



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113166329 B

(45) 授权公告日 2023.02.21

(21) 申请号 202080006648.3

(22) 申请日 2020.03.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113166329 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(30) 优先权数据
2019-038913 2019.03.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/009217 2020.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/179831 JA 2020.09.10

(73) 专利权人 国立大学法人大阪大学
地址 日本大阪府
专利权人 大金工业株式会社

(72) 发明人 原田明 山口浩靖 高岛义德
平贺健太郎 山崎穰辉 山口史彦
杉山明平

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 崔立宇 庞东成

(51) Int.Cl.

C08F 220/54 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01G 11/38 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2002061448 A1,2002.05.23

JP 2016162543 A,2016.09.05

JP 2018016704 A,2018.02.01

CN 109071730 A,2018.12.21

Yoshinori Takashima et

al..Supramolecular Adhesives to Hard Surfaces: Adhesion Between Host Hydrogels and Guest Glass Substrates Through Molecular Recognition.《Macromolecular Rapid Communications》.2014,第35卷(第19期),1646-1652.

Takashi Nakamura et al..A metal-ion-responsive adhesive material via switching of molecular recognition properties.《Nature Communications》.2014,第5卷文献号4622.

审查员 朱晶莹

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

电化学器件用粘结剂、电极合剂、电极、电化学器件和二次电池

(57) 摘要

[课题]提供一种电化学器件用粘结剂,其能够追随与充放电相伴的电极结构的体积变化,改善电化学器件的寿命特性。[解决手段]一种电化学器件用粘结剂,其为含有在分子中具有至少1个环状主体基团的高分子的二次电池用粘结剂,其特征在于,上述主体基团作为高分子的侧链存在,上述高分子的主链贯穿在至少一部分的环状主体基团中。

CN 113166329 B

1. 一种电化学器件用粘结剂,其为含有在分子中具有至少1个环状主体基团且不存在客体基团的高分子的电化学器件用粘结剂,其特征在于,

所述主体基团作为高分子的侧链存在,

所述高分子的主链贯穿在至少一部分的环状主体基团中,

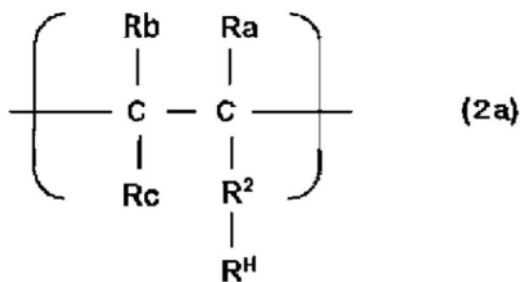
所述电化学器件用粘结剂不含化学交联剂。

2. 一种电化学器件用粘结剂,其为由高分子材料构成的电化学器件用粘结剂,所述高分子材料包含在分子中具有至少1个环状主体基团且不存在客体基团的高分子,该电化学器件用粘结剂的特征在于,

高分子为在至少一部分含有下述通式 (2a) 所示的由含主体基团的聚合性单体构成的结构单元的聚合物,

所述电化学器件用粘结剂不含化学交联剂,

[化1]



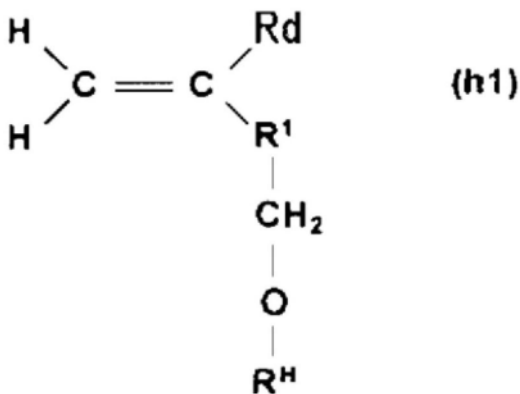
式 (2a) 中,Ra表示氢原子、甲基或氟基,Rb表示氢原子或氟基,Rc表示氢原子或氟基,R²表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团或-C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)-,n为2~8,R^H表示主体基团。

3. 一种电化学器件用粘结剂,其为由高分子材料构成的电化学器件用粘结剂,所述高分子材料包含在分子中具有至少1个环状主体基团且不存在客体基团的高分子,该电化学器件用粘结剂的特征在于,

高分子为在至少一部分含有由下述通式 (h1) 所示的含主体基团的聚合性单体构成的结构单元的聚合物,

所述电化学器件用粘结剂不含化学交联剂,

[化2]



式(h1)中,Rd表示氢原子或甲基,R^H表示所述主体基团,R¹表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团。

4. 一种电极合剂,其由权利要求1~3中任一项所述的电化学器件用粘结剂、电极活性物质和分散介质构成。

5. 一种电极,其包含权利要求1~3中任一项所述的电化学器件用粘结剂、电极活性物质、电解液和集电体。

6. 如权利要求5所述的电极,其为正极。

7. 如权利要求5所述的电极,其为负极。

8. 如权利要求5所述的电极,其中,电极活性物质在至少一部分包含碳质材料。

9. 如权利要求5所述的电极,其中,电极活性物质在至少一部分包含含硅化合物。

10. 一种电化学器件,其具备权利要求5~9中任一项所述的电极。

11. 一种二次电池,其具备权利要求5~9中任一项所述的电极。

12. 如权利要求11所述的二次电池,其为锂离子电池。

电化学器件用粘结剂、电极合剂、电极、电化学器件和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学器件用粘结剂、电极合剂、电极、电化学器件和二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,移动电话、便携式个人电脑、数码相机等电子设备迅速普及,对小型二次电池等电化学器件的需求迅速增长。此外,这些设备高性能化,被赋予以往未有的功能,从而对可耐受更长时间、苛刻条件下使用的电化学器件的需求正在提高。

[0003] 作为上述二次电池,可以举出铅电池、镍镉电池、镍氢电池、锂电池等,特别是,锂电池由于每单位体积·重量的密度高,能够增大输出,因此其需求量正迅速增加。

[0004] 这些二次电池通常具备由正极或负极活性物质、粘结剂以及集电体构成的正极和负极,正极与负极之间被隔膜分离以免发生电短路。正极和负极、以及隔膜为多孔质,以浸入有电解液的状态存在。

[0005] 专利文献1公开了一种锂电池用粘结剂,其以使用硅作为活性物质的锂电池为对象,由利用特定的交联剂进行了交联的聚丙烯酸构成。

[0006] 专利文献2公开了一种锂离子二次电池负极用粘结剂,其为具有多个环状分子与线状高分子的高分子,上述线状高分子贯穿上述多个环状分子而成,在上述线状高分子的两末端具有对上述多个环状分子成为空间位阻的末端基团。

[0007] 专利文献3公开了一种高分子材料,其韧性和强度优异,由包含导入了具有特定结构的主体基团的聚合性单体的聚合物构成。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开2014/065407号

[0011] 专利文献2:日本特开2018-174038号公报

[0012] 专利文献3:国际公开2018/159791号

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明提供一种电化学器件用粘结剂、包含该电化学器件用粘结剂的电极合剂、电极、电化学器件和二次电池,该电化学器件用粘结剂能够降低电化学器件的电阻,能够提高容量保持率。

[0015] 用于解决课题的手段

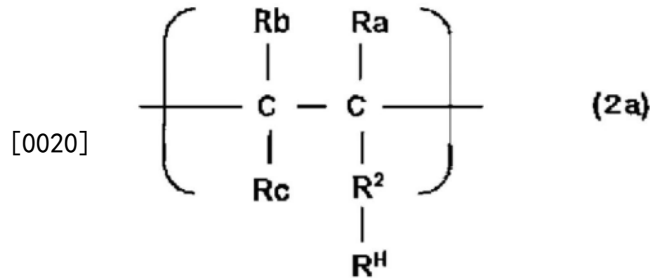
[0016] 本发明涉及一种电化学器件用粘结剂,其为含有在分子中具有至少1个环状主体基团的高分子的二次电池用粘结剂,其特征在于,上述主体基团作为高分子的侧链存在,上述高分子的主链贯穿在至少一部分的环状主体基团中。

[0017] 本发明还涉及一种电化学器件用粘结剂,其为由高分子材料构成的二次电池用粘

结剂,上述高分子材料包含在分子中具有至少1个环状主体基团的高分子,该电化学器件用粘结剂的特征在于,

[0018] 高分子为在至少一部分含有下述通式(2a)所示的由含主体基团的聚合性单体构成的结构单元的聚合物。

[0019] [化1]

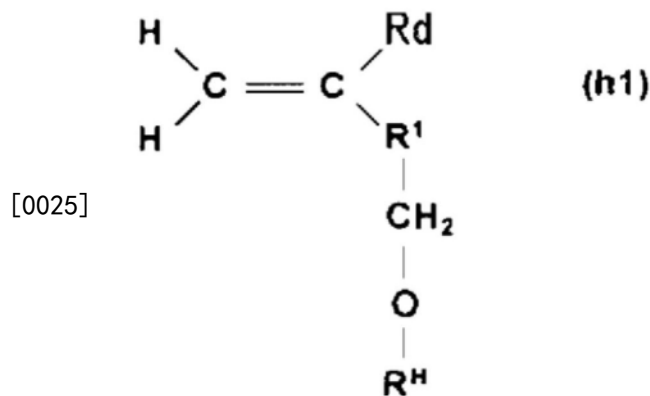


[0021] (式(2a)中,Ra表示氢原子、甲基或氟基,Rb表示氢原子或氟基,Rc表示氢原子或氟基,R²表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团或-C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (n为2~8),R^H表示主体基团。)

[0022] 本发明还涉及一种电化学器件用粘结剂,其为由高分子材料构成的二次电池用粘结剂,上述高分子材料包含在分子中具有至少1个环状主体基团的高分子,该电化学器件用粘结剂的特征在于,

[0023] 高分子为在至少一部分含有由下述通式(h1)所示的含主体基团的聚合性单体构成的结构单元的聚合物。

[0024] [化2]



[0026] (式(h1)中,Rd表示氢原子或甲基,R^H表示上述主体基团,R¹表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团。)

[0027] 本发明还涉及一种电极合剂,其由上述的电化学器件用粘结剂、电极活性物质和分散介质构成。

[0028] 本发明还涉及一种电极,其包含上述的电化学器件用粘结剂、电极活性物质、电解液和集电体。

[0029] 上述电极可以为正极。

[0030] 上述电极可以为负极。

[0031] 上述电极活性物质可以在至少一部分包含碳质材料。

[0032] 上述电极活性物质可以在至少一部分包含含硅化合物。

[0033] 本发明还涉及一种电化学器件,其具备上述的电极。

[0034] 本发明还涉及一种二次电池,其具备上述的电极。

[0035] 上述二次电池优选为锂离子电池。

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明可以提供一种电化学器件用粘结剂,其能够降低电化学器件的电阻,能够提高容量保持率。

具体实施方式

[0038] 下面,详细说明本发明。

[0039] 电化学器件通过在电极间交换电子、离子而对电能和化学能进行转换,通常包含电容器(condenser)、电容器(capacitor)、电池等。电子、金属离子在电极间移动,此时,金属离子插入到电极中包含的活性物质中,或者脱离。由于该金属离子的插入脱离,活性物质的体积发生急剧的变化,容易在活性物质的一次颗粒表面产生裂纹等不良情况。特别是,在高容量的二次电池中,若为了增大输出而发生金属离子的大量移动,则体积变化也变得非常大。进而,若长期进行充放电,则活性物质发生微粉化,存在最终电池寿命缩短的问题。

[0040] 从这些方面出发,为了开发出长寿命的电化学器件,需要开发能够追随充放电导致的体积变化的活性物质材料及粘结剂。

[0041] 现有的粘结剂的作用是在电极中将活性物质和集电体粘结而形成具有强度的极板,促进活性物质本来所具有的特性。本发明的电化学器件用粘结剂具有作为现有的粘结剂的性能,并且具有以往未有的优异的伸长性,由此能够追随电极结构的体积变化。

[0042] (电化学器件用粘结剂)

[0043] 本发明的电化学器件用粘结剂由高分子构成,其特征在于,在侧链具有环状主体基团,高分子的主链贯穿在至少一部分的环状主体基团中。即,高分子的主链贯穿在存在于侧链的环状主体基团中。这种化合物由于该主链贯穿在高分子的侧链中,因此基本上形成了复杂的网络结构。

[0044] 通常的高分子材料中的交联结构中,高分子彼此被固定的交联点键合,具有牢固的网络结构。对这种交联点被固定的高分子施加了强应力的情况下,键合从交联点间的距离短的部位断裂,存在产生不均匀的破坏的问题。

[0045] 另一方面,本发明的高分子具有通过高分子的主链贯穿在上述主体基团的环内而形成的结构。即,不具有上述那样被固定的交联点,而成为了主体基团的环状部位能够作为可动区域在高分子的主链上滑动的结构。由此,即便对上述高分子施加了强应力,也发挥出缓和和其应力的作用。结果,本发明的高分子具有优异的韧性和强度,可成为断裂能优异的材料。另外,显示出优异的伸展性。

[0046] 因此,若将上述可动性交联高分子用作电化学器件用粘结剂,则具有优异的伸展性,因而可在不被破坏的情况下追随电极体积的急剧变化,能够减小活性物质的劣化。另外,由于韧性和强度优异,即便在反复充放电后也能维持作为粘结剂的性能。

[0047] 上述专利文献2中记载的化合物不具有这种结构,贯穿环状分子的分子链和树脂的主链分别作为个别的化合物存在。即,不符合树脂的主链贯穿在本发明的侧链的环状主体基团中。

[0048] 因此,专利文献2中记载的化合物使庞大的官能团键合在末端部,以防止主体基团从贯穿的分子链脱落。

[0049] 这种结构的化合物的合成需要多个工序,因此容易价格高,并且化合物的结构复杂,因而在发生分解时容易产生物性的降低,因此,具有基于长期使用的耐久性容易降低的问题。另一方面,本发明中记载的材料由于在聚合时可一下子构建可动性交联结构、无需使庞大的官能团键合到末端部的特征,与上述材料相比更优异。

[0050] 如本发明这样“主链贯穿环状主体基团”的化学结构可以通过NMR之类的光谱学方法或溶胀试验来观察。

[0051] 作为溶胀试验,例如,在不使用化学交联剂制备聚合物,并将所得到的聚合物加入到溶剂中的情况下,可以将未溶解而观察到溶胀现象的情况判断为形成了可动性交联聚合物,可以将溶解的情况判断为未形成可动性交联聚合物。

[0052] 本发明中的电化学器件用粘结剂只要具有上述化学结构,则对其树脂的骨架没有特别限定,可以使用由各种树脂骨架构成的物质。

[0053] 作为能够用作本发明的二次电池用粘结剂的树脂结构的示例,可以举出:(甲基)丙烯酸系树脂(丙烯酸系聚合物)、聚酯系树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、多异氰酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、氯乙烯系树脂(例如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等)、酮树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚缩醛系树脂、石油树脂、使聚乙烯或聚丙烯和这些聚烯烃类的氯化物等聚合而成的烯炔系树脂;在至少一部分具有氟原子的氟系树脂;硅胶或硅酸等无机系树脂、或具有这些树脂的基本骨架的弹性体(橡胶)

[0054] 作为具有这种结构的化合物的具体例,可以举出上述专利文献3中记载的化合物。以下,对这样的化合物进行详细说明。

[0055] 需要说明的是,在下述记载中,将本发明的高分子表示为可动性交联高分子。

[0056] 本发明的电化学器件用粘结剂含有在分子中具有至少1个环状主体基团的高分子,其特征在于,上述主体基团作为高分子的侧链存在,上述高分子的主链贯穿在至少一部分的环状主体基团中。

[0057] 作为本发明中的主体基团,只要为环状就没有特别限定。作为用于形成上述主体基团的分子(下文中有时记为“主体部位”),可示例出选自 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精、杯[6]芳烃磺酸、杯[8]芳烃磺酸、12-冠-4、18-冠-6、[6]对环芳烷、[2,2]对环芳烷、葫芦脲[6]和葫芦脲[8]的组中的至少1种。这些主体部位可以具有取代基。即,主体部位可以为该主体部位的衍生物。

[0058] 作为主体部位,优选为环糊精或其衍生物(本说明书中,术语环糊精也包括以化学方式将环糊精衍生而成的物质)。优选为 β -环糊精,更优选为 γ -环糊精。这种情况下,由于环状分子的口径大,因此高分子主链贯穿主体分子的比例增多,结果形成大量的可动性交

联,高分子材料的机械物性提高,特别是断裂应变优异,伸长率和柔软性优异。

[0059] 需要说明的是,环糊精衍生物的种类没有特别限定,例如,可以将通过公知的方法制造的环糊精衍生物用作主体部位。

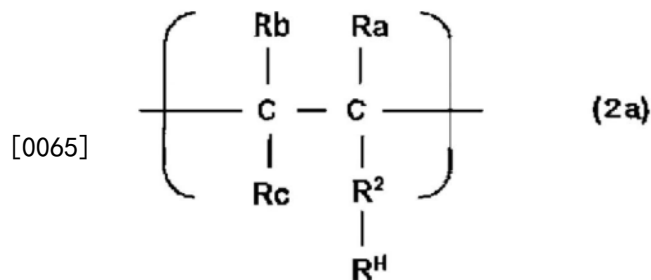
[0060] 主体基团可以是亚甲基(-CH₂-)与来自环糊精或其衍生物的羟基的氧原子键合的基团。这种情况下,上述亚甲基能够与高分子的主链或侧链键合。上述亚甲基(-CH₂-)起到高分子主链与作为主体部位的环糊精的所谓连接物(linker)的作用。由此,对高分子赋予柔软性,因此,其结果,高分子材料的断裂应变升高,伸长性和柔软性优异。

[0061] 上述亚甲基能够与高分子的侧链键合,更具体而言,在高分子的侧链具有酯基的情况下,亚甲基能够与酯基的氧原子键合,在高分子的侧链具有酰胺基的情况下,亚甲基能够与酰胺基的氮原子键合。另外,亚甲基也可以与主链的C-C碳原子键合。

[0062] 作为上述可动性交联高分子的主链,只要使各种聚合性单体聚合就没有特别限定,只要是能够贯穿上述环状主体基团的大小即可。

[0063] 上述可动性交联高分子例如可以在至少一部分含有后述通式(2a)所示的结构单元。

[0064] [化3]



[0066] 式(2a)中,Ra表示氢原子、甲基或氟基,Rb表示氢原子或氟基,Rc表示氢原子或氟基,R²表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团或-C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (n为2~8),R^H表示主体基团。

[0067] 式(2a)中,在R²是从具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,作为该烷氧基,可示例出碳原子数为1~10的烷氧基,具体而言,可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、己氧基等,它们可以为直链状和支链状中的任一种。

[0068] 式(2a)中,在R²是从具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,作为该硫代烷氧基,可示例出碳原子数为1~10的硫代烷氧基,具体而言,可以举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、异丙硫基、丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、戊硫基、己硫基等,它们可以为直链状和支链状中的任一种。

[0069] 式(2a)中,在R²是从具有或不具有1个以上的取代基的烷基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,作为该烷基,可示例出碳原子数为1~30的烷基,具体而言,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基等,它们可以为直链状和支链状中的任一种。

[0070] 式(2a)中,在 R^2 是从具有或不具有1个以上的取代基的氨基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,氨基的氮原子能够与主链(C-C键)的碳原子键合。

[0071] 式(2a)中,在 R^2 是从具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,酰胺基的碳原子能够与主链(C-C键)的碳原子键合。

[0072] 式(2a)中,在 R^2 是从醛基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,醛基的碳原子能够与主链(C-C键)的碳原子键合。

[0073] 式(2a)中,在 R^2 是从羧基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,羧基的碳原子能够与主链(C-C键)的碳原子键合。

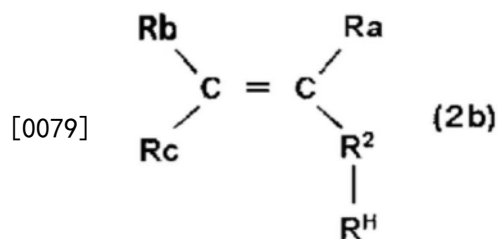
[0074] 式(2a)中,作为 R^H ,可示例出上述主体基团。

[0075] 式(2a)中, R^2 优选是从选自由酰胺基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团。即,式(2a)所示的结构单元优选具有在侧链具有氢原子被 R^H 取代的酰胺基的结构和在侧链具有氢原子被 R^H 取代的羧基的结构中的至少任意一者。这种情况下,本发明的可动性交联高分子的制造容易变得容易。

[0076] 上述结构单元可以不具有氟基,在具有氟基的情况下,氟原子的数量优选为10以下。

[0077] 需要说明的是,上述(2a)所示的结构是通过使下述通式(2b)所示的单体聚合而形成的结构。

[0078] [化4]



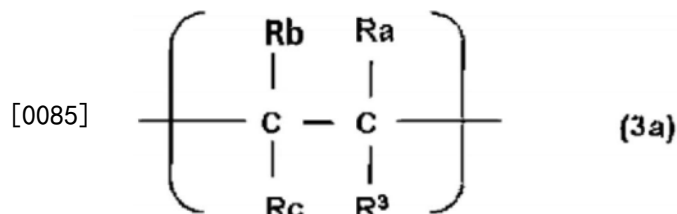
[0080] 式(2b)中, R_a 、 R_b 、 R_c 、 R^2 和 R^H 与式(2a)中的 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R^2 和 R^H 含义相同。

[0081] 上述可动性交联高分子可以具有式(2a)所示的结构以外的其他结构单元。

[0082] 本发明的可动性交联高分子分别也可以进一步具有不包含主体基团的其他结构单元。作为这样的结构单元,没有特别限定,只要是能够与上述具有主体基团的结构单元共聚的结构单元即可。

[0083] 作为上述可共聚的结构单元,例如可以含有后述式(3a)所示的结构单元。

[0084] [化5]



[0086] 式(3a)中, R_a 表示氢原子、甲基或氟基, R_b 表示氢原子或氟基, R_c 表示氢原子或氟基, R^3 表示氟、氯、溴、碘、羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个取代基的羧基或具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基。

[0087] 式(3a)中, R^3 为具有1个取代基的羧基的情况下,可以举出羧基的氢原子被烷基

(例如甲基、乙基)、羟烷基(例如羟甲基、羟乙基)取代的羧基。

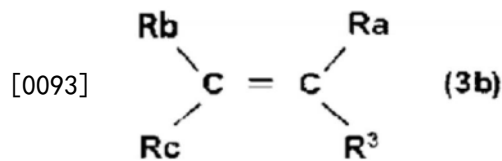
[0088] 式(3a)中, R^3 为具有1个以上的取代基的酰胺基、即仲酰胺或叔酰胺的情况下,可以举出伯酰胺的至少一个氢原子或2个氢原子被烷基(例如甲基、乙基)、羟烷基(例如羟甲基、羟乙基)取代的酰胺基。

[0089] 另外,式(3a)中, R^3 优选为:氨基;酰胺基;氢原子被烷基、羟基或烷氧基取代的酰胺基;羧基;氢原子被烷基、羟烷基(例如羟乙基)或烷氧基取代的羧基。

[0090] 需要说明的是,式(2a)和(3a)中的 R_a 、 R_b 和 R_c 相互可以相同,也可以不同。

[0091] 需要说明的是,上述(3a)所示的结构是通过使下述通式(3b)所示的单体聚合而形成的结构。

[0092] [化6]

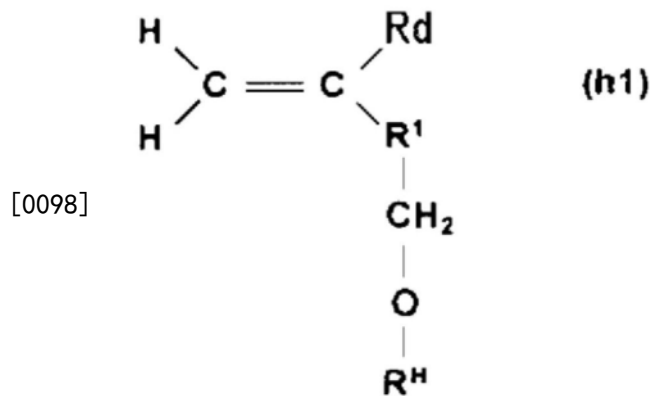


[0094] [式(3b)中,

[0095] R_a 、 R_b 、 R_c 和 R^3 与式(3a)中的这些基团含义相同。]

[0096] 下述高分子也是本发明的一种电化学器件用粘结剂,该高分子为在至少一部分含有由下述通式(h1)所示的含主体基团的聚合性单体构成的结构单元的聚合物。

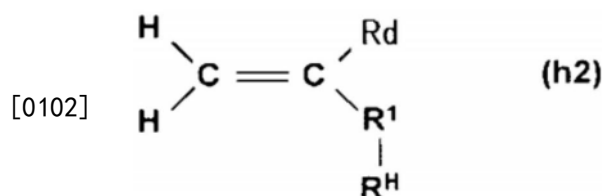
[0097] [化7]



[0099] (式(h1)中, R_d 表示氢原子或甲基, R^H 表示上述主体基团, R^1 表示从选自由羟基、巯基、具有或不具有1个以上的取代基的烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的硫代烷氧基、具有或不具有1个以上的取代基的烷基、具有或不具有1个以上的取代基的氨基、具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基、醛基和羧基组成的组中的1价基团除去1个氢原子而形成的2价基团。)

[0100] 或者,含主体基团的聚合性单体可以举出下述通式(h2)

[0101] [化8]

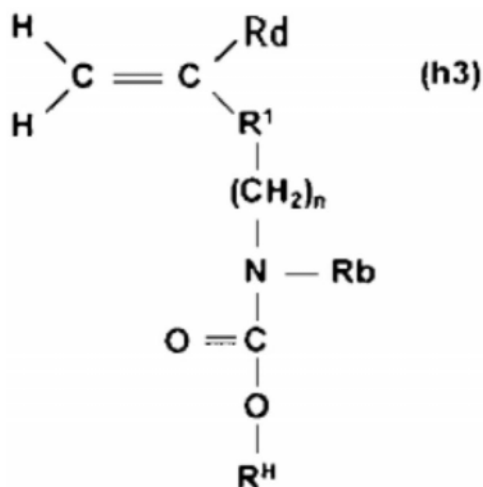


[0103] (式(h2)中,Rd、R^H和R¹分别与式(h1)的Rd、R^H和R¹含义相同。)

[0104] 所示的化合物。

[0105] 进而,含主体基团的聚合性单体可以举出下述通式(h3)

[0106] [化9]



[0107]

[0108] (式(h3)中,Rd、R^H和R¹分别与式(h1)的Rd、R^H和R¹含义相同。n为1~20、优选为1~10、更优选为1~5的整数。Rb为氢或碳原子数为1~20的烷基(优选碳原子数为1~10的烷基、更优选碳原子数为1~6的烷基)所示的化合物。

[0109] 需要说明的是,式(h1)~(h3)所示的含主体基团的聚合性单体中的主体基团R^H是从环糊精衍生物除去1个羟基而得到的1价基团时的示例。

[0110] 另外,含主体基团的聚合性单体可以为式(h1)~(h3)所示的化合物中的单独1种,或者可以包含2种以上。这种情况下,式(h1)~(h3)的Rd存在相互相同或不同的情况。同样地,式(h1)~(h3)的R^H、以及式(h1)~(h3)的R¹各自存在相互相同或不同的情况。

[0111] 式(h1)~(h3)所定义的取代基没有特别限定。例如,作为取代基,可以举出碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为2~20的炔基、卤原子、羧基、羰基、磺酰基、砜基、氰基等。

[0112] 在(h1)~(h3)中,若R¹是从具有或不具有1个以上的取代基的氨基除去1个氢原子而形成的2价基团,则氨基的氮原子能够与C=C双键的碳原子键合。

[0113] 在(h1)~(h3)中,若R¹是从具有或不具有1个以上的取代基的酰胺基除去1个氢原子而形成的2价基团,则酰胺基的碳原子能够与C=C双键的碳原子键合。

[0114] 在(h1)~(h3)中,若R¹是从醛基除去1个氢原子而形成的2价基团,则醛基的碳原子能够与C=C双键的碳原子键合。

[0115] 在(h1)~(h3)中,在R¹是从羧基除去1个氢原子而形成的2价基团的情况下,羧基的碳原子能够与C=C双键的碳原子键合。

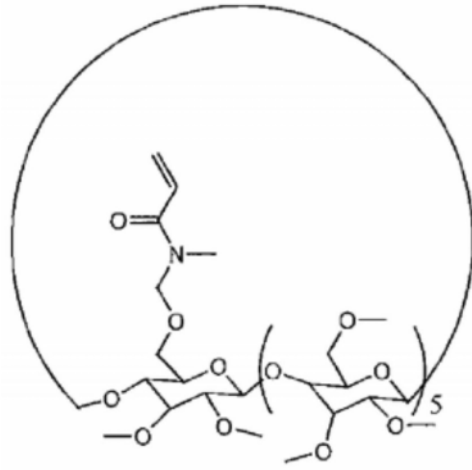
[0116] (h1)~(h3)所示的含主体基团的聚合性单体例如优选为(甲基)丙烯酸酯衍生物(即,R¹为-COO-)、(甲基)丙烯酰胺衍生物(即,R¹为-CONH-或-CONR-,R与上述取代基含义相同)。这种情况下,聚合反应容易进行,另外,所得到的高分子材料的韧性和强度也能进一步提高。需要说明的是,本说明书中,(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和甲基丙烯酸中的任一种。

[0117] 作为上述-CONR-的R,例如,优选碳原子数为1~20的烷基、更优选碳原子数为1~

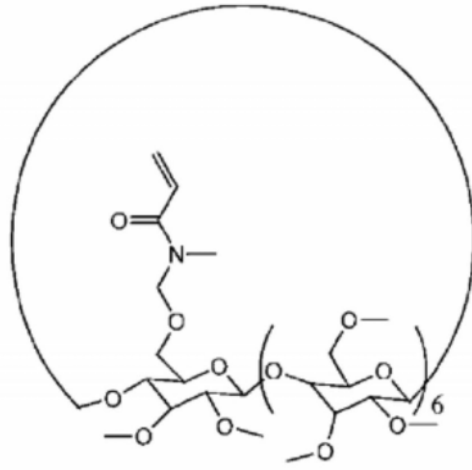
10的烷基、特别优选碳原子数为1~6的烷基。

[0118] 作为式 (h1) 所示的含主体基团的聚合性单体的具体例,可以举出由 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精衍生的下述 (h1-1) ~ (h1-6) 的化合物 (图为表示环状的示意图,所有的葡萄糖单元为 α -1,4-糖苷键)。

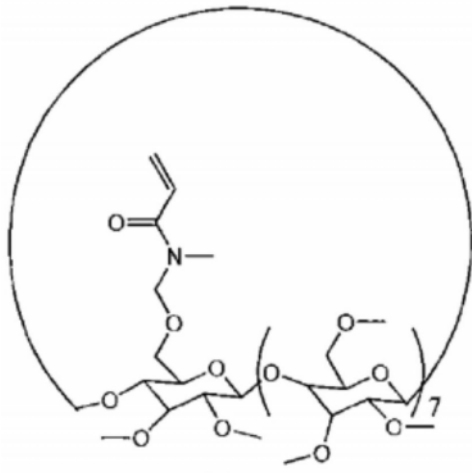
[0119] [化10]



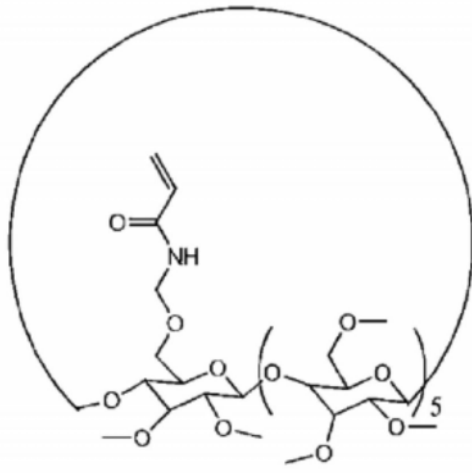
(h1-1)



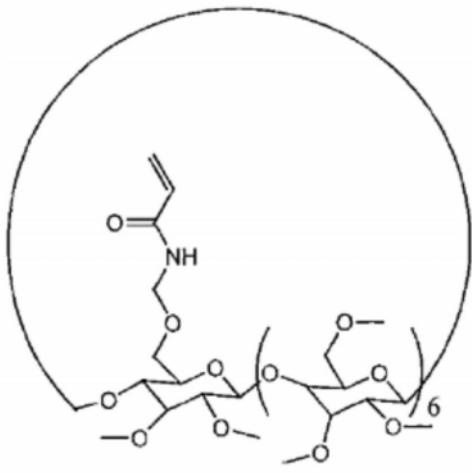
(h1-2)



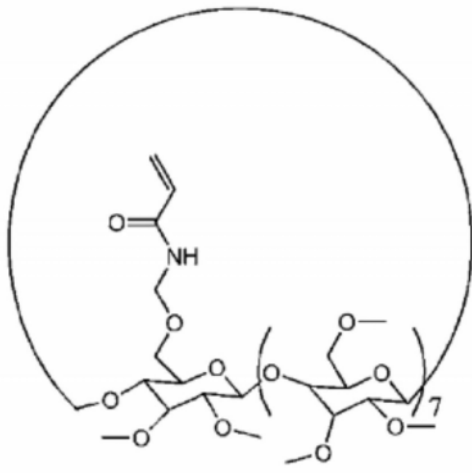
(h1-3)



(h1-4)



(h1-5)



(h1-6)

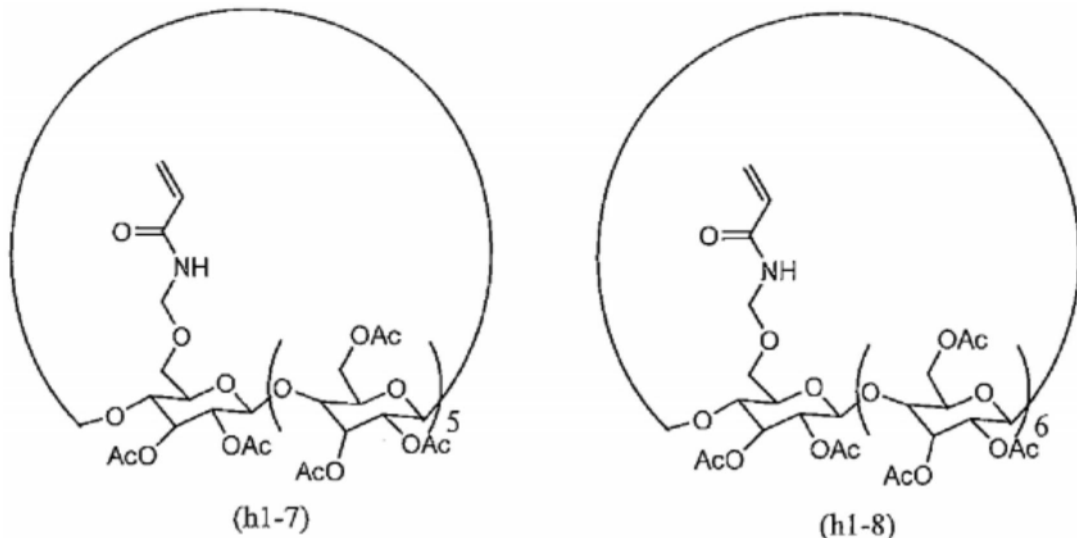
[0121] 关于式 (h1-1)、(h1-2) 和 (h1-3) 所示的化合物,式 (h1) 中, R^1 为 $-\text{CONR}-$ (R =甲基),

分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被甲基所取代。需要说明的是,在这些(h1-1)、(h1-2)和(h1-3)所示的化合物中,各化合物中的酰胺部位的氮原子的甲基取代可以通过与后述环糊精衍生物中的羟基的氢原子的甲基取代相同的反应来进行。即,可以通过一步反应进行环糊精部位的甲基化和酰胺部位的甲基化,具有能够容易获得式(h1-1)、(h1-2)和(h1-3)所示的化合物的优点。后述式(h2-1)、(h2-2)和(h2-3)也相同。

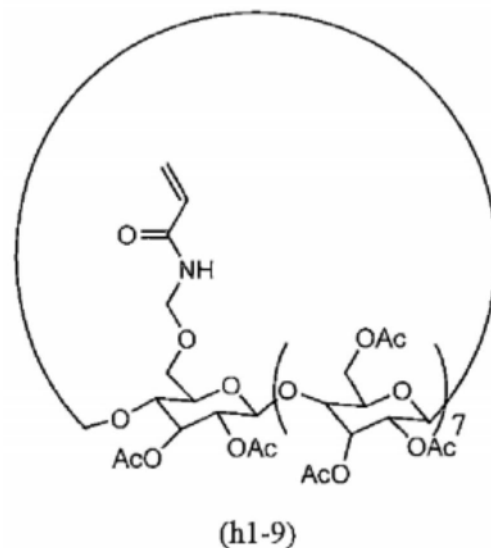
[0122] 关于式(h1-4)、(h1-5)和(h1-6)所示的化合物,式(h1)中, R^1 为-CONH-,分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被甲基所取代。

[0123] 此外,作为式(h1)所示的含主体基团的聚合性单体的具体例,可以举出由 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精衍生的下述(h1-7)~(h1-9)的化合物(图为表示环状的示意图,所有的葡萄糖单元为 α -1,4-糖苷键)。

[0124] [化11]



[0125]

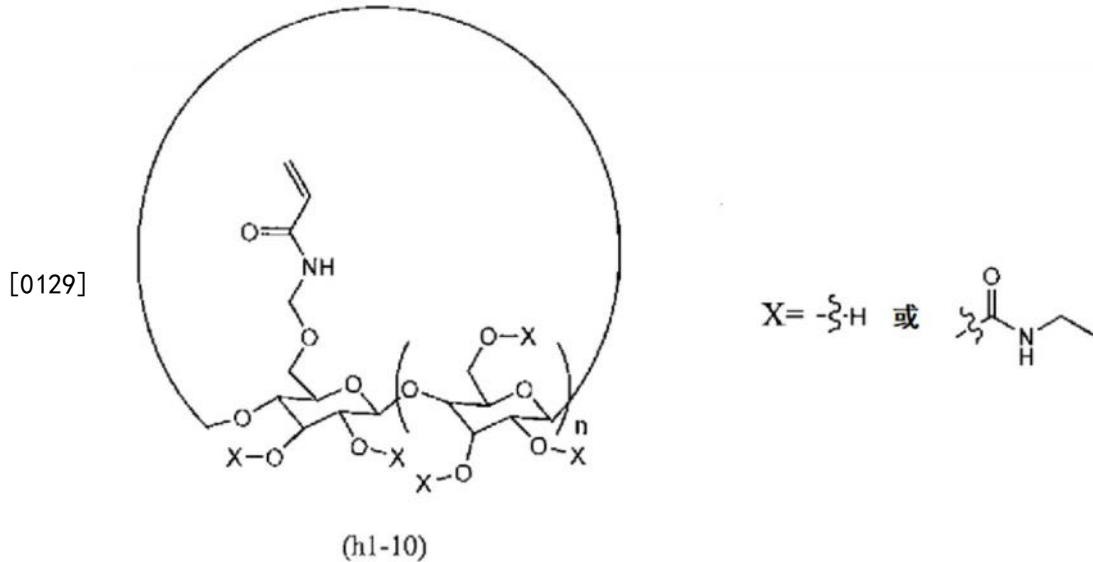


[0126] 关于式(h1-7)、(h1-8)和(h1-9)所示的化合物,式(h1)中 R^1 为-CONH-,分别具有从

α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外，均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被乙酰基(各式中表示为“Ac”)所取代。

[0127] 此外，作为式(h1)所示的含主体基团的聚合性单体的具体例，可以举出由 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精衍生的下述式(h1-10)的化合物(图为表示环状的示意图，所有的葡萄糖单元为 α -1,4-糖苷键)。

[0128] [化12]

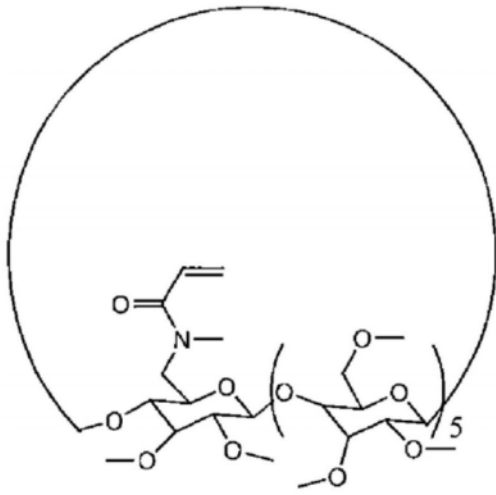


[0130] 式(h1-10)中，至少1个X为氢原子，另外，至少1个X为 $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ (乙基氨基甲酸酯基)。n为5、6或7。

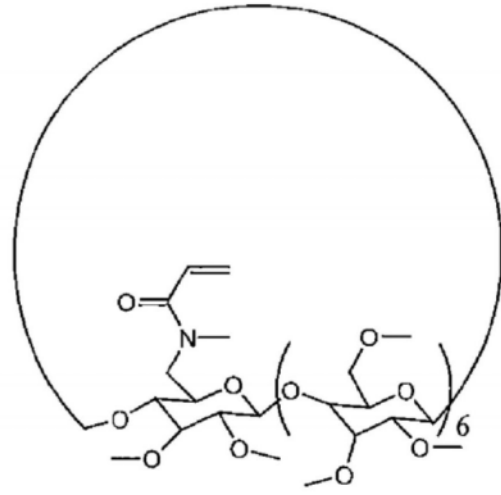
[0131] 关于式(h1-10)所示的化合物，式(h1)中 R^1 为 $-\text{CONH}-$ ，具有从环糊精衍生物除去1个羟基而得到的主体基团。另外，环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被上述X所取代。

[0132] 作为式(h2)所示的含主体基团的聚合性单体的具体例，可以举出由 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精衍生的下述(h2-1)~(h2-9)的化合物(图为表示环状的示意图，所有的葡萄糖单元为 α -1,4-糖苷键)。

[0133] [化13]

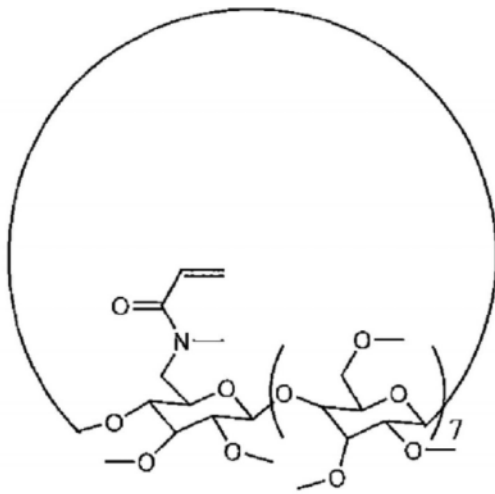


(h2-1)

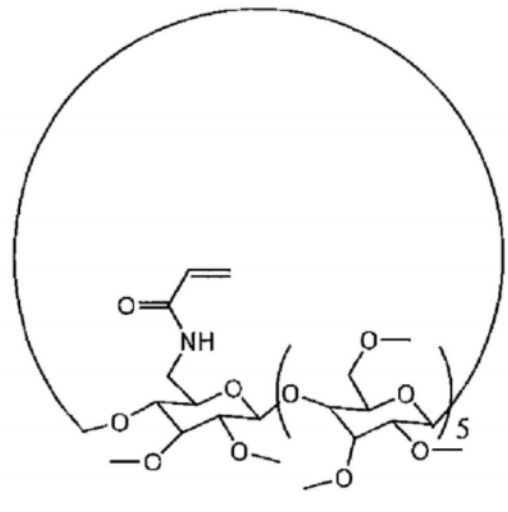


(h2-2)

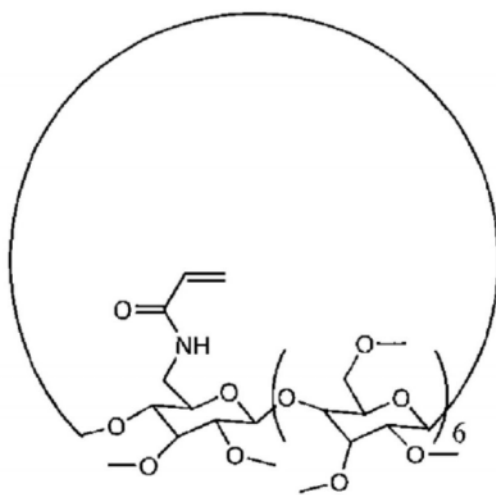
[0134]



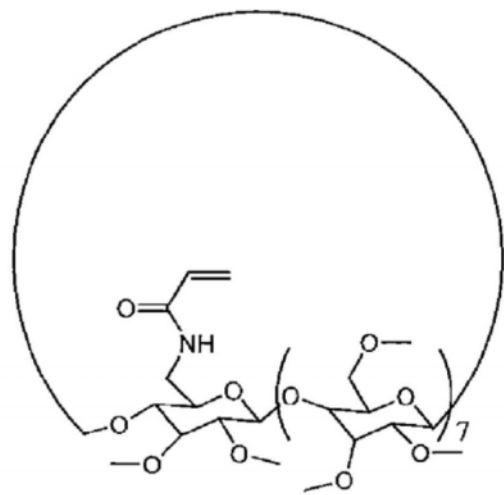
(h2-3)



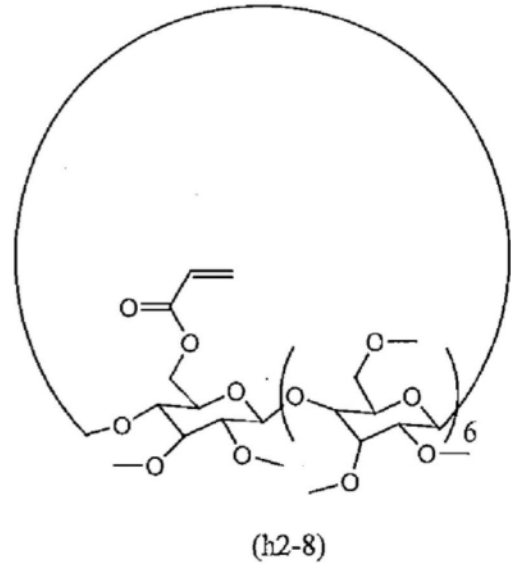
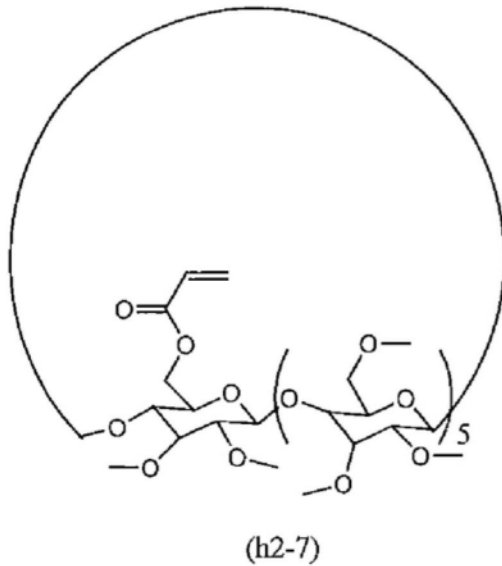
(h2-4)



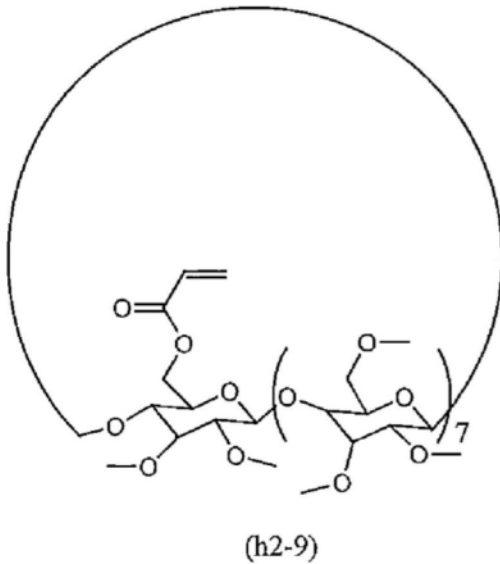
(h2-5)



(h2-6)



[0135]



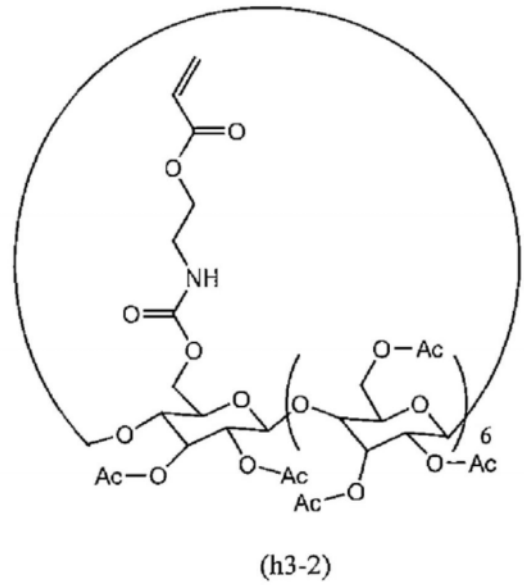
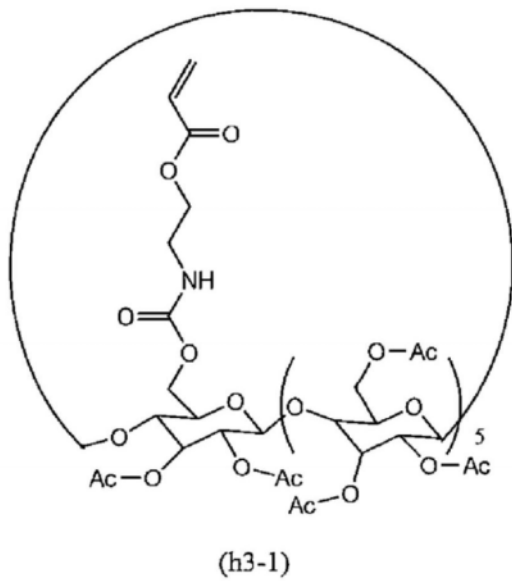
[0136] 关于式 (h2-1)、(h2-2) 和 (h2-3) 所示的化合物,式 (h2) 中 R^1 为 $-\text{CONR}-$ (R =甲基), 分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被甲基所取代。

[0137] 关于式 (h2-4)、(h2-5) 和 (h2-6) 所示的化合物,式 (h2) 中 R^1 为 $-\text{CONH}-$, 分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被甲基所取代。

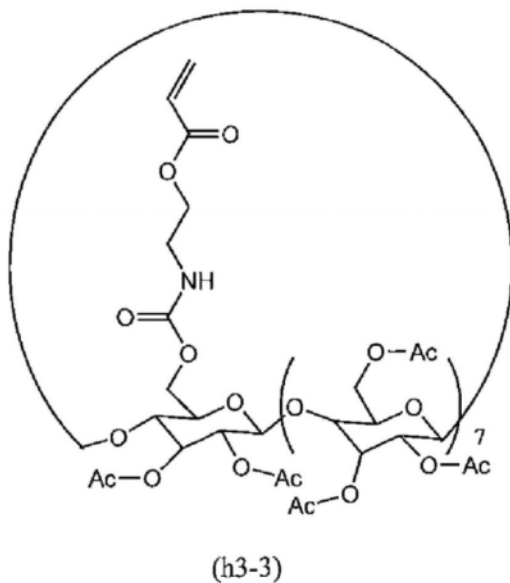
[0138] 关于式 (h2-7)、(h2-8) 和 (h2-9) 所示的化合物,式 (h2) 中 R^1 为 $-\text{COO}-$, 分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的N-1个羟基的氢原子被甲基所取代。

[0139] 作为式 (h3) 所示的含主体基团的聚合性单体的具体例,可以举出由 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精衍生的下述 (h3-1) ~ (h3-3) 的化合物 (图为表示环状的示意图,所有的葡萄糖单元为 α -1,4-糖苷键)。

[0140] [化14]



[0141]



[0142] 关于式 (h3-1)、(h3-2) 和 (h3-3) 所示的化合物,式 (h3) 中 R^1 为 $-COO^-$ 、 $n=2$ 且 R_b 为氢原子,分别具有从 α -环糊精衍生物、 β -环糊精衍生物、 γ -环糊精衍生物除去一个羟基而得到的主体基团。另外,均是环糊精衍生物中的 $n-1$ 个羟基的氢原子被乙酰基 (Ac) 所取代。在式 (h3-1)、(h3-2) 和 (h3-3) 中, R_b 的位置的氢原子也可以被甲基置换。

[0143] 上述 (h1-1) ~ (h1-9)、(h2-1) ~ (h2-9) 和 (h3-1) ~ (h3-3) 所示的含主体基团的聚合性单体均为丙烯酸系,但即便是间位的氢被甲基置换的结构、即甲基丙烯酸系,也不会阻碍本发明的效果。

[0144] 也可以将上述式 (h1) ~ (h3) 所示的含主体基团的聚合性单体以外的聚合性单体组合来进行聚合。

[0145] 作为其他聚合性单体,没有特别限定,可以举出含有上式所示的结构单元的可共聚的单体等。

[0146] 另外,上述本发明的可动性交联高分子能够由C-C键构成主链,因此,与专利文献2等中记载的以聚乙二醇为主链的物质相比耐久性优异且不易发生断裂,从该方面出发是特

别优选的。

[0147] 本发明的可动性交联高分子中,主体基团的比例相对于可动性交联高分子的固体成分总量优选下限为0.001、上限为0.3(重量比)的范围。另外,下限更优选为0.01、上限更优选为0.2。若低于下限,有可能无法得到充分的效果。若超过上限,则有可能降低高分子的伸展性。

[0148] 本发明的可动性交联高分子可以进一步具有客体基团,也可以不具有客体基团,但优选不具有客体基团。需要说明的是,此处所说的“客体基团”是指被上述主体基团包含的官能团。

[0149] (电极合剂)

[0150] 本发明还涉及一种电极合剂,其由上述电化学器件用粘结剂、电极活性物质、和水或非水溶剂构成。上述电极活性物质被分成正极活性物质和负极活性物质。作为上述正极活性物质和负极活性物质,没有特别限定,可以举出铅电池、镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池、碱金属硫电池等二次电池、双电层电容器等公知的电化学器件中使用的物质。

[0151] <正极>

[0152] 作为上述正极活性物质,没有特别限定,可以举出公知的电化学器件中使用的正极活性物质。若对锂离子二次电池的正极活性物质进行具体说明,只要能够以电化学方式吸收·释放锂离子就没有特别限制,可以举出例如含锂的过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物、硫系材料、导电性高分子等。其中,作为正极活性物质,优选含锂的过渡金属复合氧化物、含锂的过渡金属磷酸化合物,特别优选能够产生高电压的含锂的过渡金属复合氧化物。

[0153] 作为含锂的过渡金属复合氧化物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为锂过渡金属复合氧化物的具体例,可以举出LiCoO₂等锂·钴复合氧化物、LiNiO₂等锂·镍复合氧化物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等锂·锰复合氧化物、将作为这些锂过渡金属复合氧化物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金属置换而成的复合氧化物等。作为上述置换而成的复合氧化物,可以举出锂·镍·锰复合氧化物、锂·镍·钴·铝复合氧化物、锂·镍·钴·锰复合氧化物、锂·锰·铝复合氧化物、锂·钛复合氧化物等,更具体而言,可以举出LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiMn_{1.8}Al_{0.2}O₄、LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄、Li₄Ti₅O₁₂、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂等。

[0154] 作为含锂的过渡金属磷酸化合物的过渡金属,优选V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等,作为含锂的过渡金属磷酸化合物的具体例,可以举出例如LiFePO₄、Li₃Fe₂(PO₄)₃、LiFeP₂O₇等磷酸铁类、LiCoPO₄等磷酸钴类、将作为这些锂过渡金属磷酸化合物的主体的过渡金属原子的一部分用Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金属置换而成的物质等。

[0155] 特别是,从高电压、高能量密度、或者充放电循环特性等方面出发,优选LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂、LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂、LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂、LiFePO₄。

[0156] 作为上述硫系材料,可示例出包含硫原子的材料,优选自由单质硫、金属硫化物以及有机含硫化合物组成的组中的至少1种,更优选单质硫。上述金属硫化物也可以为金属

多硫化物。上述有机含硫化合物可以为有机多硫化物。

[0157] 作为上述金属硫化物,可以举出: LiS_x ($0 < x \leq 8$)所示的化合物; Li_2S_x ($0 < x \leq 8$)所示的化合物; TiS_2 或 MoS_2 等具有二维层状结构的化合物;通式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me为以Pb、Ag、Cu为代表的各种过渡金属)所示的具有牢固的三维骨架结构的谢夫尔化合物等。

[0158] 作为上述有机含硫化合物,可以举出碳硫化物化合物等。

[0159] 上述有机含硫化合物有时负载于碳等具有细孔的材料上而作为碳复合材料使用。作为碳复合材料中包含的硫的含量,由于循环性能更优异、过电压进一步降低,因而相对于上述碳复合材料优选为10~99重量%、更优选为20重量%以上、进一步优选为30重量%以上、特别优选为40重量%以上,另外优选为85重量%以下。

[0160] 在上述正极活性物质为上述硫单质的情况下,上述正极活性物质中包含的硫的含量与上述硫单质的含量相等。

[0161] 作为导电性高分子,可以举出p-掺杂型的导电性高分子或n-掺杂型的导电性高分子。作为导电性高分子,可以举出聚乙炔系、聚苯撑系、杂环聚合物、离子性聚合物、梯和网络状聚合物等。

[0162] 另外,也可以使用在这些正极活性物质的表面附着有与构成作为主体的正极活性物质的物质组成不同的物质的物质。作为表面附着物质,可以举出氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化硼、氧化锑、氧化铋等氧化物、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁、硫酸钙、硫酸铝等硫酸盐、碳酸锂、碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐等、有机高分子等。

[0163] 这些表面附着物质例如可以通过下述方法等附着于正极活性物质表面:溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中并进行干燥的方法;将表面附着物质前体溶解或悬浮于溶剂中,浸渗添加到正极活性物质中后,通过加热等进行反应的方法;添加到正极活性物质前体中,同时进行烧制的方法。

[0164] 作为表面附着物质的量,相对于正极活性物质,以重量计,下限优选为0.1ppm以上、更优选为1ppm以上、进一步优选为10ppm以上,上限优选为20%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下,以此进行使用。通过表面附着物质,能够抑制非水系电解液在正极活性物质表面的氧化反应,能够提高电池寿命;但其附着量过少的情况下,无法充分表现出该效果;过多的情况下,会抑制锂离子的出入,因此电阻有时增加。

[0165] 关于正极活性物质的颗粒的形状,使用以往所用的块状、多面体状、球状、椭球状、板状、针状、柱状等,其中,一次颗粒发生凝聚而形成二次颗粒,优选该二次颗粒的形状为球状或椭球状。通常,电化学元件伴随着其充放电,电极中的活性物质膨胀收缩,因此容易发生其应力导致的活性物质的破坏及导电路径截断等劣化。因此,与仅为一次颗粒的单一颗粒活性物质相比,在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,可缓和膨胀收缩的应力,防止劣化,故优选。另外,与板状等轴取向性的颗粒相比,球状或椭球状的颗粒由于电极成型时的取向少,因此充放电时的电极的膨胀收缩也少,并且制作电极时与导电剂的混合中也容易均匀混合,故优选。

[0166] 正极活性物质的振实密度通常为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、进一步优选为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、最优选为 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。若正极活性物质的振实密度低于上述下限,在正极活性物质层形成时,所需的分散介质质量增加,同时导电材料、粘结剂的所需量增加,正极活性物质在正极活性物质层中的填充率受到限制,电池容量有时受到限制。通过使用振实

密度高的金属复合氧化物粉体,能够形成高密度的正极活性物质层。振实密度通常越大越好,没有特别的上限,通常为 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、优选为 $4.3/\text{cm}^3$ 以下。

[0167] 正极活性物质的振实密度如下定义:通过网孔 $300\mu\text{m}$ 的筛,使试样下落到 20cm^3 的振实槽中,在充满槽容积后,利用粉体密度测定器(例如,Seishin Enterprise公司制造Tap Denser)进行1000次冲程长10mm的振实,将由此时的体积和试样的重量求出的密度定义为振实密度。

[0168] 正极活性物质的颗粒的中值粒径 d_{50} (一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,为二次粒径)通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,通常为 $20\mu\text{m}$ 以下、优选为 $18\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $16\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。若低于上述下限,有时无法得到高堆积密度产品,若超过上限,则颗粒内的锂扩散耗费时间,因此会引起电池性能的降低,或者在制造电池的正极时,即利用溶剂将活性物质与导电剂或粘结剂等浆料化并以薄膜状涂布时,有时会产生形成条纹等问题。此处,通过将2种以上具有不同中值粒径 d_{50} 的正极活性物质混合,还能进一步提高正极制作时的填充性。

[0169] 需要说明的是,本发明中的中值粒径 d_{50} 通过公知的激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定。在使用HORIBA公司制造的LA-920作为粒度分布计的情况下,作为测定时使用的分散介质,使用0.1重量%六偏磷酸钠水溶液,在5分钟的超声波分散后将测定折射率设定为1.24来进行测定。

[0170] 在一次颗粒凝聚而形成了二次颗粒的情况下,作为正极活性物质的平均一次粒径,通常为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以上、最优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,通常为 $3\mu\text{m}$ 以下、优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下、最优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以下。若超过上述上限,则难以形成球状的二次颗粒,会对粉体填充性造成不良影响,或者比表面积大幅降低,因此输出特性等电池性能降低的可能性有时会升高。相反,若低于上述下限,通常晶体欠发达,因此有时会发生充放电的可逆性差等问题。需要说明的是,一次粒径通过使用扫描电子显微镜(SEM)的观察来测定。具体而言,在倍率10000倍的照片中,对于任意50个一次颗粒,求出相对于水平方向直线的一次颗粒的左右边界线所产生的切片的最长值,取其平均值而求出一次粒径。

[0171] 正极活性物质的BET比表面积为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、进一步优选为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上,为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下、优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选为 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若BET比表面积小于该范围,则电池性能容易降低;若大于该范围,则振实密度难以提高,正极活性物质形成时的涂布性有时容易产生问题。

[0172] BET比表面积如下定义:使用表面积计(例如,大仓理研制造的全自动表面积测定装置),在氮流通下在 150°C 下对试样进行30分钟预干燥后,使用按照氮相对于大气压的相对压力值为0.3的方式精确调整后的氮氮混合气体,通过基于气体流动法的氮吸附BET单点法进行测定,以所测得的值来定义。

[0173] 作为正极活性物质的制造法,使用作为无机化合物的制造法常用的方法。特别是,为了制作球状或椭球状的活性物质,考虑了各种方法,可以举出例如:将过渡金属硝酸盐、硫酸盐等过渡金属原料物质与根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散到水等溶剂中,在搅拌下调节pH并制作回收球状的前体,根据需要将其干燥后,加入 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源并在高温下烧制,得到活性物质的方法;将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化

物、氧化物等过渡金属原料物质与根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散到水等溶剂中,利用喷雾干燥机等将其干燥成型而制成球状或椭球状的前体,向其中加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源并在高温下烧制,得到活性物质的方法;以及,将过渡金属硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等过渡金属原料物质、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源以及根据需要的其他元素的原料物质溶解或粉碎分散到水等溶剂中,利用喷雾干燥机等将其干燥成型而制成球状或椭球状的前体,在高温下将其烧制,得到活性物质的方法;等。

[0174] 需要说明的是,本发明中,正极活性物质可以单独使用1种,也可以将不同组成或不同粉体物性的2种以上以任意的组合和比例进行合用。

[0175] <负极>

[0176] 负极由包含负极活性物质的负极活性物质层与集电体构成。作为上述负极活性物质,没有特别限定,可以举出公知的电化学器件中使用的负极。若对锂离子二次电池的正极活性物质进行具体说明,只要能够以电化学方式吸收·释放锂离子就没有特别限制。作为具体例,可以举出碳质材料、合金系材料、含锂的金属复合氧化物材料、导电性高分子等。它们可以单独使用1种,另外也可以将2种以上任意组合合用。

[0177] 作为能够吸收·释放锂的碳质材料,优选通过由各种原料得到的易石墨化沥青的高温处理而制造的人造石墨或精制天然石墨、或者利用沥青及其他有机物对这些石墨实施了表面处理碳化而得到的物质,对于选自将天然石墨、人造石墨、人造碳质物质以及人造石墨质物质在400~3200℃的范围进行1次以上热处理而得到的碳质材料、负极活性物质层由至少2种以上具有不同结晶性的碳质构成且/或该不同结晶性的碳质具有相接的界面的碳质材料、负极活性物质层具有至少2种以上的不同取向性的碳质相接的界面的碳质材料中的物质来说,初始不可逆容量、高电流密度充放电特性的平衡更好,是优选的。另外,这些碳材料可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0178] 作为上述将人造碳质物质以及人造石墨质物质在400~3200℃的范围进行1次以上热处理而得到的碳质材料,可以举出碳纳米管、石墨烯、煤炭系焦炭、石油系焦炭、煤系沥青、石油系沥青和对这些沥青进行了氧化处理而得到的物质、针状焦炭、沥青焦炭和将它们部分石墨化而得到的碳剂、炉黑、乙炔黑、沥青系碳纤维等有机物的热解产物、可碳化的有机物和它们的碳化物、或者将可碳化的有机物溶解于苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有机溶剂中而得到的溶液和它们的碳化物等。

[0179] 作为被用作上述负极活性物质的金属材料(其中,锂钛复合氧化物除外),只要能够吸收·释放锂,则可以为锂单质、形成锂合金的单质金属和合金、或者它们的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物或者磷化物等化合物中的任一种,没有特别限制。作为形成锂合金的单质金属和合金,优选为包含13族和14族的金属·半金属元素的材料,更优选为铝、硅和锡(下文中,简称为“特定金属元素”)的单质金属和包含这些原子的合金或化合物。它们可以单独使用1种,也可以以任意的组合和比例合用2种以上。

[0180] 作为具有选自特定金属元素中的至少1种原子的负极活性物质,可以举出任意1种特定金属元素的金属单质、由2种以上的特定金属元素构成的合金、由1种或2种以上的特定金属元素与其他1种或2种以上的金属元素构成的合金、以及含有1种或2种以上的特定金属元素的化合物、及其化合物的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、硫化物或者磷化物等复合化合物。通过使用这些金属单质、合金或金属化合物作为负极活性物质,能够实现电池的高容

量化。

[0181] 能够与Li合金化的金属颗粒可以使用现有公知的任意物质,从容量和循环寿命的方面出发,金属颗粒例如优选为选自由Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等组成的组中的金属或其化合物。另外,也可以使用由2种以上的金属构成的合金,还可以为金属颗粒由2种以上的金属元素形成的合金颗粒。这些之中,优选选自由Si、Sn、As、Sb、Al、Zn和W组成的组中的金属或其金属化合物。

[0182] 作为金属化合物,可以举出金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物等。另外,也可以使用由2种以上的金属构成的合金。

[0183] 另外,也可以举出这些复合化合物与金属单质、合金或非金属元素等多种元素复杂结合而成的化合物。具体而言,例如在硅、锡的情况下,可以使用这些元素与不作为负极工作的金属的合金。例如,在锡的情况下,也可以使用按照除锡和硅以外作为负极工作的金属、进而不作为负极工作的金属、非金属元素的组合而包含5~6种元素的复杂的化合物。

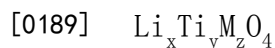
[0184] 在能够与Li合金化的金属颗粒中,优选Si或Si金属化合物。Si金属化合物优选为Si金属氧化物。Si或Si金属化合物从高容量化的方面出发是优选的。本说明书中,将Si或Si金属化合物统称为Si化合物。作为Si化合物,具体而言,可以举出 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z=C、N$)等。Si化合物优选为Si金属氧化物,Si金属氧化物用通式表示为 SiO_x 。该通式 SiO_x 是将二氧化Si(SiO_2)和金属Si(Si)作为原料得到的,其 x 的值通常为 $0 \leq x < 2$ 。 SiO_x 与石墨相比理论容量大,进而非晶态Si或纳米尺寸的Si晶体中锂离子等碱离子的出入容易,能够获得高容量。

[0185] Si金属氧化物具体表示为 SiO_x , x 为 $0 \leq x < 2$,更优选为0.2以上1.8以下、进一步优选为0.4以上1.6以下、特别优选为0.6以上1.4以下、尤其优选 $x=0$ 。若为该范围,在高容量的同时,能够降低Li与氧的结合产生的不可逆容量。

[0186] 另外,可以举出将Si或Sn作为第一构成元素、除此以外包含第2、第3构成元素的复合材料。第2构成元素例如为钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓和锆中的至少1种。第3构成元素例如为硼、碳、铝和磷中的至少1种。

[0187] 作为被用作负极活性物质的含锂的金属复合氧化物材料,只要能够吸收·释放锂就没有特别限制,从高电流密度充放电特性的方面出发,优选含有钛和锂的材料,更优选包含钛的含锂的复合金属氧化物材料,进一步优选锂与钛的复合氧化物(下文中,简称为“锂钛复合氧化物”)。即,若使具有尖晶石结构的锂钛复合氧化物含有在电解液电池用负极活性物质中来使用,则输出电阻大幅降低,故特别优选。

[0188] 作为上述锂钛复合氧化物,优选为通式:



[0190] [式中,M表示选自由Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn和Nb组成的组中的至少1种元素。]

[0191] 所示的化合物。

[0192] 在上述组成中,

[0193] (i) $1.2 \leq x \leq 1.4$ 、 $1.5 \leq y \leq 1.7$ 、 $z=0$

[0194] (ii) $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $1.9 \leq y \leq 2.1$ 、 $z=0$

[0195] (iii) $0.7 \leq x \leq 0.9$ 、 $2.1 \leq y \leq 2.3$ 、 $z=0$ 的结构因电池性能的平衡良好而特别优

选。

[0196] 关于上述化合物的特别优选的代表性组成, (i) 为 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, (ii) 为 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$, (iii) 为 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。另外, 关于 $Z \neq 0$ 的结构, 例如可以举出 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 作为优选结构。

[0197] 关于电极活性物质(正极活性物质或负极活性物质)的含量, 为了增加所得到的电极的容量, 在电极合剂中优选为40重量%以上。

[0198] 上述电极合剂可以进一步包含导电剂。上述导电剂是为了提高导电性而混配的添加物, 可以为石墨、科琴黑、反蛋白石碳、乙炔黑等碳粉末、气相生长碳纤维(VGCF)、石墨烯片、碳纳米管(CNT)等各种碳纤维等。

[0199] 本发明的电极合剂进一步包含水系溶剂或有机溶剂的分散介质。作为水系溶剂, 通常使用水, 也可以相对于水在30重量%以下的范围在其中合用乙醇等醇类、N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺类等有机溶剂。另外, 作为有机溶剂, 可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等含氮系有机溶剂; 丙酮、甲基乙基酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂; 乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂; 四氢呋喃、二氧六环等醚系溶剂; 以及它们的混合溶剂等低沸点的通用有机溶剂。需要说明的是, 它们可以单独使用任1种, 也可以以任意的组合和比例合用2种以上。其中, 从电极合剂的稳定性、涂布性优异的方面出发, 优选为N-甲基-2-吡咯烷酮和/或N,N-二甲基乙酰胺。

[0200] 另外, 为了浆料的稳定化, 可以使用增稠剂。作为增稠剂, 可以举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白等。它们可以单独使用1种, 也可以以任意的组合和比例合用2种以上。增稠剂根据需要使用时即可, 在使用的情况下, 优选负极活性物质层中的增稠剂的含量通常在0.5重量%以上5重量%以下的范围使用。

[0201] 上述电极合剂中的上述分散介质的混配量考虑在集电极上的涂布性、干燥后的薄膜形成性等而决定。上述电化学器件用粘结剂与上述分散介质的比例以重量比计优选为0.5:99.5~20:80。

[0202] 对于上述电极合剂来说, 为了进一步提高与集电极的粘接性, 可以进一步包含例如聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂、聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺系树脂等。另外, 也可以添加交联剂, 并照射 γ 射线或电子射线等放射线而形成交联结构。作为交联处理法, 不限于放射线照射, 也可以为其他交联方法, 例如添加能够进行热交联的含胺基的化合物、含氰尿酸酯基的化合物等并进行热交联。

[0203] 为了提高浆料的分散稳定性, 上述电极合剂也可以添加具有表面活性作用等的树脂系或阳离子系表面活性剂、非离子型表面活性剂等分散剂。此外, 也可以合用苯乙烯·丁二烯橡胶、纤维素、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)等现有公知的粘结剂。

[0204] 关于上述电极合剂中的本发明的电化学器件用粘结剂的混合比例, 优选为电极合剂的0.05~20重量%、更优选为1~10重量%。

[0205] 作为制备包含上述电化学器件用粘结剂的电极合剂的方法, 通常为下述方法: 使该粘结剂溶解或分散到上述分散介质中, 在所得到的溶液或分散液中分散、混合上述电极活性物质。然后, 将所得到的电极合剂均匀地涂布到金属箔或金属网等集电极上, 进行干燥, 根据需要进行压制, 在集电极上形成薄的电极合剂层, 制成薄膜状电极。

[0206] 除此以外, 例如也可以先混合粘结剂和电极活性物质, 之后添加上述分散介质, 制

作合剂。另外,也可以将粘结剂和电极活性物质加热熔融,利用挤出机挤出而预先制作薄膜的合剂,贴合到涂布有导电性粘结剂或通用性有机溶剂的集电体上,制作电极片。进而,也可以将粘结剂的溶液或分散液涂布到预先预成型的电极活性物质上。这样,作为粘结剂的应用方法没有特别限定。

[0207] (电极)

[0208] 本发明还涉及一种电极,其包含上述本发明的电化学器件用粘结剂。

[0209] 上述电极优选具有集电体和形成于该集电体上的由上述电极活性物质和上述电化学器件用粘结剂构成的电极材料层。本发明的电化学器件用粘结剂在用于正极和负极中的任一者的情况下均能获得本发明的效果,因此不限于哪个电极。特别是,本发明的电化学器件用粘结剂能够追随充放电时的电极活性物质的体积,优选用于Si系负极材料等高容量活性物质。

[0210] 作为集电体(正极集电体和负极集电体),可以举出例如铁、不锈钢、铜、铝、镍、钛等的金属箔或金属网等。其中,作为正极集电体,优选铝箔等,作为负极集电体,优选铜箔等。

[0211] 本发明的电极可以通过例如上述方法来制造。

[0212] (电化学器件)

[0213] 本发明还涉及一种电化学器件,其具备上述电极。

[0214] 作为上述电化学器件,没有特别限定,可以应用于现有公知的电化学器件。具体而言,可以举出:锂离子电池等二次电池、锂电池等一次电池、自由基电池、太阳能电池(特别是染料敏化型太阳能电池)、燃料电池;

[0215] 锂离子电容器、混合电容器、双电层电容器等电容器;

[0216] 铝电解电容器、钽电解电容器等各种电容器;

[0217] 电致变色元件、电化学开关元件、各种电化学传感器等。

[0218] 其中,由于高容量且输出大,因此还可以适合用于大量的金属离子的移动所致的体积变化大的二次电池。

[0219] (二次电池)

[0220] 本发明还涉及一种二次电池,其具备上述本发明的电极。本发明的二次电池中,只要正极和负极中的至少一者为上述本发明的电极即可,优选负极为上述本发明的电极。二次电池优选为锂离子电池。

[0221] 本发明的二次电池优选进一步具备非水系电解液。上述非水系电解液没有特别限定,作为有机溶剂,可以使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、丙酸乙酯等公知的烃系溶剂;氟代碳酸乙烯酯、氟醚、氟化碳酸酯、碳酸三氟乙基甲酯等氟系溶剂中的1种或2种以上。电解质也可以使用现有公知的任一种物质,可以使用 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、双草酸硼酸锂、 LiPO_2F_2 、碳酸铯等。

[0222] 另外,在正极与负极之间可以夹有隔膜。作为隔膜,可以使用现有公知的隔膜,也可以使用涂布中使用了上述本发明的电化学器件用粘结剂的隔膜。

[0223] 作为隔膜,可以举出现有公知的隔膜,可以举出例如吸收保持电解液的玻璃纤维

制隔膜、由聚合物构成的多孔性片和无织物。多孔性片例如由微多孔质的聚合物构成。作为构成这种多孔性片的聚合物,可以举出例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃;为PP/PE/PP的3层结构的层积体、聚酰亚胺、芳族聚酰胺。特别是,聚烯烃系微多孔质隔膜和玻璃纤维制隔膜具有对有机溶剂化学稳定的性质,能够将与电解液的反应性抑制为较低,故优选。由多孔性片构成的隔膜的厚度没有限定,在车辆的马达驱动用二次电池的用途中,单层或多层的总厚度优选为4~60 μm 。另外,优选由多孔性片构成的隔膜的微细孔径最大为10 μm 以下(通常为10~100nm左右)、空孔率为20~80%。

[0224] 作为无纺布,将棉、人造丝、醋酸酯、尼龙(注册商标)、聚酯;PP、PE等聚烯烃;聚酰亚胺、芳族聚酰胺等现有公知的物质单独使用或混合使用。无纺布隔膜的孔率优选为50~90%。此外,无纺布隔膜的厚度优选为5~200 μm 、特别优选为10~100 μm 。厚度小于5 μm 时,电解液的保持性变差;超过200 μm 的情况下,电阻有时增大。

[0225] 实施例

[0226] 下面,基于实施例具体说明本发明。在下述实施例中,除非特别提及,否则“份”、“%”分别表示“重量份”、“重量%”。

[0227] 合成例1(化合物A的合成)

[0228] 在反应容器中加入作为具有主体基团的聚合性单体的6-丙烯酰胺甲基- α -环糊精21mg(0.02mmol)、和按照后述丙烯酰胺添加后的溶液浓度为2mol/kg的方式加入的纯水,由此制备出混合物(混合工序)。在全部聚合性单体中,具有主体基团的聚合性单体为1mol%。

[0229] 将该混合物加热到80 $^{\circ}\text{C}$ 以上并搅拌后,添加丙烯酸141mg(1.96mmol)、过硫酸铵5mg(0.02mmol)、[2-(二甲基氨基)乙基]二甲胺3.0 μL ,在室温下聚合1小时,由此得到高分子材料。

[0230] 合成例2(化合物B的合成)

[0231] 使具有主体基团的聚合性单体为6-丙烯酰胺甲基- β -环糊精,除此以外利用与合成例1相同的方法得到高分子材料。

[0232] 合成例3(化合物C的合成)

[0233] 使具有主体基团的聚合性单体为6-丙烯酰胺甲基- γ -环糊精,除此以外利用与合成例1相同的方法得到高分子材料。

[0234] 合成例4(化合物D的合成)

[0235] 使具有主体基团的聚合性单体为6-丙烯酰胺甲基- γ -环糊精,代替丙烯酸而使用丙烯酰胺,除此以外利用与合成例1相同的方法得到高分子材料。

[0236] 合成例5(化合物E的合成)

[0237] 将作为具有主体基团的聚合性单体的全乙酰基-6-丙烯酰胺甲基- γ -环糊精47mg(0.02mmol)、丙烯酸71mg(0.99mmol)和丙烯酸乙酯99mg(0.99mmol)混合,将该混合物加热到80 $^{\circ}\text{C}$ 以上并搅拌。需要说明的是,以下,将该丙烯酸与丙烯酸乙酯的总摩尔数记为主单体摩尔数,将摩尔比例记为主单体比。

[0238] 在该混合物中加入光引发剂Irgacure 184(0.02mmol),利用高压汞灯进行5分钟紫外线照射,得到作为固化物的高分子材料。

[0239] 合成例6(化合物F的合成)

[0240] 使具有主体基团的聚合性单体为全乙酰基-6-丙烯酰胺甲基- γ -环糊精,使其为

0.01mol,使丙烯酸与丙烯酸乙酯的主单体摩尔数为1.99mol,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0241] 合成例7(化合物G的合成)

[0242] 使具有主体基团的聚合性单体为全乙酰基-6-丙烯酰胺甲基- γ -环糊精,使其为0.04mol,使丙烯酸与丙烯酸乙酯的主单体摩尔数为1.96mol,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0243] 合成例8(化合物H的合成)

[0244] 使主单体比为20:80,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0245] 合成例9(化合物I的合成)

[0246] 使主单体比为40:60,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0247] 合成例10(化合物J的合成)

[0248] 使主单体比为60:40,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0249] 合成例11(化合物K的合成)

[0250] 使主单体比为80:20,除此以外利用与合成例5相同的方法得到高分子材料。

[0251] (化合物L)

[0252] 化合物L使用市售的聚丙烯酸(Aldrich公司制造、粘均分子量450,000)。

[0253] (化合物M)

[0254] 化合物M使用市售的聚轮烷(Advanced Soft Materials公司制造、商品名:SeRM Super Polymer SH3400M(重均分子量400,000))。聚轮烷为下述材料:线状高分子为聚乙二醇,环状分子为聚己内酯接枝 α -环糊精,末端基团为金刚烷胺,通过使环状分子在线状高分子上滑动而显示出高伸缩性。

[0255] 合成例12(电解液的制造)

[0256] 将作为高介电常数溶剂的碳酸亚乙酯、氟代碳酸乙烯酯和作为低粘度溶剂的碳酸甲乙酯按照体积比30/20/50的方式混合,以达到1.5摩尔/升的浓度的方式向其中添加 LiPF_6 ,得到非水电解液。

[0257] 实施例1~11、比较例1~2

[0258] (锂离子二次电池的制作)

[0259] [正极的制作]

[0260] 将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)95重量%、作为导电材料的乙炔黑2重量%和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)3重量%在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,进行浆料化。将所得到的正极合剂浆料均匀地涂布到厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔集电体上,进行干燥后,利用压力机进行压缩成型,制成正极层积体。利用冲切机将正极层积体冲切成直径1.6cm的大小,制作出圆形的正极材料。

[0261] [负极的制作]

[0262] 按照固体成分比为60/32/8(重量%比)的方式混合作为负极活性物质的人造石墨粉末和非晶硅(SiO)、与本发明的特定的高分子,准备了为浆料状的负极合剂浆料。均匀地涂布到厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔上,进行干燥后,利用压力机进行压缩成型,制成负极。利用冲切机冲切成直径1.6cm的大小,制作出圆形的负极材料。

[0263] [纽扣电池的制作]

[0264] 使上述圆形的正极和负极隔着厚度20 μm 的微孔性聚乙烯膜(隔膜)相向,注入上述得到的非水电解液,在电解液充分渗透到隔膜等后,进行封装,进行预充电、老化,制作出纽扣型的锂离子二次电池。

[0265] 实施例12

[0266] 将人造石墨粉末和非晶硅(SiO)、化合物I、化合物L的固体成分比变更为60/32/3/5(重量%比),除此以外与实施例1同样地制作出锂离子二次电池。

[0267] 实施例13

[0268] 使用人造石墨粉末和非晶硅(SiO)、化合物I、浓度1重量%的羧甲基纤维素钠(CMC)的水性分散体(羧甲基纤维素钠的浓度1重量%),将CMC的固体成分比变更为60/32/6/2(重量%比),除此以外与实施例1同样地制作出锂离子二次电池。

[0269] (比较例3)

[0270] 作为负极活性物质,使用人造石墨粉末和非晶硅(SiO)60重量%、32重量%,作为增稠剂、粘结剂,分别使用羧甲基纤维素钠(CMC)的水性分散体(羧甲基纤维素钠的浓度1重量%),作为羧甲基纤维素钠的固体成分使用4重量%,并且使用苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)的水性分散体(苯乙烯·丁二烯橡胶的浓度50重量%),作为苯乙烯·丁二烯橡胶的固体成分加入4重量%,利用分散器混合,进行浆料化。将该浆料均匀地涂布到厚度10 μm 的铜箔的单面,干燥后进行压制,作为负极。

[0271] 使用如此得到的负极,除此以外与实施例1同样地制备出锂离子二次电池。

[0272] (电池特性的测定)

[0273] (循环容量保持率)

[0274] 对于上述制造的二次电池,在45 $^{\circ}\text{C}$ 下以相当于1C的电流进行恒流-恒压充电(下文中记为“CC/CV充电”)(0.1C截止)至4.1V后,以1C的恒流放电至3V,以此作为1次循环,由第1次循环的放电容量求出初始放电容量。此处,1C表示将电池的基准容量以1小时放电的电流值,例如,0.1C表示其1/10的电流值。再次进行CC/CV充电(0.1C截止)至4.1V后,利用相同的方法进行充放电,测定100次循环后的放电容量。基于下式,求出100次循环后的放电容量相对于初始放电容量的比例,将其作为循环容量保持率(%)。测定温度为45 $^{\circ}\text{C}$ 。结果示于下述表1。

[0275] $(100\text{次循环后的放电容量}) / (\text{初始放电容量}) \times 100 = \text{循环容量保持率}(\%)$

[0276] (电阻增加率)

[0277] 将在规定的充放电条件(以1C、特定的电压充电至充电电流达到0.05C,以相当于1C的电流放电至3.0V)下进行的充放电循环作为1次循环,测定3次循环后的电阻与100次循环后的电阻。测定温度设为-10 $^{\circ}\text{C}$ 。基于下式求出电阻增加率。结果示于下述表1。

[0278] $\text{电阻增加率}(\%) = 100\text{次循环后的电阻}(\Omega) / 3\text{次循环后的电阻}(\Omega) \times 100$

[0279] 将化合物A~K在25 $^{\circ}\text{C}$ 下浸渍于丙酮中,进行溶胀试验,结果可知溶胀率超过2000%。由于化合物A~K溶胀于丙酮中,因此可知即便不使用化学交联剂,也具有交联结构。因此,推测化合物A~K形成了丙烯酸乙酯的聚合物在主体基团的环内贯穿而形成的可动性交联聚合物。

[0280] 需要说明的是,溶胀率基于下式算出。

[0281] $\text{溶胀率}(\%) = (\text{溶胀后的重量} / \text{溶胀前的重量}) \times 100$

[0282] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
高分子成分 (负极合剂中的重量%)	化合物A (8)	化合物B (8)	化合物C (8)	化合物D (8)	化合物E (8)
容量保持率 (%)	64	66	65	63	77
电阻增加率 (%)	245	241	232	228	211

[0283]

	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
高分子成分 (负极合剂中的重量%)	化合物F (8)	化合物G (8)	化合物H (8)	化合物I (8)	化合物J (8)
容量保持率 (%)	70	72	69	75	80
电阻增加率 (%)	223	215	219	218	212

[0284]

	实施例11	实施例12	实施例13	比较例1	比较例2	比较例3
高分子成分 (负极合剂中的重量%)	化合物K (8)	化合物I(3) 化合物L (5)	化合物I(6) CMC(2)	化合物L (8)	化合物M (8)	CMC(4) SBR(4)
容量保持率 (%)	81	70	65	51	54	52
电阻增加率 (%)	210	234	241	273	314	261

[0285]

[0286] 由表1的结果可知,使用了本发明的粘结剂的实施例的锂离子电池由于循环特性试验后的放电容量保持率高,因此显示出优异的寿命特性。此外,实施例的锂离子电池的电阻增加率明显小于比较例的电阻增加率,因此表明电极的体积变化小于比较例。

[0287] 工业实用性

[0288] 通过使用本发明的电化学器件用粘结剂,能够改善可用作便携式电源、汽车用电源等各种电源的电化学器件、特别是高输出的二次电池的寿命特性。