粘结剂组合物的粘度比率

[0214] (4)核部聚合物的THF不溶解分量

[0215] (5)核壳型颗粒的惯性半径

[0216] (6)浆料组合物的起泡

[0217] (7)电极的剥离强度

[0218] (8)间隔件涂覆层的剥离强度

[0219] (9)二次电池的循环特性

[0220] (10)循环试验后的剥离试验

[0221] (11)锂金属析出试验

[0222] (1)壳部的重均分子量

[0223] 制备单独的壳部的聚合物的溶液(pH8.0)，通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定其重均分子量，作为壳部的重均分子量。单独的壳部的聚合物的溶液的制备方法如后所述。

[0224] 测定如下进行。首先，在约5mL的洗脱液中加入单独的壳部的聚合物，使固体成分浓度为约0.5g/L，在室温(25℃)放入搅拌子，使用磁力搅拌器以300rpm搅拌10分钟，使其溶解。在目视确认溶解后，用0.45 μ m过滤器进行过滤，制备测定用试样。然后，通过用标准物质制作标准曲线，算出作为标准物质换算值的重均分子量。

[0225] 测定条件如下所述。

[0226] <测定条件>

[0227] 柱：昭和电工公司制，产品名“Shodex OHpak (SB-G、SB-807HQ、SB-806MHQ)”

[0228] 洗脱液：0.1M Tris缓冲液(添加0.1M氯化钾)

[0229] 流速：0.5mL/分钟

[0230] 试样浓度：0.05g/L(固体成分浓度)

[0231] 注入量：200 μ L

[0232] 柱温：40℃

[0233] 检测器:差示折光检测器RI(东曹株式会社制,产品名“RI-8020”)

[0234] 标准物质:单分散普鲁兰(昭和电工公司制)

[0235] (2) 粘结剂组合物的电解液不溶解量

[0236] 将粘结剂组合物涂敷在特氟隆(注册商标)材质的基材上,在相对湿度50%、温度23℃~25℃的环境下使其干燥24小时,成膜为厚度 0.5 ± 0.3 mm。使成膜后的膜在温度60℃的真空干燥机中干燥10小时,然后裁断成2mm见方的膜片,精确称量得到的膜片。(质量 W_1)

[0237] 接下来,将得到的膜片在温度60℃的环境下添加到10mL的作为电解液的浓度1.0M的 LiPF_6 溶液(溶剂:碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)=3/7(体积比)的混合溶剂、含有添加剂:碳酸亚乙烯酯2体积%(溶剂比))中。确认膜片整体浸渍在电解液中,在温度60℃的环境下保存72小时。

[0238] 然后,用镊子从容器中取出膜片,放入另外的容器中,添加10mL的碳酸二乙酯。确认膜片整体浸渍在液体中,以在温度25℃放置2小时的形式进行清洗。

[0239] 进而,用镊子从容器中取出膜片,放入另外的容器中,添加10mL的乙醇。确认膜片整体浸渍在液体中,以在温度25℃放置2小时的形式进行清洗。

[0240] 取出膜片,置于擦拭纸上,在通风橱内使其干燥2小时。进而,将该膜片放入真空干燥机,减压至25℃表压-0.09MPa以下,干燥2小时以上,精确称量。(质量 W_2)

[0241] 根据下述式,由质量 W_1 和质量 W_2 求出电解液不溶解量。

[0242] 电解液不溶解量(%) = $W_2/W_1 \times 100$

[0243] (3) 中和前/中和后的粘结剂组合物的粘度比率

[0244] 使用B型粘度计,在温度25℃、主轴转速60rpm、主轴旋转时间60秒的条件下测定粘度。

[0245] 将聚合后的未中和溶液用离子交换水稀释至固体成分浓度10%,测定粘度。(粘度 η_1)

[0246] 接下来一边搅拌聚合后溶液一边添加碱性水溶液中和至pH8.0。调节固体成分浓度至10%,测定中和后粘度。(粘度 η_2)

[0247] 通过下述式,由粘度 η_1 和粘度 η_2 求出中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率 η_3 。

[0248] $\eta_3 = \eta_2/\eta_1$

[0249] 粘度比率 η_3 的值越高,表示粘结剂组合物的迁移越得以抑制。

[0250] (4) 核部聚合物的THF不溶解分量

[0251] 将核部聚合物的溶液涂敷在基材上,在湿度50%、温度22~25℃的环境下使其干燥24小时,成膜为厚度约0.3mm。将成膜后的膜裁断成2~3mm见方,精确称量得到的膜片。(质量 w_0)

[0252] 在温度25℃将该膜片在75mL的四氢呋喃(THF)中浸渍24小时。然后,使从THF中捞起的膜片在温度105℃真空干燥3小时,精确称量,作为不溶解成分的质量。(质量 w_1)

[0253] 通过下述式,由质量 w_0 和质量 w_1 求出THF不溶解分量。

[0254] THF不溶解分量(质量%) = $(w_1/w_0) \times 100$

[0255] (5) 核壳型颗粒的惯性半径

[0256] 惯性半径通过使用与多角光散射(Multi angle light scattering、以下称

“MALS”)检测器连接的场流分离(Field-Flow Fractionation、以下称“FFF”)装置,用静态光散射法制成Zimm Plot来确定。FFF装置是指使试样溶液通过100 μm 以上且500 μm 以下的空隙(通道),在通过通道时能够施加场(Field)的装置。

[0257] 将50 μL 的包含核壳型颗粒的测定样品注入与MALS检测器连接的FFF装置,以流速1.0mL/分钟进行静态光散射测定。

[0258] 测定条件如下所述。

[0259] <测定条件>

[0260] MALS检测器:波斯特诺瓦公司制、产品名“PN3621 MALS”

[0261] FFF装置:波斯特诺瓦公司制、产品名“AF2000”

[0262] RI检测器:波斯特诺瓦公司制、产品名“PN3150 RI”

[0263] 通道:聚醚砜膜10kDa

[0264] 展开液:磷酸缓冲液(1mM)

[0265] 测定样品:将100 μL 的用离子交换水稀释至1%的核壳型颗粒用900 μL 的pH7.4磷酸缓冲液(1mM)稀释,调节至固体成分0.1%的样品。

[0266] (6)浆料组合物的起泡

[0267] 将100g的二次电池用浆料组合物放入内径6cm的容器,用安装有直径3cm的锯齿盘涡轮型叶片的分散机在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、以2000rpm混合5分钟。然后,将组合物装入可加压箱,用氮气使箱内压为0.1Mpa,保持3分钟。取出后、使用20倍放大镜,数出存在于组合物液面的直径0.1mm以上的气泡个数。

[0268] A:小于两个

[0269] B:两个以上且小于六个

[0270] C:六个以上且小于十个

[0271] D:十个以上

[0272] 气泡的个数越少,表示组合物的起泡越得以抑制。

[0273] (7)电极的剥离强度

[0274] 从电极(负极或正极)切出长度100mm \times 宽度10mm的长方形的试验片。以电极复合材料层面朝上的方式将试验片固定在试验台上。在固定了试验片的电极复合材料层的表面粘贴透明胶带(JIS Z1522规定的透明胶带)后,从试验片的一端将透明胶带以50mm/分钟的速度沿180 $^{\circ}$ 方向剥离,测定剥离时的应力。进行5次同样的测定,将其平均值作为剥离强度,用以下的基准进行判定。

[0275] A:剥离强度为10N/m以上

[0276] B:剥离强度为8N/m以上且小于10N/m

[0277] C:剥离强度为4N/m以上且小于8N/m

[0278] D:剥离强度小于4N/m

[0279] 该值越大,则表示与基材的粘接越好。

[0280] (8)间隔件涂覆层的剥离强度

[0281] 将涂覆有功能层的间隔件切出长度100mm \times 宽度10mm的长方形的试验片。预先在试验台上固定透明胶带(JIS Z1522规定的透明胶带)。在将得到的试验片以间隔件的功能层朝下的方式贴附于透明胶带后,将间隔件的一端沿垂直方向以拉伸速度100mm/分钟拉伸

并测定剥离时的应力。进行3次测定,将其平均值作为间隔件涂覆层的剥离强度,按照以下的基准进行评价。

[0282] A:剥离强度为100N/m以上

[0283] B:剥离强度为80N/m以上且小于100N/m

[0284] C:剥离强度为60N/m以上且小于80N/m

[0285] D:剥离强度小于60N/m

[0286] 该值越大,则表示与基材的粘接越好。

[0287] (9) 二次电池的循环特性

[0288] 在将层压电池单元型的锂离子二次电池注入电解液后,在温度25℃的环境下静置24小时后,通过0.1C的恒电流法,进行充电至电池单元电压4.35V、放电至电池单元电压3.0V的充放电的操作,测定初期容量 C_0 。

[0289] 进而,在温度45℃的环境下,通过1.0C的恒电流法,反复进行充电至电池单元电压4.35V、通过与充电模式相同的恒电流法放电至电池单元电压3.0V的充放电,测定100次循环后的容量 C_2 。

[0290] 通过下述式,由容量 C_0 和容量 C_2 求出容量保持率 C_3 。

[0291] $C_3 (\%) = (C_2/C_0) \times 100$

[0292] A:容量保持率 C_3 为95%以上

[0293] B:容量保持率 C_3 为90%以上且小于95%

[0294] C:容量保持率 C_3 为80%以上且小于90%

[0295] D:容量保持率 C_3 小于80%

[0296] 该值越大,则表示循环特性越优异。

[0297] (10) 循环试验后的剥离试验

[0298] 将上述(9)二次电池的循环特性的试验后的电池单元在手套箱内拆解,回收电极(负极或正极)。将回收的电极在溶剂(碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)=30/70(体积比)的混合溶剂)中浸渍10分钟,使电极复合材料层全部与溶剂接触,然后在碳酸甲乙酯中也同样浸渍10分钟。取出浸渍后的电极,在干燥室的通风橱内干燥2小时。

[0299] 从得到的电极(负极或正极)切出长度100mm×宽度10mm的长方形的试验片。以电极复合材料层面朝上的方式将试验片固定在试验台上。在固定了试验片的电极复合材料层的表面粘贴透明胶带(JIS Z1522规定的透明胶带)后,从试验片的一端将透明胶带以50mm/分钟的速度沿180°方向剥离,测定剥离时的应力。进行5次同样的测定,将其平均值作为剥离强度,用以下的基准进行判定。

[0300] 电极(正极或负极)的剥离强度基准

[0301] A:剥离强度为4N/m以上

[0302] B:剥离强度为3N/m以上且小于4N/m

[0303] C:剥离强度为2N/m以上且小于3N/m

[0304] D:剥离强度小于2N/m

[0305] 对于间隔件,从循环特性的试验后的电池单元中回收,同样地制作试验片,与(8)间隔件涂覆层的剥离强度试验同样地进行应力的测定。

[0306] 间隔件的剥离强度基准

- [0307] A:剥离强度为40N/m以上
- [0308] B:剥离强度为15N/m以上且小于40N/m
- [0309] C:剥离强度为5N/m以上且小于15N/m
- [0310] D:剥离强度小于5N/m
- [0311] 这些值越大,则表示与基材的粘接越好。
- [0312] (11) 锂金属析出试验
- [0313] 在将层压电池单元型的锂离子二次电池注入电解液后,在温度25℃的环境下静置24小时后,通过0.1C的恒电流法,进行充电至电池单元电压4.35V、放电至电池单元电压2.75V的充放电的操作。
- [0314] 接下来,在温度-10℃的环境下,通过1.5C的恒电流法充电至电池单元电压4.35V(CCCV充电0.05C截止)、以相同倍率放电至电池单元电压2.75V(CC放电),反复进行5次充放电的操作。最后在温度25℃的环境下,通过0.2C的恒电流法充电至电池单元电压4.35V。
- [0315] 拆解上述操作后的锂离子二次电池的电池单元、取出负极,通过图像处理,算出负极表面整体中锂金属析出的部分(Li金属析出部分)所占的比例。Li金属析出部分是根据电极表面的颜色来判定的,具体而言,在正极相向面部分的负极中,灰色~黑色部分判断为Li金属析出部,金色部分判断为非析出部。
- [0316] A:Li金属析出部分所占的比例小于负极表面整体的3%
- [0317] B:Li金属析出部分所占的比例为负极表面整体的3%以上且小于10%
- [0318] C:Li金属析出部分所占的比例为负极表面整体的10%以上且小于30%
- [0319] D:Li金属析出部分所占的比例为负极表面整体的30%以上
- [0320] 该比例越小,表示锂离子二次电池的负极中锂金属的析出越得以抑制。
- [0321] <实施例1>
- [0322] 实施例1的粘结剂组合物、负极电极、间隔件、二次电池如下制作。
- [0323] [核部聚合物的制备]
- [0324] 在带搅拌机的5MPa耐压容器A中,加入33份的甲基丙烯酸甲酯、33份的丙烯酸正丁酯(表1中、丙烯酸丁酯)、31份的1,3-丁二烯(表1中、丁二烯)、3份的甲基丙烯酸、2份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠、400份的离子交换水、0.5份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇和1.0份的作为聚合引发剂的过硫酸铵,在充分搅拌后,加热至温度55℃,引发聚合,使其反应4小时,然后升温至温度70℃,再使其反应4小时,得到核部聚合物。在THF不溶解成分量的测定中使用该核部聚合物的溶液。
- [0325] [壳部聚合物制备用混合物的制备]
- [0326] 在带搅拌机的5MPa耐压容器B中,加入0.35份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠,67份的离子交换水,再添加15份的作为单官能不饱和羧酸酯单体的丙烯酸乙酯、14.6份的丙烯酸正丁酯(表1中、丙烯酸丁酯)、12.9份的作为单官能不饱和羧酸单体的甲基丙烯酸、0.43份的作为具有两个以上乙烯基官能团的单体的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.1份的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇,在温度25℃搅拌30分钟,得到壳部聚合物制备用混合物。在壳部的重均分子量的测定中,单独的壳部的聚合物的溶液是在没有核部的混合物体系中添加0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸铵,在温度75℃使其聚合3小时后,添加5%氢氧化钠水溶液,调节pH至8而成的溶液。

[0327] [含有核壳型颗粒的粘结剂组合物的制备]

[0328] 在核部聚合物反应后,将带搅拌机的5MPa耐压容器A加热至温度75℃。历时3小时将如上所述得到的壳部聚合物制备用混合物添加到耐压容器A中,与此同时,开始将0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸铵添加到耐压容器A中来引发壳部聚合。

[0329] 从壳部聚合引发起经过3小时后,混合物的全部量添加结束。然后,再加热至温度85℃,使其反应4小时,冷却并终止反应。终止时的聚合转化率为97%。作为中和前/中和后的粘结剂组合物的粘度比率的测定中的聚合后的未中和溶液,使用该反应物的溶液。

[0330] 在上述反应物的溶液中添加5%氢氧化钠水溶液,将pH从2.5调节至pH8.0。中和前/中和后的粘结剂组合物的粘度比率的测定中,中和后的粘度的测定是对将该反应物的溶液调节至固体成分浓度10%的溶液进行的。

[0331] 然后,通过加热减压蒸馏进行未反应单体的除去。然后进一步冷却,得到粘结剂组合物。

[0332] 得到的粘结剂组合物中包含核壳型颗粒,其核部和壳部的单体组成如下,实质上与聚合物中的单体单元组成相同。

[0333] 在核部单体100%中,甲基丙烯酸甲酯为33%、丙烯酸正丁酯为33%、1,3-丁二烯为31%、甲基丙烯酸为3%。

[0334] 在壳部单体100%中,丙烯酸乙酯为35%、丙烯酸正丁酯为34%、甲基丙烯酸为30%、二甲基丙烯酸乙二醇酯为1%。

[0335] 核部的质量与壳部的质量的比(核部的质量/壳部的质量)为70/30。

[0336] [二次电池用浆料组合物的制备]

[0337] 在行星式搅拌机中,加入98份的作为电极活性物质的比表面积 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 的人造石墨(体积平均粒径: $25\mu\text{m}$)、以固体成分相当量计为1.0份的羧甲基纤维素钠(醚化度:1.0、固体成分浓度1.0%时的水溶液粘度: $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$),用离子交换水调节至固体成分浓度58%,在室温(25℃)下以45rpm混合60分钟。接下来,用离子交换水分2阶段稀释成固体成分浓度53%和50%。(分别以45rpm混合15分钟)。进而,加入以固体成分相当量计为1.0份的粘结剂组合物,以45rpm混合15分钟。

[0338] 将得到的混合物在表压-0.09MPa以下的减压下、以10rpm进行3分钟脱泡处理,得到二次电池用浆料组合物。得到的浆料组合物的流动性优异。在浆料组合物的起泡试验中,使用该二次电池用浆料组合物。

[0339] [负极(使用本发明的二次电池用浆料组合物制备)]

[0340] 用缺角轮涂布机将二次电池用浆料组合物涂敷在厚度 $18\mu\text{m}$ 的铜箔(集流体)上,使干燥后的膜厚为 $105\mu\text{m}$ 、涂敷量为 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将涂敷有该组合物的铜箔以 $0.5\text{m}/\text{分钟}$ 的速度在温度75℃的烘箱内运送2分钟,进一步在温度120℃的烘箱内运送2分钟,由此使铜箔上的组合物干燥,得到负极原材料。用辊压对该负极原材料进行压延,得到负极复合材料层的厚度为 $80\mu\text{m}$ 的负极。

[0341] [二次电池的制作]

[0342] 在行星式搅拌机中,加入95份的作为正极活性物质的具有尖晶石结构的 LiCoO_2 、以固体成分相当量计为3份的作为正极复合材料层用粘结剂的PVDF(聚偏氟乙烯)、2份的作为导电材料的乙炔黑、和20份的作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮,并混合。

[0343] 用缺角轮涂布机将得到的组合物涂敷在厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔(集流体)上,使干燥后的膜厚为 $100\mu\text{m}$ 左右。将涂敷有该组合物的铝箔以 $0.5\text{m}/\text{分钟}$ 的速度在温度 60°C 的烘箱内运送2分钟,进一步在温度 120°C 的烘箱内运送2分钟,由此使铝箔上的组合物干燥,得到正极原材料。用辊压对该正极原材料进行压延,得到正极复合材料层的厚度为 $70\mu\text{m}$ 正极。使用得到的正极制作二次电池。

[0344] 将单层的聚丙烯制间隔件(宽度 65mm 、长度 500mm 、厚度 $25\mu\text{m}$;通过干式法制造;气孔率 55%)切成 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的正方形,用于制作二次电池。

[0345] 准备铝包材外包装作为电池的外包装。将上述正极切成 $4\text{cm}\times 4\text{cm}$ 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的面上配置上述正方形的间隔件。进而,将上述负极切出 $4.2\text{cm}\times 4.2\text{cm}$ 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将其配置在间隔件上。接下来,作为电解液,充填浓度 1.0M 的 LiPF_6 溶液(溶剂为碳酸亚乙酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)= $30/70$ (体积比)的混合溶剂、含有作为添加剂的碳酸亚乙烯酯2体积%(溶剂比))。进而,为了密封铝包材的开口,进行 150°C 的热封来封口铝包材外包装,制造层压电池单元型的锂离子二次电池。

[0346] <实施例2~11、比较例1~8>

[0347] 在制备壳部时,将壳部单体的组成比、种类变更为如表1所示,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。实施例9及比较例8使用的乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯是新日本化学工业公司制造的,产品名为ATM35E。

[0348] <实施例12、13>

[0349] 将制备核部时使用的作为链转移剂的叔十二烷基硫醇的量(0.5份)在实施例12中变更为0.9份,在实施例13中变更为0.05份,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0350] <实施例14~17、比较例9、10>

[0351] 调节核部和壳部的加入量,将核部的质量与壳部的质量的比(核部的质量/壳部的质量)变更为表1所示,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0352] <实施例18~20>

[0353] 对于实施例1的粘结剂组合物,将SBR粘结剂以表1所示的质量比(粘结剂组合物中的粘结材料的固体成分相当量与实施例1相同)共混,除此以外,与实施例1同样地制造二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0354] 使用的SBR粘结剂是如下制备的。

[0355] 在带搅拌机的 5MPa 耐压容器A中,加入3.15份的苯乙烯、1.66份的1,3-丁二烯、0.19份的衣康酸、0.2份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠、20份的离子交换水、0.03份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,在充分搅拌后,加热至温度 60°C ,引发聚合,使其反应6小时,得到种子颗粒。

[0356] 在上述的反应后,开始加热至温度 75°C ,从添加了58.85份的作为含芳香族单体的苯乙烯、33.34份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯、0.81份的作为其他单体的衣康酸、1份的作为其他单体的(甲基)丙烯酸酯单体的甲基丙烯酸甲酯、0.25份的作为链转移剂

的叔十二烷基硫醇、0.35份的作为乳化剂的月桂基硫酸钠的另一容器B向耐压容器A添加这些混合物,与此同时,开始向耐压容器A添加1份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,由此引发第2阶段的聚合。

[0357] 此外,从引发第2阶段的聚合起4小时后(添加全部单体组合物的70%后),历经1小时30分钟向耐压容器A加入1份的作为其他单体的丙烯酸-2-羟基乙酯。

[0358] 即,作为全部单体组合物,使用了62份的苯乙烯、35份的1,3-丁二烯、1份的衣康酸、1份的丙烯酸-2-羟基乙酯、1份的作为其他单体的甲基丙烯酸甲酯。

[0359] 从第2阶段的聚合开始起5小时半后,包含这些单体组合物的混合物的全部量添加完毕,然后,进一步加热至温度85℃,使其反应6小时。

[0360] 在聚合转化率达到97%的时刻进行冷却,终止反应。在包含该聚合物的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,调节pH至8。然后,通过加热减压蒸馏,进行未反应单体的除去。然后进一步冷却,制成SBR粘结剂。

[0361] <实施例21>

[0362] 对于实施例1的粘结剂组合物,将SBS粘结剂以表1所示的质量比(粘结剂组合物中的粘结材料的固体成分相当量与实施例1相同)共混,除此以外,与实施例1同样地制造二次电池用浆料、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0363] 使用的SBS粘结剂是如下制备的。

[0364] [嵌段聚合物的环己烷溶液的制备]

[0365] 在耐压反应器中,添加233.3kg的环己烷、54.2mmol的N,N,N',N'-四甲基乙二胺(以下称为“TMEDA”)、和30.0kg作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯。然后,将它们在温度40℃进行搅拌,添加1806.5mmol的作为聚合引发剂的正丁基锂,一边升温至温度50℃一边聚合1小时。苯乙烯的聚合转化率为100%。

[0366] 接下来,控制温度来保持在温度50~60℃,并且经历1小时在耐压反应器中连续地添加70.0kg的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯。在1,3-丁二烯的添加结束后,进一步继续1小时的聚合反应。1,3-丁二烯的聚合转化率为100%。

[0367] 接下来,在耐压反应器中添加722.6mmol的作为偶联剂的二氯二甲基硅烷,进行2小时偶联反应,形成苯乙烯-丁二烯偶联嵌段共聚物。

[0368] 然后,为了使活性末端失活,在反应液中添加3612.9mmol的甲醇并充分混合。

[0369] 接下来,在100份(含有30.0份的聚合物成分)的该反应液中添加0.05份的作为受阻酚系抗氧化剂的4-[[4,6-双(辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]-2,6-二叔丁基苯酚(H1)、0.09份的作为亚磷酸酯系抗氧化剂的3,9-双(十八烷基氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷酸螺[5.5]十一烷(P1),进行混合。

[0370] 将得到的混合溶液缓慢滴入温度85~95℃的温水中,使溶剂挥发,得到析出物。然后,粉碎该析出物,在温度85℃使其热风干燥来回收包含嵌段聚合物的干燥物。

[0371] 然后,将回收的干燥物溶解在环己烷中,制备嵌段聚合物的浓度为5.0%的嵌段聚合物溶液。

[0372] [转相乳化]

[0373] 将烷基苯磺酸钠溶解于离子交换水,制备0.15%的水溶液。将1400g的得到的水溶液和1000g的如上所述得到的嵌段聚合物溶液投入罐内进行搅拌,由此进行预混。接着,使

用定量泵将预混物从罐内移送至高压乳化分散机“LAB1000”(SPXFLOW公司制),进行循环(通过次数:5次),由此得到将预混物转相乳化而成的乳化液。

[0374] 接下来,用旋转蒸发仪减压蒸馏除去得到的乳化液中的环己烷。然后,将蒸馏除去的乳化液用离心分离机(日立工机公司制、产品名“Himac CR21N”)以7000rpm离心10分钟后,取出上层部分进行浓缩。

[0375] 最后,用100目的金属网过滤上层部分来得到含有颗粒状的嵌段聚合物的水分散液(嵌段聚合物胶乳)。

[0376] [接枝聚合和交联]

[0377] 在得到的嵌段聚合物胶乳中添加蒸馏水进行稀释,使得水相对于100份(固体成分相当量)的颗粒状的嵌段聚合物为850份。将该稀释的嵌段聚合物胶乳投入到经氮置换的带搅拌机的聚合反应容器中,一边搅拌一边将温度加热至30℃。此外,使用另外的容器,混合4份的作为含酸性基团单体的甲基丙烯酸和15份的蒸馏水,制备甲基丙烯酸稀释液。将该甲基丙烯酸稀释液经历30分钟添加到加热至温度30℃的聚合反应容器内,由此添加相对于100份的嵌段聚合物为4份的甲基丙烯酸。

[0378] 进而,使用另外的容器,制备包含7份的蒸馏水和0.01份的作为还原剂的硫酸亚铁(中部Chelest公司制,商品名“Frost Fe”)的溶液(g)。在聚合反应器内添加得到的溶液后,添加0.5份的作为氧化剂的1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢(日本油脂公司制,商品名“PEROCTA H”),在温度30℃使其反应1小时后,进一步在温度70℃使其反应2小时,得到反应物。聚合转化率为99%。将该反应物用作SBS粘结剂。

[0379] <实施例22>

[0380] 将制备二次电池用浆料组合物所使用的增稠剂由羧甲基纤维素钠变更为丙烯酸/丙烯酰胺/羟乙基丙烯酰胺共聚物的锂盐,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。使用的丙烯酸/丙烯酰胺/羟乙基丙烯酰胺共聚物的锂盐是如下制备的。

[0381] [丙烯酸/丙烯酰胺/羟乙基丙烯酰胺共聚物的锂盐的制备]

[0382] 向玻璃制的1L烧瓶中投入789份的离子交换水,加热至温度40℃,用流量100mL/分钟的氮气置换烧瓶内部。接下来,混合45份的丙烯酰胺、25份的丙烯酸、30份的羟乙基丙烯酰胺并注入到烧瓶内。然后,用注射器向烧瓶内添加8.9份的作为聚合引发剂的过硫酸钾的2.5%水溶液。从上述聚合引发剂的添加起15分钟后,用注射器添加22.2份的作为聚合促进剂的四甲基乙二胺的2.0%水溶液,引发聚合反应。

[0383] 在添加上述聚合引发剂4小时后,向烧瓶内追加4.4份的作为聚合引发剂的过硫酸钾的2.5%水溶液,再追加11份的作为聚合促进剂的四甲基乙二胺的2.0%水溶液,温度升温至60℃,维持并进行聚合反应。在追加上述聚合引发剂3小时后,将烧瓶在空气中开放,终止聚合反应,在得到的聚合物中添加8%的氢氧化锂水溶液,在温度80℃搅拌6小时,并且将pH调节至8.0,得到作为增稠剂的羟乙基丙烯酰胺-丙烯酸-丙烯酰胺共聚物的锂盐。

[0384] <实施例23>

[0385] 将实施例18使用的SBR粘结剂用作核部聚合物的溶液,将壳部单体的组成比、种类变更为表1所示,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0386] <实施例24>

[0387] 将实施例21使用的SBS粘结剂的[接枝聚合和交联]的前阶段的反应物用作核部聚合物的溶液,将100份的壳部单体中的组成比、种类变更为表1所示,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0388] <实施例25>

[0389] 将二次电池用浆料组合物的制备所使用的活性物质由石墨变更为石墨-硅活性物质(石墨的质量:硅系活性物质 SiO_x 的质量=70:30),进而将增稠剂由羧甲基纤维素钠变更为丙烯酸/丙烯酰胺/羟乙基丙烯酰胺共聚物的锂盐(与实施例22中使用相同的增稠剂),除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0390] <实施例27>

[0391] 使用实施例1制成粘结剂组合物,如下制作具有多孔膜层用浆料组合物和多孔膜层的间隔件。使用具有该多孔膜的间隔件,除此以外,与实施例1同样地制作二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0392] [多孔膜层用浆料组合物的制备]

[0393] 混合100份的作为非导电性颗粒的氧化铝(体积平均粒径:0.5 μm)、1.0份的作为分散剂的多元羧酸铵(东亚合成制、产品名“ARONA-6114”)和水,得到混合物。另外,水的量以固体成分浓度成为50%的方式进行调节。使用无介质分散装置处理混合物,使氧化铝分散,得到分散液。

[0394] 在得到的分散液中添加2.0份的羧甲基纤维素的钠盐(醚化度:1.0、固体成分浓度1.0%时的水溶液粘度:500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$),进行混合。添加的羧甲基纤维素的钠盐在混合液中溶解。

[0395] 接下来,在该混合液中添加5.0份(固体成分相当量)的实施例1的粘结剂组合物、0.2份的作为润湿剂的脂肪族聚醚型的非离子性表面活性剂,再添加水至固体成分浓度达到40%,得到多孔膜层用浆料组合物。

[0396] [具有多孔膜层的间隔件的制作]

[0397] 制备通过湿式法制造的单层的聚丙烯制间隔件基材(宽度250mm、长度1000m、厚度12 μm)。然后,用凹版印刷涂布机(涂敷速度:20m/分钟)将再分散的上述多孔膜层用浆料组合物涂敷在间隔件基材的两侧的表面,使干燥后的厚度为2.5 μm 。接下来,将涂敷有多孔膜层用浆料组合物的间隔件基材在温度50 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥炉中干燥,进行卷绕,由此制作在间隔件基材的两面具有多孔膜层的间隔件。将该间隔件切成5cm \times 5cm的正方形,用于制作二次电池。

[0398] 间隔件涂覆层的剥离强度的测定中的试验片是将上述多孔膜层用浆料组合物涂敷在间隔件基材的单侧的表面上,除此以外,与上述同样地制作在单面具有多孔膜层的间隔件。

[0399] <实施例28>

[0400] 使用实施例1制成的粘结剂组合物,如下制作正极浆料组合物。负极浆料组合物是与实施例1中记载的二次电池用浆料组合物同样地制备的,作为粘结剂组合物,使用了实施

例18~20中记载的SBR粘结剂。使用这些正极浆料组合物和负极浆料组合物,除此以外,与实施例1同样地制作二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0401] [正极用浆料组合物的制备]

[0402] 在密闭容器中干式混合100份的经碳被覆涂布的磷酸铁锂和10份的作为导电剂碳的乙炔黑,制备粉体。在该粉体中加入100份的作为水溶性增稠剂的2%羧甲基纤维素钠(醚化度:1.0、固体成分浓度1.0%时的水溶液粘度:500mPa·s)水溶液,用行星式搅拌机充分混合,制备预混糊。将得到的预混糊用利用了直径1mm ϕ 的氧化锆珠的珠磨机进行分散后,添加3份(固体成分相当量)的实施例1的粘结剂组合物,充分混合,得到正极用浆料组合物。

[0403] [正极的制作(使用正极用浆料组合物)]

[0404] 用膜涂敷器将得到的正极用浆料组合物涂敷在洁净的铝箔集流体上,使厚度为120 μm ,在暖风干燥机内充分干燥。干燥条件为在温度50 $^{\circ}\text{C}$ 环境下的暖风干燥机内干燥10分钟。干燥重量为10mg/cm²。

[0405] <比较例11>

[0406] 壳部的投料量如表1所示,在制备壳部时,将作为链转移剂的叔十二烷基硫醇的量(实施例1中为0.1份)变更为3.5份,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0407] <比较例12>

[0408] 壳部的投料量如表1所示,在制备壳部时,将作为链转移剂的叔十二烷基硫醇的量(实施例1中为0.1份)变更为0份,作为壳部聚合时的聚合引发剂的过硫酸铵的量(实施例1中为0.5份)变更为0.1份,除此以外,与实施例1同样地制作粘结剂组合物、二次电池用浆料组合物、负极和二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种评价。然后,与实施例1同样地进行各种评价。

[0409] [表1]

[0410]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
核部	不饱和和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	不饱和和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	
合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
壳部	单官能不饱和和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
		35.0	45.0	42.0	30.0	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		34.0	44.0	41.0	20.0	30.0
	合计	69.0	89.0	83.0	50.0	63.0
	单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
		30.0	10.0	16.0	49.0	27.0
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯
		1.0	1.0	1.0	1.0	10.0
	芳香族乙烯基单体	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	
单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数	69.1	23.0	36.9	112.9	6.2	
核部聚合物的THF不溶解分量	85	85	85	85	85	
壳部的重分子量	2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	200,000	
粘结剂组合物的电解液不溶解量	80	75	75	85	95	
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率	3倍	3倍	3倍	3倍	2倍	
核部的质量 / 壳部的质量	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	
核壳型颗粒的惯性半径	200nm	150nm	180nm	200nm	60nm	
浆料中的功能性颗粒	石墨	石墨	石墨	石墨	石墨	
浆料中的增稠剂	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	
粘结剂组合物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	
功能性层	负极	负极	负极	负极	负极	
评价	浆料组合物的起泡	A	A	A	B	A
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	A	B	B	A	B
	循环特性	A	A	A	A	A
	循环特性试验后的剥离强度	A	A	A	A	B
	锂金属析出试验	A	B	A	B	A

[0411] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0412] (续)

[0413]

		实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
核部	不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	不饱和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
31.0	31.0	31.0	31.0	31.0		
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
壳部	单官能不饱和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
		35.0	34.0	40.0	30.0	40.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		34.0	30.0	40.0	20.0	40.0
	合计	69.0	64.0	80.0	50.0	80.0
	单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	苯乙烯磺酸	丙烯酸	甲基丙烯酸
	30.9	30.0	10.0	49.9	10.0	
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	丁二烯	乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯
	0.1	1.0	10.0	0.1	10.0	
	芳香族乙烯基单体	—	苯乙烯	—	—	—
—	5.0	—	—	—		
单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数	711.7	69.1	0.3	13,101.7	2.3	
核部聚合物的THF不溶解分量	85	85	85	85	85	
壳部的重均分子量	4,500,000	2,000,000	200,000	4,500,000	10,000	
粘结剂组合物的电解液不溶解量	50	90	95	50	80	
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率	6倍	3倍	1.6倍	6倍	1.5倍	
核部的质量 / 壳部的质量	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	
核壳型颗粒的惯性半径	350nm	180nm	50nm	450nm	10nm	
浆料中的功能性颗粒	石墨	石墨	石墨	石墨	石墨	
浆料中的增稠剂	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	
粘结剂组合物	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	
功能性层	负极	负极	负极	负极	负极	
评价	浆料组合物的起泡	A	B	A	B	A
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	A	B	B	B	B
	循环特性	A	A	A	A	A
	循环特性试验后的剥离强度	B	A	B	B	B
	锂金属析出试验	B	A	A	B	A

[0414] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0415] (续)

[0416]

		实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
核部	不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	不饱和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
31.0	31.0	31.0	31.0	31.0		
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
壳部	单官能不饱和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
		30.0	35.0	35.0	35.0	35.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		20.9	34.0	34.0	34.0	34.0
	合计	50.9	69.0	69.0	69.0	69.0
	单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
	49.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯
	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0	
	芳香族乙烯基单体	—	—	—	—	—
单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数	1.128.6	69.1	69.1	69.1	69.1	
核部聚合物的THF不溶解分量	65	40	97	85	85	
壳部的重均分子量	9,500,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	
粘结剂组合物的电解液不溶解量	80	80	80	80	80	
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率	50倍	3倍	3倍	1.6倍	1.7倍	
核部的质量/壳部的质量	70/30	70/30	70/30	95/5	90/10	
核壳型颗粒的惯性半径	950nm	200nm	200nm	60nm	80nm	
浆料中的功能性颗粒	石墨	石墨	石墨	石墨	石墨	
浆料中的增稠剂	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	
粘结剂组合物	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	
功能性层	负极	负极	负极	负极	负极	
评价	浆料组合物的起泡	A	A	A	A	A
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	A	B	B	B	B
	循环特性	B	A	A	A	A
	循环特性试验后的剥离强度	A	B	B	B	A
	锂金属析出试验	B	A	A	A	A

[0417] *各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0418] (续)

		实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
核部	不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	不饱和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0	
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
壳部	单官能不饱和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	
	合计	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0
	单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯
		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	芳香族乙烯基单体	—	—	—	—	—
—		—	—	—	—	
单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数		69.1	69.1	69.1	69.1	69.1
核部聚合物的THF不溶成分量		85	85	85	85	85
壳部的重均分子量		2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000
粘结剂组合物的电解液不溶解量		80	80	80	80	80
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率		10倍	15倍	3倍	3倍	3倍
核部的质量 / 壳部的质量		10 / 90	5 / 95	70 / 30	70 / 30	70 / 30
核壳型颗粒的惯性半径		700nm	800nm	200nm	200nm	200nm
浆料中的功能性颗粒		石墨	石墨	石墨	石墨	石墨
浆料中的增稠剂		CMC	CMC	CMC	CMC	CMC
粘结剂组合物		实施例16	实施例17	SBR/实施例1 = 95/5	SBR/实施例1 = 50/50	SBR/实施例1 = 25/75
功能性层		负极	负极	负极	负极	负极
评价	浆料组合物的起泡	A	A	A	A	A
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	A	A	B	B	B
	循环特性	A	B	B	A	A
	循环特性试验后的剥离强度	A	A	B	B	A
	锂金属析出试验	B	B	B	A	B

[0419]

[0420] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0421] (续)

[0422]

		实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
核部	不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	-	-	甲基丙烯酸甲酯
		33.0	33.0	-	-	33.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	-	-	丙烯酸丁酯
		33.0	33.0	-	-	33.0
	不饱和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	-	-	甲基丙烯酸
	3.0	3.0	-	-	3.0	
其他单体	丁二烯	丁二烯	-	-	丁二烯	
31.0	31.0	-	-	31.0		
合计	100.0	100.0	100.0 (SBR)	100.0 (SBS)	100.0	
壳部	单官能不饱和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯
		34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
	合计	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0
	单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯
		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	芳香族乙烯基单体	-	-	-	-	-
-		-	-	-	-	
单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数		69.1	69.1	69.1	69.1	69.1
核部聚合物的THF不溶解成分量		85	85	85	85	85
壳部的重均分子量		2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000
粘结剂组合物的电解液不溶解量		80	80	80	80	80
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率		3倍	3倍	3倍	3倍	3倍
核部的质量 / 壳部的质量		70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30
核壳型颗粒的惯性半径		200nm	200nm	200nm	200nm	200nm
浆料中的功能性颗粒		石墨	石墨	石墨	石墨	石墨 / 硅
浆料中的增稠剂		CMC	丙烯酸 / 丙烯酰胺 / 羟乙基丙烯酰胺锂盐	CMC	CMC	丙烯酸 / 丙烯酰胺 / 羟乙基丙烯酰胺锂盐
粘结剂组合物		SBS/实施例1 = 85/15	实施例1	实施例23	实施例24	实施例1
功能性层		负极	负极	负极	负极	负极
评价	浆料组合物的起泡	A	A	A	A	A
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	B	B	A	A	A
	循环特性	A	A	A	A	A
	循环特性试验后的剥离强度	A	A	A	A	B
	锂金属析出试验	A	A	B	B	A

[0423] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0424] (续)

[0425]

		实施例26	实施例27	实施例28	比较例1	比较例2	
核部	不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
	不饱和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	
		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0		
合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
壳部	单官能不饱和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	
		35.0	35.0	35.0	46.0	20.0	
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
		34.0	34.0	34.0	45.0	24.0	
	合计		69.0	69.0	69.0	91.0	44.0
	单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	
		30.0	30.0	30.0	8.0	55.0	
具有两个以上乙烯基官能团的单体	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯		
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
芳香族乙烯基单体	—	—	—	—	—		
	—	—	—	—	—		
单官能不饱和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数		69.1	69.1	69.1	18.4	126.7	
核部聚合物的THF不溶解分量		85	85	85	85	85	
壳部的重均分子量		2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	
粘结剂组合物的电解液不溶解量		80	80	80	80	80	
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率		3倍	3倍	3倍	1.1倍	3倍	
核部的质量 / 壳部的质量		70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	
核壳型颗粒的惯性半径		200nm	200nm	200nm			
浆料中的功能性颗粒		石墨		橄榄石铁	石墨	石墨	
浆料中的增稠剂		CMC		CMC	CMC	CMC	
粘结剂组合物		实施例26	实施例1	实施例1	比较例1	比较例2	
功能性层		负极	功能层 (间隔件)	正极	负极	负极	
评价	浆料组合物的起泡	B	A	A	B	D	
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	A	A	A	D	B	
	循环特性	A	A	A	B	C	
	循环特性试验后的剥离强度	A	A	A	D	B	
	锂金属析出试验	A	A	A	C	C	

[0426] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0427] (续)

[0428]

		比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	
核部	不饱和和羧酸酯单体	—	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	
		—	33.0	33.0	33.0	33.0	
		—	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
		—	33.0	33.0	33.0	33.0	
	不饱和和羧酸单体	—	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	
		—	3.0	3.0	3.0	3.0	
其他单体	苯乙烯 / 丁二烯 / 丙烯腈 50 / 45 / 5	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯		
	100.0	31.0	31.0	31.0	31.0		
合计		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
壳部	单官能不饱和和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯	
		50.0	35.0	27.0	28.0	35.0	
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
	25.0	35.0	28.0	26.0	40.0		
	合计		75.0	70.0	55.0	54.0	75.0
	单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	苯乙烯磺酸	
		23.0	30.0	30.0	30.0	5.0	
	具有两个以上乙烯基官能团的单体	—	—	二甲基丙烯酸乙二醇酯	二甲基丙烯酸乙二醇酯	丁二烯	
		—	—	15.0	1.0	20.0	
	芳香族乙烯基单体	苯乙烯	—	—	苯乙烯	—	
2.0		—	—	15.0	—		
单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数		—	—	4.6	69.1	0.1	
核部聚合物的THF不溶解成分量		85	85	85	85	85	
壳部的重均分子量		2,000,000	2,000,000	2,000,000	2,000,000	200,000	
粘结剂组合物的电解液不溶解量		35	25	99	80	95	
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率		1.5	3倍	3倍	1.2倍	1.6倍	
核部的质量 / 壳部的质量		80 / 20	70 / 30	70 / 30	70 / 30	70 / 30	
核壳型颗粒的惯性半径						50nm	
浆料中的功能性颗粒		石墨	石墨	石墨	石墨	石墨	
浆料中的增稠剂		CMC	CMC	CMC	CMC	CMC	
粘结剂组合物		比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	
功能性层		负极	负极	负极	负极	负极	
评价	浆料组合物的起泡	B	B	A	D	A	
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	D	D	D	D	D	
	循环特性	C	C	B	B	D	
	循环特性试验后的剥离强度	D	D	D	D	D	
	锂金属析出试验	D	D	D	D	C	

[0429] * 各单体下的数值为投料量(用份表示)

[0430] (续)

[0431]

		比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12	
核部	不饱和和羧酸酯单体	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
		丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
		33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	
	不饱和和羧酸单体	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	其他单体	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	丁二烯	
	31.0	31.0	31.0	31.0	31.0		
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	壳部	单官能不饱和和羧酸酯单体	丙烯酸乙酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸乙酯	丙烯酸乙酯
30.0			50.0	50.0	30.0	30.0	
丙烯酸丁酯			丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	丙烯酸丁酯	
20.0			27.0	27.0	30.0	20.0	
合计		50.0	77.0	77.0	60.0	50.0	
单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体		丙烯酸		甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸	甲基丙烯酸
		49.95	23.0	23.0	20.0	50.0	
具有两个以上乙烯基官能团的单体		乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯	—	—	—	二甲基丙烯酸乙二醇酯	—
		0.05	—	—	20.0	—	
芳香族乙烯基单体		—	—	—	—	—	
单官能不饱和和羧酸和/或磺酸单体相对于1摩尔的具有两个以上乙烯基官能团的单体的摩尔数	26.229.6	—	—	2.3	—		
核部聚合物的THF不溶解成分量	85	85	85	85	85		
壳部的重均分子量	8,500,000	2,000,000	2,000,000	5,000	12,000,000		
粘结剂组合物的电解液不溶解量	50	80	80	80	80		
中和前、中和后的粘结剂组合物的粘度比率	7倍	3倍	3倍	1.1倍	50倍		
核部的质量 / 壳部的质量	70 / 30	99 / 1	1 / 99	70 / 30	70 / 30		
核壳型颗粒的惯性半径	850nm			5nm	1500nm		
浆料中的功能性颗粒	石墨	石墨	石墨	石墨	石墨		
浆料中的增稠剂	CMC	CMC	CMC	CMC	CMC		
粘结剂组合物	比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12		
功能性层	负极	负极	负极	负极	负极		
评价	浆料组合物的起泡	A	A	D	D	B	
	电极或间隔件涂覆层的剥离强度	D	D	C	D	C	
	循环特性	C	B	C	C	C	
	循环特性试验后的剥离强度	D	D	C	D	C	
	锂金属析出试验	D	C	C	C	D	

[0432] * 各单体下的数储为投料量(用份表示)

[0433] 产业上的可利用性

[0434] 根据本发明的二次电池用粘结剂组合物,可提供二次电池用浆料组合物、二次电

池用功能层、二次电池用间隔件、二次电池用电极、二次电池。根据本发明,在二次电池的间隔件、电极等的制造过程中,可在使用粘结剂组合物得到的层与基材间实现优异的密合性,可得到具有良好的循环特性的二次电池。即使在反复进行充放电循环后,密合性的降低也得以抑制,此外,在锂离子二次电池中,锂金属的析出得到显著抑制。