



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I747184 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：109107132 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/62 (2006.01)* *H01M4/38 (2006.01)*
H01M4/48 (2010.01) *H01M4/13 (2010.01)*
H01M4/133 (2010.01) *H01G11/38 (2013.01)*

(30)優先權：2019/03/04 日本 JP2019-038913

(71)申請人：國立大學法人大阪大學(日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)
 日本
 日商大金工業股份有限公司(日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：原田明 HARADA, AKIRA (JP)；山口浩靖 YAMAGUCHI, HIROYASU (JP)；高島
 義徳 TAKASHIMA, YOSHINORI (JP)；平賀健太郎 HIRAGA, KENTAROU (JP)；
 山崎穰輝 YAMAZAKI, SHIGEAKI (JP)；山口史彦 YAMAGUCHI, FUMIHIKO
 (JP)；杉山明平 SUGIYAMA, AKINARI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：
 TW 201415701A WO 2018/038186A1
 WO 2018/159791A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

電化學裝置用接合劑、電極合劑、電極、電化學裝置及二次電池

(57)摘要

本發明提供一種能夠追隨伴隨充放電之電極結構之體積變化而改善電化學裝置之壽命特性的電化學裝置用接合劑。

本發明係一種電化學裝置用接合劑，其特徵在於：

其係含有分子中具有至少 1 個環狀主體基之高分子之二次電池用接合劑，其特徵在於：

上述主體基以高分子之側鏈之方式存在，

上述高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基。

無



I747184

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電化學裝置用接合劑、電極合劑、電極、電化學裝置及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種能夠追隨伴隨充放電之電極結構之體積變化而改善電化學裝置之壽命特性的電化學裝置用接合劑。

本發明係一種電化學裝置用接合劑，其特徵在於：

其係含有分子中具有至少1個環狀主體基之高分子之二次電池用接合劑，其特徵在於：

上述主體基以高分子之側鏈之方式存在，

上述高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電化學裝置用接合劑、電極合劑、電極、電化學裝置及二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電化學裝置用接合劑、電極合劑、電極、電化學裝置及二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，行動電話、便攜式個人電腦、數位相機等電子機器迅速地普及，從而小型二次電池等電化學裝置之需求迅速地增長。進而該等機器高性能化並被賦予迄今尚無之功能，因此對能夠經得起於更長時間、嚴酷之條件下使用之電化學裝置之需求正逐漸變高。

【0003】 作為上述二次電池，可列舉鉛電池、鎳鎘電池、鎳氫電池、鋰電池等，尤其是鋰電池由於每單位體積／重量之密度較高，可使輸出變大，故而其需求量迅速地增加。

【0004】 該等二次電池通常具備由正極或負極活性物質、接合劑、及集電體所構成之正極及負極，正極與負極之間係由間隔件分離以不使電性短路發生。正極及負極、以及間隔件為多孔質，並以滲入有電解液之狀態存在。

【0005】 專利文獻1揭示有一種鋰電池用接合劑，其以使用矽作為活性物質之鋰電池作為對象，且由經特定之交聯劑交聯之聚丙烯酸所構成。

【0006】 專利文獻2揭示有一種鋰離子二次電池負極用黏合劑，其係具有複數個環狀分子、及線性高分子之高分子，且上述線性高分子係貫通上述複數

個環狀分子而成，於上述線性高分子之兩末端具有對於上述複數個環狀分子成為立體阻礙之末端基。

【0007】 專利文獻3揭示有一種高分子材料，其韌性及強度優異，且由含有導入有具特定結構之主體基之聚合性單體的聚合物所構成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開2014/065407號

[專利文獻2]日本特開2018-174038號公報

[專利文獻3]國際公開2018/159791號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 本發明提供一種能夠減少電化學裝置之電阻且能夠提高電容保持率之電化學裝置用接合劑、包含其之電極合劑、電極、電化學裝置及二次電池。

[解決課題之技術手段]

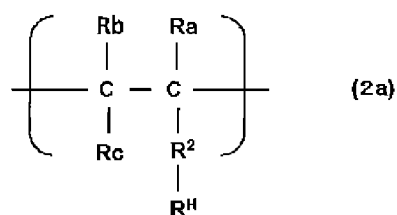
【0010】 本發明係關於一種電化學裝置用接合劑，其係含有分子中具有至少1個環狀主體基的高分子之二次電池用接合劑，其特徵在於：上述主體基以高分子之側鏈之方式存在，上述高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基。

【0011】 本發明亦為一種電化學裝置用接合劑，其係由包含分子中具有至少1個環狀主體基之高分子的高分子材料所構成之二次電池用接合劑，其特徵在於：

高分子為於至少一部分含有下述構成單位之聚合物，該構成單位為由下述

通式 (2a) 所表示之含主體基之聚合性單體構成。

【0012】

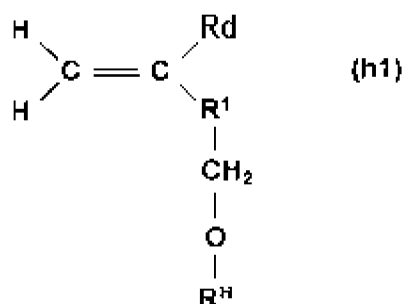


(式 (2a) 中, Ra 表示氫原子、甲基或氟基, Rb 表示氫原子或氟基, Rc 表示氫原子或氟基, R² 表示藉由自下述一價基中去除 1 個氫原子而形成之二價基或 -C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (n 為 2~8), 該一價基選自由羥基、硫醇基、可具有 1 個以上取代基之烷氧基、可具有 1 個以上取代基之硫代烷氧基、可具有 1 個以上取代基之烷基、可具有 1 個以上取代基之胺基、可具有 1 個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中, R^H 表示主體基)。

【0013】 本發明亦為一種電化學裝置用接合劑, 其係由包含分子中具有至少 1 個環狀主體基之高分子的高分子材料所構成之二次電池用接合劑, 其特徵在於:

高分子為於至少一部分含有下述構成單位之聚合物, 該構成單位為由下述通式 (h1) 所表示之含主體基之聚合性單體構成。

【0014】



(式 (h1) 中, Rd 表示氫原子或甲基, R^H 表示上述主體基, R¹ 表示藉由自下述一價基中去除 1 個氫原子而形成之二價基, 該一價基選自由羥基、硫醇基、

可具有1個以上取代基之烷氧基、可具有1個以上取代基之硫代烷氧基、可具有1個以上取代基之烷基、可具有1個以上取代基之胺基、可具有1個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中)。

【0015】 本發明亦為一種電極合劑，其由上述電化學裝置用接合劑、電極活性物質、及分散介質所構成。

【0016】 本發明亦為一種電極，其包含上述電化學裝置用接合劑、電極活性物質、電解液、及集電體。

上述電極亦可為正極。

上述電極亦可為負極。

上述電極活性物質亦可於至少一部分含有碳質材料。

上述電極活性物質亦可於至少一部分含有含矽化合物。

【0017】 本發明亦為一種電化學裝置，其具備上述電極。

本發明亦為一種二次電池，其具備上述電極。

較佳為上述二次電池為鋰離子電池。

[發明之效果]

【0018】 本發明可提供一種能夠減少電化學裝置之電阻且能夠提高電容保持率之電化學裝置用接合劑。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0019】 以下，詳細地說明本發明。

電化學裝置係藉由於電極間將電子或離子進行交換來轉換電能與化學能量

者，一般而言包含電容器（condenser）、電容器（capacitor）、電池等。電子或金屬離子於電極間進行移動，此時，金屬離子嵌入或脫離電極中所含之活性物質。因該金屬離子之嵌入脫離而產生活性物質之急遽之體積變化，從而容易於活性物質之一次粒子表面產生龜裂等缺陷。尤其是於高電容之二次電池中，若為了增大輸出變大而使大量之金屬離子移動，則體積變化亦變得非常大。進而有若持續長期充放電，則活性物質微粉化，最終電池之壽命變短之問題。

就該等觀點而言，為了開發長壽之電化學裝置，而需要開發能夠追隨由充放電引起之體積變化之活性物質材料或接合劑。

【0020】 習知之接合劑之作用在於：於電極中將活性物質與集電體進行接合而形成具有強度之極板，從而輔助活性物質原本所具有之特性。本發明之電化學裝置用接合劑具有作為習知之接合劑之性能，且具有迄今尚無之優異之伸長性，藉此能夠追隨電極結構之體積變化。

【0021】 （電化學裝置用接合劑）

本發明之電化學裝置用接合劑係由以下高分子構成者，該高分子之特徵在於：於側鏈具有環狀主體基，高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基中。即，高分子之主鏈貫通存在於側鏈之環狀主體基中。此種化合物基本上其主鏈貫通高分子之側鏈，因此形成了複雜之網狀結構。

【0022】 通常之高分子材料中之交聯結構係高分子彼此藉由固定之交聯點鍵結而具有牢固之網狀結構。於對固定有此種交聯點之高分子施加較強應力之情形時，存在如下問題：鍵自交聯點間之距離較短之部位開始斷裂，而產生不均勻之破裂。

【0023】 另一方面，本發明之高分子具有藉由高分子之主鏈貫通上述主體基之環內而形成之結構。即，並非為具有如上所述之固定之交聯點者，而成為下述結構：主體基之環狀部位可於作為可動區域之高分子之主鏈上進行滑動之

結構。藉此，即便對上述高分子施加了較強之應力，亦發揮緩和該應力之作用。結果為本發明之高分子可具有優異之韌性及強度，能夠成為破裂能優異之材料。又，表現優異之伸展性。

【0024】 因此，若使用上述可動性交聯高分子作為電化學裝置用接合劑，則具有優異之伸展性，因此可不破裂而是隨著電極之急遽之體積變化，從而減少活性物質之劣化。又，由於韌性及強度優異，故而於反覆進行充放電後亦可維持作為接合劑之性能。

【0025】 上述專利文獻2中所記載之化合物並非此種結構，而是貫通環狀分子之分子鏈與樹脂之主鏈分別以不同之化合物之方式存在者。即，不符合本發明之樹脂之主鏈貫通側鏈之環狀主體基者。

因此，專利文獻2中所記載之化合物係使龐大官能基鍵結於末端部以使主體基不會自所貫通之分子鏈脫落。

【0026】 此種結構之化合物之合成由於需要複數步驟，故而容易變得價格昂貴，且由於化合物之結構變得複雜，故而於產生分解時容易發生物性降低，因此具有基於長期使用之耐久性容易降低之問題。另一方面，本發明中所記載之材料因如下特徵而優於上述材料：於聚合時一次性構建可動性交聯結構，無需使龐大官能基鍵結於末端部。

【0027】 如本發明般，「主鏈將環狀主體基貫通」之化學結構可藉由如NMR之光譜學手法或膨潤試驗來進行觀察。

作為膨潤試驗，例如於不使用化學交聯劑而製備聚合物並將所獲得之聚合物加入至溶劑中之情形時，可將未溶解而觀察到膨潤現象之情況判斷為形成有可動性交聯聚合物，可將已溶解之情況判斷為未形成可動性交聯聚合物。

【0028】 本發明中之電化學裝置用接合劑只要為具有上述化學結構者，則其樹脂之骨架便無特別限定，可使用由各種樹脂骨架构成者。

【0029】 作為可用作本發明之二次電池用接合劑之樹脂結構之例，可列舉：(甲基)丙烯酸系樹脂（丙烯酸系聚合物）、聚酯系樹脂、醇酸樹脂、聚苯乙烯樹脂、三聚氰胺-甲醛樹脂、聚異氰酸酯系樹脂、聚胺酯（polyurethane）系樹脂、環氧系樹脂、氯乙烯系樹脂（例如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等）、酮樹脂、聚醯胺系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚縮醛系樹脂、石油樹脂、使聚乙烯或聚丙烯及其等聚烯烴類之氯化物等聚合而成之烯烴系樹脂；至少一部分具有氟原子之氟系樹脂；矽膠或矽酸等無機系樹脂、或具有該等樹脂之基本骨架之彈性體（橡膠）。

【0030】 作為具有此種結構之化合物之具體例，可列舉上述專利文獻3中所記載之化合物。以下，對此種化合物進行詳細說明。

【0031】 再者，於以下記載中，將本發明之高分子表示為可動性交聯高分子。

本發明之電化學裝置用接合劑之特徵在於：其含有分子中具有至少1個環狀主體基之高分子，且上述主體基以高分子之側鏈之方式存在，上述高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基。

【0032】 作為本發明中之主體基，只要為環狀，便無特別限定。作為用以形成上述主體基之分子（以下，有時記為「主體部位」），例示選自 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精、杯[6]芳烴磺酸（calix[6]arene sulfonic acid）、杯[8]芳烴磺酸、12-冠醚-4、18-冠醚-6、[6]對環芳烴（[6]paracyclophane）、[2,2]對環芳烴、葫蘆[6]脲及葫蘆[8]脲群中之至少一種。該等主體部位亦可具有取代基。即，主體部位亦可為該主體部位之衍生物。

【0033】 作為主體部位，較佳為環糊精或其衍生物（於本說明書中，環糊精此用語亦包含將環糊精進行化學衍生而成者）。較理想為較佳為 β -環糊精、更佳為 γ -環糊精。於該情形時，由於環狀分子之口徑較大，故而高分子主鏈貫通主

體分子之比率變多，結果為大量形成可動性交聯，而高分子材料之機械物性提高，尤其是斷裂應變優異，伸長率及柔軟性優異。

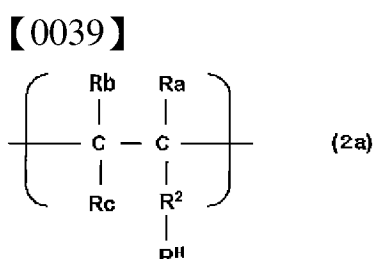
【0034】 再者，環糊精衍生物之種類並無特別限定，例如可應用藉由公知之方法所製造之環糊精衍生物作為主體部位。

【0035】 主體基亦可為於源自環糊精或其衍生物之羥基的氧原子鍵結有亞甲基（-CH₂-）之基。於該情形時，上述亞甲基能夠鍵結於高分子之主鏈或側鏈。上述亞甲基（-CH₂-）發揮高分子主鏈與作為主體部位之環糊精之通稱為連接基（linker）之作用。藉此，對高分子賦予柔軟性，因此其結果為高分子材料之斷裂應變變高，伸長性及柔軟性優異。

【0036】 上述亞甲基可鍵結於高分子之側鏈，更具體而言，於高分子之側鏈具有酯基之情形時，亞甲基可鍵結於酯基之氧原子，於高分子之側鏈具有醯胺基之情形時，亞甲基可鍵結於醯胺基之氮原子。又，亞甲基亦可鍵結於主鏈C-C之碳原子。

【0037】 作為上述可動性交聯高分子之主鏈，只要為使各種聚合性單體聚合而成者，便無特別限定，且只要為能夠貫通上述環狀主體基之大小即可。

【0038】 上述可動性交聯高分子例如亦可於至少一部分含有下述通式（2a）所表示之構成單位者。



【0040】 式（2a）中，Ra表示氫原子、甲基或氟基，Rb表示氫原子或氟基，Rc表示氫原子或氟基，R²表示藉由自下述一價基中去除1個氫原子而形成之二價基或-C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)-（n為2~8），該一價基選自由羥基、硫醇基、

可具有1個以上取代基之烷氧基、可具有1個以上取代基之硫代烷氧基、可具有1個以上取代基之烷基、可具有1個以上取代基之胺基、可具有1個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中， R^H 表示主體基。

【0041】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自可具有1個以上取代基之烷氧基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，作為該烷氧基，例示碳數1~10之烷氧基，具體而言，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、戊氧基、己氧基等，該等可為直鏈狀及支鏈狀之任一種。

【0042】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自可具有1個以上取代基之硫代烷氧基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，作為該硫代烷氧基，例示碳數1~10之硫代烷氧基，具體而言，可列舉甲硫基、乙硫基、丙硫基、異丙硫基、丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、戊硫基、己硫基等，該等可為直鏈狀及支鏈狀之任一種。

【0043】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自可具有1個以上取代基之烷基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，作為該烷基，例示碳數1~30之烷基，具體而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基等，該等可為直鏈狀及支鏈狀之任一種。

【0044】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自可具有1個以上取代基之胺基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，胺基之氮原子能夠與主鏈(C-C鍵)之碳原子鍵結。

【0045】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自可具有1個以上取代基之醯胺基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，醯胺基之碳原子能夠與主鏈(C-C鍵)之碳原子鍵結。

【0046】 式(2a)中，於 R^2 為藉由自醛基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，醛基之碳原子能夠與主鏈(C-C鍵)之碳原子鍵結。

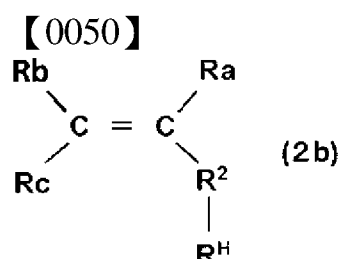
式(2a)中，於 R^2 為藉由自羧基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，羧基之碳原子能夠與主鏈(C-C鍵)之碳原子鍵結。

式(2a)中，作為 R^H ，例示上述主體基。

【0047】 式(2a)中， R^2 較佳為藉由自選自由醯胺基及羧基所組成之群中之一價基中去除1個氫原子所形成之二價基。即，式(2a)所表示之構成單位較佳為具有下述結構之至少任一者：於側鏈具有氫原子被取代為 R^H 之醯胺基之結構、及於側鏈具有氫原子被取代為 R^H 之羧基之結構。於該情形時，容易製造本發明之可動性交聯高分子。

【0048】 上述構成單位亦可不具有氟基，於具有氟基之情形時，氟原子之數量較佳為10以下。

【0049】 再者，上述(2a)所表示之結構係藉由使以下通式(2b)所表示之單體聚合而形成之結構。



【0051】 式(2b)中， R_a 、 R_b 、 R_c 、 R^2 及 R^H 與式(2a)中之 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R^2 及 R^H 同義。

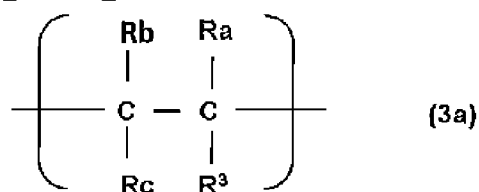
【0052】 上述可動性交聯高分子亦可為具有式(2a)所表示之結構以外之其他構成單位者。

【0053】 本發明之可動性交聯高分子亦可分別進而具有不含主體基之其他構成單位。作為此種構成單位，並無特別限定，只要為能夠與上述具有主體基之構成單位進行共聚之構成單位即可。

【0054】 作為上述能夠進行共聚之構成單位，例如亦可含有下述式(3a)

所表示之構成單位。

【0055】



【0056】 式(3a)中，Ra表示氫原子、甲基或氟基，Rb表示氫原子或氟基，Rc表示氫原子或氟基，R³表示氟、氯、溴、碘、羥基、硫醇基、可具有1個以上取代基之胺基、可具有1個取代基之羧基、或可具有1個以上取代基之醯胺基。

【0057】 式(3a)中，於R³為具有1個取代基之羧基之情形時，可列舉羧基之氫原子被取代為烷基(例如甲基、乙基)、羥烷基(例如羥甲基、羥乙基)之羧基。

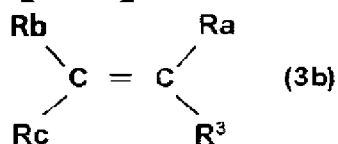
【0058】 式(3a)中，於R³為具有1個以上取代基之醯胺基、即二級醯胺基或三級醯胺基之情形時，可列舉一級醯胺基之至少一個氫原子或2個氫原子被取代為烷基(例如甲基、乙基)、羥烷基(例如羥甲基、羥乙基)之醯胺基。

【0059】 又，式(3a)中，R³較佳為胺基，醯胺基，氫原子被取代為烷基、羥基或烷氧基之醯胺基，羧基，氫原子被取代為烷基、羥烷基(例如羥乙基)或烷氧基之羧基。

【0060】 再者，式(2a)及(3a)中之Ra、Rb及Rc相互可相同，亦可不同。

【0061】 再者，上述(3a)所表示之結構係藉由使以下通式(3b)所表示之單體聚合而形成之結構。

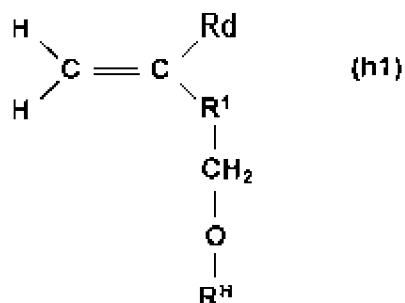
【0062】



【0063】 [式(3b)中，Ra、Rb、Rc及R³與式(3a)中之其等同義]。

【0064】 於至少一部分含有下述構成單位之聚合物的高分子亦為本發明之一種電化學裝置用接合劑，上述構成單位係由下述通式(h1)所表示之含主體基之聚合性單體所構成。

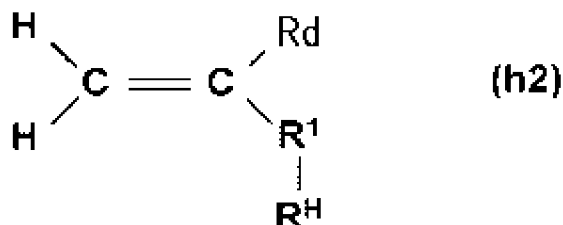
【0065】



(式(h1)中，Rd表示氫原子或甲基，R^H表示上述主體基，R¹表示藉由自下述一價基中去除1個氫原子而形成之二價基，該一價基選自由經基、硫醇基、可具有1個以上取代基之烷氧基、可具有1個以上取代基之硫代烷氧基、可具有1個以上取代基之烷基、可具有1個以上取代基之胺基、可具有1個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中)。

【0066】 或者，含主體基之聚合性單體可列舉下述通式(h2)所表示之化合物。

【0067】

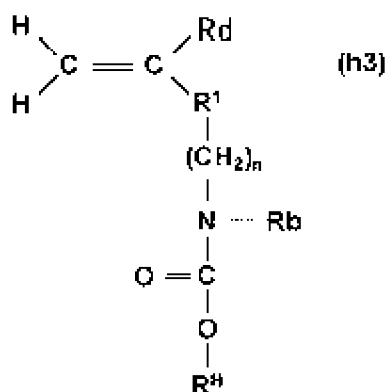


【0068】 (式(h2)中，Rd、R^H及R¹分別與式(h1)之Rd、R^H及R¹同義)。

【0069】 進而，含主體基之聚合性單體可列舉下述通式(h3)所表示之化

合物。

【0070】



(式 (h3) 中, Rd、R^H及R¹分別與式 (h1) 之Rd、R^H及R¹同義; n為1~20、較佳為1~10、更佳為1~5之整數; Rb為氫或碳數1~20之烷基 (較佳為碳數1~10之烷基, 更佳為碳數1~6之烷基))。

【0071】 再者, 式 (h1) ~ (h3) 所表示之含主體基之聚合性單體中之主體基R^H係為自環糊精衍生物去除1個羥基而成之一價基之情形時的例。

【0072】 又, 含主體基之聚合性單體可設為式 (h1) ~ (h3) 所表示之化合物中之單獨一種, 或可包含兩種以上。於該情形時, 式 (h1) ~ (h3) 之Rd存在相互相同或不同之情況。同樣地, 式 (h1) ~ (h3) 之R^H、以及式 (h1) ~ (h3) 之R¹分別存在相互相同或不同之情況。

【0073】 式 (h1) ~ (h3) 中所定義之取代基並無特別限定。例如作為取代基, 可列舉: 碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、鹵素原子、羧基、羰基、磺醯基、砒基、氰基等。

【0074】 於 (h1) ~ (h3) 中, 若R¹為藉由自可具有1個以上取代基之胺基中去除1個氫原子所形成之二價基, 則胺基之氮原子能夠與C=C雙鍵之碳原子鍵結。

【0075】 於 (h1) ~ (h3) 中, 若R¹為藉由自可具有1個以上之取代基之

醯胺基中去除1個氫原子所形成之二價基，則醯胺基之碳原子能夠與C=C雙鍵之碳原子鍵結。

【0076】 於 (h1) ~ (h3) 中，若R¹為藉由自醛基中去除1個氫原子所形成之二價基，則醛基之碳原子能夠與C=C雙鍵之碳原子鍵結。

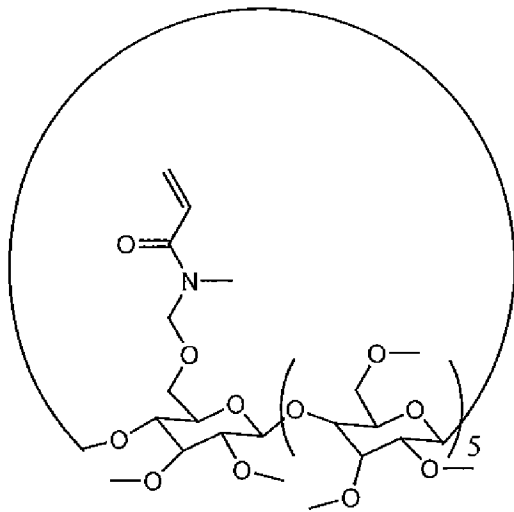
【0077】 於 (h1) ~ (h3) 中，於R¹為藉由自羧基中去除1個氫原子所形成之二價基之情形時，羧基之碳原子能夠與C=C雙鍵之碳原子鍵結。

【0078】 (h1) ~ (h3) 所表示之含主體基之聚合性單體例如較佳為(甲基)丙烯酸酯衍生物(即，R¹為-COO-)、(甲基)丙烯醯胺衍生物(即，R¹為-CONH-或-CONR-，R與上述取代基同義)。於該情形時，聚合反應容易進行，又，所獲得之高分子材料之韌性及強度亦可變得更高。再者，於本說明書中，所謂(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及甲基丙烯酸任一者。

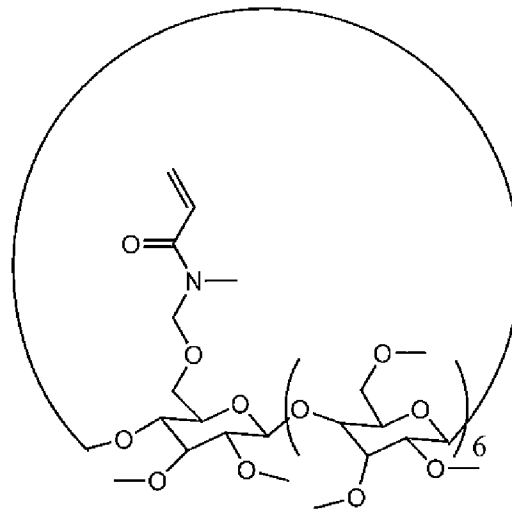
【0079】 作為上述-CONR-之R，例如較佳為碳數1~20之烷基，更佳為碳數1~10之烷基，尤佳為碳數1~6之烷基。

【0080】 作為式(h1)所表示之含主體基之聚合性單體之具體例，可列舉：自 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精衍生之下述(h1-1)~(h1-6)之化合物(圖係表示環狀之簡略圖，且所有葡萄糖單元呈 α -1,4-糖苷鍵結)。

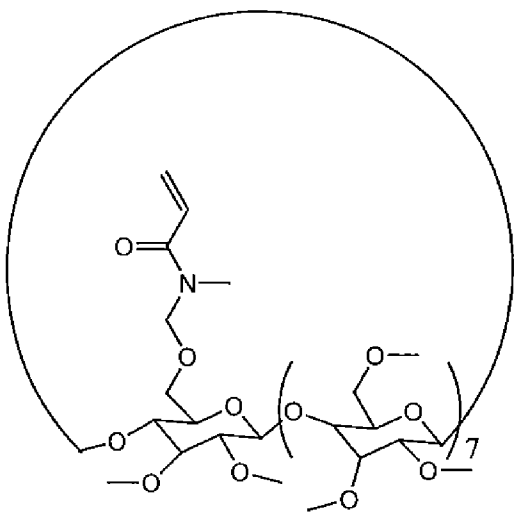
【0081】



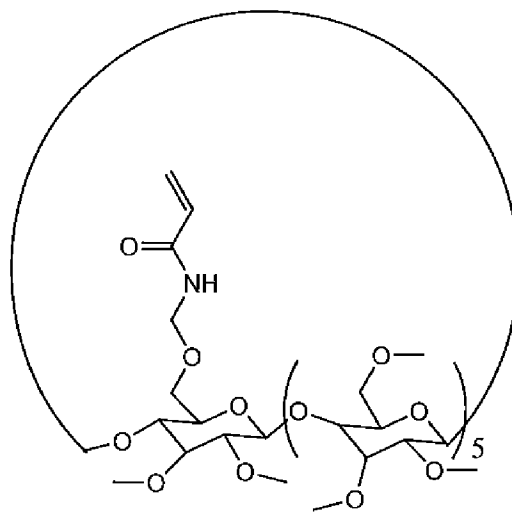
(h1-1)



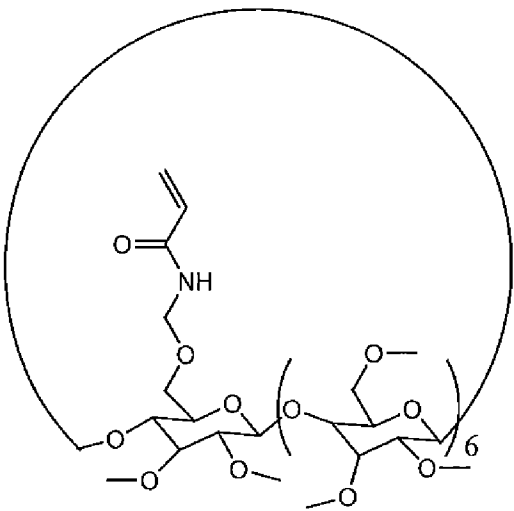
(h1-2)



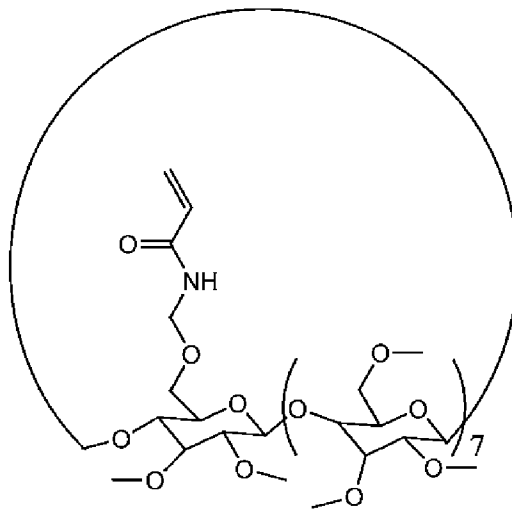
(h1-3)



(h1-4)



(h1-5)



(h1-6)

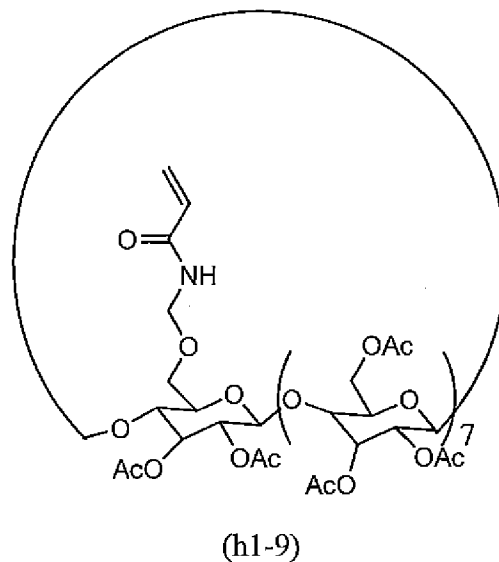
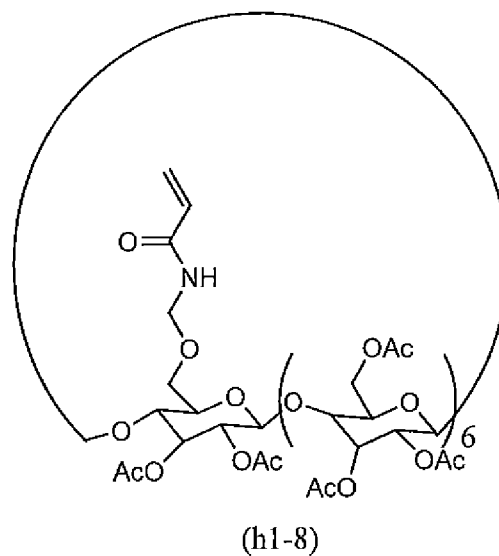
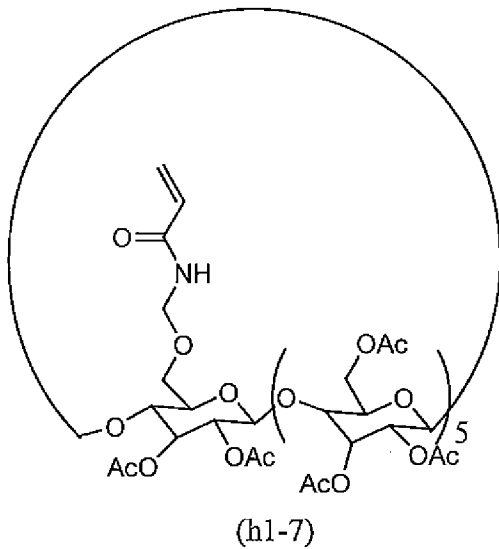
【0082】 式 (h1-1)、(h1-2) 及 (h1-3) 所表示之化合物係式 (h1) 中 R^1 為 $-\text{CONR}-$ (R = 甲基), 且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環

糊精衍生物中去除一個羥基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之N-1個羥基之氫原子被甲基取代。再者，於該等(h1-1)、(h1-2)及(h1-3)所表示之化合物中，藉由與下述環糊精衍生物中之羥基的甲基取代氫原子相同之反應，可進行各化合物中之醯胺部位的甲基取代氫原子。即，於一階段之反應中，有以下優點：可進行環糊精部位之甲基化及醯胺部位之甲基化，而可容易地獲得式(h1-1)、(h1-2)及(h1-3)所表示之化合物。下述式(h2-1)、(h2-2)及(h2-3)亦同樣。

【0083】 式(h1-4)、(h1-5)及(h1-6)所表示之化合物係式(h1)中R¹為-CONH-，且分別具有自α-環糊精衍生物、β-環糊精衍生物、γ-環糊精衍生物中去除一個羥基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之N-1個羥基之氫原子被甲基取代。

【0084】 進而作為式(h1)所表示之含主體基之聚合性單體之具體例，可列舉自α-環糊精、β-環糊精、γ-環糊精衍生之下述(h1-7)~(h1-9)之化合物(圖係表示環狀之簡略圖，所有葡萄糖單元呈α-1,4-糖苷鍵結)。

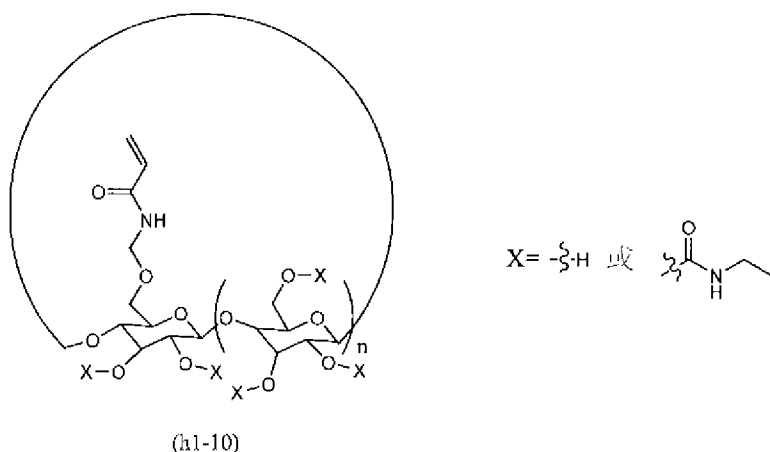
【0085】



【0086】 式 (h1-7)、(h1-8) 及 (h1-9) 所表示之化合物係式 (h1) 中 R^1 為 $-\text{CONH}-$ ，且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環糊精衍生物中去除一個羟基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之 N-1 個羟基之氢原子被乙酰基（於各式中表示為「Ac」）取代。

【0087】 進而，作為式 (h1) 所表示之含主體基之聚合性單體之具體例，可列舉自 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精衍生之下述式 (h1-10) 之化合物（圖係表示環狀之簡略圖，所有葡萄糖單元呈 α -1,4-糖苷鍵結）。

【0088】

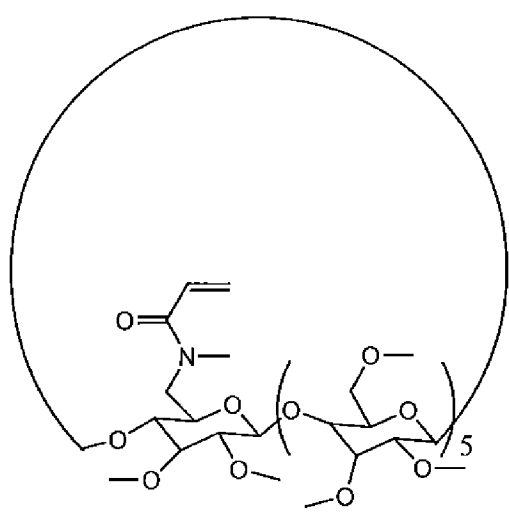


【0089】 式(h1-10)中，至少1個X為氫原子，又，至少1個X為-CONHC₂H₅（胺甲酸乙酯基）。N為5、6或7。

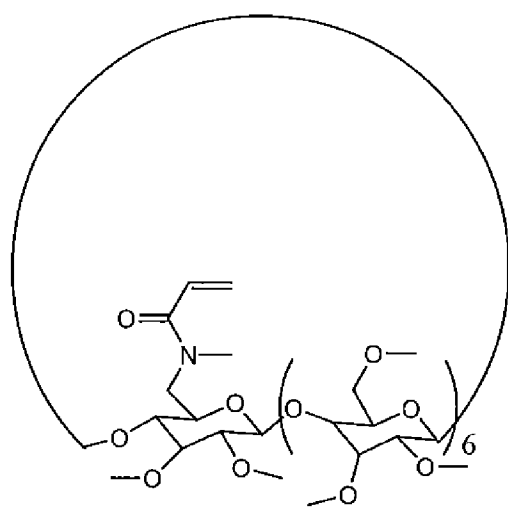
【0090】 式(h1-10)所表示之化合物係式(h1)中R¹為-CONH-，且具有自環糊精衍生物中去除1個經基而成之主體基。又，環糊精衍生物中之N-1個經基之氫原子被取代為上述X。

【0091】 作為式(h2)所表示之含主體基之聚合性單體之具體例，可列舉自α-環糊精、β-環糊精、γ-環糊精衍生之下述(h2-1)～(h2-9)之化合物（圖係表示環狀之簡略圖，所有葡萄糖單元呈α-1,4-糖苷鍵結）。

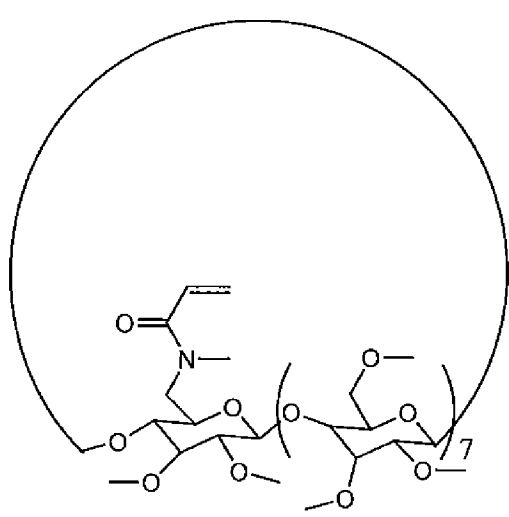
【0092】



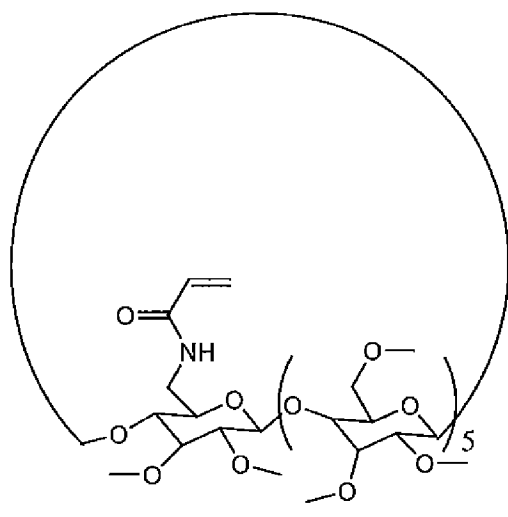
(h2-1)



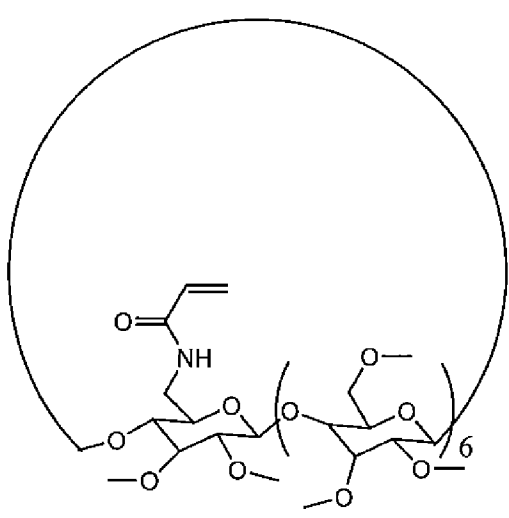
(h2-2)



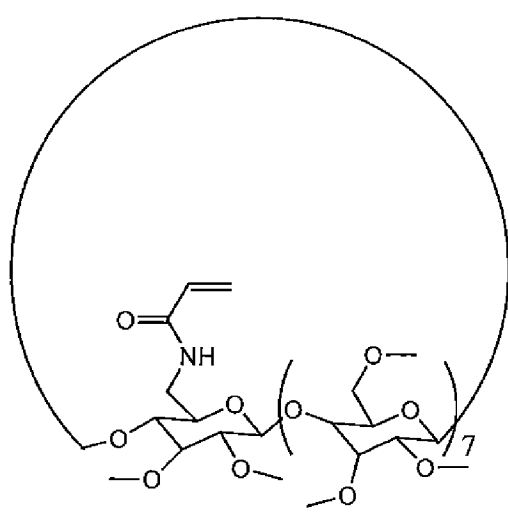
(h2-3)



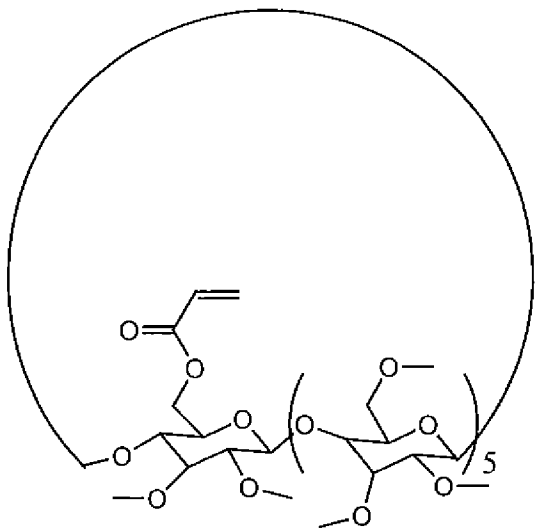
(h2-4)



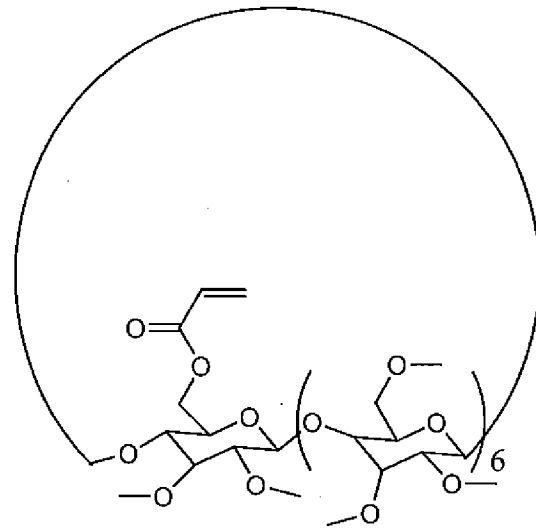
(h2-5)



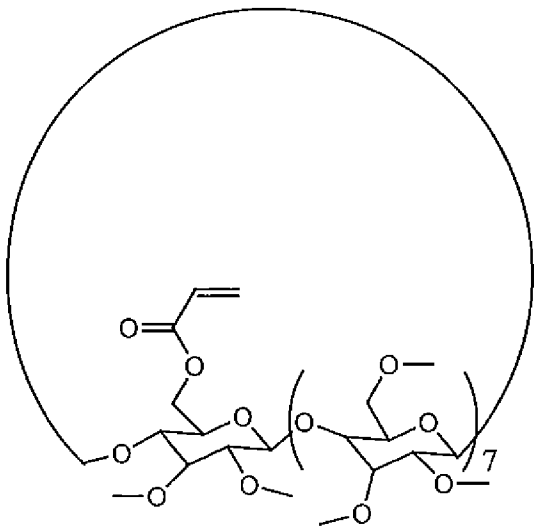
(h2-6)



(h2-7)



(h2-8)



(h2-9)

【0093】 式 (h2-1)、(h2-2) 及 (h2-3) 所表示之化合物係式 (h2) 中 R^1 為 $-\text{CONR}-$ (R = 甲基)，且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環糊精衍生物中去除一個羥基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之 $N-1$ 個羥基之氫原子被取代為甲基。

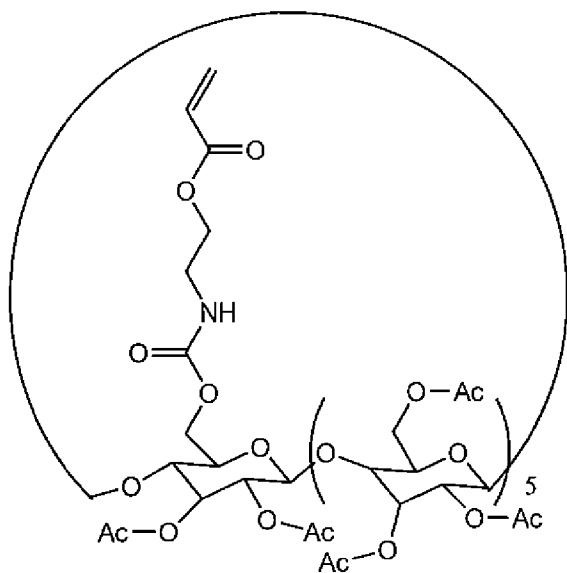
【0094】 式 (h2-4)、(h2-5) 及 (h2-6) 所表示之化合物係式 (h2) 中 R^1 為 $-\text{CONH}-$ ，且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環糊精衍生物中去除一個羥基而成之主體基。又，任一者均為環糊精衍生物中之 $N-1$ 個羥基

之氫原子被取代為甲基。

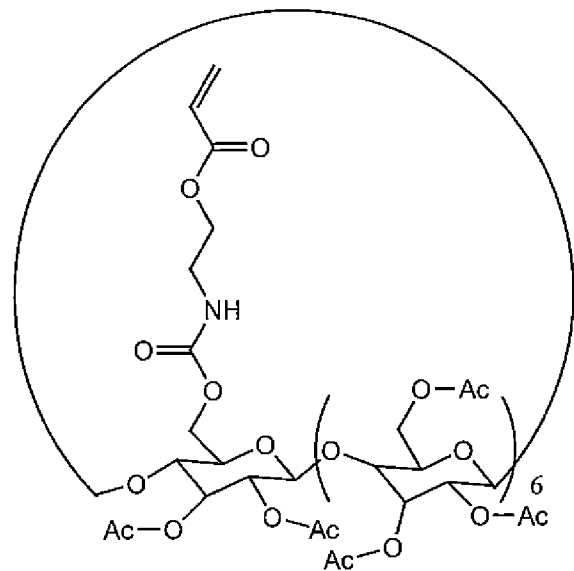
【0095】 式 (h2-7)、(h2-8) 及 (h2-9) 所表示之化合物係式 (h2) 中R¹ 為-COO-，且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環糊精衍生物中去除一個羥基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之N-1個羥基之氫原子被甲基取代。

【0096】 作為式 (h3) 所表示之含主體基之聚合性單體之具體例，可列舉自 α -環糊精、 β -環糊精、 γ -環糊精衍生之下述 (h3-1) ~ (h3-3) 之化合物 (圖係表示環狀之簡略圖，所有葡萄糖單元呈 α -1,4-糖苷鍵結)。

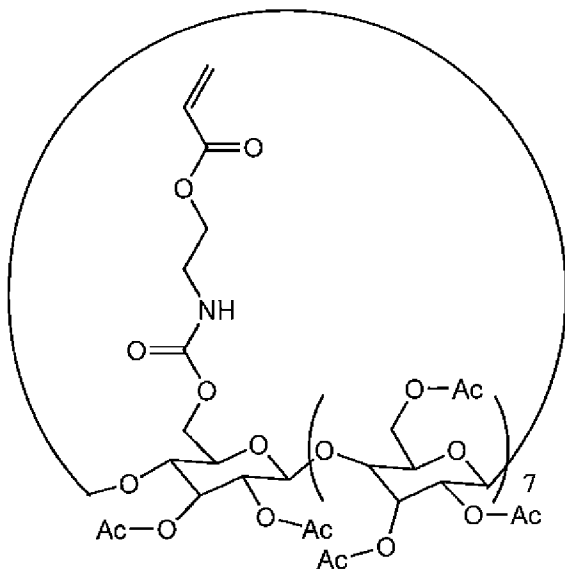
【0097】



(h3-1)



(h3-2)



(h3-3)

【0098】 式 (h3-1)、(h3-2) 及 (h3-3) 所表示之化合物係式 (h3) 中 R^1 為 $-\text{COO}-$ 、 $n=2$ 及 R^b 為氫原子，且分別具有自 α -環糊精衍生物、 β -環糊精衍生物、 γ -環糊精衍生物中去除一個羟基而成之主體基。又，均為環糊精衍生物中之 N-1 個羟基之氫原子被乙醯基 (Ac) 取代。於式 (h3-1)、(h3-2) 及 (h3-3) 中， R^b 之位置之氫原子亦可被甲基取代。

【0099】 上述 (h1-1) ~ (h1-9)、(h2-1) ~ (h2-9) 及 (h3-1) ~ (h3-3) 所表示之含主體基之聚合性單體均為丙烯酸系，但即便為間位之氫被取代為甲

基之結構、即甲基丙烯酸系，亦不會阻礙本發明之效果。

【0100】 亦可將上述式 (h1) ~ (h3) 所表示之含主體基之聚合性單體以外之聚合性單體組合來聚合。

作為其他聚合性單體，並無特別限定，可列舉含有上述式所表示之構成單位之能夠進行共聚之單體等。

【0101】 又，上述本發明之可動性交聯高分子係可以C-C鍵構成主鏈者，因此較專利文獻2等中所記載之以聚乙二醇作為主鏈者，耐久性優異，不易產生破裂，就該方面而言尤佳。

【0102】 於本發明之可動性交聯高分子中，主體基之比率相對於可動性交聯高分子之固形物成分總量，較佳為下限0.001且上限0.3(重量比)之範圍。又，下限更佳為0.01，上限更佳為0.2。若低於下限，則有無法獲得充分之效果之虞。若高於上限，則有使高分子之伸展性降低之虞。

本發明之可動性交聯高分子可為進而具有客體基者，亦可為不具有客體基者，較佳為不具有客體基者。再者，此處所謂「客體基」意指如被上述主體基包接之官能基。

【0103】 (電極合劑)

本發明亦為一種電極合劑，其由上述電化學裝置用接合劑、電極活性物質、水或非水溶劑所構成。上述電極活性物質分為正極活性物質、及負極活性物質。作為上述正極活性物質及負極活性物質，並無特別限定，可列舉鉛電池、鎳鎘電池、鎳氫電池、鋰離子電池、鹼金屬硫電池等二次電池、電雙層電容器等公知之電化學裝置中所使用者。

【0104】 <正極>

作為上述正極活性物質，並無特別限定，可列舉公知之電化學裝置中所使用者。對鋰離子二次電池之正極活性物質具體地進行說明，只要為能夠將鋰離

子電化學地吸藏、釋出者，便無特別限制，例如可列舉：含鋰之過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷酸化合物、硫系材料、導電性高分子等。其中，作為正極活性物質，較佳為含鋰之過渡金屬複合氧化物、含鋰之過渡金屬磷酸化合物，尤其較佳為會產生高電壓之含鋰之過渡金屬複合氧化物。

【0105】 作為含鋰之過渡金屬複合氧化物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為鋰過渡金屬複合氧化物之具體例，可列舉 LiCoO_2 等鋰-鈷複合氧化物、 LiNiO_2 等鋰-鎳複合氧化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等鋰-錳複合氧化物、將成為該等鋰過渡金屬複合氧化物之主體的過渡金屬原子之一部分取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等其他金屬而成者等。作為上述經取代而成者，可列舉鋰-鎳-錳複合氧化物、鋰-鎳-鈷-鋁複合氧化物、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物、鋰-錳-鋁複合氧化物、鋰-鈦複合氧化物等，更具體而言，可列舉： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 等。

【0106】 作為含鋰之過渡金屬磷酸化合物之過渡金屬，較佳為V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等，作為含鋰之過渡金屬磷酸化合物之具體例，例如可列舉 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等磷酸鐵類、 LiCoPO_4 等磷酸鈷類、將成為該等鋰過渡金屬磷酸化合物之主體的過渡金屬原子之一部分取代為Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等其他金屬而成者等。

【0107】 尤其就高電壓、高能量密度、或充放電循環特性等觀點而言，較佳為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 。

【0108】 作為上述硫系材料，可例示含硫原子之材料，較佳為選自由單質硫 (elemental sulfur)、金屬硫化物、及有機硫化物所組成之群中之至少一種，更佳為單質硫。上述金屬硫化物亦可為金屬多硫化物。上述有機硫化物亦可為有機多硫化物。

【0109】 作為上述金屬硫化物，可列舉： LiS_x ($0 < x \leq 8$) 所表示之化合物； Li_2S_x ($0 < x \leq 8$) 所表示之化合物； TiS_2 或 MoS_2 等具有二維層狀結構之化合物；通式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Me係以Pb、Ag、Cu為代表之各種過渡金屬) 所表示之具有牢固之三維骨架結構之謝弗雷爾化合物 (Chevrel compound) 等。

【0110】 作為上述有機硫化物，可列舉碳硫化物化合物等。

【0111】 上述有機硫化物有載持於碳等具有細孔之材料而作為碳複合材料來使用之情況。作為碳複合材料中所含之硫之含量，就循環性能進一步優異，過電壓進一步降低之方面而言，相對於上述碳複合材料較佳為10~99重量%，更佳為20重量%以上，進而較佳為30重量%以上，尤佳為40重量%以上，又，較佳為85重量%以下。

於上述正極活性物質為上述硫單質之情形時，上述正極活性物質中所含之硫之含量與上述硫單質之含量相等。

【0112】 作為導電性高分子，可列舉p-摻雜型之導電性高分子或n-摻雜型之導電性高分子。作為導電性高分子，可列舉：聚乙炔系、聚苯系、雜環聚合物、離子性聚合物、梯形及網狀聚合物等。

【0113】 又，亦可使用於該等正極活性物質之表面附著與構成成為主體之正極活性物質之物質不同組成之物質而成者。作為表面附著物質，可列舉：氧化鋁、氧化矽、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化硼、氧化銻、氧化鉍等氧化物；硫酸鋰、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋁等硫酸鹽；碳酸鋰、碳酸鈣、碳酸鎂等碳酸鹽等有機高分子等。

【0114】 該等表面附著物質例如可藉由如下方法附著於正極活性物質表面：使表面附著物質溶解或懸浮於溶劑中並使之含浸添加至正極活性物質中並進行乾燥之方法；使表面附著物質前驅物溶解或懸浮於溶劑中並使之含浸添加至正極活性物質中後，藉由加熱等進行反應之方法；添加至正極活性物質前驅物中之同時進行焙燒之方法等。

【0115】 作為表面附著物質之量，相對於正極活性物質，以重量計使用以下量：作為下限，較佳為0.1 ppm以上，更佳為1 ppm以上，進而較佳為10 ppm以上，作為上限，較佳為20%以下，更佳為10%以下，進而較佳為5%以下。藉由表面附著物質，可抑制於正極活性物質表面之非水系電解液之氧化反應，而可提高電池壽命，但存在於其附著量過少之情形時，其效果未充分地表現，於過多之情形時，由於阻礙鋰離子之進出故而電阻增加之情況。

【0116】 關於正極活性物質之粒子之形狀，可使用如先前所使用之塊狀、多面體狀、球狀、橢圓球狀、板狀、針狀、柱狀等，其中，較佳為一次粒子進行凝聚而形成二次粒子，且該二次粒子之形狀為球狀或橢圓球狀。通常，電化學元件由於伴隨其充放電而電極中之活性物質發生膨脹收縮，故而容易發生由其壓力引起之活性物質之破壞或導電通路斷開等劣化。因此，一次粒子進行凝聚而形成二次粒子之活性物質會比僅一次粒子之單一粒子活性物質更緩和膨脹收縮之壓力而防止劣化，故而較佳。又，球狀或橢圓球狀粒子其電極成形時之配向會少於板狀等軸配向性之粒子，因此充放電時之電極之膨脹收縮亦較少，又，即便於製作電極時與導電劑混合，亦容易被均勻地混合，故而較佳。

【0117】 正極活性物質之振實密度通常為 1.5 g/cm^3 以上，較佳為 2.0 g/cm^3 以上，進而較佳為 2.5 g/cm^3 以上，最佳為 3.0 g/cm^3 以上。若正極活性物質之振實密度低於上述下限，則存在如下情況：於形成正極活性物質層時，所需之分散介質量增加，並且導電材料或接合劑之所需量增加，而正極活性物質向

正極活性物質層之填充率受到制約，從而導致電池電容受到制約。藉由使用振實密度較高之金屬複合氧化物粉體，可形成高密度之正極活性物質層。振實密度一般而言越大越佳，並無特別上限，通常為 4.5 g/cm^3 以下，較佳為 4.3 g/cm^3 以下。

【0118】 正極活性物質之振實密度係將如下求出之密度定義為振實密度：通過網眼 $300 \mu\text{m}$ 之篩網使試樣掉落至 20 cm^3 之振實槽中，填滿槽容積後，使用粉體密度測定器（例如清新企業公司製造之Tap Denser）將行程長度 10 mm 之振實進行1000次，自此時之體積與試樣之重量求出。

【0119】 正極活性物質之粒子之中值粒徑 d_{50} （於一次粒子進行凝聚而形成二次粒子之情形時為二次粒徑）通常為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $3 \mu\text{m}$ 以上，且通常為 $20 \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $18 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $16 \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $15 \mu\text{m}$ 以下。若低於上述下限，則存在無法獲得高之體密度品之情況，若超過上限，則粒子內之鋰其擴散耗費時間，因此存在產生如下問題之情況：招致電池性能之降低，或於製作電池之正極、即利用溶劑將活性物質與導電劑或黏合劑等進行漿化並塗佈成薄膜狀時會拉出條紋等。此處，藉由將具有不同之中值粒徑 d_{50} 之正極活性物質兩種以上混合，亦可進一步提高製作正極時之填充性。

【0120】 再者，本發明中之中值粒徑 d_{50} 係藉由公知之雷射繞射／散射式粒度分佈測定裝置進行測定。於使用HORIBA公司製造之LA-920作為粒度分佈計之情形時，使用 0.1 重量%六偏磷酸鈉水溶液作為測定時所使用之分散介質，於5分鐘之超音波分散後設定測定折射率 1.24 而進行測定。

【0121】 於一次粒子進行凝聚而形成二次粒子之情形時，作為正極活性物質之平均一次粒徑，通常為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $0.05 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.08 \mu\text{m}$ 以上，最佳為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上，且通常為 $3 \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $2 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳

為1 μm 以下，最佳為0.6 μm 以下。若超過上述上限，則存在如下情況：難以形成球狀之二次粒子而對粉體填充性造成不良影響，或比表面積大幅度地降低，因此輸出特性等電池性能降低之可能性變高。反之，若低於上述下限，則通常存在由於結晶未發達故而產生充放電之可逆性較差等問題之情況。再者，一次粒徑係藉由使用掃描電子顯微鏡（SEM）之觀察來測定。具體而言，藉由以下方式求出：利用10000倍之倍率之照片對任意50個一次粒子求出基於相對於水平方向之直線的一次粒子之左右邊界線之截距之最長值，並取平均值。

【0122】 正極活性物質之BET比表面積為0.2 m^2/g 以上，較佳為0.3 m^2/g 以上，進而較佳為0.4 m^2/g 以上，且為50 m^2/g 以下，較佳為10 m^2/g 以下，進而較佳為5.0 m^2/g 以下。存在如下情況：若BET比表面積小於該範圍，則電池性能容易降低，若大於該範圍，則振實密度難以提高，形成正極活性物質時之塗佈性容易產生問題。

【0123】 BET比表面積係定義為藉由以下方式所測得之值：使用表面積計（例如大倉理研製造之全自動表面積測定裝置）於氮氣流通下以150°C對試樣進行30分鐘預乾燥後，使用以氮氣相對於大氣壓之相對壓之值成為0.3之方式進行過準確調整的氮氣氬氣混合氣體，藉由利用氣體流動法之氮氣吸附BET單點法來進行測定。

【0124】 作為正極活性物質之製造法，使用普通方法作為無機化合物之製造法。尤其是為了製作球狀或橢圓球狀之活性物質而想到各種方法，例如可列舉：將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽等過渡金屬原料物質、與視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，一面攪拌一面調節pH值而製作球狀前驅物並進行回收，視需要對其進行乾燥後，加入LiOH、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等Li源，以高溫進行焙燒而獲得活性物質之方法；將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、與視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎

分散於水等溶劑中，利用噴霧乾燥器等將其進行乾燥成型而製作球狀或橢圓球狀前驅物，對其加入LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源，以高溫進行焙燒而獲得活性物質之方法；又，將過渡金屬硝酸鹽、硫酸鹽、氫氧化物、氧化物等過渡金屬原料物質、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等Li源、及視需要之其他元素之原料物質溶解或粉碎分散於水等溶劑中，利用噴霧乾燥器等將其進行乾燥成型而製作球狀或橢圓球狀前驅物，以高溫對其進行焙燒而獲得活性物質之方法等。

【0125】 再者，於本發明中，正極活性物質可單獨使用一種，亦可將不同組成或不同粉體物性之兩種以上以任意組合及比率進行併用。

【0126】 <負極>

負極由包含負極活性物質之負極活性物質層、與集電體所構成。作為上述負極活性物質，並無特別限定，可列舉公知之電化學裝置中所使用者。對鋰離子二次電池之負極活性物質具體地進行說明，只要為能夠將鋰離子電化學地吸藏、釋出者，便無特別限制。作為具體例，可列舉：碳質材料、合金系材料、含鋰之金屬複合氧化物材料、導電性高分子等。該等可單獨使用一種，又，亦可任意地組合兩種以上而併用。

【0127】 作為能夠將鋰吸藏、釋出之碳質材料，較佳為自各種原料獲得之藉由易石墨化瀝青之高溫處理所製造之人造石墨或純化天然石墨、或利用瀝青及其他有機物對該等石墨實施表面處理後進行碳化所獲得者，就初始不可逆電容（irreversible capacity）、高電流密度充放電特性之平衡性良好之方面而言，更佳為選自天然石墨；人造石墨；將人造碳質物質以及人造石墨質物質於400～3200℃之範圍內進行1次以上熱處理而成之碳質材料；負極活性物質層由至少兩種以上之具有不同結晶性之碳質所構成且／或具有該不同結晶性之碳質相接之界面之碳質材料；負極活性物質層具有至少兩種以上之不同配向性之碳質相接之界面的碳質材料中之碳質材料。又，該等碳材料可單獨使用一種，亦可以任

意組合及比率併用兩種以上。

【0128】 作為上述將人造碳質物質以及人造石墨質物質於400~3200°C之範圍內進行1次以上熱處理而成之碳質材料，可列舉：奈米碳管、石墨烯、煤系焦炭、石油系焦炭、煤系瀝青、石油系瀝青及對該等瀝青進行氧化處理而成者、針狀焦、瀝青焦及將該等進行部分石墨化而成之碳劑、爐黑、乙炔黑、瀝青系碳纖維等有機物之熱分解物、能夠碳化之有機物及該等之碳化物、或使能夠碳化之有機物溶解於苯、甲苯、二甲苯、喹啉、正己烷等低分子有機溶劑中而成之溶液及該等之碳化物等。

【0129】 作為用作上述負極活性物質之金屬材料（其中，不包括鋰鈦複合氧化物），只要為能夠將鋰吸藏、釋出，便亦可為鋰單質、形成鋰合金之單質金屬及合金、或其等之氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硫化物或磷化物等化合物之任一者，並無特別限制。作為形成鋰合金之單質金屬及合金，較佳為包含13族及14族之金屬、半金屬元素之材料，更佳為鋁、矽及錫（以下，簡略記載為「特定金屬元素」）之單質金屬及包含該等原子之合金或化合物。該等可單獨使用一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。

【0130】 作為具有選自特定金屬元素中之至少一種原子之負極活性物質，可列舉：任一種特定金屬元素之金屬單質、由兩種以上之特定金屬元素所構成之合金、由一種或兩種以上之特定金屬元素與其他一種或兩種以上之金屬元素所構成之合金、以及含有一種或兩種以上之特定金屬元素之化合物、及該化合物之氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硫化物或磷化物等複合化合物。藉由使用該等金屬單質、合金或金屬化合物作為負極活性物質，可實現電池之高電容化。

【0131】 能夠與Li進行合金化之金屬粒子亦可使用先前公知之任一者，但就電容與循環壽命之方面而言，金屬粒子例如較佳為選自由Fe、Co、Sb、Bi、

Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等所組成之群中之金屬或其化合物。又，亦可使用由兩種以上之金屬所構成之合金，金屬粒子亦可為由兩種以上之金屬元素所形成之合金粒子。該等中，較佳為選自由Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及W所組成之群中之金屬或其金屬化合物。

作為金屬化合物，可列舉金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物等。又，亦可使用由兩種以上之金屬所構成之合金。

【0132】 又，該等複合化合物亦可列舉與金屬單質、合金或非金屬元素等幾種元素複雜地鍵結而成之化合物。具體而言，例如若為矽或錫，則可使用該等元素與不會作為負極進行作動之金屬之合金。例如於錫之情形時，亦可使用如下之複雜化合物，即，以組合除錫與矽以外作為負極發揮作用之金屬、進而不會作為負極進行動作之金屬、及非金屬元素之方式包含5~6種元素之複雜化合物。

【0133】 能夠與Li進行合金之金屬粒子中，較佳為Si或Si金屬化合物。Si金屬化合物較佳為Si金屬氧化物。Si或Si金屬化合物就高電容化之方面而言較佳。於本說明書中，將Si或Si金屬化合物總稱為Si化合物。作為Si化合物，具體而言，可列舉： SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z=\text{C}$ 、 N) 等。Si化合物較佳為Si金屬氧化物，Si金屬氧化物若以通式進行表示，則為 SiO_x 。該通式 SiO_x 係將二氧化Si (SiO_2) 與金屬Si (Si) 作為原料而獲得，該x之值通常為 $0 \leq x < 2$ 。與石墨相比， SiO_x 之理論電容較大，進而非晶質Si或奈米尺寸之Si結晶容易使鋰離子等鹼性離子進出，而可獲得高電容。

Si金屬氧化物具體而言為表示為 SiO_x 者，x為 $0 \leq x < 2$ ，更佳為0.2以上且1.8以下，進而較佳為0.4以上且1.6以下，尤佳為0.6以上且1.4以下，特別較佳為x=0。若為該範圍，則為高電容，同時可減少由Li與氧之鍵結所產生之不可逆電容。

【0134】 又，可列舉將Si或Sn作為第一構成元素，此外還包含第2、第3構成元素之複合材料。第2構成元素例如為鈷、鐵、鎂、鈦、鈇、鉻、錳、鎳、銅、鋅、鎘及鋅中之至少一種。第3構成元素例如為硼、碳、鋁及磷中之至少一種。

【0135】 作為可用作負極活性物質之含鋰之金屬複合氧化物材料，只要能夠將鋰吸藏、釋出，便無特別限制，但就高電流密度充放電特性之方面而言，較佳為含有鈦及鋰之材料，更佳為包含鈦之含鋰複合金屬氧化物材料，進而較佳為鋰與鈦之複合氧化物（以下，簡略記載為「鋰鈦複合氧化物」）。即，若使電解液電池用負極活性物質含有具有尖晶石結構之鋰鈦複合氧化物來使用，則輸出電阻大幅度地降低，故而尤佳。

【0136】 作為上述鋰鈦複合氧化物，較佳為通式：



[式中，M表示選自由Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及Nb所組成之群中之至少一種元素] 所表示之化合物。

上述組成中，

$$(i) 1.2 \leq x \leq 1.4, 1.5 \leq y \leq 1.7, z = 0$$

$$(ii) 0.9 \leq x \leq 1.1, 1.9 \leq y \leq 2.1, z = 0$$

$$(iii) 0.7 \leq x \leq 0.9, 2.1 \leq y \leq 2.3, z = 0$$

之結構由於電池性能之平衡性良好，故而尤佳。

【0137】 上述化合物之尤佳之代表性組成為：於(i)中為 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ，於(ii)中為 $\text{Li}_1\text{Ti}_2\text{O}_4$ ，於(iii)中為 $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_{11/5}\text{O}_4$ 。又，關於 $z \neq 0$ 之結構，例如可列舉 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{4/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_4$ 作為較佳者。

【0138】 關於電極活性物質（正極活性物質或負極活性物質）之含量，為了增加所獲得之電極之電容，較佳為在電極合劑中為40重量%以上。

【0139】 上述電極合劑亦可進而含有導電劑。上述導電劑係為了提高導電性而摻合之添加物，可設為石墨、科琴黑、反蛋白石結構碳、乙炔黑等碳粉末、或氣相生長碳纖維（VGCF）、石墨烯片、奈米碳管（CNT）等各種碳纖維等。

【0140】 本發明之電極合劑係進而含有水系溶劑或有機溶劑之分散介質者。作為水系溶劑，通常使用水，亦可於相對於水為30重量%以下之範圍內對其併用乙醇等醇類、N-甲基吡咯啉酮等環狀醯胺類等有機溶劑。又，作為有機溶劑，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等含氮系有機溶劑；丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；四氫呋喃、二噁烷等醚系溶劑；以及其等之混合溶劑等低沸點之通用有機溶劑。再者，該等可單獨使用任一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。其中，就電極合劑之穩定性、塗佈性優異之方面而言，較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮、及／或N,N-二甲基乙醯胺。

【0141】 又，可為了使漿料穩定而使用增黏劑。作為增黏劑，可列舉：羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥甲基纖維素、乙基纖維素、聚乙烯醇、氧化澱粉、磷酸化澱粉、酪蛋白等。該等可單獨使用一種，亦可以任意組合及比率併用兩種以上。增黏劑視需要使用即可，於使用之情形時，較佳為在負極活性物質層中增黏劑之含量通常為0.5重量%以上5重量%以下之範圍內使用。

【0142】 上述電極合劑中之上述分散介質之摻含量係考慮對集電體之塗佈性、乾燥後之薄膜形成性等而決定。上述電化學裝置用接合劑與上述分散介質之比率以重量比計，較佳為0.5：99.5～20：80。

【0143】 為了進一步提高與集電體之接著性，上述電極合劑例如亦可進而含有聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺及聚醯胺醯亞胺系樹脂等。又，亦可添加交聯劑，照射 γ 射線或電子束等輻射而

形成交聯結構。作為交聯處理法，並不止於輻射照射，亦可藉由其他交聯方法、例如添加能夠進行熱交聯之含胺基之化合物、含氰尿酸酯基之化合物等來進行熱交聯。

【0144】 為了提高漿料之分散穩定性，上述電極合劑亦可添加具有界面活性作用等之樹脂系或陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑等分散劑。進而，亦可併用苯乙烯丁二烯橡膠、纖維素、聚偏二氟乙烯（PVdF）、聚四氟乙烯（PTFE）等先前公知之接合劑。

【0145】 上述電極合劑中之本發明之電化學裝置用接合劑之摻合比率較佳為電極合劑之0.05～20重量%，更佳為1～10重量%。

【0146】 作為製備包含上述電化學裝置用接合劑之電極合劑之方法，一般為如下方法：使該接合劑溶解或分散於上述分散介質中而獲得溶液或分散液，使上述電極活性物質分散、混合於所獲得之溶液或分散液中。然後，將所獲得之電極合劑均勻地塗佈於金屬箔或金屬網等集電體並進行乾燥，視需要進行加壓而於集電體上形成較薄之電極合劑層，製成薄膜狀電極。

【0147】 此外，例如亦可預先將接合劑與電極活性物質進行混合後，添加上述分散介質而製作合劑。又，亦可對接合劑與電極活性物質進行加熱熔融，利用擠出機進行擠出而預先製作薄膜合劑，貼合於塗佈有導電性接著劑或通用性有機溶劑之集電體上而製作電極片。進而，亦可對已預先預成形之電極活性物質塗佈接合劑之溶液或分散液。如此，作為接合劑之應用方法並無特別限定。

【0148】 （電極）

本發明亦為一種電極，其包含上述本發明之電化學裝置用接合劑。

上述電極較佳為具有集電體、及形成於該集電體上且由上述電極活性物質與上述電化學裝置用接合劑所構成之電極材料層。本發明之電化學裝置用接合劑於用於正極及負極之任一者之情形時均可獲得本發明之效果，因此不限於任

一種電極。尤其是本發明之電化學裝置用接合劑能夠追隨充放電時之電極活性物質之體積，較佳為用於Si系負極材料等高電容活性物質。

【0149】 作為集電體（正極集電體及負極集電體），例如可列舉：鐵、不鏽鋼、銅、鋁、鎳、鈦等金屬箔或金屬網等。其中，作為正極集電體，較佳為鋁箔等，作為負極集電體，較佳為銅箔等。

本發明之電極例如可藉由上述方法進行製造。

【0150】 （電化學裝置）

本發明亦為一種電化學裝置，其具備上述電極。

作為上述電化學裝置，並無特別限定，可應用於先前公知之電化學裝置。具體而言，可列舉：鋰離子電池等二次電池、鋰電池等一次電池、自由基電池、太陽電池（尤其是染料敏化型太陽電池）、燃料電池；

鋰離子電容器、混合電容器、電雙層電容器等電容器；

鋁電解電容器、鈹電解電容器等各種電容器；

電致變色元件、電化學開關元件、各種電化學感測器等。

【0151】 其中，由於為高電容且輸出較大，故而亦可較佳地用於由大量金屬離子之移動引起之體積變化變大的二次電池。

【0152】 （二次電池）

本發明亦為一種二次電池，其具備上述本發明之電極。於本發明之二次電池中，只要正極及負極之至少一者為上述本發明之電極即可，較佳為負極為上述本發明之電極。二次電池較佳為鋰離子電池。

【0153】 本發明之二次電池較佳為進而具備非水系電解液。上述非水系電解液並無特別限定，作為有機溶劑，可使用碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯、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、丙酸乙酯等公知之烴系溶劑；碳酸氟仲乙酯、氟醚、氟化

碳酸酯、三氟乙基碳酸甲酯等氟系溶劑之一種或兩種以上。電解質亦可使用先前公知之任一者，可使用： LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、鋰雙(草酸基)硼酸鹽、 LiPO_2F_2 、碳酸銫等。

【0154】 又，亦可使間隔件介存於正極與負極之間。作為間隔件，可使用先前公知者，亦可使用將上述本發明之電化學裝置用接合劑用於塗層而成之間隔件。

作為間隔件，可列舉先前公知者，例如可列舉：吸收並保持電解液進行之玻璃纖維製間隔件、由聚合物所構成之多孔性片材及不織布。多孔性片材例如由微多孔質之聚合物所構成。作為構成此種多孔性片材之聚合物，例如可列舉：聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烴；形成PP/PE/PP之3層結構而成之積層體、聚醯亞胺、芳香族聚醯胺。尤其是聚烯烴系微多孔質間隔件及玻璃纖維製間隔件由於具有「對有機溶劑之化學性穩定」之性質，可將與電解液之反應性抑制得較低，故而較佳。由多孔性片材所構成之間隔件之厚度並無限定，於車輛之馬達驅動用二次電池之用途中，較佳為單層或多層且整體厚度為4~60 μm 。又，較佳為由多孔性片材所構成之間隔件之微細孔徑最大為10 μm 以下(通常為10~100 nm左右)，孔隙率為20~80%。

【0155】 作為不織布，將棉、嫻縈、醋酸酯、尼龍(註冊商標)、聚酯、PP、PE等聚烯烴、聚醯亞胺、芳香族聚醯胺等先前公知者單獨或混合而使用。不織布間隔件之孔隙率較佳為50~90%。進而，不織布間隔件之厚度較佳為5~200 μm ，尤佳為10~100 μm 。若厚度未達5 μm ，則電解液之保持性變差，於超過200 μm 之情形時，存在電阻增大之情況。

[實施例]

【0156】 以下，基於實施例對本發明具體地進行說明。於以下實施例中，

在未特別提及之情形時，「份」「%」分別表示「重量份」「重量%」。

【0157】 合成例1（化合物A之合成）

向反應容器中加入作為具有主體基之聚合性單體之6-丙烯醯胺甲基- α -環糊精21 mg (0.02 mmol) 且以下述丙烯酸添加後之溶液濃度成為2 mol/kg之方式加入純水，藉此製備混合物（混合步驟）。於全部聚合性單體中，具有主體基之聚合性單體為1 mol%。

【0158】 於將該混合物升溫至80°C以上並攪拌後，添加丙烯酸141 mg (1.96 mmol)、過硫酸銨5 mg (0.02 mmol)、[2-(二甲胺基)乙基]二甲胺3.0 μ L，於室溫進行1小時聚合，藉此獲得高分子材料。

【0159】 合成例2（化合物B之合成）

將具有主體基之聚合性單體變為6-丙烯醯胺甲基- β -環糊精，除此以外，藉由與合成例1相同之方法獲得高分子材料。

【0160】 合成例3（化合物C之合成）

將具有主體基之聚合性單體變為6-丙烯醯胺甲基- γ -環糊精，除此以外，藉由與合成例1相同之方法獲得高分子材料。

【0161】 合成例4（化合物D之合成）

將具有主體基之聚合性單體變為6-丙烯醯胺甲基- γ -環糊精，且使用丙烯醯胺代替丙烯酸，除此以外，藉由與合成例1相同之方法獲得高分子材料。

【0162】 合成例5（化合物E之合成）

將作為具有主體基之聚合性單體的全乙醯基-6-丙烯醯胺甲基- γ -環糊精47 mg (0.02 mmol)、丙烯酸71 mg (0.99 mmol)、及丙烯酸乙酯99 mg (0.99 mmol) 進行混合，將該混合物升溫至80°C以上並攪拌。再者，以下，將該丙烯酸與丙烯酸乙酯之總莫耳數記為主單體莫耳數，將莫耳比率記為主單體比。

【0163】 向該混合物中加入光起始劑Irgacure 184 (0.02 mmol)，進行5分

鐘利用高壓水銀燈之紫外線照射，而獲得作為硬化物之高分子材料。

【0164】 合成例6（化合物F之合成）

將具有主體基之聚合性單體變為全乙醯基-6-丙烯醯胺甲基- γ -環糊精，並將其設為0.01 mol，將丙烯酸與丙烯酸乙酯之主單體莫耳數設為1.99 mol，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0165】 合成例7（化合物G之合成）

將具有主體基之聚合性單體變為全乙醯基-6-丙烯醯胺甲基- γ -環糊精，並將其設為0.04 mol，將丙烯酸與丙烯酸乙酯之主單體莫耳數設為1.96 mol，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0166】 合成例8（化合物H之合成）

使主單體比成為20：80，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0167】 合成例9（化合物I之合成）

使主單體比成為40：60，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0168】 合成例10（化合物J之合成）

使主單體比成為60：40，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0169】 合成例11（化合物K之合成）

使主單體比成為80：20，除此以外，藉由與合成例5相同之方法獲得高分子材料。

【0170】 （化合物L）

化合物L使用市售之聚丙烯酸（Aldrich公司製造，黏度平均分子量450,000）。

【0171】 （化合物M）

化合物M使用市售之聚輪烷 (polyrotaxane, Advanced Softmaterials公司製造, 商品名: SeRM Super polymer SH3400M (重量平均分子量400,000))。聚輪烷係線性高分子為聚乙二醇, 環狀分子為聚己內酯接枝 α -環糊精, 末端基為金剛烷胺, 且藉由環狀分子在線性高分子上進行滑動而表現較高之伸縮性之材料。

【0172】 合成例12 (電解液之製備)

將作為高介電常數溶劑之碳酸伸乙酯、碳酸氟伸乙酯及作為低黏度溶劑之碳酸甲乙酯以成為體積比30/20/50之方式進行混合, 向其中將 LiPF_6 以成為1.5莫耳/公升之濃度之方式進行添加, 而獲得非水電解液。

【0173】 實施例1~11、比較例1~2

(鋰離子二次電池之製作)

[正極之製作]

將作為正極活性物質之 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) 95重量%、作為導電材料之乙炔黑2重量%、及作為接合劑之聚偏二氟乙烯 (PVdF) 3重量%於N-甲基吡咯啉酮溶劑中進行混合並進行漿化。於厚度15 μm 之鋁箔集電體上將所獲得之正極合劑漿料均勻地塗佈, 並進行乾燥後, 利用加壓機進行壓縮成形而製成正極積層體。利用沖切機將正極積層體沖切成直徑1.6 cm大小而製成圓形正極材料。

【0174】 [負極之製作]

準備將作為負極活性物質之人造石墨粉末及非晶矽 (SiO) 與本發明之特定高分子以固形物成分比成為60/32/8 (重量%比) 之方式進行混合並製成漿料狀而成之負極合劑漿料。於均勻地塗佈於厚度10 μm 之銅箔並進行乾燥後, 利用加壓機進行壓縮成形而製成負極。利用沖切機沖切成直徑1.6 cm大小而製作圓形負極材料。

【0175】 [硬幣電池之製作]

使上述圓形之正極及負極介隔厚度 $20\ \mu\text{m}$ 之微孔性聚乙烯膜（間隔件）而對向，注入上述中所獲得之非水電解液，於電解液充分地滲透至間隔件等中後，進行密封，進行預充電、熟化而製作硬幣型鋰離子二次電池。

【0176】 實施例12

將人造石墨粉末及非晶矽（ SiO ）、化合物I、化合物L之固形物成分比變更為 $60/32/3/5$ （重量%比），除此以外，與實施例1同樣地製作鋰離子二次電池。

【0177】 實施例13

使用人造石墨粉末及非晶矽（ SiO ）、化合物I、濃度1重量%之羧甲基纖維素鈉（ CMC ）之水性分散體（羧甲基纖維素鈉之濃度1重量%）並將 CMC 之固形物成分比變更為 $60/32/6/2$ （重量%比），除此以外，與實施例1同樣地製作鋰離子二次電池。

【0178】 （比較例3）

作為負極活性物質，加入人造石墨粉末及非晶矽（ SiO ）60重量%、32重量%，作為增黏劑、黏合劑，分別使用羧甲基纖維素鈉（ CMC ）之水性分散體（羧甲基纖維素鈉之濃度1重量%）、及苯乙烯-丁二烯橡膠（ SBR ）之水性分散體（苯乙烯-丁二烯橡膠之濃度50重量%）並分別加入以羧甲基纖維素鈉之固形物成分計4重量%、以苯乙烯-丁二烯橡膠之固形物成分計4重量%，利用分散機進行混合而漿化。將該漿料均勻地塗佈於厚度 $10\ \mu\text{m}$ 之銅箔之單面並進行乾燥後，進行加壓而製成負極。

使用如此所獲得之負極，除此以外，與實施例1同樣地製作鋰離子二次電池。

【0179】 （電池特性之測定）

（循環電容保持率）

將上述中所製造之二次電池於 45°C 以相當於 $1\ \text{C}$ 之電流進行定電流-定電壓充電（以下，記為「 CC/CV 充電」）（ $0.1\ \text{C}$ 截止）直至 $4.1\ \text{V}$ 為止，之後以 $1\ \text{C}$ 之

定電流進行放電直至3 V為止，將上述設為1次循環，自第1次循環之放電電容求出初期放電電容。此處，所謂1 C，表示將電池之基準電容以1小時進行放電之電流值，例如，所謂0.1 C，表示其1/10之電流值。再次進行CC/CV充電（0.1 C截止）直至4.1 V為止後，藉由相同之方法進行充放電，測定100次循環後之放電電容。基於下述式求出100次循環後之放電電容相對於初期放電電容之比率，將其設為循環電容保持率（%）。測定溫度設為45°C。將結果示於下述表1。

$$\text{(100次循環後之放電電容)} / \text{(初期放電電容)} \times 100 = \text{循環電容保持率}(\%)$$

【0180】 （電阻增加率）

將以特定之充放電條件（於1 C以特定之電壓進行充電直至充電電流成為0.05 C為止，以相當於1 C之電流進行放電直至3.0 V為止）進行之充放電循環設為1次循環，測定3次循環後之電阻與100次循環後之電阻。測定溫度設為-10°C。基於下述式求出電阻增加率。將結果示於下述表1。

$$\text{電阻增加率}(\%) = \text{100次循環後之電阻}(\Omega) / \text{3次循環後之電阻}(\Omega) \times 100$$

【0181】 將化合物A~K於25°C浸漬於丙酮中，進行膨潤試驗，結果可知膨潤率超過2000%。由於化合物A~K於丙酮中膨潤，故而可知儘管未使用化學交聯劑亦具有交聯結構。因此，推測化合物A~K形成可動性交聯聚合物，該可動性交聯聚合物以丙烯酸乙酯之聚合物貫通主體基之環內之方式形成而成。

再者，膨潤率係基於下述式而算出。

$$\text{膨潤率}(\%) = (\text{膨潤後之重量} / \text{膨潤前之重量}) \times 100$$

【0182】 [表1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
高分子成分 (負極合劑中之重量%)	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)
電容保持率 (%)	64	66	65	63	77
電阻增加率 (%)	245	241	232	228	211

	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
高分子成分 (負極合劑中之重量%)	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)
電容保持率 (%)	70	72	69	75	80
電阻增加率 (%)	223	215	219	218	212

	實施例11	實施例12	實施例13	比較例1	比較例2	比較例3
高分子成分 (負極合劑中之重量%)	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)
電容保持率 (%)	81	70	65	51	54	52
電阻增加率 (%)	210	234	241	273	314	261

【0183】 自表1之結果可知，使用本發明之接合劑之實施例之鋰離子電池由於循環特性試驗後之放電電容保持率高，故而表現優異之壽命特性。進而，由於實施例之鋰離子電池之電阻增加率明顯小於比較例，故而顯示出電極之體積變化小於比較例。

[產業上之可利用性]

【0184】 藉由使用本發明之電化學裝置用接合劑，可改善可用作攜帶用電源、汽車用電源等各種電源之電化學裝置、尤其是高輸出之二次電池之壽命特性。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

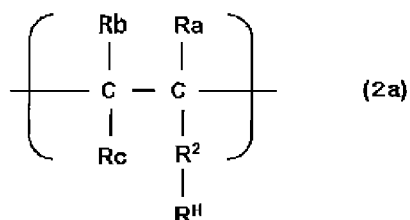
【請求項 1】一種電化學裝置用接合劑，其係含有分子中具有至少 1 個環狀主體基的高分子之電化學裝置用接合劑，其特徵在於：

上述主體基以高分子之側鏈之方式存在，

上述高分子之主鏈貫通至少一部分之環狀主體基。

【請求項 2】一種電化學裝置用接合劑，其係由包含分子中具有至少 1 個環狀主體基之高分子的高分子材料構成之電化學裝置用接合劑，其特徵在於：

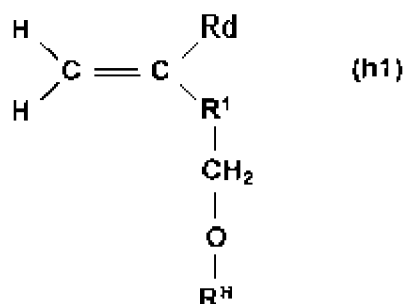
高分子為於至少一部分含有下述構成單位之聚合物，該構成單位為由下述通式 (2a) 所表示之含主體基之聚合性單體構成，



(式 (2a) 中，Ra 表示氫原子、甲基或氟基，Rb 表示氫原子或氟基，Rc 表示氫原子或氟基，R² 表示藉由自下述一價基中去除 1 個氫原子而形成之二價基或 -C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (n 為 2~8)，該一價基選自由羥基、硫醇基、可具有 1 個以上取代基之烷氧基、可具有 1 個以上取代基之硫代烷氧基、可具有 1 個以上取代基之烷基、可具有 1 個以上取代基之胺基、可具有 1 個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中，R^H 表示主體基)。

【請求項 3】一種電化學裝置用接合劑，其係由包含分子中具有至少 1 個環狀主體基之高分子的高分子材料構成之電化學裝置用接合劑，其特徵在於：

高分子為於至少一部分含有下述構成單位之聚合物，該構成單位為由下述通式 (h1) 所表示之含主體基之聚合性單體構成，



(式 (h1) 中，Rd表示氫原子或甲基，R^H表示上述主體基，R¹表示藉由自下述一價基中去除1個氫原子而形成之二價基，該一價基選自由羥基、硫醇基、可具有1個以上取代基之烷氧基、可具有1個以上取代基之硫代烷氧基、可具有1個以上取代基之烷基、可具有1個以上取代基之胺基、可具有1個以上取代基之醯胺基、醛基及羧基所組成之群中)。

【請求項4】一種電極合劑，其由請求項1至3中任一項之電化學裝置用接合劑、電極活性物質、及分散介質構成。

【請求項5】一種電極，其包含請求項1至3中任一項之電化學裝置用接合劑、電極活性物質、電解液、及集電體。

【請求項6】如請求項5之電極，其為正極。

【請求項7】如請求項5之電極，其為負極。

【請求項8】如請求項5之電極，其中，電極活性物質於至少一部分含有碳質材料。

【請求項9】如請求項5之電極，其中，電極活性物質於至少一部分含有含矽化合物。

【請求項10】一種電化學裝置，其具備請求項5至9中任一項之電極。

【請求項11】一種二次電池，其具備請求項5至9中任一項之電極。

【請求項12】如請求項11之二次電池，其為鋰離子電池。