



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106104875 B

(45)授权公告日 2018.09.28

(21)申请号 201580015195.X

(22)申请日 2015.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106104875 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据
2014-075941 2014.04.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/001883 2015.04.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/151525 JA 2015.10.08

(73)专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 王键 田中庆一朗 福峰真弓

(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
代理人 袁波 刘继富

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件
CN 102725890 A,2012.10.10,
CN 1977417 A,2007.06.06,
CN 101018839 A,2007.08.15,
CN 102449092 A,2012.05.09,
WO 2013069576 A1,2013.05.16,
审查员 何小丽

权利要求书2页 说明书24页

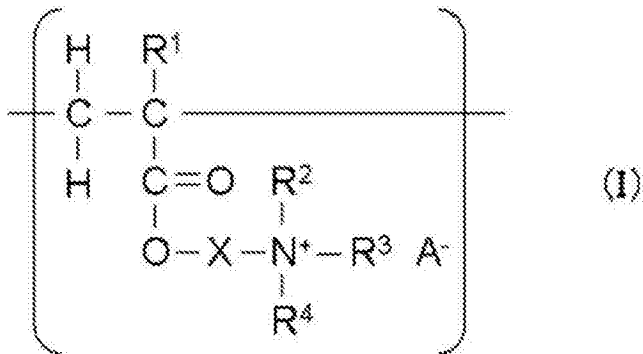
(54)发明名称

二次电池电极用粘合剂组合物、二次电池电
极用浆料组合物、二次电池用电极和二次电池

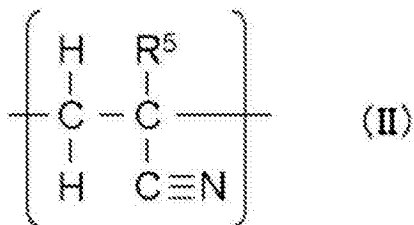
(57)摘要

本发明的目的在于提供粘结性高、并且在二
次电池的制造中使用时能够抑制内部电阻的增
加和集电体的腐蚀的发生的二次电池电极用粘
合剂组合物。本发明的二次电池电极用粘合剂组
合物,其特征在于,含有共聚物和分散介质,上述
共聚物的由式(I)表示的结构单元的含量为5质
量%以上80质量%以下,由式(II)表示的结构单
元的含量为5质量%以上90质量%以下。

1. 一种二次电池电极用粘合剂组合物,其特征在于,是含有共聚物和分散介质的二次电池电极用粘合剂组合物,所述共聚物的由下述式(I)表示的结构单元的含量为5质量%以上80质量%以下,由下述式(II)表示的结构单元的含量为5质量%以上90质量%以下:

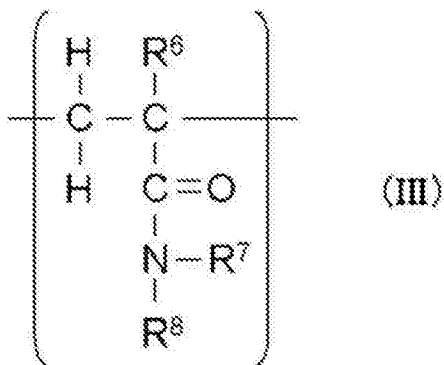


式(I)中, R^1 表示氢或一价有机基团, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢或一价有机基团,X表示烃链, A^- 表示选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、双(氟磺酰基)亚胺阴离子、全氟烷烃磺酸根阴离子和硫酸单烷基酯阴离子中的一价阴离子,



式(II)中, R^5 表示氢、甲基或卤素原子。

2. 根据权利要求1所述的二次电池电极用粘合剂组合物,其中,所述共聚物还包含由下述式(III)表示的结构单元:



式中, R^6 表示氢、或者取代或未取代的烷基, R^7 和 R^8 各自独立地表示氢、或者取代或未取代的选自烷基、烯基、炔基和芳基中的基团。

3. 根据权利要求1所述的二次电池电极用粘合剂组合物,其中, R^1 为甲基, R^2 、 R^3 和 R^4 为甲基或乙基,X为亚乙基, A^- 为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、三氟甲磺酸根阴离子和硫酸单甲酯阴离子中的一价阴离子。

4. 一种二次电池电极用浆料组合物,包含权利要求1~3中任一项所述的二次电池电极用粘合剂组合物和电极活性物质。

5. 根据权利要求4所述的二次电池电极用浆料组合物,其中,还包含所述共聚物以外的聚合物。

6. 根据权利要求5所述的二次电池电极用浆料组合物,其中,所述共聚物以外的聚合物为含氟聚合物。

7. 一种二次电池用电极,其通过在集电体上涂布权利要求4~6中任一项所述的二次电池电极用浆料组合物,将在所述集电体上涂布的二次电池电极用浆料组合物干燥而得到。

8. 一种二次电池,具有正极、负极、电解液和间隔件,所述正极和负极的至少一者为权利要求7所述的二次电池用电极。

二次电池电极用粘合剂组合物、二次电池电极用浆料组合物、 二次电池用电极和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池电极用粘合剂组合物、二次电池电极用浆料组合物、二次电池用电极和二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等二次电池具有小型、轻质、并且能量密度高、进而可以反复充放电的特性，已在广泛的用途中使用。因此，近年来，以二次电池的进一步的高性能化为目的，研究了电极等电池构件的改进。

[0003] 其中，锂离子二次电池用的电极（正极和负极）等电池构件用粘合剂（粘结材料）将这些电池构件中所含的成分之间、或、该成分与基材（例如集电体）粘结而形成。具体地，例如锂离子二次电池的电极通常具有集电体、和在集电体上形成的电极复合材料层。而且，电极复合材料层例如通过将使电极活性物质和粘合剂组合物和根据需要配合的导电材料等在分散介质中分散而成的浆料组合物在集电体上涂布、使其干燥而形成。

[0004] 因此，近年来，为了实现二次电池的进一步的性能提高，尝试了这些电池构件的形成中使用的粘合剂组合物、浆料组合物的改进。

[0005] 具体地，例如专利文献1中，报道了通过将包含含有季铵盐基、铈盐基、磷盐基等阳离子性基团的共聚物作为粘结材料的粘合剂组合物用于锂离子二次电池用电极的制造，可提高电极活性物质的分散性以及锂离子二次电池的速率特性和循环特性。而且，专利文献1中，作为在上述的含有阳离子性基团的共聚物的制备中可使用的含有阳离子性基团的单体，使用了各种氯化物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2006-278303号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 但是，在上述以往的粘合剂组合物中，存在电极复合材料层与集电体的粘结性不充分的问题。此外，使用上述以往的粘合剂组合物制造的二次电池用电极和二次电池中，也存在电极和二次电池的内部电阻升高、特别是低温下的二次电池的输出特性降低的问题。进而，在上述以往的粘合剂组合物中，由于作为共聚物的制备中使用的含有阳离子性基团的单体，使用了氯化物，因此共聚物包含氯化物离子作为阳离子性基团的反离子。因此，使用该粘合剂组合物制造的二次电池用电极中，由于共聚物的阳离子性基团的反离子为氯化物离子，因此有可能集电体腐蚀，二次电池的循环特性降低。

[0011] 因此，本发明的目的在于提供粘结性高、并且在二次电池的制造中使用时能够抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生的二次电池电极用粘合剂组合物。此外，本发明

的目的在于提供能够制备具有高剥离强度和低内部电阻、并且可使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极的二次电池电极用浆料组合物。进而，本发明的目的在于提供具有高剥离强度和低内部电阻、并且能够使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极。

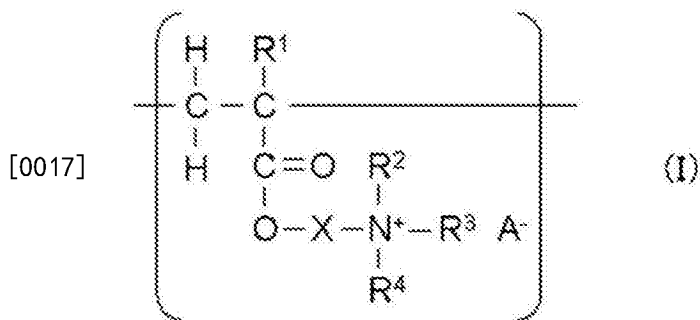
[0012] 此外，本发明的目的在于提供循环特性优异、并且内部电阻低的二次电池。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人以解决上述课题为目的，进行了深入研究。而且，本发明人发现以特定的比例具有特定的结构单元的共聚物粘结性优异，并且作为粘结材料在二次电池的制造中使用时能够抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生，完成了本发明。

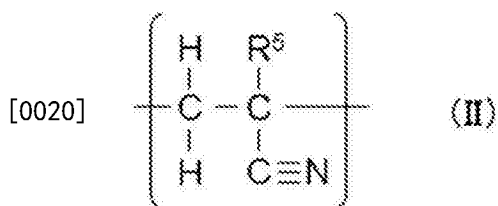
[0015] 即，本发明的目的在于有利地解决上述课题，本发明的二次电池电极用粘合剂组合物，其特征在于，含有共聚物和分散介质，上述共聚物的由下述式 (I)：

[0016] [化学式1]



[0018] [式中， R^1 表示氢或一价有机基团， R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢或一价有机基团， X 表示烃链， A^- 表示选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、双(氟磺酰基)亚胺阴离子、全氟烷烃磺酸根阴离子和硫酸单烷基酯阴离子中的一价阴离子]表示的结构单元的含量为5质量%以上80质量%以下，由下述式 (II)：

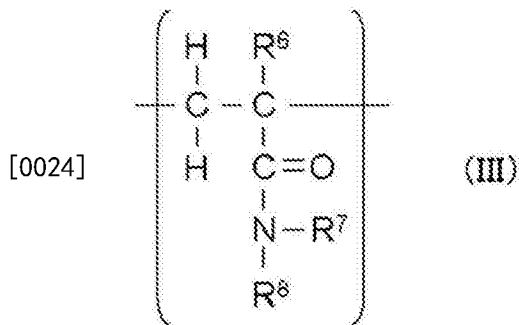
[0019] [化学式2]



[0021] [式中， R^5 表示氢、甲基或卤素原子]表示的结构单元的含量为5质量%以上90质量%以下。这样，通过在二次电池电极用粘合剂组合物中使用分别含有规定量的由上述式 (I) 和式 (II) 表示的结构单元的共聚物，从而能够提高粘结性并且抑制在二次电池的制造中使用时的内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生。

[0022] 在此，本发明的二次电池电极用粘合剂组合物优选上述共聚物还含有由下述式 (III)：

[0023] [化学式3]



[0025] [式中, R⁶表示氢、或者取代或未取代的烷基, R⁷和R⁸各自独立地表示氢、或者取代或未取代的选自烷基、烯基、炔基和芳基中的基团]表示的结构单元。这是因为,通过上述共聚物还含有由上述式(III)表示的结构单元,从而能够提高使用二次电池电极用粘合剂组合物制备的二次电池电极用浆料组合物的粘度稳定性,提高电极的制造中的收率。

[0026] 此外,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物,优选在由上述式(I)表示的结构单元中, R¹为甲基, R²、R³和R⁴为甲基或乙基, X为亚乙基, A⁻为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、三氟甲磺酸根阴离子和硫酸单甲酯阴离子中的一价阴离子。这是因为:具有上述的R¹、R²、R³、R⁴、X和A⁻的共聚物由于离子解离度高,因此如果使用包含该共聚物的二次电池电极用粘合剂组合物,则能够进一步使电极和二次电池的内部电阻减小。

[0027] 此外,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的二次电池电极用浆料组合物,其特征在于,包含上述的任意的二次电池电极用粘合剂组合物和电极活性物质。这样,根据使用了上述的二次电池电极用粘合剂组合物的二次电池电极用浆料组合物,能够制备具有高剥离强度和低内部电阻、并且可使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极。

[0028] 此外,本发明的二次电池电极用浆料组合物优选还包含上述的共聚物以外的聚合物。这是因为:通过使二次电池电极用浆料组合物含有上述的共聚物以外的聚合物,可以使电极复合材料层与集电体的粘结性以及得到的二次电池的输出提高。

[0029] 进而,本发明的二次电池电极用浆料组合物中,优选上述的共聚物以外的聚合物为含氟聚合物。这是因为:通过使二次电池电极用浆料组合物含有含氟聚合物,可以进一步提高电极复合材料层与集电体的粘结性以及得到的二次电池的输出特性。

[0030] 而且,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的二次电池用电极,其特征在于,在集电体上涂布上述的任一个的二次电池电极用浆料组合物,将在上述集电体上涂布的二次电池电极用浆料组合物干燥而得到。这样的二次电池用电极具有高剥离强度和低内部电阻,并且能够使二次电池发挥良好的循环特性。

[0031] 而且,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的二次电池,其特征在于,具有正极、负极、电解液和间隔件,上述正极和负极的至少一者为上述的二次电池用电极。这样的二次电池的内部电阻低,并且循环特性优异。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,能够提供粘结性高、并且在二次电池的制造中使用能够抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生的二次电池电极用粘合剂组合物。此外,根据本发明,能够提供能够制备具有高剥离强度和低内部电阻、并且可使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极的二次电池电极用浆料组合物。进而,根据本发明,能够提供具有高剥离强

度和低内部电阻、并且能够使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极。

[0034] 此外,根据本发明,能够提供循环特性优异、并且内部电阻低的二次电池。

具体实施方式

[0035] 以下对本发明的实施方式详细地进行说明。

[0036] 在此,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物在制备锂离子二次电池等二次电池的电极用浆料组合物时使用。而且,本发明的二次电池电极用浆料组合物使用本发明的二次电池电极用粘合剂组合物和电极活性物质而制备,在制造二次电池的电极时使用。此外,本发明的二次电池用电极能够使用本发明的二次电池电极用浆料组合物制造。进而,本发明的二次电池,其特征在于,使用了本发明的二次电池用电极。

[0037] (二次电池电极用粘合剂组合物)

[0038] 本发明的二次电池电极用粘合剂组合物含有:后述的式(I)所示的结构单元的含量为5质量%以上且80质量%以下、后述的式(II)所示的结构单元的含量为5质量%以上且90质量%以下的共聚物,以及分散介质。而且,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物含有的共聚物的粘结性优异,并且作为粘结材料在电极和二次电池的制造中使用时可以抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生。

[0039] <共聚物>

[0040] 本发明的二次电池电极用粘合剂组合物含有的共聚物是使用该粘合剂组合物制造电极时在制造的电极中可以保持电极复合材料层中所含的成分(例如正极活性物质、负极活性物质等电极活性物质)不从电极脱离的成分。

[0041] 而且,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物含有的共聚物必须以规定的比例包含由下述式(I)表示的结构单元(以下有时称为“结构单元a”)和由下述式(II)表示的结构单元(以下有时称为“结构单元b”)。另外,共聚物可任意地含有结构单元a和结构单元b以外的结构单元(以下有时称为“其他结构单元”)。

[0042] 在此,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中的共聚物的粘结性优异、并且使用粘合剂组合物制造电极和二次电池时可以抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生的理由尚不清楚,但推测基于以下的理由。

[0043] 即,粘合剂组合物含有的共聚物由于以规定的比例具有结构单元b,因此能够兼具机械强度和柔软性这两者,能够发挥高粘结性。此外,结构单元a由于作为特定的一价阴离子的 A^- 的离子解离度高,因此根据以规定的比例具有结构单元a的共聚物,能够抑制电阻的增加。进而,作为结构单元a具有的阳离子性基团的铵基($-N^+R^2R^3R^4$)的反离子的 A^- (一价阴离子)由于为特定的阴离子,因此与阳离子性基团的反离子为氯化物离子的以往的粘合剂组合物相比,即使特别是在高电压条件下使用的情况下,也能够抑制集电体的腐蚀的发生。因此,根据含有共聚物的粘合剂组合物,可获得高粘结性,并且在制造电极和二次电池时能够抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生。

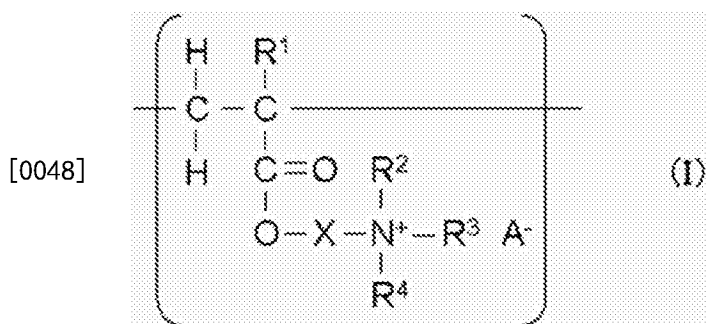
[0044] 以下对本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中的共聚物中所含的各结构单元进行详述。

[0045] [结构单元a]

[0046] 本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物至少含有由下述式(I)表

示的结构单元a。

[0047] [化学式4]



[0049] [其中,式中, R^1 表示氢或一价有机基团, R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示氢或一价有机基团, R^2 、 R^3 和 R^4 可以彼此相同,也可不同, X 表示烃链, A^- 表示选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、双(氟磺酰基)亚胺阴离子、全氟烷烃磺酸根阴离子和硫酸单烷基酯阴离子中的一价阴离子。]

[0050] 另外,共聚物可单独包含1种结构单元a,也可以以任意的比率包含2种以上的结构单元a。

[0051] 其中,上述式(I)中, R^1 必须为氢或一价有机基团,从共聚物的制造容易性(例如原料单体的成本和获得容易性、以及聚合容易性)的观点出发, R^1 优选为氢或者取代或未取代的烷基,更优选为未取代的碳原子数为1~4的烷基,特别优选为甲基。

[0052] 此外,上述式(I)中, R^2 、 R^3 和 R^4 必须各自独立地为氢或一价有机基团, R^2 、 R^3 和 R^4 优选为一价有机基团,更优选为取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基、或者取代或未取代的芳基。这是因为, R^2 ~ R^4 为氢而成的结构单元a的稳定性低,在碱性条件下铵基($-NH_3^+$)成为胺,有可能无法获得所期望的效果。另外,上述中,从共聚物的制造容易性的提高、以及作为一价阴离子的 A^- 的离子解离度的提高引起的电极的内部电阻的减小的观点出发, R^2 ~ R^4 优选为未取代的烷基,更优选为未取代的碳原子数为1~4的烷基,进一步优选为甲基或乙基,特别优选2个为甲基并且剩余的1个为甲基或乙基。

[0053] 此外,上述式(I)中, X 优选为碳原子数为1~10的烃链,更优选为碳原子数为1~4的烃链,特别优选为亚乙基。这是因为,烃链 X 的碳原子数为10以下的情况下,共聚物的制造容易,并且作为一价阴离子的 A^- 的离子解离度提高,能够使电极的内部电阻减小。

[0054] 进而,上述式(I)中, A^- 必须为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺(TFSI)阴离子、双(氟磺酰基)亚胺(FSI)阴离子、全氟烷烃磺酸根阴离子和硫酸单烷基酯阴离子中的一价阴离子。这些中,从提高作为一价阴离子的 A^- 的离子解离度,降低电极的内部电阻的观点出发, A^- 优选为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、双(氟磺酰基)亚胺阴离子、碳原子数为1~10的全氟烷烃磺酸根阴离子和碳原子数为1~10的硫酸单烷基酯阴离子中的一价阴离子,更优选为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、三氟甲磺酸根阴离子和硫酸单甲酯阴离子中的一价阴离子。

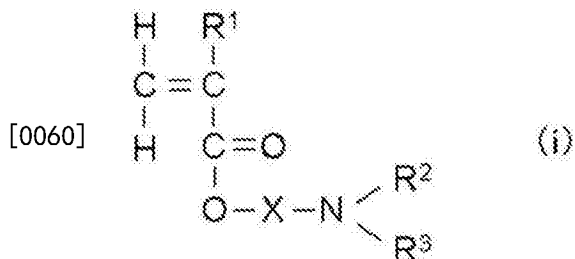
[0055] 而且,从共聚物的制造容易性的提高以及作为一价阴离子的 A^- 的离子解离度的提高引起的电极的内部电阻的降低的观点出发,在共聚物中由上述式(I)表示的结构单元a特别优选 R^1 为甲基, R^2 ~ R^4 为甲基或乙基, X 为亚乙基, A^- 为选自双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子、三氟甲磺酸根阴离子和硫酸单甲酯阴离子中的一价阴离子。

[0056] 另外,作为可形成上述的结构单元a的单体,例如可以列举出以下的单体。

[0057] (1) A⁻为全氟烷烃磺酸根阴离子或硫酸单烷基酯阴离子的情形

[0058] 作为可以形成A⁻为全氟烷烃磺酸根阴离子或硫酸单烷基酯阴离子的结构单元a的单体,并无特别限定,可列举出使由下述式(i):

[0059] [化学式5]



[0061] [式(i)中,R¹表示氢或一价有机基团,R²和R³各自独立地表示氢或一价有机基团,R²和R³可以彼此相同,也可不同,X表示烃链。]表示的化合物与选自全氟烷烃磺酸酯或硫酸烷基酯中的化合物反应而得到的单体等。具体地,作为上述单体,例如可列举出使甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯、丙烯酸2-二甲基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯与硫酸二甲酯等硫酸烷基酯或三氟甲磺酸甲酯等全氟烷烃磺酸酯等反应而得到的单体等。

[0062] 另外,本说明书中“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0063] (2) A⁻为双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子或双(氟磺酰基)亚胺阴离子的情形

[0064] 作为可形成A⁻为双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子或双(氟磺酰基)亚胺阴离子的结构单元a的单体,并无特别限定,可列举出使由上述式(i)表示的化合物季铵化而得到的化合物与双(三氟甲磺酰基)亚胺盐或双(氟磺酰基)亚胺盐反应而得到的单体等。具体地,作为上述单体,可列举出使甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯季铵化而得到的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷氯化铵与双(三氟甲磺酰基)亚胺或双(氟磺酰基)亚胺的锂盐、钠盐或钾盐等反应而得到的单体等。

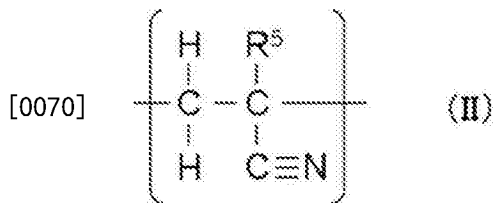
[0065] 另外,考虑反应效率、安全性的提高等,由上述式(i)表示的化合物的季铵化的反应可以通过在0~80℃的温度下历时30~240分钟而进行。

[0066] 而且,就本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物而言,结构单元a的含量必须为5质量%以上80质量%以下,优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,特别优选为30质量%以上,此外,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。这是因为,上述共聚物中的结构单元a的含量为5质量%以上的情况下,能够充分地降低电极的内部电阻。此外,原因在于,结构单元a的含量为5质量%以上的情况下,也能够提高使用粘合剂组合物制备的浆料组合物的分散性。此外,原因在于,上述共聚物中的结构单元a的含量为80质量%以下的情况下,能够抑制该共聚物的机械强度降低,特别是能够提高电极复合材料层与集电体的粘结性。

[0067] [结构单元b]

[0068] 此外,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物至少包含由下述式(II)表示的结构单元b。

[0069] [化学式6]



[0071] [其中,式(II)中, R^5 表示氢、甲基或卤素原子。]

[0072] 另外,共聚物可单独含有1种结构单元b,也可以任意的比率含有2种以上的结构单元b。

[0073] 其中,上述式(II)中, R^5 必须为氢、甲基或卤素原子,从共聚物的制造容易性、特别是原料单体的成本和获得容易性的观点出发,优选 R^5 为氢。

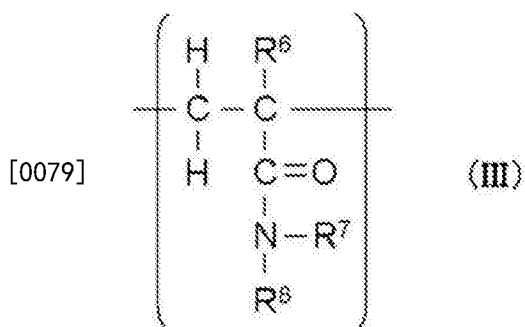
[0074] 另外,作为可形成上述的结构单元b的单体,例如可列举出 α , β -不饱和腈,作为 α , β -不饱和腈,可列举出:丙烯腈(R^5 =氢),甲基丙烯腈(R^5 =甲基), α -氯丙烯腈、 α -溴丙烯腈等 α -卤代丙烯腈(R^5 =卤素原子)等。

[0075] 而且,就本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物而言,结构单元b的含量必须为5质量%以上90质量%以下,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,此外,优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下,特别优选为50质量%以下。这是因为,上述共聚物中的结构单元b的含量为5质量%以上的情况下,能够确保共聚物的机械强度,充分地提高粘结性。此外,原因在于,上述共聚物中的结构单元b的含量为90质量%以下的情况下,能够防止共聚物的机械强度过度升高以及柔软性过度地降低,确保粘结性。此外,原因在于,能够防止结构单元a的比例过度减少,实现电极的内部电阻的降低和使用粘合剂组合物制备的浆料组合物的分散性的提高。

[0076] [其他结构单元]

[0077] 进而,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物可以包含上述的结构单元a和结构单元b以外的结构单元(其他结构单元)。作为该其他结构单元,并无特别限定,例如可列举出由下述式(III):

[0078] [化学式7]



[0080] [其中,式(III)中, R^6 表示氢、或者取代或未取代的烷基, R^7 和 R^8 各自独立地表示选自氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的炔基以及取代或未取代的芳基中的基团。]表示的结构单元(以下有时称为“结构单元c”)、由形成了重均分子量超过10000的均聚物时该均聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于室温的单体形成的结构单元(以下有时称为“结构单元d”)。

[0081] 而且,就本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物而言,上述的其

他结构单元的含量优选为70质量%以下,更优选为45质量%以下,进一步优选为20质量%以下。这是因为,通过使其他结构单元的含量为70质量%以下,能够充分地确保共聚物中的结构单元a和结构单元b的量。

[0082] [[结构单元c]]

[0083] 其中,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物包含上述的结构单元c的情况下,使用粘合剂组合物制备的二次电池电极用浆料组合物的粘度适度地提高并且粘度稳定性提高,能够提高二次电池用电极的制造工艺中的收率。

[0084] 另外,共聚物可单独包含1种结构单元c,也可以任意的比率包含2种以上的结构单元c。

[0085] 而且,上述式(III)中,从共聚物的制造容易性、特别地原料单体的成本和获得容易性的观点出发, R^6 优选为氢或甲基,更优选为氢。此外,由于同样的理由, R^7 和 R^8 优选为氢。

[0086] 另外,作为可形成结构单元c的单体,例如可列举出丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。

[0087] 而且,就本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物而言,结构单元c的含量优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,特别优选为20质量%以下。另外,结构单元c的含量的下限例如优选为10质量%以上。这是因为,通过使结构单元c的含量为70质量%以下,能够确保共聚物中的结构单元a和结构单元b的量。此外,原因在于,通过使结构单元c的含量为10质量%以上,能够充分地提高浆料组合物的粘度稳定性。

[0088] [[结构单元d]]

[0089] 其中,本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物包含上述的结构单元d的情况下,能够提高共聚物的柔软性,确保高粘结性。

[0090] 另外,共聚物可单独包含1种结构单元d,也可以以任意的比率包含2种以上的结构单元d。

[0091] 其中,作为可形成结构单元d的单体,只要是形成了重均分子量超过10000的均聚物时该均聚物的玻璃化转变温度 T_g 小于室温、优选小于 0°C 、更优选小于 -20°C 的单体,则并无特别限定,例如可列举出(甲基)丙烯酸酯。作为这样的(甲基)丙烯酸酯,可列举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0092] 另外,本说明书中,(甲基)丙烯酸酯等中的“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0093] 而且,就本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中使用的共聚物而言,结构单元d的含量优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,特别优选为20质量%以下。这是因为,通过使结构单元d的含量为70质量%以下,能够充分地确保共聚物中的结构单元a和结构单元b的量。

[0094] [共聚物的制备]

[0095] 而且,上述共聚物并无特别限定,可通过将包含可以形成上述的各结构单元的单体组合物的单体在水系溶剂中进行聚合而制造。另外,上述单体组合物中的各单体的含有比例可以根据共聚物中的单体结构单元(重复单元)的比例确定。

[0096] 其中,对上述的共聚物的制造方法并无特别限定,例如能够采用溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等的任意方法。

[0097] 此外,作为聚合方法,能够采用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等加成聚合。此外,作为聚合引发剂,能够使用已知的聚合引发剂。

[0098] <分散介质>

[0099] 本发明的二次电池电极用粘合剂组合物含有分散介质。其中,上述分散介质可以是在制造上述共聚物时使用的水系溶剂,也可以是有机溶剂。具体地,分散介质在将在水系溶剂中使单体组合物聚合而成的共聚物的水分散液直接作为粘合剂组合物使用的情况下,可以是在该聚合中使用的水、水溶液等水系溶剂。此外,在例如在水系溶剂中将单体组合物聚合后、用有机溶剂置换水系溶剂而制成粘合剂组合物的情况下,也可以是有机溶剂。另外,作为上述有机溶剂,并无特别限定,可列举出N-甲基吡咯烷酮(NMP)、乙腈、乙酰基吡啶、环戊酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲基甲酰胺、甲基乙基酮、糠醛、乙二胺等。另外,作为分散介质,优选有机溶剂,更优选N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0100] 而且,在本发明的二次电池电极用粘合剂组合物中,作为上述分散介质,可单独包含1种溶剂,也可以以任意的比率包含2种以上的溶剂。

[0101] <其他成分>

[0102] 本发明的二次电池电极用粘合剂组合物除了上述的成分以外,可含有可在粘合剂组合物中配合的已知的任意成分。此外,可包含在共聚物的聚合中使用的聚合引发剂等的残渣。

[0103] (二次电池电极用浆料组合物)

[0104] 本发明的二次电池电极用浆料组合物包含上述的二次电池电极用粘合剂组合物和电极活性物质。而且,本发明的二次电池电极用浆料组合物中,二次电池电极用粘合剂组合物含有的共聚物作为粘结材料的至少一部分发挥功能。如果使用这样的二次电池电极用浆料组合物,则能够提供电极复合材料层与集电体的粘结性高且内部电阻低的二次电池用电极,并且能够提供使用了该二次电池用电极的循环特性优异的二次电池。

[0105] 其中,本发明的二次电池电极用浆料组合物除了上述的二次电池电极用粘合剂组合物和电极活性物质以外,可任意地包含导电材料、粘合剂组合物含有的共聚物以外的聚合物、其他的任意的添加剂等。

[0106] <电极活性物质>

[0107] 电极活性物质是二次电池的电极(正极、负极)中进行电子的授受的物质。以下作为二次电池电极用浆料组合物的一例,列举锂离子二次电池的电极的制造中使用的锂离子二次电池电极用浆料组合物,对于该浆料组合物中使用的电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)进行说明。

[0108] [正极活性物质]

[0109] 作为在锂离子二次电池正极用浆料组合物中配合的正极活性物质,并无特别限定,能够使用在锂离子二次电池的正极中使用的已知的正极活性物质。具体地,作为正极活性物质,能够使用含有过渡金属的化合物,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。另外,作为过渡金属,例如可列举出Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。

[0110] 其中,作为过渡金属氧化物,例如可列举出MnO、MnO₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、Cu₂V₂O₃、非晶质V₂O-P₂O₅、非晶质MoO₃、非晶质V₂O₅、非晶质V₆O₁₃等。

[0111] 作为过渡金属硫化物,可列举出 TiS_2 、 TiS_3 、非晶质 MoS_2 、 FeS 等。

[0112] 作为锂与过渡金属的复合金属氧化物,可列举出具有层状结构的含有锂的复合金属氧化物、具有尖晶石型结构的含有锂的复合金属氧化物、具有橄榄石型结构的含有锂的复合金属氧化物等。

[0113] 作为具有层状结构的含有锂的复合金属氧化物,例如可列举出含有锂的钴氧化物($LiCoO_2$)、含有锂的镍氧化物($LiNiO_2$)、Co-Ni-Mn的含有锂的复合氧化物、Ni-Mn-Al的含有锂的复合氧化物、Ni-Co-Al的含有锂的复合氧化物、 $LiMaO_2$ 与 Li_2MbO_3 的固溶体等。另外,作为 $LiMaO_2$ 与 Li_2MbO_3 的固溶体,例如可列举出 $xLiMaO_2 \cdot (1-x)Li_2MbO_3$ 等。其中,x表示满足 $0 < x < 1$ 的数,Ma表示平均氧化状态为3+的1种以上的过渡金属,Mb表示平均氧化状态为4+的1种以上的过渡金属。

[0114] 另外,本说明书中,所谓“平均氧化状态”,表示上述“1种以上的过渡金属”平均的氧化状态,由过渡金属的摩尔量与原子价算出。例如,“1种以上的过渡金属”由50mol%的 Ni^{2+} 与50mol%的 Mn^{4+} 构成的情况下,“1种以上的过渡金属”的平均氧化状态成为 $(0.5) \times (2+) + (0.5) \times (4+) = 3+$ 。

[0115] 作为具有尖晶石型结构的含有锂的复合金属氧化物,例如可列举出锰酸锂($LiMn_2O_4$)、将锰酸锂($LiMn_2O_4$)的Mn的一部分用其他过渡金属置换的化合物。作为具体例,可列举出 $Li_s[Mn_{2-t}Mc_t]O_4$ 。其中,Mc表示平均氧化状态为4+的1种以上的过渡金属。作为Mc的具体例,可列举出Ni、Co、Fe、Cu、Cr等。此外,t表示满足 $0 < t < 1$ 的数,s表示满足 $0 \leq s \leq 1$ 的数。另外,作为正极活性物质,也能够使用由 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 2$)表示的锂过剩的尖晶石化合物等。

[0116] 作为具有橄榄石型结构的含有锂的复合金属氧化物,例如可列举出橄榄石型磷酸铁锂($LiFePO_4$)、橄榄石型磷酸锰锂($LiMnPO_4$)等由 Li_yMdPO_4 表示的橄榄石型磷酸锂化合物。其中,Md表示平均氧化状态为3+的1种以上的过渡金属,例如可列举出Mn、Fe、Co等。此外,y表示满足 $0 \leq y \leq 2$ 的数。进而,由 Li_yMdPO_4 表示的橄榄石型磷酸锂化合物的Md可以用其他金属进行部分置换。作为可置换的金属,例如可列举出Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B和Mo等。

[0117] 上述中,从提高使用了使用浆料组合物形成的正极的二次电池的循环特性和初期容量的观点出发,作为正极活性物质,优选使用含有锂的钴氧化物($LiCoO_2$)或橄榄石型磷酸铁锂($LiFePO_4$)。

[0118] 此外,从使使用了使用浆料组合物形成的正极的锂离子二次电池成为高容量的观点出发,作为正极活性物质,优选使用含有Mn和Ni的至少一者的正极活性物质。具体地,从锂离子二次电池的高容量化的观点出发,优选使用 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、锂过剩的尖晶石化合物、 $LiMnPO_4$ 、 $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等作为正极活性物质,更优选使用 $LiNiO_2$ 、锂过剩的尖晶石化合物、 $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ 、 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ 等作为正极活性物质,特别优选使用 $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 作为正极活性物质。

[0119] 另外,对正极活性物质的粒径、比表面积并无特别限定,可以与以往使用的正极活性物质同样。

[0120] 其中,将本发明的二次电池电极用浆料组合物用于正极的制造的情况下,该浆料

组合物中的正极活性物质的含量并无特别限定,例如,相对于浆料组合物的固体成分100质量份,优选为90质量份以上98质量份以下。通过使上述正极活性物质的含量成为该范围,能够使二次电池用正极的内部电阻成为适度的大小,并且提高二次电池的容量。

[0121] [负极活性物质]

[0122] 作为在锂离子二次电池负极用浆料组合物中配合的负极活性物质,并无特别限定,能够使用在锂离子二次电池的负极中使用的已知的负极活性物质。具体地,通常作为负极活性物质,使用可吸附和放出锂的物质。另外,作为可吸附和放出锂的物质,例如可列举出碳系负极活性物质、金属系负极活性物质、以及将它们组合的负极活性物质等。

[0123] [[碳系负极活性物质]]

[0124] 碳系负极活性物质是指可以嵌入(也称为“掺杂”。)锂的以碳作为主骨架的活性物质,作为碳系负极活性物质,例如可列举出碳质材料和石墨质材料。

[0125] 其中,作为碳质材料,例如可列举出通过热处理温度容易使碳的结构改变的易石墨化碳、以玻璃状碳为代表的具有接近非晶质结构的结构的难石墨化碳等。

[0126] 作为易石墨化碳,例如可列举出以由石油或煤得到的焦油沥青作为原料的碳材料。如果列举具体例,可列举出焦炭、中间相碳微球(MCMB)、中间相沥青系碳纤维、热分解气相生长碳纤维等。

[0127] 作为难石墨化碳,例如可列举出酚醛树脂烧成体、聚丙烯腈系碳纤维、准各向同性碳、糠醇树脂烧成体(PFA)、硬碳等。

[0128] 此外,作为石墨质材料,例如可列举出天然石墨、人造石墨等石墨(graphite)。

[0129] [[金属系负极活性物质]]

[0130] 金属系负极活性物质是包含金属的活性物质,通常是指在结构中含有可嵌入锂的元素、嵌入了锂时的每单位质量的理论电容量为500mAh/g以上的活性物质。作为金属系活性物质,例如可使用锂金属、可形成锂合金的单质金属(例如Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Ti等)及其合金、以及、它们的氧化物、硫化物、氮化物、硅化物、碳化物、磷化物等。

[0131] 而且,金属系负极活性物质中,优选含有硅的活性物质(硅系负极活性物质)。这是因为,通过使用硅系负极活性物质,能够使锂离子二次电池高容量化。

[0132] 作为硅系负极活性物质,例如可列举出硅(Si)、含硅的合金、 SiO 、 SiO_x 、将含有Si的材料用导电性碳被覆或复合化而成的含有Si的材料与导电性碳的复合物等。另外,这些硅系负极活性物质可以单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0133] 作为含硅的合金,例如可列举出包含硅、铝、和铁等过渡金属、还含有锡和钪等稀土元素的合金组合物。

[0134] SiO_x 为含有 SiO 和 SiO_2 的至少一者与Si的化合物,x通常为0.01以上且小于2。而且, SiO_x 例如可利用一氧化硅(SiO)的歧化反应而形成。具体地, SiO_x 可以通过任选地在聚乙烯醇等聚合物的存在下对 SiO 进行热处理,生成硅和二氧化硅而制备。另外,热处理可以在将 SiO 和任选的聚合物粉碎混合后,在包含有机气体和/或蒸气的气氛下、在900℃以上、优选地1000℃以上的温度下进行。

[0135] 作为含有Si的材料与导电性碳的复合物,例如可以列举出对 SiO 、聚乙烯醇等聚合物和任选地碳材料的粉碎混合物在例如包含有机气体和/或蒸气的气氛下进行热处理

而成的化合物。此外,也可以对SiO₂的粒子通过采用使用了有机物气体等的化学蒸镀法将表面涂覆的方法、将SiO₂的粒子和石墨或人造石墨采用机械化学法进行复合粒子化(造粒化)的方法等公知的方法得到。

[0136] 另外,对于负极活性物质的粒径、比表面积并无特别限定,可以与以往使用的负极活性物质同样。

[0137] 其中,将本发明的二次电池电极用浆料组合物用于负极的制造时,该浆料组合物中的负极活性物质的含量并无特别限定,例如相对于浆料组合物的固体成分100质量份,优选为90质量份以上98质量份以下。通过使上述负极活性物质的含量为该范围,能够使二次电池用负极的内部电阻成为适度的大小,并且能够提高二次电池的容量。

[0138] <粘合剂组合物>

[0139] 上述的粘合剂组合物含有的上述共聚物在使用二次电池电极用浆料组合物制备的二次电池用电极的电极复合材料层中,作为粘结材料的至少一部分发挥功能。

[0140] 而且,在本发明的二次电池电极用浆料组合物中,例如,相对于电极活性物质100质量份,以相当于固体成分的量计,优选地以0.1质量份以上10质量份以下、更优选地以0.5质量份以上5质量份以下的比例含有上述的二次电池电极用粘合剂组合物。通过使上述共聚物的含量为该范围,能够获得二次电池用电极的内部电阻的降低等所期望的效果,并且能够提高二次电池的输出特性。

[0141] <导电材料>

[0142] 导电材料是用于确保电极活性物质之间的电接触的材料。而且,作为导电材料,并无特别限定,可以使用已知的导电材料。具体地,例如作为锂离子二次电池的正极用的导电材料,可以使用乙炔黑、科琴黑(注册商标)、炭黑、石墨等导电性碳材料;各种金属的纤维、箔等。这些中,从提高正极活性物质之间的电接触,提高使用了使用浆料组合物形成的正极的锂离子二次电池的电特性的观点出发,作为导电材料,优选使用乙炔黑、科琴黑(注册商标)、炭黑、石墨,特别优选使用乙炔黑、科琴黑(注册商标)。

[0143] 另外,将本发明的二次电池电极用浆料组合物用于正极的制造时,该浆料组合物中的导电材料的配合量并无特别限定,例如,相对于正极活性物质100质量份,优选为1质量份以上5质量份以下。如果导电材料的配合量过少,不能充分地确保正极活性物质之间的电接触,不能充分地确保锂离子二次电池的电特性。另一方面,如果导电材料的配合量过多,浆料组合物的稳定性降低,并且正极中的正极复合材料层的密度降低,不能充分地使锂离子二次电池高容量化。

[0144] <其他聚合物>

[0145] 其中,在本发明的二次电池电极用浆料组合物中,作为粘结材料,除了上述的粘合剂组合物含有的共聚物以外,可含有共聚物以外的聚合物(以下有时称为“其他聚合物”)。这是因为,通过使二次电池电极用浆料组合物中含有上述的其他聚合物,电极复合材料层与集电体的粘结性进一步提高,可以使得到的二次电池的输出特性提高。

[0146] 作为其他聚合物,可列举出含氟聚合物、丙烯腈聚合物等。作为上述含氟聚合物,可列举出含有30质量%以上的偏氟乙烯单元的聚合物,例如聚偏氟乙烯等,作为上述丙烯腈聚合物,可列举出含有超过90质量%的丙烯腈单元的聚合物,例如聚丙烯腈。这些中,从进一步提高电极复合材料层与集电体的粘结性,进一步提高二次电池的输出特性的观点出

发,更优选含氟聚合物。

[0147] 另外,本发明的二次电池电极用浆料组合物包含上述的粘合剂组合物中所含的其他聚合物的情况下,对该其他聚合物的含量并无特别限定,在上述的粘合剂组合物的相当于固体成分的量与该其他聚合物的合计量中,优选为10质量%以上90质量%以下,更优选为20质量%以上80质量%以下。通过使上述共聚物以外的聚合物的含量为该范围,能够提高电极复合材料层与集电体的粘结性,而且能够提高二次电池的输出特性。

[0148] <其他添加剂>

[0149] 本发明的二次电池电极用浆料组合物,除了上述成分以外,可含有例如补强材料、抗氧化剂、增粘剂等粘度调节剂、表面活性剂、分散剂、具有抑制电解液的分解的功能的电解液添加剂等成分。这些其他添加剂可以使用公知的添加剂,例如可以使用国际公开第2012/036260号中记载的添加剂、日本特开2012-204303号公报中记载的添加剂。

[0150] <二次电池电极用浆料组合物的制备>

[0151] 本发明的二次电池电极用浆料组合物可以通过使上述各成分在有机溶剂中溶解或分散而制备。具体地,可以通过使用球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、研磨搅拌机、超声波分散机、均化器、行星式混合机、FILM IX等混合机,将上述各成分和有机溶剂混合,从而制备浆料组合物。

[0152] 另外,作为有机溶剂,可直接使用粘合剂组合物含有的有机溶剂,也可在浆料组合物的制备时追加有机溶剂。进而,上述各成分与有机溶剂的混合通常可以在室温~80℃的范围进行10分钟~数小时。

[0153] (二次电池用电极)

[0154] 本发明的二次电池用电极通过在集电体上涂布上述那样得到的二次电池电极用浆料组合物,将在集电体上涂布的二次电池电极用浆料组合物干燥而得到。即,二次电池用电极经过浆料组合物的涂布工序和浆料组合物的干燥工序而得到。

[0155] 而且,本发明的二次电池用电极具有集电体和集电体上形成的电极复合材料层,在电极复合材料层中至少含有电极活性物质和上述的共聚物。另外,电极复合材料层中所含的电极活性物质等的各成分包含在本发明的二次电池电极用浆料组合物中,这些各成分的优选的存在比与本发明的二次电池电极用浆料组合物中的各成分的优选的存在比相同。本发明的二次电池用电极由于使用了本发明的粘合剂组合物,因此具有高剥离强度和低内部电阻,并且能够使二次电池发挥良好的循环特性。

[0156] [涂布工序]

[0157] 作为将上述二次电池电极用浆料组合物在集电体上涂布的方法,并无特别限定,能够使用公知的方法。作为具体的涂布方法,能够使用刮刀法、浸渍法、反转辊法、直接辊法、照相凹版法、挤出法、刷涂法等。此时,可将浆料组合物只涂布于集电体的单面,也可涂布于两面。涂布后干燥前的集电体上的浆料膜的厚度可根据干燥得到的电极复合材料层的厚度适当地设定。

[0158] 其中,作为涂布浆料组合物的集电体,只要是具有导电性并且在电化学上具有耐久性的材料,则并无特别限制。从具有耐热性的观点出发,作为集电体的材料,优选金属,例如优选铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等。其中,作为正极用,特别优选铝,作为负极用,优选铜。集电体的材料可单独使用1种,也可将2种以上以任意的比率组合使用。

[0159] [干燥工序]

[0160] 作为将集电体上的浆料组合物干燥的方法,并无特别限定,能够采用公知的方法,例如可列举出采用温风、热风、低湿风的干燥、真空干燥、采用红外线、电子束等照射的干燥法。通过这样将集电体上的浆料组合物干燥,能够在集电体上形成电极复合材料层,得到具有集电体和电极复合材料层的二次电池用电极。

[0161] 另外,干燥工序后,可使用模压机或辊压机等,对电极复合材料层实施加压处理。通过加压处理,能够使电极复合材料层与集电体的密合性提高,并且使电极的空隙率降低。

[0162] 此外,作为本发明的二次电池用电极的此外的制造方法的例子,可列举粉体成型法。所谓粉体成型法,是通过准备用于制造二次电池用电极的浆料组合物,由该浆料组合物制备包含电极活性物质等的复合粒子,将该复合粒子供给到集电体上,根据所需进一步进行辊压而成形,从而形成电极复合材料层,得到二次电池用电极的制造方法。此时,作为浆料组合物,可以使用与上述的浆料组合物同样的浆料组合物。

[0163] (二次电池)

[0164] 本发明的二次电池具有正极、负极、电解液和间隔件,在上述正极和负极的至少一者中使用了本发明的二次电池用电极。本发明的二次电池由于使用了上述的电极,因此循环特性优异,并且具有低内部电阻。

[0165] 本发明的二次电池可以是锂离子二次电池、镍氢二次电池等的任一种。其中,从循环特性等的性能提高效果特别显著出发,优选锂离子二次电池。以下作为一例,对本发明的二次电池为锂离子二次电池的情形进行说明。

[0166] <电极>

[0167] 如上述那样,本发明的二次电池用电极可用作正极和负极的至少一者。即,可以本发明的二次电池的正极为本发明的二次电池用电极、负极为其他已知的负极,也可以本发明的二次电池的负极为本发明的二次电池用电极,正极为其他已知的正极,而且,还可以本发明的二次电池的正极和负极的两者为本发明的二次电池用电极。

[0168] <电解液>

[0169] 作为锂离子二次电池用的电解液,例如使用在非水溶剂中溶解了支持电解质的非水电解液。作为支持电解质,通常使用锂盐。作为锂盐,例如可列举出 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 等。其中,优选容易在溶剂中溶解而显示高解离度的 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 。这些可以单独使用1种,也可将2种以上以任意的比率组合使用。越使用解离度高的支持电解质,锂离子电导率越升高,因此可以通过支持电解质的种类来调节锂离子电导率。

[0170] 作为非水溶剂,只要能够溶解支持电解质,则并无特别限定。如果列举非水溶剂的例子,可列举出碳酸二甲酯(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(MEC)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。其中,由于介电常数高、稳定的电位区域宽,因此优选碳酸酯类。非水溶剂可单独使用1种,也可将2种以上以任意的比率组合使用。

[0171] 此外,可使电解液中含有添加剂。作为添加剂,例如可列举出碳酸亚乙烯酯(VC)等碳酸酯系的化合物。添加剂可以单独使用1种,也可将2种以上以任意的比率组合使用。此

外,作为上述以外的电解液,例如可使用聚环氧乙烷、聚丙烯腈等聚合物电解质;在上述聚合物电解质中使电解液浸渍而成的凝胶状聚合物电解质;LiI、Li₃N等无机固体电解质等。

[0172] <间隔件>

[0173] 作为间隔件,例如可以使用日本特开2012-204303号公报中记载的间隔件。这些中,从使间隔件全体的膜厚变薄、能够提高锂离子二次电池内的电极活性物质比率而提高单位体积的容量的观点出发,优选由聚烯烃系的树脂(聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚氯乙烯)制成的微多孔膜。

[0174] <二次电池的制造方法>

[0175] 作为本发明的二次电池的具体的制造方法,例如可列举出如下方法:将正极和负极隔着间隔件重叠,根据电池形状将其卷绕,折叠等,装入电池容器中,向电池容器中注入电解液并封口。进而,根据需要可放入金属网;保险丝、PTC元件等防过电流元件;铅板等,防止电池内部的压力上升、过充放电。二次电池的形状可以为硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等任何形状。

[0176] 实施例

[0177] 以下对于本发明基于实施例具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,以下的说明中,表示量的“%”和“份”如无特别说明,则为质量基准。

[0178] 另外,以下所示的实施例1~15中,作为本发明的一方式,使正极为本发明的二次电池用电极,使负极为其他的已知的负极,制作二次电池。此外,以下所示的实施例16中,作为本发明的一方式,使正极和负极为本发明的二次电池用电极,制作二次电池。

[0179] 实施例和比较例中,二次电池电极用浆料组合物的粘度稳定性、二次电池用正极的剥离强度、二次电池用负极的剥离强度、以及二次电池的低温特性、高温保存特性和高温循环特性分别使用以下的方法评价。

[0180] <二次电池电极用浆料组合物的粘度稳定性>

[0181] 按照JIS Z8803:1991,采用单一圆筒形旋转粘度计(25℃、转数=60rpm、主轴形状:4)分别测定了制备后即刻的浆料组合物的粘度和在温度25℃下保存了24小时后的浆料组合物的粘度。然后,算出(24小时保存后的浆料组合物的粘度)/(制备后即刻的粘度)作为“粘度经时变化指数”,按照以下的标准评价。粘度经时变化指数越接近1,表示浆料组合物的分散性和粘度稳定性越优异。

[0182] A:粘度经时变化指数为0.8以上且1.2以下

[0183] B:粘度经时变化指数为0.7以上且小于0.8或超过1.2且为1.3以下

[0184] C:粘度经时变化指数为0.6以上且小于0.7或超过1.3且为1.4以下

[0185] D:粘度经时变化指数小于0.6或超过1.4

[0186] <二次电池用正极的剥离强度>

[0187] 将制备的正极切成宽1.0cm×长10cm的矩形,制成试验片。然后,在试验片的正极复合材料层侧的表面粘贴透明胶带。此时,透明胶带使用了JIS Z1522中规定的透明胶带。然后,测定了将透明胶带固定于试验台的状态下将试验片从一端侧以50mm/分的速度向另一端侧剥离时的应力。进行10次测定,求出应力的平均值,将其作为剥离强度(N/m),按照以下的标准评价。剥离强度越大,表示正极复合材料层对于集电体的密合性越优异。

[0188] A:剥离强度为30N/m以上

[0189] B:剥离强度为20N/m以上且小于30N/m

[0190] C:剥离强度为10N/m以上且小于20N/m

[0191] D:剥离强度小于10N/m

[0192] <二次电池用负极的剥离强度>

[0193] 将制备的负极切成宽1.0cm×长10cm的矩形,制成试验片。然后,在试验片的负极复合材料层侧的表面粘贴透明胶带。此时,透明胶带使用了JIS Z1522中规定的透明胶带。然后,测定了将透明胶带固定于试验台的状态下将试验片从一端侧以50mm/分的速度向另一端侧剥离时的应力。进行10次测定,求出应力的平均值,将其作为剥离强度(N/m),按照以下的标准评价。剥离强度越大,表示负极复合材料层对于集电体的密合性越优异。

[0194] A:剥离强度为20N/m以上

[0195] B:剥离强度为15N/m以上且小于20N/m

[0196] C:剥离强度为10N/m以上且小于15N/m

[0197] D:剥离强度小于10N/m

[0198] <二次电池的低温特性>

[0199] 为了评价制作的二次电池的低温特性,如以下所述测定了IV电阻。在-10℃气氛下、以1C(C为由额定容量(mA)/1小时(h)表示的数值)充电到SO C(State Of Charge:充电深度)的50%后,以SOC的50%为中心分别以0.5C、1.0C、1.5C、2.0C进行15秒充电和15秒放电,将各个情形(充电侧和放电侧)下的15秒后的电池电压相对于电流值进行绘图,求出其斜率作为IV电阻(Ω)(充电时IV电阻和放电时IV电阻)。对于得到的IV电阻的值(Ω),按照以下的标准评价。IV电阻的值越小,表示内部电阻越小,低温特性越优异。

[0200] A:IV电阻为10 Ω 以下

[0201] B:IV电阻超过10 Ω 且为15 Ω 以下

[0202] C:IV电阻超过15 Ω 且为20 Ω 以下

[0203] D:IV电阻超过20 Ω

[0204] <二次电池的高温保存特性>

[0205] 对于制作的二次电池,在25℃环境下、采用0.1C的定电流法充电到4.3V后,在80℃下保存了100小时。测定80℃保存开始前的开路电压(Open circuit voltage,以下表示为“OCV”)和80℃下保存100小时后的电芯的OCV,算出80℃下保存100小时后的OCV相对于80℃保存开始前的OCV的比例,作为OCV维持率,按照以下的标准评价。OCV维持率越大,表示高温保存特性越优异,即寿命特性越优异。

[0206] A:OCV维持率为99.0%以上

[0207] B:OCV维持率为98.5%以上且小于99.0%

[0208] C:OCV维持率为98.0%以上且小于98.5%

[0209] D:OCV维持率小于98.0%

[0210] <二次电池的高温循环特性>

[0211] 将制作的二次电池在45℃气氛下采用1.0C的定电流法充电到4.2V并放电到3.0V的操作作为1循环,将该操作反复100个循环。算出用100个循环结束时的电容量与5个循环结束时的电容量之比((100个循环结束时的电容量/5个循环结束时的电容量)×100)表示的充放电容量保持率(%),按照以下的标准评价。充放电容量保持率越大,表示高温循环特

性越优异。

[0212] A:充放电容量保持率为95%以上

[0213] B:充放电容量保持率为90%以上且小于95%

[0214] C:充放电容量保持率为85%以上且小于90%

[0215] D:充放电容量保持率为小于85%

[0216] (实施例1)

[0217] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0218] 在带有搅拌机的反应釜中装入作为由前述的式(i)表示的化合物的甲基丙烯酸2-二甲氨基乙酯16.65份和作为溶剂的丙烯腈50份,加热到40℃,滴入作为硫酸烷基酯的硫酸二甲酯13.35份。接下来,在40~50℃下搅拌一小时,得到了包含作为可形成结构单元a的单体的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷铵·单甲基硫酸盐(CM-1)和作为可形成结构单元b的单体的丙烯腈的溶液。另外,丙烯腈是可形成结构单元b的单体,但在该阶段(添加聚合引发剂前)作为溶剂发挥功能。

[0219] 然后,将得到的溶液升温到70℃,添加去离子水300份、作为可形成结构单元c的单体的丙烯酰胺20份、作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(I)表示的结构单元a[其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为甲基, X 为亚乙基, A^- 为硫酸单甲酯阴离子。]、由式(II)表示的结构单元b[其中, R^5 为氢。]、和由式(III)表示的结构单元c[其中, R^6 、 R^7 和 R^8 为氢。]的共聚物)的均一的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为99%。

[0220] 对于该水分散液100份(固体成分:24.75份),加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0221] 另外,得到的粘合剂组合物中所含的共聚物中的各结构单元的含量如表1中所示。

[0222] <二次电池正极用浆料组合物的制备>

[0223] 将作为正极活性物质的 $LiCoO_2$ (日本化学工业公司制造、制品名:Ce1 1seed C-10N)100份、作为导电材料的乙炔黑2.1份、以相当于固体成分的量计为1.0份的如上述那样制备的粘合剂组合物进行配合,进一步添加N-甲基吡咯烷酮以使粘度成为4000~5000mPa·s后,用行星式混合机混合,制备二次电池正极用浆料组合物。对于得到的浆料组合物,评价了粘度稳定性。将结果示于表1。

[0224] <二次电池用正极的制作>

[0225] 以使涂覆量成为30.5~31.5mg/cm²的方式将如上述那样得到的二次电池正极用浆料组合物用缺角轮涂布机涂布到厚20μm的铝箔(集电体)上。接下来,通过将涂布有该二次电池正极用浆料组合物的铝箔以0.5m/分的速度、在温度60℃的烘箱内搬运2分钟,从而使其干燥。然后,在温度120℃下加热处理2分钟,得到了正极原版。

[0226] 用辊压机对得到的正极原版进行压制以使压制后的密度成为3.40~3.50g/cm³,进而,以水分的除去为目的,在真空条件下、温度120℃的环境中放置3小时,得到了二次电池用正极。对于得到的正极,评价了剥离强度。将结果示于表1。

[0227] <二次电池负极用浆料组合物的制备>

[0228] 将作为负极活性物质的体积平均粒径20μm、比表面积4.2m²/g的石墨100份、作为

粘结材料的苯乙烯-丁二烯共聚物的40质量%水性分散液(日本瑞翁公司制造、负极用粘合剂“BM-400B”)1.0份(相当于固体成分的量)、和作为增粘剂的羧甲基纤维素的钠盐1.0份(相当于固体成分的量)混合,进而加入水,用行星式混合机混合,制备负极用浆料组合物。

[0229] <二次电池用负极的制作>

[0230] 以使涂覆量成为 $9.2\sim 9.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 的方式将如上述那样得到的二次电池负极用浆料组合物用缺角轮涂布机涂布到厚 $20\mu\text{m}$ 的铜箔(集电体)上。接下来,通过将涂布有该二次电池负极用浆料组合物的铜箔以 $0.2\text{m}/\text{分}$ 的速度、在温度 60°C 的烘箱内搬运2分钟,进而在温度 110°C 的烘箱内搬运2分钟,从而使铜箔上的浆料组合物干燥,得到了负极原版。

[0231] 用辊压机对得到的负极原版进行压制以使压制后的密度成为 $1.63\sim 1.67\text{g}/\text{cm}^3$,进而,以水分的除去为目的,在真空条件下、温度 120°C 的环境中放置10小时,得到了二次电池用负极。

[0232] <层叠电芯型二次电池的制作>

[0233] 使用铝片和将其两面被覆的由聚丙烯树脂制成的层叠膜作成电池容器。接下来,从上述的正极和负极各自的端部将电极复合材料层除去,形成了铜箔或铝箔露出的部位。在正极的铝箔露出的部位焊接Ni极耳,在负极的铜箔露出的部位焊接Cu极耳。将得到的带有极耳的正极和带有极耳的负极夹持由聚乙烯制的微多孔膜构成的间隔件而重叠。将电极的面的朝向设为正极的正极复合材料层侧的面与负极的负极复合材料层侧的面相对的朝向。将重叠的电极和间隔件卷绕,收纳于上述的电池容器。接着,向其中注入了电解液。作为电解液,使用了在将碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯在 25°C 下以体积比1:2混合的混合溶剂中将 LiPF_6 以成为1摩尔/L的浓度的方式溶解而制备的电解液。

[0234] 接下来,将层叠膜密封,制作本发明的二次电池即层叠电芯型二次电池。对于得到的层叠电芯型二次电池,评价了低温特性、高温保存特性和高温循环特性。将结果示于表1。

[0235] (实施例2、3)

[0236] 改变CM-1的制备时的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯、丙烯腈和硫酸二甲酯的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0237] (实施例4)

[0238] 改变CM-1的制备时的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯、丙烯腈和硫酸二甲酯的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,并且共聚物的制备时配合了作为可形成结构单元d的单体的丙烯酸丁酯(重均分子量超过10000的均聚物的 $T_g = -54^\circ\text{C}$ 以下)以使结构单元d的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0239] (实施例5)

[0240] 使用了如下述那样制备的共聚物和粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0241] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0242] 在带有搅拌机的反应釜中装入作为将由上述式 (i) 表示的化合物季铵化而得到的化合物的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷氯化铵(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵化物) 13.25份、去离子水100份、锂双(三氟甲磺酰基)亚胺(TFSI的Li盐) 19.65份,在室温(25℃)下搅拌12小时,进行采用二乙醚的萃取(萃取2次、水清洗2次),使二乙醚溶剂蒸发,得到了作为可形成结构单元a的单体的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷铵·三氟甲磺酰基亚胺盐(CM-2)。

[0243] 然后,装入作为可形成结构单元b的单体的丙烯腈50份,升温到70℃,添加去离子水300份、作为可形成结构单元c的单体的丙烯酰胺20份、作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(I)表示的结构单元a[其中,R¹、R²、R³和R⁴为甲基,X为亚乙基,A⁻为双(三氟甲磺酰基)亚胺阴离子。]、由式(II)表示的结构单元b[其中,R⁵为氢。]、和由式(I-III)表示的结构单元c[其中,R⁶、R⁷和R⁸为氢。]的共聚物)的均一的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为99%。

[0244] 对于该水分散液100份(固体成分:24.75份),加入N-甲基吡咯烷酮(NMP) 350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0245] 另外,得到的粘合剂组合物中所含的共聚物中的各结构单元的含量如表1中所示。

[0246] (实施例6、7)

[0247] 改变了CM-2的制备时的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷氯化铵和锂双(三氟甲磺酰基)亚胺的配合量、以及共聚物的制备时的丙烯腈的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例5同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0248] (实施例8)

[0249] 改变了CM-2的制备时的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷氯化铵和锂双(三氟甲磺酰基)亚胺的配合量,并且改变了共聚物的制备时的丙烯腈的配合量,以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,进而配合了作为可形成结构单元d的单体的丙烯酸丁酯以使结构单元d的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例5同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0250] (实施例9)

[0251] 使用了如下述那样制备的共聚物和粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1中。

[0252] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0253] 在带有搅拌机的反应釜中装入作为由上述的式(i)表示的化合物的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯14.68份,在室温(25℃)下滴入作为全氟烷烃磺酸酯的三氟甲磺酸甲酯15.32份,加热到40℃。接下来,搅拌一小时,得到了作为可形成结构单元a的单体的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷铵·三氟甲磺酸盐(CM-3)。

[0254] 然后,装入作为可形成结构单元b的单体的丙烯腈50份,升温到70℃,添加去离子水300份、作为可形成结构单元c的单体的丙烯酰胺20份、作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(I)表示的结构单元a[其中,R¹、R²、R³和R⁴为甲基,X为亚乙基,A⁻为三氟甲磺酸根阴离子。]、由式(II)表示的结构单元b[其中,R⁵为氢。]、和由式(III)表示的结构单元c[其中,R⁶、R⁷和R⁸为氢。]的共聚物)的均一的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为99%。

[0255] 对于该水分散液100份(固体成分:24.75份),加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0256] 另外,得到的粘合剂组合物中所含的共聚物中的各结构单元的含量如表1中所示。

[0257] (实施例10、11)

[0258] 改变了CM-3的制备时的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯和三氟甲磺酸甲酯的配合量以及共聚物的制备时的丙烯腈的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例9同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0259] (实施例12)

[0260] 改变CM-3的制备时的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯和三氟甲磺酸甲酯的配合量,并且在共聚物的制备时改变丙烯腈的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,进而,配合了作为可形成结构单元d的单体的丙烯酸丁酯以使结构单元d的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例9同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。将结果示于表1。

[0261] (实施例13)

[0262] 将粘合剂组合物的配合量以相当于固体成分的量计设为0.5份,还配合了以相当于固体成分的量计为仅0.5份的作为其他聚合物的聚偏氟乙烯(PVDF)(吴羽化学工业公司制造、制品名:KF#7208),除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0263] (实施例14)

[0264] 改变CM-1的制备时的丙烯腈的配合量以使共聚物中的结构单元a和结构单元b的含量如表1中所示那样,并且共聚物的制备时没有配合丙烯酰胺,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0265] (实施例15)

[0266] 使用了如下述那样制备的共聚物和粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0267] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0268] 在带有搅拌机的反应釜中装入作为由上述的式(i)表示的化合物的甲基丙烯酸2-

二甲基氨基乙酯15.15份和作为溶剂的丙烯腈50份,加热到40℃,滴入作为硫酸烷基酯的硫酸二乙酯14.85份。接下来,在40~50℃下搅拌一小时,得到了包含作为可形成结构单元a的单体的2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-二甲基乙基乙烷铵·单乙基硫酸盐(CM-4)、和作为可形成结构单元b的单体的丙烯腈的溶液。

[0269] 然后,将得到的溶液加热到70℃,添加去离子水300份、作为可形成结构单元c的单体的丙烯酰胺20份、作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(I)表示的结构单元a[其中, R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基, R^4 为乙基,X为亚乙基, A^- 为硫酸单乙酯阴离子。]、由式(II)表示的结构单元b[其中, R^5 为氢。]、和由式(III)表示的结构单元c[其中, R^6 、 R^7 和 R^8 为氢。]的共聚物)的均一的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为99%。

[0270] 对于该水分散液100份(固体成分:24.75份),加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0271] 另外,得到的粘合剂组合物中所含的共聚物中的各结构单元的含量如表1中所示。

[0272] (实施例16)

[0273] 作为二次电池负极用浆料组合物中的粘结材料,代替苯乙烯-丁二烯共聚物的40质量%水性分散液,制备并使用与实施例1中制备的二次电池正极用粘合剂组合物同样的二次电池负极用粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、负极用浆料组合物、负极、二次电池,进行了各种评价(其中,包含负极用浆料组合物的粘度稳定性和负极的剥离强度的评价。)。将结果示于表1。

[0274] (比较例1)

[0275] 使用了如下述那样制备的共聚物和粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0276] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0277] 在带有搅拌机的反应釜中装入去离子水300份、作为可形成结构单元b的单体的丙烯腈80份、作为可形成结构单元c的单体的丙烯酰胺20份,添加作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(II)表示的结构单元b[其中, R^5 为氢。]、和由式(III)表示的结构单元c[其中, R^6 、 R^7 和 R^8 为氢。]、不含结构单元a的共聚物)的不均一的粗大粒子的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为82%。

[0278] 对于该水分散液,添加硫酸铝1份,过滤,用水对固体成分清洗2次,得到了固体聚合物。对于该固体聚合物24.75份,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0279] (比较例2、3)

[0280] 适当地改变CM-1的制备时的甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯、丙烯腈和硫酸二甲酯的配合量、和/或共聚物的制备时的丙烯酰胺和丙烯酸丁酯的配合量以使共聚物中的结构单元a~结构单元d的含量如表1中所示那样,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果

示于表1。

[0281] (比较例4)

[0282] 使用如下述那样制备的共聚物和粘合剂组合物,除此以外,与实施例1同样地进行,制备、制作正极用粘合剂组合物、正极用浆料组合物、正极、负极、二次电池,进行了各种评价。将结果示于表1。

[0283] <共聚物的合成和二次电池正极用粘合剂组合物的制备>

[0284] 在带有搅拌机的反应釜中装入2-(甲基丙烯酰氧基)-N,N,N-三甲基乙烷氯化铵(甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的季铵化物、CM-5)30份、去离子水300份、丙烯腈50份、丙烯酰胺20份,添加作为聚合引发剂的过硫酸钾0.5份,进行氮置换,在70℃下保持3小时,在85℃下保持3小时,进行聚合,得到了包含共聚物(包含由式(I)表示的结构单元a[其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 为甲基,X为亚乙基, A^- 为氯化物离子。]、由式(II)表示的结构单元b[其中, R^5 为氢。]、和由式(III)表示的结构单元c[其中, R^6 、 R^7 和 R^8 为氢。]的共聚物)的均一的水分散液。另外,由固体成分浓度求出的聚合转化率为99%。

[0285] 对该水分散液100份(固体成分:24.75份),加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)350份,在减压下使水蒸发并且使NMP 40.62份蒸发,得到了二次电池正极用粘合剂组合物(固体成分浓度:8%)。

[0286] 另外,得到的粘合剂组合物中所含的共聚物中的各结构单元的含量如表1中所示那样。

[0287] [表1]

剥离强度、二次电池的低温特性和高温循环特性优异,并且二次电池的高温保存特性也优异,对于二次电池正极用粘合剂组合物和二次电池负极用粘合剂组合物含有上述的共聚物的实施例16而言,可知正极的剥离强度、负极的剥离强度、二次电池的低温特性和高温循环特性优异,并且二次电池的高温保存特性也优异。

[0290] 特别地,由表1的实施例1~12可知,通过调节由上述式(I)表示的结构单元a的含量和由上述式(II)表示的结构单元b的含量,可进一步提高各种特性。

[0291] 此外,由表1的实施例1、2和14可知,通过二次电池正极用粘合剂组合物包含规定量的由上述式(III)表示的结构单元c,从而浆料组合物的分散性和稳定性进一步提高。

[0292] 另一方面可知,表1的比较例1中,由于二次电池正极用粘合剂组合物中所含的共聚物不含由上述式(I)表示的结构单元a,因此对于使用了其的二次电池正极用浆料组合物,分散性降低,粘度稳定性显著地恶化,并且由于分散性的降低,低温特性和高温循环特性恶化。

[0293] 此外可知,表1的比较例2中,由于二次电池正极用粘合剂组合物中所含的共聚物过量地包含由上述式(I)表示的结构单元a,因此不能维持正极复合材料层与集电体的粘结性,而且因此高温保存特性和高温循环特性显著地恶化。

[0294] 此外可知,表1的比较例3中,由于二次电池正极用粘合剂组合物中所含的共聚物不含由上述式(II)表示的结构单元b,因此正极复合材料层与集电体的粘结性恶化,而且因此高温保存特性和高温循环特性显著地恶化。

[0295] 进而可知,表1的比较例4中,由于二次电池正极用粘合剂组合物中所含的共聚物含有氯化物离子作为阴离子,因此低温特性、高温保存特性和高温循环特性显著地恶化。

[0296] 另外,由表1的实施例1和13可知,制备二次电池正极用浆料组合物时,即使除了含有以规定的比例包含由上述式(I)表示的结构单元a和由上述式(II)表示的结构单元b的共聚物的粘合剂组合物以外,还含有该共聚物以外的聚合物例如含氟聚合物,也能够良好地维持各种特性。

[0297] 在此,上述的实施例中,确认了在使正极为本发明的二次电池用电极、使负极为其他已知的负极或本发明的二次电池用电极而制作的二次电池中获得所期望的效果,但使负极为本发明的二次电池用电极、使正极为其他已知的正极而制作的二次电池中也可获得所期望的效果。

[0298] 产业上的可利用性

[0299] 根据本发明,能够提供粘结性高、并且在二次电池的制造中使用能够抑制内部电阻的增加和集电体的腐蚀的发生的二次电池电极用粘合剂组合物。

[0300] 此外,根据本发明,能够提供能够制备具有高剥离强度和低内部电阻、并且可使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极的二次电池电极用浆料组合物。

[0301] 进而,根据本发明,能够提供具有高剥离强度和低内部电阻、并且能够使二次电池发挥良好的循环特性的二次电池用电极。

[0302] 此外,根据本发明,能够提供循环特性优异、并且内部电阻低的二次电池。