



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111566858 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 21

(21) 申请号 201880083973.2
 (22) 申请日 2018.12.26
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111566858 A
 (43) 申请公布日 2020.08.21
 (30) 优先权数据
 2017-249038 2017.12.26 JP
 2018-185956 2018.09.28 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.06.24
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/047876 2018.12.26
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/131771 JA 2019.07.04
 (73) 专利权人 株式会社大阪曹達
 地址 日本国大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号
 (72) 发明人 进藤大明 高桥一博 松尾孝
 (74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
 专利代理师 龚敏 王刚

(51) Int. Cl.
H01M 4/62 (2006.01)
G08F 220/10 (2006.01)
H01G 11/38 (2006.01)
 (56) 对比文件
 CN 106063005 A, 2016.10.26
 WO 2017110901 A1, 2017.06.29
 CN 105830263 A, 2016.08.03
 WO 2017086215 A1, 2017.05.26
 JP 2010061930 A, 2010.03.18
 JP 2014035900 A, 2014.02.24
 CN 104115316 A, 2014.10.22
 JP 2010097817 A, 2010.04.30
 JP H1021964 A, 1998.01.23
 JP H07296821 A, 1995.11.10
 JP 2004296431 A, 2004.10.21
 CN 101926032 A, 2010.12.22
 WO 2017130940 A1, 2017.08.03
 WO 2012173089 A1, 2012.12.20
 JP 2003231848 A, 2003.08.19
 审查员 马海燕

权利要求书2页 说明书22页

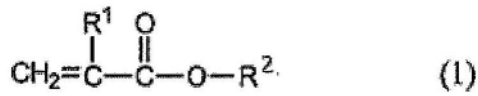
(54) 发明名称
 电极用粘合剂、电极以及蓄电器件

(57) 摘要
 本发明的目的在于提供一种电极用粘合剂，其在电极中使用时具有优异的粘合性，并具有优异的弯曲性(挠性)，在蓄电器件中使用时充放电效率优异。本发明提供以特定的摩尔比构成的聚合物作为电极用粘合剂，所述聚合物包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元、来自具有芳香族基团的酯单体的结构单元。

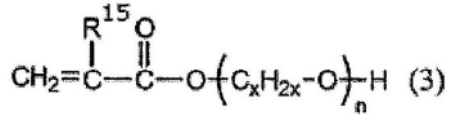
CN 111566858 B

1. 一种电极用粘合剂,其特征在于,包含一种聚合物,

所述聚合物含有来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元(A)、来自下述通式(1)表示的单体的结构单元(B)和来自下述通式(3)表示的具有羟基的单体的结构单元(C):



式(1)中, R^1 为氢或碳原子数1~4的烷基, R^2 为具有或不具有取代基的芳香族基团;

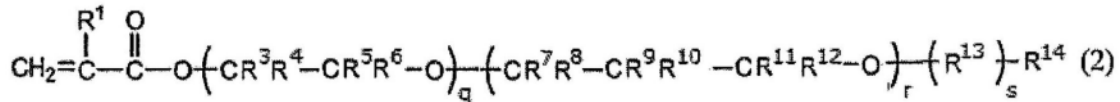


式(3)中, R^{15} 为氢原子或碳原子数1~4的直链或支链烷基, x 为2~8的整数, n 为2~30的整数;

所述聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5。

2. 根据权利要求1所述的电极用粘合剂,其特征在于,

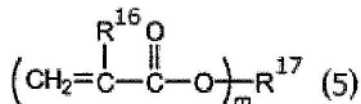
结构单元(B)为来自下述通式(2)表示的单体的结构单元:



式中, R^1 为氢或碳原子数1~4的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 为氢、羟基、碳原子数1~3的烷基、具有或不具有取代基的芳香族基团中的任一者, R^{13} 为碳原子数1~3的亚烷基或羰基, R^{14} 为具有或不具有取代基的芳香族基团, q 、 r 为0~3的整数, s 为0~1的整数。

3. 根据权利要求1所述的电极用粘合剂,其中,所述聚合物还包含来自5官能度以下的多官能度(甲基)丙烯酸酯单体的结构单元(D)。

4. 根据权利要求3所述的电极用粘合剂,其中,所述结构单元(D)中,所述5官能度以下的多官能度(甲基)丙烯酸酯单体为下述通式(5)表示的化合物:



式中, R^{16} 各自相同或不同,为氢原子或甲基; R^{17} 为5价以下的碳原子数2~100的有机基团; m 为5以下的整数。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电极用粘合剂,其中,来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元(A)为来自具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元。

6. 一种电极用粘合剂组合物,其特征在于,包含权利要求1~5中任一项所述的电极用粘合剂。

7. 一种电极材料,其特征在于,包含权利要求1~5中任一项所述的电极用粘合剂。

8. 一种电极材料,其特征在于,包含权利要求1~5中任一项所述的电极用粘合剂和活性物质。

9. 根据权利要求8所述的电极材料,其中,所述电极材料使用活性炭作为活性物质。

10. 根据权利要求8所述的电极材料,其中,所述电极材料使用硅系化合物作为活性物

质。

11. 一种电极,其特征在于,包含权利要求8~10中任一项所述的电极材料。
12. 一种蓄电器件,其特征在于,具备权利要求11所述的电极。

电极用粘合剂、电极以及蓄电器件

技术领域

[0001] 本发明涉及电极用粘合剂、包含该电极用粘合剂的电极、以及具备该电极的蓄电器件,其中,上述电极用粘合剂用于锂离子二次电池和镍氢二次电池等二次电池、电化学电容器等蓄电器件,特别是用于使用有机溶剂等非水电解质作为电解质的非水电解质系蓄电器件。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池、电化学电容器等蓄电器件被用于移动电话、笔记本电脑、摄像机等电子机器。最近由于对于环境保护的意识提高、相关法律的完备,也在推进作为电动汽车、混合动力汽车等车载用途或家庭用蓄电用蓄电池的应用。

[0003] 另外,在推进这些应用的同时,谋求蓄电器件高性能化,进行电极等部件的改良。在这样的蓄电器件中使用的电极通常将由活性物质、导电助剂、粘合剂、溶剂组成的电极材料涂布于集流体上并进行干燥而得到。

[0004] 因此,近年尝试改良电极中使用的粘合剂。提出了通过改良粘合剂,可提高活性物质彼此的粘合性、活性物质与导电助剂的粘合性、以及活性物质与集流体的粘合性,提高电学特性(例如,循环特性、低温下的输出特性、低电阻化)。

[0005] 对于粘合剂,希望其用于电极时粘合性优异,能够赋予蓄电器件优异的电学特性,例如专利文献1提出了新的粘合剂。但是,近年谋求粘合性特别优异的粘合剂,需要进行进一步的研究。

[0006] 因此,专利文献2、3例示芳香族单体作为聚合物的结构单元之一,但是在实施例的聚合物中没有任何具体的公开。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2013/180103号

[0010] 专利文献2:日本专利申请特开2001-35496号

[0011] 专利文献3:国际公开第2017/047379号

发明内容

[0012] (发明要解决的技术问题)

[0013] 本发明的目的在于提供一种电极用粘合剂,其在电极中使用时具有优异的粘合性,并具有优异的弯曲性(挠性),在蓄电器件中使用时充放电效率优异。

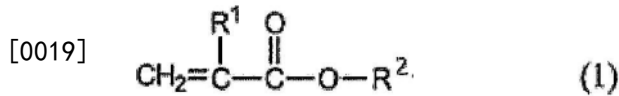
[0014] (用于解决技术问题的技术方案)

[0015] 本发明人为了实现上述目的进行深入研究,结果发现:使用包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元、来自具有芳香族基团的酯单体的结构单元且以特定的摩尔比构成的聚合物作为电极用粘合剂,上述聚合物,从而在电极中使用时发挥优异的粘合性和弯曲性,并且在蓄电器件中使用时发挥优异的充放电效率,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及以下内容。

[0017] 方案1一种电极用粘合剂,其包含一种聚合物,所述聚合物包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元(A)、来自下述通式(1)表示的单体的结构单元(B):

[0018] [化1]

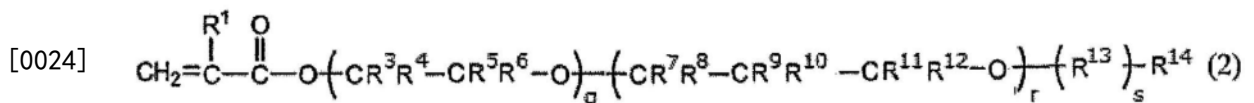


[0020] (式中,R¹为氢或碳原子数1~4的烷基,R²为可具有取代基的芳香族基团。)

[0021] 所述聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5。

[0022] 方案2根据方案1记载的电极用粘合剂,其特征在于,结构单元(B)为来自下述通式(2)表示的单体的结构单元:

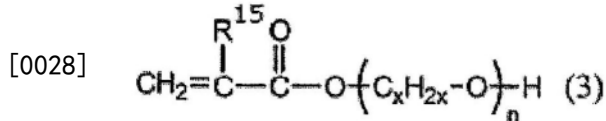
[0023] [化2]



[0025] (式中,R¹为氢或碳原子数1~4的烷基,R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²为氢、羟基、碳原子数1~3的烷基、可具有取代基的芳香族基团中的任一者,R¹³为碳原子数1~3的亚烷基或羰基,R¹⁴为可具有取代基的芳香族基团,q、r为0~3的整数,s为0~1的整数。)

[0026] 方案3根据方案1或2记载的电极用粘合剂,其中,所述聚合物还含有结构单元(C),所述结构单元(C)来自下述通式(3)表示的具有羟基的单体:

[0027] [化3]

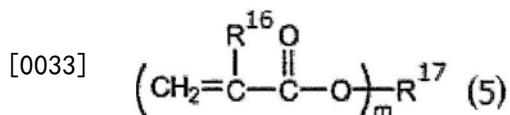


[0029] (式中,R¹⁵为氢原子或碳原子数1~4的直链或支链的烷基,x为2~8的整数,n为2~30的整数。)

[0030] 方案4根据方案1~3中任一项记载的电极用粘合剂,其中,所述聚合物还含有结构单元(D),所述结构单元(D)来自5官能度以下的多官能度(甲基)丙烯酸酯单体。

[0031] 方案5根据方案4记载的电极用粘合剂,其中,所述结构单元(D)中,所述5官能度以下的多官能度(甲基)丙烯酸酯单体为下述通式(5)表示的化合物:

[0032] [化4]



[0034] (式中,R¹⁶各自相同或不同,为氢原子或甲基,R¹⁷为5价以下的碳原子数2~100的有机基团,m为5以下的整数。)

[0035] 方案6根据方案1~5中任一项记载的电极用粘合剂,其中,来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元(A)为来自具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元。

[0036] 方案7一种电极用粘合剂组合物,其包含方案1~6中任一项记载的电极用粘合剂。

- [0037] 方案8一种电极材料,其包含方案1~6中任一项记载的电极用粘合剂。
- [0038] 方案9一种电极材料,其包含方案1~6中任一项记载的电极用粘合剂和活性物质。
- [0039] 方案10根据方案9记载的电极材料,其中,使用活性炭作为活性物质。
- [0040] 方案11根据方案9记载的电极材料,其中,使用硅系化合物作为活性物质。
- [0041] 方案12一种电极,其包含方案9~11中任一项记载的电极材料。
- [0042] 方案13一种蓄电器件,其具备方案12记载的电极。
- [0043] [发明的效果]
- [0044] 根据本发明,可提供一种电极用粘合剂,其在电极中使用时具有优异的粘合性且具有优异的弯曲性,在蓄电器件中使用时充放电效率优异。另外,根据本发明,可提供包含该电极用粘合剂的电极用粘合剂组合物、电极材料和电极,以及具备该电极的蓄电器件。
- [0045] 本发明的电极用粘合剂具有优异的粘合性。特别是本发明的电极用粘合剂在使用活性炭作为电极材料中的活性物质的情况下,可得到优异的粘合性,因此是有用的。
- [0046] 本发明的电极用粘合剂在使用硅系化合物作为负极中使用的活性物质的情况下,可得到特别显著的效果。通常,充放电中的体积变化在使用碳材料的情况下为约10%,然而在使用硅系化合物的情况下,由于伴随接近200%的体积变化,因此存在充放电循环引起的容量降低大的问题。本发明中,即使在使用硅系化合物作为负极中使用的活性物质的情况下,也能够在不损害效果的情况下,具有高的粘合性、优异的弯曲性(挠性)、高的充放电效率以及低的直流内部电阻,因此是有用的。

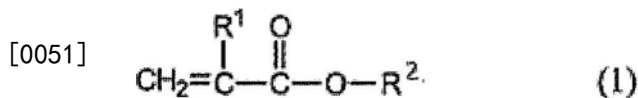
具体实施方式

[0047] 本说明书中,蓄电器件是指包括二次电池(锂离子二次电池和镍氢二次电池等)、电化学电容器的蓄电器件。另外,本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”,对于与此类似的用语也是同样的。

[0048] <1. 电极用粘合剂>

[0049] 本发明的电极用粘合剂的特征在于,包含一种聚合物,所述聚合物包含来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元(A)、来自下述通式(1)表示的单体的结构单元(B):

[0050] [化5]



[0052] (式中,R¹为氢或碳原子数1~4的烷基,R²为可具有取代基的芳香族基团。),

[0053] 所述聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5。

[0054] 以下对本发明的聚合物的结构单元详细进行说明。

[0055] 结构单元(A)为来自(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元。

[0056] 结构单元(A)优选为来自具有碳原子数1~12的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,更优选为来自具有碳原子数1~8的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,进一步优选为来自具有碳原子数1~6的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元,特别优选为来自具有碳原子数2~4的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体的结构单元。

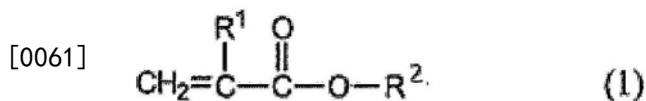
[0057] 作为优选的结构单元(A)的具体例,可例示来自以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、

(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸月桂酯等。结构单元(A)可以是1种,也可以是2种以上。

[0058] 聚合物中的结构单元(A)的比率,以聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5的范围为限度,没有特别限制。聚合物中的结构单元(A)的比率的下限优选为30摩尔%以上,更优选为35摩尔%以上,特别优选为40摩尔%以上。另外,聚合物中的结构单元(A)的比率的上限优选为75摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,特别优选为60摩尔%以下。通过设为上述范围在乳液的稳定性提高方面优选。

[0059] 结构单元(B)为来自下述通式(1)的结构单元:

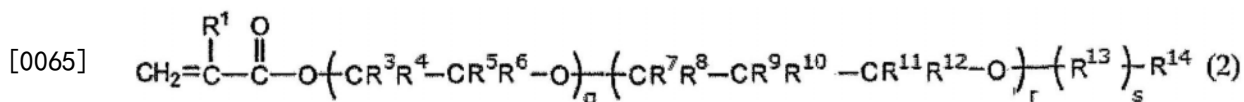
[0060] [化6]



[0062] (式中, R^1 为氢或碳原子数1~4的烷基, R^2 为可具有取代基的芳香族基团。)

[0063] 结构单元(B)优选为来自下述通式(2)表示的单体的结构单元:

[0064] [化7]



[0066] (式中, R^1 为氢或碳原子数1~4的烷基, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 为氢、羟基、碳原子数1~3的烷基、可具有取代基的芳香族基团中的任一者, R^{13} 为碳原子数1~3的亚烷基或羰基, R^{14} 为可具有取代基的芳香族基团, q 、 r 为0~3的整数, s 为0~1的整数。)

[0067] 结构单元(B)中,

[0068] R^1 为氢或碳原子数1~4的烷基,优选为氢或碳原子数1~2的烷基,特别优选为氢或甲基。

[0069] R^2 为可具有取代基的芳香族基团。作为取代基,可举出烷基、甲基、乙基、异丙基等烷基,乙烯基等不饱和烃基,氟基、氯基、溴基、碘基等卤素基团,氨基、硝基、羧基等。此外,可以具有2个以上的芳香环。

[0070] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 为氢、羟基、碳原子数1~3的烷基、可具有取代基的芳香族基团中的任一者,优选为氢、羟基、碳原子数1~2的烷基、可具有取代基的芳香族基团中的任一者。

[0071] R^{13} 为碳原子数1~3的亚烷基或羰基,优选为碳原子数1~2的亚烷基或羰基。

[0072] R^{14} 为可具有取代基的芳香族基团,作为芳香族基团,优选为芳基、苄基、苯氧基。作为取代基,可举出烷基、甲基、乙基、异丙基等烷基,乙烯基等不饱和烃基,氟基、氯基、溴基、碘基等卤素基团,氨基、硝基、羧基等。此外,可以具有2个以上的芳香环。

[0073] q 、 r 为0~3的整数,优选为0~2的整数,优选满足 $q+r \geq 1$ 。 s 为0~1的整数。

[0074] 作为优选的结构单元(B)的具体例,可例示来自以下物质的结构单元:(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、新戊二醇-(甲基)

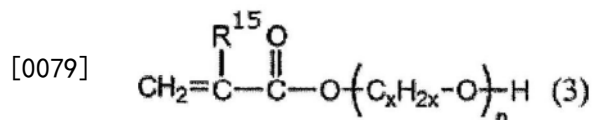
丙烯酸-苯甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯等。结构单元(B)可以是1种,也可以是2种以上。

[0075] 聚合物中的结构单元(B)的比率,以聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5的范围为限度,没有特别限制。聚合物中的结构单元(B)的比率的下限优选为20摩尔%以上,更优选为24摩尔%以上,特别优选为27摩尔%以上。另外,聚合物中的结构单元(B)的比率的上限优选为60摩尔%以下,更优选为55摩尔%以下,特别优选为50摩尔%以下。通过设为上述范围,在电极中使用,在集电箔与活性物质的亲和性提高方面优选。

[0076] 聚合物中,聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比(结构单元(A) mol/结构单元(B) mol)优选为0.5以上,更优选为0.75以上,特别优选为1以上;优选为2.5以下,更优选为2.2以下,特别优选为2以下。通过设为上述范围,本发明的粘合剂在电极中使用,具有优异的粘合性且具有优异的弯曲性,在蓄电器件中使用时充放电效率优异。

[0077] 在电极中使用,提高离子传导性的方面,优选聚合物中包含来自下述通式(3)表示的具有羟基的单体的结构单元(C):

[0078] [化8]



[0080] (式中,R¹⁵为氢原子或碳原子数1~4的直链或支链的烷基,x为2~8的整数,n为2~30的整数。)

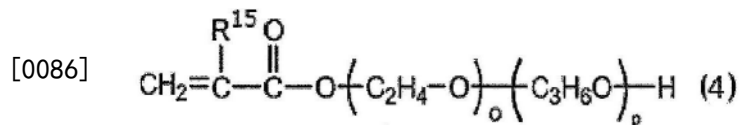
[0081] 通式(3)中,作为R¹⁵,可优选举出氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基和异丁基等。优选为氢原子或甲基。即,结构单元(C)中,具有羟基的单体优选为(R¹⁵为氢原子或甲基的)(甲基)丙烯酸酯单体。

[0082] 通式(3)中,作为(C_xH_{2x}O),为直链或支链的烷基醚基团,x为2~8的整数,优选为2~7的整数,更优选为2~6的整数。

[0083] 通式(3)中,n为2~30的整数,优选为2~25的整数,更优选为2~20的整数。

[0084] 结构单元(C)优选为来自以下通式(4)表示的具有羟基的单体。

[0085] [化9]



[0087] 通式(4)中,R¹⁵为氢原子或碳原子数1~4的直链或支链的烷基,o为0~30的整数,p为0~30的整数,o+p为2~30。此处,o和p仅表示该结构单元的组成比,并不是仅意味着由(C₂H₄O)的重复单元的嵌段和(C₃H₆O)的重复单元的嵌段构成的化合物,可以是(C₂H₄O)的重复单元和(C₃H₆O)的重复单元交替·无规配置的或无规部与嵌段部混合存在的化合物。

[0088] 通式(4)中,作为R¹⁵,可优选举出氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基和异丁基等。优选为氢原子或甲基。即,结构单元(C)中,具有羟基的单体优选为(R¹⁵为氢原子或甲基的)(甲基)丙烯酸酯单体。

[0089] 通式(4)中,o为0~30的整数,p为0~30的整数,o+p为2~30;优选o为0~25的整

数, p 为 0~25 的整数, $o+p$ 为 2~25; 特别优选 o 为 0~20 的整数, p 为 0~20 的整数, $o+p$ 为 2~20。

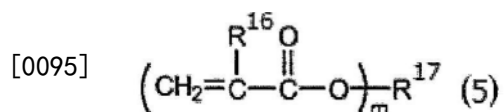
[0090] 作为通式 (3) 表示的具有羟基的单体的具体例, 可举出二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯; 二丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯和聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯; 聚乙二醇-丙二醇-单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-伸丁二醇-单(甲基)丙烯酸酯等。这些单体可使用 1 种或并用 2 种以上。其中, 优选为四乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯。

[0091] 结构单元 (C) 可以是 1 种, 也可以是 2 种以上。

[0092] 在聚合物包含结构单元 (C) 的情况下, 其比率以聚合物中的结构单元 (A) 相对于结构单元 (B) 的摩尔比为 0.5~2.5 的范围为限度, 没有特别限制。聚合物中, 结构单元 (C) 的摩尔比率的下限优选为 0.5 摩尔% 以上, 更优选为 1.0 摩尔% 以上, 特别优选为 2.0 摩尔% 以上。聚合物中的结构单元 (C) 的比率的上限优选为 15 摩尔% 以下, 更优选为 12 摩尔% 以下, 特别优选为 10 摩尔% 以下。

[0093] 在使粘合剂粒子稳定的方面, 优选聚合物中包含来自 5 官能度以下的多官能度(甲基)丙烯酸酯单体的结构单元 (D)。结构单元 (D) 优选为来自下述通式 (5) 的结构单元。

[0094] [化 10]



[0096] 通式 (5) 中, R^{16} 各自相同或不同, 为氢原子或甲基, R^{17} 为 5 价以下的碳原子数 2~100 的有机基团, m 为 5 以下的整数。

[0097] 通式 (5) 中, m 优选为 2~5 (即, 结构单元 (D) 为来自 2 官能度~5 官能度的(甲基)丙烯酸酯的结构单元), 更优选为 3~5 (即, 结构单元 (D) 为来自 3 官能度~5 官能度的(甲基)丙烯酸酯的结构单元), 特别优选为 3~4 (即, 结构单元 (D) 为来自 3 官能度~4 官能度的(甲基)丙烯酸酯的结构单元)。

[0098] 结构单元 (D) 中, 作为来自 2 官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元的具体例, 可举出来自以下的 2 官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元: 三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚伸丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-[5-乙基-5-(羟甲基)-1,3-二恶烷-2-基]-2-甲基-1-丙醇(dioxane glycol)二(甲基)丙烯酸酯、双(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0099] 结构单元 (D) 中, 作为来自 3 官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元的具体例, 可举出来自以下的 3 官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元: 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷 E0 加成三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷 P0 加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三(甲基)丙烯酰氧基甲基乙基琥珀酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己内酯改性三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、甘油 E0 加成三(甲基)丙烯酸酯、甘油 P0 加成三(甲基)丙烯酸酯和三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。其中, 优选

为来自选自以下物质的3官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷E0加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯。

[0100] 结构单元(D)中,作为来自4官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元的具体例,可举出来自以下的4官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元:二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇E0加成四(甲基)丙烯酸酯等。

[0101] 结构单元(D)中,作为来自5官能度(甲基)丙烯酸酯的结构单元的具体例,可举出来自二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

[0102] 在聚合物包含结构单元(D)的情况下,其比率以聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5的范围为限度,没有特别限制。聚合物中的结构单元(D)的摩尔比率的下限优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.1摩尔%以上,特别优选为0.2摩尔%以上。结构单元(D)的比率的上限优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下,特别优选为3摩尔%以下。

[0103] 在电极中使用时提高与活性物质的亲和性的方面,优选聚合物中包含来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元(E)。

[0104] 作为结构单元(E),可例示来自选自丙烯酸、甲基丙烯酸的化合物的结构单元。聚合物具有的结构单元(E)可以是1种,也可以是2种以上。

[0105] 在聚合物包含结构单元(E)的情况下,其比率以聚合物中的结构单元(A)相对于结构单元(B)的摩尔比为0.5~2.5的范围为限度,没有特别限制。聚合物中的结构单元(E)的比率的下限优选为3摩尔%以上,更优选为4摩尔%以上,特别优选为5摩尔%以上。另外,结构单元(E)的比率的上限优选为15摩尔%以下,更优选为13摩尔%以下,特别优选为12摩尔%以下。

[0106] 作为聚合物,除上述以外,作为来自其它单体的结构单元,可具有来自选自以下物质的单体的结构单元:富马酸、马来酸、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、 α -氯丙烯腈、丁烯腈、 α -乙基丙烯腈、 α -氰基丙烯酸酯、偏二氯乙烯、富马腈。

[0107] 作为得到聚合物的方法,可使用常见的乳液聚合法、无皂乳液聚合法等。具体而言,在带有搅拌机和加热装置的密闭容器中在室温下将含有单体、乳化剂、聚合引发剂、水、根据需要使用的分散剂、链转移剂、pH调整剂等组合物在不活泼气体气氛下进行搅拌从而使单体等在水乳化。乳化的方法可适用利用搅拌、剪切、超声波等的方法等,可使用搅拌桨、均质机等。接着,通过一边搅拌一边使温度上升来开始聚合,可得到聚合物在水中分散而成的球形的聚合物的胶乳。关于聚合时的单体的添加方法,除了整体批量投入以外,也可以为单体滴加、预乳液滴加等,也可以并用这些方法中的2种以上。此外,预乳液滴加是指先使单体、乳化剂、水等预乳化,再滴加该乳液的添加方法。

[0108] 本发明中使用的乳化剂没有特别限定。乳化剂为表面活性剂,该表面活性剂中可包含具有反应性基团的反应性表面活性剂。可使用乳液聚合法中通常使用的非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂等。

[0109] 作为非离子型表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯-醇-醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯多环苯基醚、聚氧化烯烷基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯和聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等,作为反应性的非离子型表面活性剂,可举出LATEMUL PD-420、430、450(花王公司制造)、ADEKA REASOAP ER(ADEKA公司制造)、AQUALON

RN(第一工业制药公司制造)、ANTOX LMA(日本乳化剂公司制造)、ANTOX EMH(日本乳化剂公司制造)等。

[0110] 作为阴离子型表面活性剂,可举出硫酸酯型、羧酸型或磺酸型金属盐、铵盐、三乙醇铵盐、磷酸酯型表面活性剂等。优选为硫酸酯型、磺酸型、磷酸酯型,特别优选为硫酸酯型。作为硫酸酯型阴离子型表面活性剂的代表例可举出十二烷基硫酸等烷基硫酸的金属盐、铵盐;或烷基硫酸三乙醇胺、聚氧乙烯十二烷基醚硫酸、聚氧乙烯异癸醚硫酸、聚氧乙烯十三烷基醚硫酸等聚氧乙烯烷基醚硫酸的金属盐、铵盐;或聚氧乙烯烷基醚硫酸三乙醇胺等,作为硫酸酯型的反应性阴离子型表面活性剂的具体例,可举出LATEMUL PD-104、105(花王公司制造)、ADEKA REASOAP SR(ADEKA公司制造)、AQUALON HS(第一工业制药公司制造)、AQUALON KH(第一工业制药公司制造)。可优选举出十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵、十二烷基硫酸三乙醇胺、十二烷基苯磺酸钠、LATEMUL PD-104等。

[0111] 这些非离子型表面活性剂和/或阴离子型表面活性剂可以使用1种或2种以上。

[0112] 反应性表面活性剂的反应性是指含有反应性双键且在聚合时与单体进行聚合反应的性质。即,反应性表面活性剂在制造聚合物的聚合时作为单体的乳化剂发挥作用,并且聚合后变为与聚合物的一部分共价结合而被并入的状态。因此,乳液聚合以及制造的聚合物的分散良好,作为电极用粘合剂的物性(弯曲性、粘合性)优异。

[0113] 乳化剂的结构单元的量在乳液聚合法中为通常使用的量即可。具体而言,相对于投入的单体量(100质量%)为0.01~25质量%的范围,优选为0.05~20质量%,进一步优选为0.1~20质量%。

[0114] 本发明中使用的聚合引发剂没有特别限定,可使用乳液聚合法、悬浮聚合法中通常使用的聚合引发剂。优选为乳液聚合法。乳液聚合法中可使用水溶性的聚合引发剂,悬浮聚合法中可使用油溶性的聚合引发剂。

[0115] 作为该水溶性的聚合引发剂的具体例,优选为过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐所代表的水溶性聚合引发剂;2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]或其盐酸盐或硫酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙基脒)或其盐酸盐或硫酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒]、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等水溶性偶氮化合物聚合引发剂。

[0116] 作为油溶性的聚合引发剂,优选为氢过氧化枯烯、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、叔丁基过氧化氢等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)等油溶性偶氮化合物聚合引发剂;氧化还原系引发剂。这些聚合引发剂可以使用1种或组合使用2种以上。

[0117] 聚合引发剂的使用量为乳液聚合法或悬浮聚合法中通常使用的量即可。具体而言,相对投入的单体量(100质量%),为0.01~10质量%的范围,优选为0.01~5质量%,进一步优选为0.02~3质量%。

[0118] 根据需要可使用链转移剂。作为链转移剂的具体例,可举出正己硫醇、正辛硫醇、叔辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、正硬脂基硫醇等烷基硫醇;2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、2,4-二苯基-4-甲基-2-戊烯、二硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸化合物;萜品油烯、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、单硫化四甲基秋兰姆等秋兰姆系化合物;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯化苯酚等苯酚系化合物;烯丙醇等烯丙基化合物;二氯甲烷、二溴甲烷、四溴化碳等卤代烃化合物; α -苄氧基苯乙烯、 α -

苄氧基丙烯腈、 α -苄氧基丙烯酰胺等乙烯基醚；三苯基乙烷、五苯基乙烷、丙烯醛、甲基丙烯醛、巯基乙酸、硫代苹果酸、巯基乙酸-2-乙基己酯等，可以使用这些链转移剂中的1种或2种以上。这些链转移剂的量没有特别限定，通常相对于投入单体量100质量份可使用0~5质量份。

[0119] 聚合物的制造中，聚合温度和聚合时间没有特别限定。可根据使用的聚合引发剂的种类等适当选择，通常聚合温度为20~100℃，聚合时间为0.5~100小时。

[0120] 本发明的电极用粘合剂具有聚合物，水分或乳化剂等其它物质可以包含于聚合物的内部或可以附着于外部。内部含有的或附着于外部的物质的量相对于聚合物100质量份，优选为7质量份以下，更优选为5质量份以下，特别优选为3质量份以下。

[0121] <2. 电极用粘合剂组合物>

[0122] 本发明的电极用粘合剂组合物同时含有上述的“1. 电极用粘合剂”部分中说明的本发明的电极用粘合剂和溶剂，可以是使电极用粘合剂分散于溶剂后得到的物质。溶剂可使用水、有机溶剂。作为有机溶剂，可例示甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、戊醇(Amyl alcohol)等醇类；丙酮、甲乙酮、环己酮等酮类；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类；二乙醚、二恶烷、四氢呋喃等醚类；N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等酰胺系极性有机溶剂；甲苯、二甲苯、氯甲苯、邻二氯苯、对二氯苯等芳香族烃类。

[0123] 本发明的电极用粘合剂组合物优选为电极用粘合剂分散于水中而得到的水系粘合剂组合物。

[0124] 本发明的电极用粘合剂组合物可以是使用在得到聚合物时制得的乳液的乳液。

[0125] 本发明的电极用粘合剂组合物中的电极用粘合剂的含量没有特别限定，但优选为以使电极用粘合剂的固体成分浓度为0.2~80质量%的方式含有，更优选为以使电极用粘合剂的固体成分浓度为0.5~70质量%的方式含有，特别优选为以使电极用粘合剂的固体成分浓度为0.5~60质量%的方式含有。此外，对于粘合剂组合物中的固体成分，通常可认为是聚合物和乳化剂(仅在乳液聚合中使用乳化剂的情况下)。

[0126] 本发明的电极用粘合剂组合物根据需要通过使用碱作为pH调整剂从而可调整pH。作为碱的具体例，可举出碱金属(Li、Na、K、Rb、Cs)氢氧化物、氨、无机铵化合物、有机胺化合物等。pH的范围为pH2~11，优选为pH3~10，进一步优选为pH4~9的范围。

[0127] <3. 电极材料>

[0128] 本发明的电极材料至少含有活性物质和上述的“1. 电极用粘合剂”部分中说明的本发明的电极用粘合剂，还可以进一步含有导电助剂。本发明的电极材料的制造中，也可使用同时含有本发明的电极用粘合剂和溶剂的“2. 电极用粘合剂组合物”部分中说明的本发明的电极用粘合剂组合物。具体而言，锂离子电池中，作为正极中使用的正极材料含有正极活性物质和本发明的电极用粘合剂，还可以进一步含有导电助剂，作为负极中使用的负极材料含有负极活性物质、本发明的电极用粘合剂，还可以进一步含有导电助剂；双电层电容器(电化学电容器)中，作为正极中使用的正极材料含有作为活性物质的活性炭和本发明的电极用粘合剂，还可以进一步含有导电助剂，作为负极中使用的负极材料含有作为活性物质的活性炭、本发明的电极用粘合剂，还可以进一步含有导电助剂。

[0129] 锂离子电池中使用的正极活性物质为由 AMO_2 、 AM_2O_4 、 A_2MO_3 、 $AMBO_4$ 中的任一组成构

成的含碱金属的复合氧化物。A为碱金属，M由单独1种或2种以上的过渡金属构成，其中一部分也可以含有非过渡金属。B由P、Si或其混合物构成。应予说明正极活性物质优选为粉末，其粒径优选为50微米以下，更优选为20微米以下。这些活性物质具有3V(vs.Li/Li+)以上的电动势。

[0130] 作为锂离子电池中使用的正极活性物质的优选的具体例，可举出 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xCrO_2 、 Li_xFeO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Mn}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Cr}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ti}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Cr}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ti}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Cr}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Ti}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Cr}_a\text{Fe}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Cr}_a\text{Ti}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_a\text{Ti}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Cr}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ti}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_d\text{Co}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_d\text{Ni}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_d\text{Cr}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_d\text{Fe}_{2-d}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_d\text{Ti}_{2-d}\text{O}_4$ 、 Li_yMnO_3 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Co}_{1-e}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Ni}_{1-e}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Fe}_{1-e}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Ti}_{1-e}\text{O}_3$ 、 Li_xCoPO_4 、 Li_xMnPO_4 、 Li_xNiPO_4 、 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{Mn}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{Ni}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{Fe}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_f\text{Ni}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_f\text{Fe}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_f\text{Fe}_{1-f}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Mn}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Fe}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_g\text{Ni}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_g\text{Fe}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_g\text{Fe}_{1-g}\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_h\text{Si}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_h\text{Si}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_h\text{Si}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Fe}_h\text{Si}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Mn}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Ni}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_g\text{Fe}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_g\text{Ni}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_g\text{Fe}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Ni}_g\text{Fe}_{1-g}\text{PhSi}_{1-h}\text{O}_4$ 等含锂的复合氧化物。(在此， $x=0.01\sim 1.2$ ， $y=0.01\sim 2.2$ ， $a=0.01\sim 0.99$ ， $b=0.01\sim 0.98$ ， $c=0.01\sim 0.98$ ，其中 $b+c=0.02\sim 0.99$ ， $d=1.49\sim 1.99$ ， $e=0.01\sim 0.99$ ， $f=0.01\sim 0.99$ ， $g=0.01\sim 0.99$ ， $h=0.01\sim 0.99$ 。)

[0131] 另外，锂离子电池中使用的上述优选的正极活性物质中，作为更优选的正极活性物质，具体而言，可举出 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xCrO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_yMnO_3 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Fe}_{1-e}\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_e\text{Ti}_{1-e}\text{O}_3$ 、 Li_xCoPO_4 、 Li_xMnPO_4 、 Li_xNiPO_4 、 Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_f\text{Fe}_{1-f}\text{PO}_4$ 。(在此， $x=0.01\sim 1.2$ ， $y=0.01\sim 2.2$ ， $a=0.01\sim 0.99$ ， $b=0.01\sim 0.98$ ， $c=0.01\sim 0.98$ ，其中， $b+c=0.02\sim 0.99$ ， $d=1.49\sim 1.99$ ， $e=0.01\sim 0.99$ ， $f=0.01\sim 0.99$ 。应予说明，上述的 x ， y 值会因充放电而有所增减。)

[0132] 作为锂离子电池中使用的负极活性物质，为由具有能够吸纳·释放锂离子的结构(多孔结构)的碳材料(天然石墨、人造石墨、无定形碳等)，或者能够吸纳·释放锂离子的锂、铝系化合物、锡系化合物、硅系化合物、钛系化合物等含有金属的粉末。粒径优选为10nm以上且100 μm 以下，进一步优选为20nm以上且20 μm 以下。另外，可以以金属与碳材料的混合活性物质的形式使用。应予说明，优选使用气孔率为70%左右的负极活性物质。

[0133] 当在本发明的粘合剂中特别是使用硅系化合物作为锂离子电池的负极中使用的活性物质时，可得到更显著的效果。

[0134] 作为硅系化合物，为Si元素、Si的合金、含Si的氧化物、含Si的碳化物等，可例示Si、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnSiO_x 、 LiSiO ，优选为 SiO_x ($0 < x \leq 2$)，例如为一氧化硅(SiO)等。

[0135] 硅系化合物相对于活性物质总量(100质量%)的含量的下限优选为1质量%以上，更优选为2质量%以上，特别优选为4质量%以上，上限优选为80质量%以下，更优选为60质量%以下，特别优选为40质量%以下。

[0136] 当使用硅系化合物作为负极中使用的活性物质时,优选在本发明的粘合剂中并用碳材料作为活性物质。

[0137] 作为碳材料,可例示石墨、低结晶态碳(软碳、硬碳)、炭黑(科琴黑、乙炔黑、槽黑、灯黑、油炉黑、热炭黑等)、富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角、碳原纤(Carbon fibril)等碳材料,优选为石墨。

[0138] 碳材料相对于活性物质总量(100质量%)的含量的下限优选为20质量%以上,更优选为40质量%以上,特别优选为60质量%以上;上限优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下,特别优选为96质量%以下。

[0139] 作为双电层电容器(电化学电容器)中使用的活性物质可例示活性炭。通常活性炭是指被活化的碳化物,可以使用市售的活性炭,也可以使用按照公知的制造方法制造得到的活性炭。作为活性炭的制造方法,通过对使木材、椰子壳、纸浆废液、煤、重油、酚醛树脂等原料碳化得到的碳化物进行活化而得到。

[0140] 活化为公知的活化方法即可,可通过气体活化法或化学药品活化法等进行。在气体活化法中,通过在加热下使碳化物与水蒸气、二氧化碳气、氧气等气体接触而使其活化。在化学药品活化法中通过在使碳化物与公知的活化化学药品接触的状态下进行加热而活化。作为活化化学药品,例如可举出氯化锌、磷酸和/或碱化合物(氢氧化钠等金属氢氧化物等)等。优选使用利用水蒸汽活化的活性炭(本申请中记载为水蒸汽活化活性炭)和/或利用碱活化的活性炭(本申请中记载为碱活化活性炭)。

[0141] 作为电极材料中的活性物质的含量,没有特别限制,相对于除了水等用于制成浆料的成分之外的电极材料(100质量%),例如可举出99.9~50质量%左右,更优选为99.5~70质量%左右,进一步优选为99~85质量%左右。活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0142] 在使用导电助剂的情况下,可使用公知的导电助剂,可举出石墨、炉黑、乙炔黑、科琴黑等导电性炭黑、碳纳米管等碳纤维或金属粉末等。这些导电助剂可以使用1种或2种以上。

[0143] 在使用导电助剂的情况下,导电助剂的含量没有特别限制,相对于活性物质100质量份,可举出优选为20质量份以下,更优选为15质量份以下。应予说明,在正极材料中含有导电助剂的情况下,作为导电助剂的含量的下限值,通常可例示0.05质量份以上、0.1质量份以上、0.2质量份以上、0.5质量份以上、2质量份以上。

[0144] 本发明的电极材料根据需要可以含有增稠剂。增稠剂的种类没有特别限定,优选为纤维素系化合物的钠盐、铵盐、聚乙烯醇、聚丙烯酸及其盐等。

[0145] 作为纤维素系化合物的钠盐或铵盐,可举出用各种衍生基团对纤维素系高分子进行取代得到的烷基纤维素的钠盐或铵盐等。作为具体例,可举出甲基纤维素、甲基乙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)的钠盐、铵盐、三乙醇铵盐等。特别优选为羧甲基纤维素的钠盐或铵盐。这些增稠剂可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0146] 在使用增稠剂的情况下,增稠剂的含量没有特别限制,相对于活性物质100质量份,可举出优选为5质量份以下,更优选为3质量份以下。另外,在含有增稠剂的情况下,作为增稠剂的含量的下限值,通常可例示0.05质量份以上、0.1质量份以上、0.2质量份以上、0.5质量份以上、1质量份以上。

[0147] 本发明的电极材料为了制成浆料状可以含有水。水没有特别限定,可使用通常使用的水。作为其具体例可举出自来水、蒸馏水、离子交换水和超纯水等。其中优选为蒸馏水、离子交换水和超纯水。

[0148] 在以浆料状使用本发明的电极材料的情况下,浆料的固体成分浓度优选为10~90质量%,更优选为20~85质量%,特别优选为20~80质量%。

[0149] 在以浆料状使用本发明的电极材料的情况下,浆料的固体成分中的聚合物量的比例优选为0.1~15质量%,更优选为0.2~10质量%,特别优选为0.3~7质量%。

[0150] 作为电极材料的制备方法没有特别限定,使用通常的搅拌机、分散机、混炼机、行星式球磨机、均质机等将正极活性物质或负极活性物质、本发明的电极用粘合剂、导电助剂、水等分散即可。为了提高分散的效率可以在不对材料产生影响的范围内进行加热。

[0151] <4. 电极>

[0152] 本发明的电极的特征在于,具备前述的“3. 电极材料”部分中说明的本发明的电极材料和集流体。关于本发明的电极材料的详细情况,如前所述。

[0153] 对于本发明的电极,可使用公知的集流体。具体而言,作为正极,可使用铝、镍、不锈钢、金、铂、钛等金属。作为负极,可使用铜、镍、不锈钢、金、铂、钛、铝等金属。

[0154] 电极的制作方法没有特别限定,可使用常见的方法。可通过以刮刀法、涂膜器法、丝网印刷法等集流体(金属电极基板)表面上均匀涂布适当厚度的电极材料来进行。

[0155] 例如在刮刀法中,将电极用浆料涂布于金属电极基板后,利用具有特定的缝宽的刮刀均匀化到适当厚度。电极在涂布活性物质后,为了除去多余的有机溶剂和水,例如,在100℃的热风或80℃真空状态下进行干燥。干燥后的电极通过用加压装置进行压制成型来制造电极材料。压制后可以再次实施热处理将水、溶剂、乳化剂等除去。

[0156] <5. 蓄电器件>

[0157] 本发明的蓄电器件的特征在于,具备前述的“4. 电极”部分中说明的正极、负极和电解液。即,本发明的蓄电器件中使用的电极包含本发明的电极材料,即,本发明的电极用粘合剂。关于本发明的电极的详细情况,如前所述。此外,关于本发明的蓄电器件,正极和负极中的至少一者使用以下的电极即可:所述电极使用含有本发明的电极用粘合剂的电极材料;对于不使用包含本发明的电极用粘合剂的电极材料的电极,可使用公知的电极。

[0158] 作为电解液,没有特别限制,可使用公知的电解液。作为电解液的具体例,可举出包含电解质和溶剂的溶液。电解质和溶剂各自可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0159] 作为电解质,可例示锂盐化合物,具体而言,可举出 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}[\text{CF}_3\text{SC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3]_2$ 等,不限于于此。

[0160] 作为锂盐化合物以外的电解质,可举出四乙基四氟硼酸铵、三乙基单甲基四氟硼酸铵、四乙基六氟磷酸铵等。

[0161] 作为电解液中使用的溶剂,可例示有机溶剂或常温熔融盐。

[0162] 作为有机溶剂,可举出非质子性有机溶剂,具体而言,可使用碳酸丙烯酯、碳酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、碳酸二丙酯、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、茴香醚、乙酸酯、丙酸酯、二乙醚等直链醚,可以混合使用2种类以上。

[0163] 常温熔融盐也被称为离子液体,是仅由离子(阴离子、阳离子)构成的“盐”,特别是

液体化合物被称为离子液体。

[0164] 本发明中的常温熔融盐是指常温下至少一部分呈液状的盐,常温是指可以想到的电池通常工作的温度范围。可以想到的电池通常工作的温度范围是指上限为120℃左右、有时为80℃左右,下限为-40℃左右、有时为-20℃左右。

[0165] 作为常温熔融盐的阳离子种类,已知吡啶系、脂肪族胺系、脂环族胺系的季铵有机物阳离子。作为季铵有机物阳离子,可举出二烷基咪唑鎓、三烷基咪唑鎓等咪唑鎓离子、四烷基铵离子、烷基吡啶鎓离子、吡啶鎓离子、吡咯烷鎓离子、哌啶鎓离子等。特别优选为咪唑鎓离子。

[0166] 应予说明,作为四烷基铵离子,可举出三甲基乙基铵离子、三甲基乙基铵离子、三甲基丙基铵离子、三甲基苄基铵离子、四戊基铵离子、三乙基甲基铵离子等,但不限于于这些。

[0167] 另外,作为烷基吡啶鎓离子,可举出N-甲基吡啶鎓离子、N-乙基吡啶鎓离子、N-丙基吡啶鎓离子、N-丁基吡啶鎓离子、1-乙基-2-甲基吡啶鎓离子、1-丁基-4-甲基吡啶鎓离子、1-丁基-2,4-二甲基吡啶鎓离子等,但不限于于这些。

[0168] 作为咪唑鎓离子,可举出1,3二甲基咪唑鎓离子、1-乙基-3-甲基咪唑鎓离子、1-甲基-3-乙基咪唑鎓离子、1-甲基-3-丁基咪唑鎓离子、1-丁基-3-甲基咪唑鎓离子、1,2,3-三甲基咪唑鎓离子、1,2二甲基-3-乙基咪唑鎓离子、1,2二甲基-3-丙基咪唑鎓离子、1-丁基-2,3二甲基咪唑鎓离子等,但不限于于这些。

[0169] 作为常温熔融盐的阴离子种类,可例示氯离子、溴离子、碘离子等卤离子、高氯酸根离子、硫氰酸根离子、四氟硼酸根离子、硝酸根离子、 AsF_6^- 、 PF_6^- 等无机酸离子、硬脂基磺酸根离子、辛基磺酸根离子、十二烷基苯磺酸根离子、萘磺酸根离子、十二烷基萘磺酸根离子、7,7,8,8-四氰基-对醌二甲烷离子等有机酸根离子等。

[0170] 应予说明,常温熔融盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0171] 电解液根据需要可使用各种添加剂。作为添加剂,可举出阻燃剂、不燃剂、正极表面处理剂、负极表面处理剂、防过充剂等。作为阻燃剂、不燃剂,可例示溴化环氧化合物、磷腈化合物、四溴双酚A、氯化石蜡等卤化物、三氧化铋、五氧化铋、氢氧化铝、氢氧化镁、磷酸酯、多聚磷酸盐和硼酸锌等。作为正极表面处理剂,可例示碳、金属氧化物(MgO 、 ZrO_2 等)等无机化合物,邻三联苯等有机化合物等。作为负极表面处理剂,可例示碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、聚乙二醇二甲醚等。作为防过充剂,可例示联苯、1-(对甲苯基)金刚烷等。

[0172] 本发明的蓄电器件的制造方法没有特别限定,可用正极、负极、电解液、根据需要的隔离件等通过公知的方法制造。例如,在纽扣型的情况下,将正极、根据需要的隔离件、负极插入外装罐。在其中加入电解液含浸。然后,通过极耳焊接(日语:タブ溶接)等与封口体接合,封入封口体,并进行敛缝铆接(日语:カシメ)而得到蓄电器件。蓄电器件的形状没有限定,作为示例可举出纽扣型、圆筒型、片型等。

[0173] 隔离件是防止正极与负极直接接触而在蓄电池内发生短路的器件,可使用公知的材料。作为隔离件,具体而言,可举出聚烯烃等多孔高分子膜、纸等。作为多孔高分子膜,聚乙烯、聚丙烯等的膜由于受电解液的影响小,故优选。

[0174] 实施例

[0175] 以下举出实施例说明用于实施本发明的具体实施方式。但是,只要不脱离本发明

的主旨,则本发明不限于以下实施例。

[0176] 制得的电极的粘合性和弯曲性的评价如以下所示进行。

[0177] <粘合性试验>

[0178] (测定装置)

[0179] 剥离强度试验机:Strograph E3-L(东洋精机株式会社)

[0180] (粘合性试验方法)

[0181] 粘合性试验通过180°剥离试验进行。具体而言,将电极裁切为宽2cm×长5cm,贴附胶带(粘合胶带:NICHIBAN制造,宽1.8cm、长5cm),在将电极的长度方向的一端固定于Strograph E3-L的状态下将胶带延180°方向以试验速度50mm/min、载荷等级5N进行拉拽剥离。试验实施3次,求出其加权平均值。将评价结果汇总示于表2、3。

[0182] (弯曲试验方法)

[0183] 弯曲试验通过芯轴弯曲试验进行。具体而言,将电极裁切为宽3cm×长8cm,在长度方向的中央(4cm部分)的基材侧(以电极表面朝向外侧的方式)以直径4mm的不锈钢棒为支撑进行180°弯折,观察此时的弯折部分的涂膜状态。用该方法进行5次测定,将5次电极表面均完全没有产生开裂或剥离、从集流体上剥落的情形评价为○,将哪怕只在1次测定中产生了1处以上的开裂或剥落的情形评价为×。将评价结果汇总示于表2、3。

[0184] [制作的活性炭电池的特性评价]

[0185] 作为使用制得的活性炭电极的纽扣电池的特性评价,进行充放电效率的测定。将评价结果汇总示于表2。

[0186] <充放电效率的测定>

[0187] (测定装置)

[0188] 充放电评价装置:TOSCAT-3100(Toyo System株式会社)

[0189] (测定方法)

[0190] 对制得的纽扣电池以10C进行恒流充电,充电至2.7V后,实施0.5C恒压充电。充电后,使电池休息10分钟。接着实施10C的恒流放电,放电至1.5V。将上述操作作为1个循环,实施10个循环的充放电操作。

[0191] 上述操作完成后,以1C对纽扣电池进行恒流充电,充电至2.7V后,实施0.05C恒压充电。充电后,使电池休息10分钟。最后实施1C的恒流放电,放电至1.5V。将1C下的放电容量除以充电容量来计算百分率,作为充放电效率(%)。将评价结果汇总示于表2。

[0192] [制作的电池的特性评价]

[0193] 作为制得的使用含有硅系化合物的电极的纽扣电池的特性评价,进行充放电效率的测定。将评价结果汇总示于表3。

[0194] <直流内部电阻的测定>

[0195] (测定装置)

[0196] 充放电评价装置:TOSCAT-3100(Toyo System株式会社)

[0197] (测定方法)

[0198] 通过恒流-恒压放电将制得的锂离子电池充电至3.0V。终止电流相当于1C。放电后,使电池休息10分钟。接着实施2C的恒流充电,由电流值I(mA)和10秒后的电压下降 ΔE (mV),测定充电状态为100%(SOC 100%)的锂离子电池的内部电阻 $R(\Omega) = \Delta E/I$ 。

[0199] 对上述锂离子电池实施10秒钟的2C的恒流放电,在恢复至SOC100%状态的状态下使电池休息10分钟。接着以1C实施15分钟的恒流充电,调整为SOC 50%的状态,使电池休息10分钟。然后实施2C的恒流放电,由电流值I (mA) 和10秒后的电压下降 ΔE (mV),测定充电状态为50% (SOC 50%) 的锂离子电池的内部电阻 $R(\Omega) = \Delta E/I$ 。

[0200] 对上述锂离子电池实施10秒钟的2C的恒流放电,在恢复至SOC100%状态的状态下使电池休息10分钟。接着以1C实施15分钟的恒流充电,调整为SOC 25%的状态,使电池休息10分钟。然后实施2C的恒流放电,由电流值I (mA) 和10秒后的电压下降 ΔE (mV),测定充电状态为25% (SOC 25%) 的锂离子电池的内部电阻 $R(\Omega) = \Delta E/I$ 。将评价结果汇总示于表3。

[0201] <充放电效率的测定>

[0202] (测定装置)

[0203] 充放电评价装置:TOSCAT-3100 (Toyo System株式会社)

[0204] (测定方法)

[0205] 以1C对制得的纽扣电池进行恒流恒压放电,放电至0V。放电后,使电池休息10分钟。接着实施1C的恒流充电,充电至3.0V。以将此时的充电容量除以放电容量换算为百分率的值进行评价。将评价结果汇总示于表3。

[0206] <平均粒径的测定>

[0207] 聚合物的平均粒径在以下条件下进行测定。

[0208] (测定装置)

[0209] 利用动态光散射的粒度分布测定装置:Zetasizer Nano (Spectris株式会社)

[0210] (测定条件)

[0211] 1. 取样合成的乳液溶液50 μ L。

[0212] 2. 在取样的乳液溶液中添加3次离子交换水700 μ L进行稀释。

[0213] 3. 从稀释液吸取2100 μ L液体。

[0214] 4. 在剩余的50 μ L样品中添加700 μ L离子交换水进行稀释并进行测定。

[0215] <凝聚物的测定>

[0216] 聚合物的凝聚物按照以下方式进行测定。

[0217] 用150目不锈钢金属网(关西金属网株式会社制造)对聚合后的乳液溶液进行过滤,刮取附着于搅拌桨和烧杯上的凝聚物。然后,用离子交换水洗涤回收的凝聚物,干燥24小时后测定凝聚物的质量。将测定的凝聚物量除以乳液收量得到凝聚物量(质量%)。

[0218] [实施合成例1]

[0219] 在烧杯中,加入丙烯酸正丁酯820.98mmol、甲基丙烯酸苄基酯427.82mmol、丙烯酸38.50mmol、甲基丙烯酸91.70mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMER PE-90)42.78mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)4.28mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55 $^{\circ}$ C,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.3调整为7.8,得到乳液溶液、即粘合剂组合物A(聚合转化率:99%以上、固体成分浓度:40.3wt%、凝聚量:0.05质量%)。得到的聚合物的平均粒径为0.118 μ m。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0220] [实施合成例2]

[0221] 在烧杯中,加入丙烯酸正丁酯771.43mmol、甲基丙烯酸苯氧基乙酯402.00mmol、丙烯酸36.18mmol、甲基丙烯酸86.16mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)40.20mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)4.02mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55℃,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.5调整为7.7,得到乳液溶液、即粘合剂组合物B(聚合转化率:99%以上、固体成分浓度:40.2wt%、凝聚量:0.03质量%)。得到的聚合物的平均粒径为0.250 μm 。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0222] [实施合成例3]

[0223] 在烧杯中加入丙烯酸正丁酯613.47mmol、甲基丙烯酸苯氧基乙酯505.23mmol、丙烯酸34.10mmol、甲基丙烯酸81.22mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)37.89mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)3.79mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55℃,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.5调整为7.7,得到乳液溶液、即粘合剂组合物C(聚合转化率:97%以上、固体成分浓度:39.1wt%、凝聚量:0.12质量%)。得到的聚合物的平均粒径为0.134 μm 。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0224] [实施合成例4]

[0225] 在烧杯中,加入丙烯酸-2-乙基己酯634.14mmol、甲基丙烯酸苯氧基乙酯330.45mmol、丙烯酸29.74mmol、甲基丙烯酸70.83mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)33.05mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)3.30mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55℃,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.4调整为7.8,得到乳液溶液、即粘合剂组合物D(聚合转化率:99%以上、固体成分浓度:39.7wt%、凝聚量:0.03质量%)。得到的聚合物的平均粒径为0.109 μm 。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0226] [实施合成例5]

[0227] 在烧杯中,加入丙烯酸正丁酯788.99mmol、甲基丙烯酸苄基酯419.90mmol、丙烯酸38.21mmol、甲基丙烯酸89.58mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)41.99mmol、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(共荣社化学株式会社:LIGHT ESTER-TMP)21.00mmol、作为乳化剂的月桂基硫酸钠2.00g、离子交换水180g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.36g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55℃,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.3调整为7.8,得到乳液溶液、即粘合剂组合物E(聚合转化率:97%以上、固体成分浓度:39.0wt%、凝聚量:0.08质量%)。得到的聚合物的平均粒径为

0.246 μm 。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0228] [比较合成例1]

[0229] 在烧杯中,加入丙烯酸正丁酯936.10mmol、甲基丙烯酸苯氧基乙酯295.30mmol、丙烯酸37.97mmol、甲基丙烯酸90.42mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)42.19mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)4.22mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55 $^{\circ}\text{C}$,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液将聚合液的pH由2.4调整为7.8,制成乳液溶液、即粘合剂组合物F,但是聚合物与水分离,未得到乳液。

[0230] [比较合成例2]

[0231] 在烧杯中,加入甲基丙烯酸苯氧基乙酯901.85mmol、丙烯酸27.81mmol、甲基丙烯酸66.22mmol、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日油制造:BLEMMER PE-90)30.90mmol、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(新中村化学制造:A-TMPT)3.09mmol、作为乳化剂的十二烷基硫酸钠2.00g、离子交换水300g和作为聚合引发剂的过硫酸铵0.24g,使用超声波均质机充分搅拌制成乳液。将带有搅拌机的反应容器在氮气气氛下加热至55 $^{\circ}\text{C}$,用时2小时添加乳液。乳液添加后,进一步聚合1小时,然后冷却。冷却后,使用28%氨水溶液,将聚合液的pH由2.5调整为7.8,得到乳液溶液、即粘合剂组合物G(聚合转化率:94%以上、固体成分浓度:37.9wt%、凝聚量:0.56质量%)。得到的聚合物的平均粒径为0.130 μm 。将聚合物中的摩尔比率(mol%)示于表1。

[0232] [表1]

[0233]

结构单元	单体	mol%							
		实施 合成例 1	实施 合成例 2	实施 合成例 3	实施 合成例 4	实施 合成例 5	比较 合成例 1	比较 合成例 2	
A	丙烯酸正丁酯	57.57	57.57	47.57		56.37	66.57		
	丙烯酸2-乙基己酯				57.57				
B	甲基丙烯酸苄基酯	30				30			
	甲基丙烯酸苯氧基乙酯		30	40	30		21	87.57	
C	聚乙二醇单甲基丙烯酸酯	3	3	3	3	3	3	3	
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	
D	三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯					1.5			
	丙烯酸	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	
E	甲基丙烯酸	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	6.43	
	结构单元 (A) / 结构单元 (B)	1.92	1.92	1.19	1.92	1.88	3.17	—	

[0234] <含活性炭的电极的制作例>

[0235] [电极的实施制作例1]

[0236] 在作为活性物质的活性炭89质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑5质量份、羧甲基纤维素的钠盐2质量份、粘合剂组合物的实施合成例1中得到的粘合剂组合物A以固体成分计4质量份,进而添加水使浆料的固体成分浓度为24质量%,使用行星式研磨机充分混合而得到浆料。

[0237] 使用100 μm 间隙的BAKER式涂膜器将得到的浆料涂布于厚度20 μm 的铝集流体上,通过辊压机进行压制,在150 $^{\circ}\text{C}$ 真空状态下干燥12小时以上后,制作厚度89 μm 的电极。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表2的实施例1。

[0238] [电极的实施制作例2]

[0239] 在作为活性物质的活性炭89质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑5质量份、羧甲基纤维素的钠盐2质量份、粘合剂组合物的实施合成例2中得到的粘合剂组合物B以固体成分计4质量份,进而添加水使浆料的固体成分浓度为24质量%,使用行星式研磨机充分混合而得到浆料,除此以外,与电极的实施例1同样地制作电极。得到的电极的厚度为85 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表2的实施例2。

[0240] [电极的实施制作例3]

[0241] 在作为活性物质的活性炭89质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑5质量份、羧甲基纤维素的钠盐2质量份、粘合剂组合物的实施合成例3中得到的粘合剂组合物C以固体成分计4质量份,继而添加水使浆料的固体成分浓度为22质量%,使用行星式研磨机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例1同样地制作电极。得到的电极的厚度为96 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表2的实施例3。

[0242] [电极的实施制作例4]

[0243] 在作为活性物质的活性炭89质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑5质量份、羧甲基纤维素的钠盐2质量份、粘合剂组合物的实施合成例4中得到的粘合剂组合物D以固体成分计4质量份,进而添加水使浆料的固体成分浓度为22质量%,使用行星式研磨机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例1同样地制作电极。得到的电极的厚度为88 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表2的实施例4。

[0244] [电极的比较制作例2]

[0245] 在作为活性物质的活性炭89质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑5质量份、羧甲基纤维素的钠盐2质量份、粘合剂组合物的比较合成例2中得到的粘合剂组合物G以固体成分计4质量份,进而添加水以使浆料的固体成分浓度为24质量%,使用行星式研磨机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例1同样地制作电极。得到的电极的厚度为97 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表2的比较例2。

[0246] <含硅系化合物的电极的制作例>

[0247] [电极的实施制作例5-1]

[0248] 在作为活性物质的石墨92质量份、 SiO_2 5质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑0.5质量份、羧甲基纤维素的钠盐1.8质量份、粘合剂组合物的实施合成例5中得到的粘合剂组合物E以固体成分计0.7质量份,进而添加水以使浆料的固体成分浓度成为50.5质量%,使用行星式搅拌机充分混合而得到浆料。

[0249] 使用100 μm 间隙的BAKER式涂膜器将得到的浆料涂布于厚度20 μm 的铝集流体上,通过辊压机进行压制,在110 $^{\circ}\text{C}$ 真空状态下干燥12小时以上后,制作厚度37 μm 的电极。将粘合

性试验·弯曲试验的评价结果示于表3的实施例5-1。

[0250] [电极的实施制作例5-2]

[0251] 在作为活性物质的石墨87质量份、SiO₂ 10质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑0.5质量份、羧甲基纤维素的钠盐1.8质量份、粘合剂组合物的实施合成例5中得到的粘合剂组合物E以固体成分计0.7质量份,进而添加水以使浆料的固体成分浓度为50.5质量%,使用行星式搅拌机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例5-1同样地制作电极。得到的电极的厚度为38 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表3的实施例5-2。

[0252] [电极的比较制作例3]

[0253] 在作为活性物质的石墨92质量份、SiO₂ 5质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑0.5质量份、羧甲基纤维素的钠盐1.8质量份、粘合剂组合物的比较合成例2中得到的粘合剂组合物G以固体成分计0.7质量份,进而添加水以使浆料的固体成分浓度为50.5质量%,使用行星式搅拌机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例5-1同样地制作电极。得到的电极的厚度为36 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表3的比较例3。

[0254] [电极的比较制作例4]

[0255] 在作为活性物质的石墨87质量份、SiO₂ 10质量份中,添加作为导电助剂的乙炔黑0.5质量份、羧甲基纤维素的钠盐1.8质量份、粘合剂组合物的比较合成例2中得到的粘合剂组合物G以固体成分计0.7质量份,进而添加水以使浆料的固体成分浓度为50.5质量%,使用行星式搅拌机充分混合而得到浆料,除此以外与电极的实施例5-1同样地制作电极。得到的电极的厚度为35 μm 。将粘合性试验·弯曲试验的评价结果示于表3的比较例4。

[0256] <使用含活性炭的电极的电池(电化学电容器)的制造例>

[0257] [纽扣电池(电化学电容器)的实施制造例1]

[0258] 在由氩气气体置换的手套箱内,使用电极的实施制作例1中得到的电极作为正极,使用1枚厚度100 μm 的纤维素系多孔膜作为隔离件,进而使用实施制作例1中得到的电极作为负极,在作为电解液的1.4mol/L四乙基甲基铵-四氟硼酸酯/碳酸丙烯酯溶液(Kishida化学公司制造)中使其充分含浸并进行敛缝铆接,制造试验用2032型纽扣电池。将充放电效率的评价结果示于表2的实施例1。

[0259] [纽扣电池(电化学电容器)的实施制造例2]

[0260] 使用电极的实施制作例2中得到的正极·负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例1同样地制作纽扣电池。将充放电效率的评价结果示于表2的实施例2。

[0261] [纽扣电池(电化学电容器)的实施制造例3]

[0262] 使用电极的实施制作例3中得到的正极·负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例1同样地制作纽扣电池。将充放电效率的评价结果示于表2的实施例3。

[0263] [纽扣电池(电化学电容器)的实施制造例4]

[0264] 使用电极的实施制作例4中得到的正极·负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例1同样地制作纽扣电池。将充放电效率的评价结果示于表2的实施例4。

[0265] [纽扣电池(电化学电容器)的比较制造例2]

[0266] 使用电极的比较制作例2中得到的正极·负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例1同样地制作纽扣电池。将充放电效率的评价结果示于表2的比较例2。

[0267] <使用含硅系化合物的电极的电池(锂离子电池)的制造例>

[0268] [纽扣电池(锂离子电池)的实施制造例5-1]

[0269] 在由氩气气体置换的手套箱内,使用金属锂作为正极,使用1枚18 μ m的聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯多孔膜作为隔离件,进而使用实施制作例5-1中得到的电极作为负极,使其充分含浸作为电解液的1mol/L的六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯与碳酸二乙酯溶液(体积比:3:5:2,Kishida化学公司制造)并进行敛缝铆接,制造试验用2032型纽扣电池。将直流内部电阻和充放电效率的评价结果示于表3的实施例5-1。

[0270] [纽扣电池(锂离子电池)的实施制造例5-2]

[0271] 使用电极的实施制作例5-2中得到的负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例5-1同样地制作纽扣电池。将直流内部电阻和充放电效率的评价结果示于表3的实施例5-2。

[0272] [纽扣电池(锂离子电池)的比较制造例3]

[0273] 使用电极的比较制作例3中得到的负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例5-1同样地制作纽扣电池。将直流内部电阻和充放电效率的评价结果示于表3的比较例3。

[0274] [纽扣电池(锂离子电池)的比较制造例4]

[0275] 使用电极的比较制作例4中得到的负极,除此以外与纽扣电池的实施制作例5-1同样地制作纽扣电池。将直流内部电阻和充放电效率的评价结果示于表3的比较例4。

[0276] 表2中示出实施例和比较例的含活性炭的电极的物性评价结果、电池(电化学电容器)的特性评价。

[0277] [表2]

	粘合性试验 (N/m)	弯曲试验	充放电效率 (%)
实施例 1	8.1	○	94.5
实施例 2	12.5	○	98.1
实施例 3	11.8	○	98.2
实施例 4	6.7	○	90.7
比较例 2	5.7	×	96.4

[0279] 表3中示出实施例和比较例的含硅系化合物的电极的物性评价结果、锂离子电池的特性评价。

[0280] [表3]

	粘合性试验 (N/m)	弯曲试验	SOC100% 直流内部电阻 (Ω)	SOC 50% 直流内部电阻 (Ω)	SOC 25% 直流内部电阻 (Ω)	充放电效率 (%)
实施例 5-1	8.0	○	10.3	15.3	35.6	91.4
实施例 5-2	6.6	○	14.8	14.2	31.8	91.6
比较例 3	4.2	×	17.1	17.6	41.5	87.5
比较例 4	2.2	×	16.5	17.1	40.3	84.5

[0282] 产业上的利用可能性

[0283] 本发明的电极用粘合剂在电极中使用时对活性炭活性物质具有优异的粘合性,同时具有优异的弯曲性(挠性)。另外,对硅系化合物也具有优异的粘合性,同时具有优异的弯曲性(挠性);在蓄电器件中使用,由于充放电效率优异,因此在电动汽车、混合动力汽车

等车载用途或家庭用电力储备用蓄电池等蓄电器件中,可有效使用。