



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105340110 B

(45)授权公告日 2018.08.24

(21)申请号 201480035720.X

(22)申请日 2014.03.19

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105340110 A

(43)申请公布日 2016.02.17

(30)优先权数据  
2013-136116 2013.06.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.22

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/001586 2014.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/207967 JA 2014.12.31

(73)专利权人 住友精化株式会社  
地址 日本国兵库县加古郡播磨町宫西346  
番地之1  
专利权人 独立行政法人产业技术综合研究  
所

(72)发明人 金原祐治 藤重隼一 藤本信贵  
向井孝志 森下正典 境哲男

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444  
代理人 龚敏 王刚

(51)Int.Cl.  
H01M 4/134(2006.01)  
H01M 4/133(2006.01)  
H01M 4/36(2006.01)  
H01M 4/587(2006.01)  
H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件  
WO 2012/133034 A1,2012.10.04,  
CN 1830105 A,2006.09.06,  
KR 10-2009-0019630 A,2009.02.25,  
JP 特开2011-18575 A,2011.01.27,  
审查员 余志敏

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

非水电解质二次电池用负极合剂、含有该合剂的非水电解质二次电池用负极、具备该负极的非水电解质二次电池、以及电气设备

(57)摘要

本发明的非水电解质二次电池用负极合剂具有负极活性物质、导电助剂和粘结剂,所述粘结剂含有乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物。

1. 一种非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述非水电解质二次电池用负极合剂具有负极活性物质、导电助剂和粘结剂,  
所述粘结剂含有乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物,  
所述共聚物为无规共聚物,并且,制备所述碱金属中和物时所用的碱金属的量相对于单体的摩尔数为80~120摩尔%,  
在所述乙烯醇与所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物中,共聚合组成比以摩尔比计为95/5~5/95。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
在所述粘结剂中,所述乙烯醇与所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物的含有比例为20质量%以上100质量%以下。
3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
在所述粘结剂中,所述乙烯醇与所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物的含有比例为30质量%以上100质量%以下。
4. 根据权利要求1到3中任一项所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
相对于所述负极活性物质、所述导电助剂和所述粘结剂的总质量,所述粘结剂的含有比例为0.5质量%以上40质量%以下。
5. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物为丙烯酸碱金属中和物或甲基丙烯酸碱金属中和物。
6. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述负极活性物质包含选自硅、硅化合物和碳材料中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述负极活性物质为所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的复合体。
8. 根据权利要求7所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的所述复合体中的、所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的比率以质量比计为5/95~95/5。
9. 根据权利要求6所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述碳材料为非晶质碳。
10. 根据权利要求9所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述非晶质碳包含软碳或硬碳。
11. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述导电助剂包含碳纳米纤维或碳纳米管。
12. 根据权利要求11所述的非水电解质二次电池用负极合剂,其特征在于:  
所述导电助剂中的所述碳纳米纤维或所述碳纳米管的含有比例为5质量%以上100质量%以下。
13. 一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于:  
所述非水电解质二次电池用负极是使用权利要求1到12中任一项所述的非水电解质二次电池用负极合剂制成的。
14. 一种非水电解质二次电池,其特征在于:

所述非水电解质二次电池具备权利要求13所述的非水电解质二次电池用负极。

15. 一种电气设备,其特征在於:

所述电气设备使用了权利要求14所述的非水电解质二次电池。

# 非水电解质二次电池用负极合剂、含有该合剂的非水电解质二次电池用负极、具备该负极的非水电解质二次电池、以及电气设备

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池用负极合剂、含有该合剂的非水电解质二次电池用负极、具备该负极的非水电解质二次电池、以及电气设备。

## 背景技术

[0002] 近年来,伴随着笔记本式计算机、智能电话、便携式游戏机、PDA(个人数字助理)等便携式电子设备的普及,为能够使这些设备更轻且使用时间更长,对作为电源使用的二次电池存在有小型化及高能量密度化的要求。

[0003] 特别是,近年来,上述二次电池作为电动汽车、电动两轮车等车辆用电源使用的情况不断增加。对于也作为车辆用电源使用的这种二次电池,不要求高能量密度化,还要求在较宽的温度范围内也能够工作。

[0004] 以往,非水电解质(nonaqueous electrolyte)二次电池的主流是镍镉电池、镍氢电池等,然而基于上述小型化和高能量密度化的要求,使用锂离子二次电池的情况有不断增多的倾向。

[0005] 锂离子二次电池的电极是通过将含有活性物质、粘结剂和导电助剂的电极合剂涂布在集电体上并进行干燥而获得的。

[0006] 例如,正极是通过将正极合剂的浆料涂布在铝箔集电体上并进行干燥而获得的,该正极合剂是使作为活性物质的 $\text{LiCoO}_2$ 、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)以及作为导电助剂的碳黑分散在分散介质(disperse medium)中而成的。

[0007] 另一方面,负极是通过将负极合剂的浆料涂布在铜箔集电体上并进行干燥而获得的,该负极合剂是使作为活性物质的石墨、作为粘结剂的羧甲基纤维素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、PVdF或聚酰亚胺、以及作为导电助剂的碳黑分散在分散介质中而成的。

[0008] 专利文献1:日本公开专利公报特开平8-264180号公报

[0009] 专利文献2:日本公开专利公报特开平4-188559号公报

[0010] 专利文献3:日本公开专利公报特开平10-284082号公报

[0011] 专利文献4:日本公开专利公报特开平7-240201号公报

[0012] 专利文献5:日本公开专利公报特开平10-294112号公报

[0013] 专利文献6:国际公开2004/049475号公报

[0014] 专利文献7:日本公开专利公报特开平10-302799号公报

[0015] 专利文献8:日本公开专利公报特开平5-21068号公报

[0016] 专利文献9:日本公开专利公报特开平5-74461号公报

[0017] 专利文献10:日本公开专利公报特开2006-156228号公报

[0018] 专利文献11:日本公开专利公报特开2012-64574号公报

[0019] 非专利文献1:锂二次电池,p.132(由Ohmsha,Ltd.在2008年3月20日发行)

## 发明内容

[0020] 一发明要解决的技术问题一

[0021] 基于锂离子二次电池的使用的扩大,以在较宽的温度范围下、特别是在45℃以上的高温下的稳定性和大容量化为目的,对于各种石墨作为直接参与电极反应的负极活性物质使用的可行性进行了研究。特别是就人造石墨来说,结晶状态会因为原材料、碳化温度的不同而产生变化,因此作为负极活性物质时的能量容量会产生变化这一情况已为人所知,其中对于易石墨化碳(软碳(soft carbon))、难石墨化碳(硬碳(hard carbon))、碳纤维等各种人造石墨已进行了研究探讨(参照专利文献1~3)。

[0022] 此外,为了使锂离子二次电池更加大容量化,已提出了能够作为直接参与电极反应的电极活性物质使用的各种化合物,其中作为负极活性物质,对与锂合金化的硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)或这些金属的氧化物和合金等进行了研究探讨。这些负极活性物质材料的理论容量密度大于碳材料。特别是,由于硅粒子或氧化硅粒子等含硅粒子的价格低廉,因此对这些含硅粒子广泛地进行了研究探讨(参照专利文献4、专利文献5和非专利文献1)。

[0023] 但是,已知道:使用硅粒子或氧化硅粒子等含硅粒子作为负极活性物质时,负极活性物质的体积因充放电时的锂离子的嵌入反应和脱嵌反应而产生的变化明显地较大,因此负极合剂会从负极集电体上剥离下来,负极活性物质会从负极集电体脱离。

[0024] 在使用各种石墨作为负极活性物质的情况下,由于表面状态、表面积、微晶(crystallite)的层密度等不同,因此当粘结剂是以往使用的粘合力和柔软性较低的聚偏氟乙烯(PVDF)时,就需要大量使用聚偏氟乙烯,而且由于聚偏氟乙烯只在有机溶剂中溶解,因此一直以来期望出现一种能减轻环境负担的粘结剂(参照专利文献6和7)。特别是在45℃以上的高温范围下,聚偏氟乙烯无法充分地保持粘合作用,电极的寿命可能会缩短,放电特性可能会变差。

[0025] 另一方面,作为期待能够具有不造成粘合力降低且可减轻环境负担这样的效果的水系粘结剂,已研究探讨了使用橡胶质聚合物即苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的可行性。然而,存在这样的问题:由于橡胶性质的SBR这样的绝缘体存在于活性物质的表面,因此无法获得充分的速率特性(rate characteristic)。此外,SBR通常作为乳剂(emulsion)使用,然而其本身不具有增粘效果,因此即使使用SBR制作了电极浆料,也无法进行涂布,还需要使用羧甲基纤维素(CMC)、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚甲醛等增粘剂,从而存在这样的问题:这些增粘剂覆盖住电极活性物质;活性物质的比例降低等(参照专利文献8和专利文献9)。作为上述现有技术的改良,存在如下所述的电极制法,即:虽然与以往同样地使用有机溶剂,但使用不需要增粘剂的丙烯酸乙基醇共聚物作为粘结剂。然而,未见到有关于利用这样的电极制法制造的电极在45℃以上的高温范围下使用的记载(参照专利文献10)。

[0026] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其主要目的在于:提供一种材料,该材料具有的粘合力及粘合持久性能够使负极合剂不会因为反复充放电引起的负极活性物质的体积变化而从负极集电体剥离,并且使负极活性物质不会因为反复充放电引起的负极活性物质的体积变化而从负极集电体脱离,特别是,即使温度为45℃以上,该材料仍然具有该粘合力及粘合持久性,而且该材料同时具有增粘剂的效果;提供一种非水电解质二次电池用负极合剂,该非水电解质二次电池用负极合剂被制作成以水作为分散剂的浆料,该非水电解质二

次电池用负极合剂不会造成负极活性物质的容量降低。

[0027] 一用以解决技术问题的技术方案一

[0028] 为了解决上述课题,本发明人进行了潜心研究,发现了通过使用含有特定粘结剂的非水电解质二次电池用负极合剂,能够防止负极合剂从负极集电体剥离并防止负极活性物质从负极集电体脱离,从而得到寿命特性良好的非水电解质二次电池,由此完成了本发明。

[0029] 本发明的非水电解质二次电池用负极合剂具有下述结构,即:所述非水电解质二次电池用负极合剂具有负极活性物质、导电助剂和粘结剂,所述粘结剂含有乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物。

[0030] 在所述粘结剂中,所述乙烯醇与所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物的含有比例优选为20质量%以上100质量%以下,更优选为30质量%以上100质量%以下。

[0031] 优选的是:相对于所述负极活性物质、所述导电助剂和所述粘结剂的总质量,所述粘结剂的含有比例为0.5质量%以上40质量%以下。

[0032] 优选的是:在所述乙烯醇与所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物中,共聚合组成比以摩尔比计为95/5~5/95,亦即在所述共聚物中进行单体换算后的,烯属不饱和羧酸碱金属中和物相对于乙烯醇的摩尔比为5/95以上19以下。

[0033] 优选的是:所述烯属不饱和羧酸碱金属中和物为丙烯酸碱金属中和物或甲基丙烯酸碱金属中和物。

[0034] 优选的是:所述负极活性物质为选自硅、硅化合物和碳材料中的至少一种。

[0035] 而且,优选的是:所述负极活性物质为所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的复合体。此处的复合体指的是混合物、担载物等。

[0036] 优选的是:所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的所述复合体中的、所述碳材料与所述硅或所述硅化合物的比率以质量比计为5/95~95/5。

[0037] 优选的是:所述碳材料为非晶质碳。

[0038] 优选的是:所述非晶质碳为软碳或硬碳。

[0039] 优选的是:所述导电助剂含有碳纳米纤维或碳纳米管。

[0040] 优选的是:所述导电助剂中的所述碳纳米纤维或所述碳纳米管的含有比例为5质量%以上100质量%以下。

[0041] 本发明的非水电解质二次电池用负极是使用上述非水电解质二次电池用负极合剂制成的。

[0042] 本发明的非水电解质二次电池具备上述非水电解质二次电池用负极。

[0043] 本发明的电气设备使用了上述非水电解质二次电池。

[0044] 一发明的效果一

[0045] 根据本发明,由于使用了含有特定粘结剂的非水电解质二次电池用负极合剂,因此能够提供稳定性良好的非水电解质二次电池用负极和非水电解质二次电池。由此,与以往的非水电解质二次电池相比,本发明的非水电解质二次电池的寿命特性获得提升,能够同时满足电池的高功能化和低成本化,从而能够扩大本发明非水电解质二次电池的用途。

## 具体实施方式

[0046] 以下,对本发明的实施方式所涉及的非水电解质二次电池用负极合剂、含有该合剂的非水电解质二次电池用负极、以及非水电解质二次电池进行说明。

[0047] <非水电解质二次电池用负极合剂>

[0048] 本实施方式的非水电解质二次电池用负极合剂的特征在于具有负极活性物质、导电助剂和粘结剂,粘结剂含有乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物。

[0049] (粘结剂)

[0050] 在本实施方式中作为粘结剂使用的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物能够通过使以乙烯基酯和烯属不饱和羧酸酯为主体的单体在存在有聚合催化剂的情况下聚合而成为乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物,并使该乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物在存在有含有碱金属的碱的情况下在水性有机溶剂与水的混合溶剂中皂化而获得。

[0051] 能够举出的所述乙烯基酯例如有:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯(vinyl propionate)、三甲基乙酸乙烯酯(vinyl pivalate)等。从皂化反应容易进行的角度出发,优选使用乙酸乙烯酯。可以单独使用这些乙烯基酯中的一种,也可以组合使用两种以上的这些乙烯基酯。

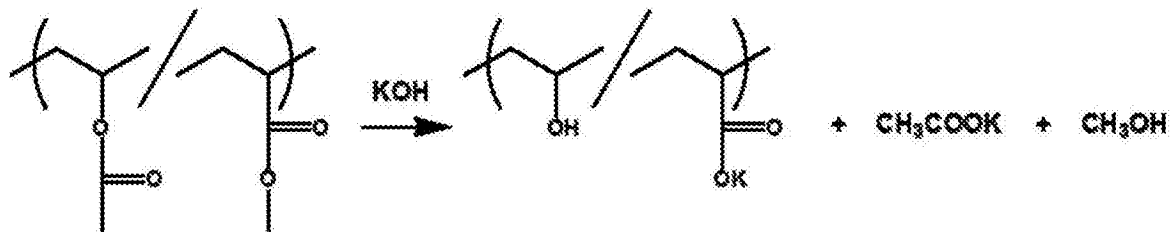
[0052] 能够举出的所述烯属不饱和羧酸酯例如有:丙烯酸或甲基丙烯酸的甲酯、乙酯、正丙酯、异丙酯、正丁酯、叔丁酯等。从皂化反应容易进行的角度出发,优选使用丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯。可以单独使用这些烯属不饱和羧酸酯中的一种,也可以组合使用两种以上的这些烯属不饱和羧酸酯。

[0053] 还能够根据需求将能够与乙烯基酯、烯属不饱和羧酸酯共聚的其它乙烯性不饱和单体、交联剂共聚。

[0054] 作为本实施方式的皂化反应的一例,以下示出乙酸乙烯酯/丙烯酸甲酯共聚物被氢氧化钾(KOH)100%皂化时的皂化反应。

[0055] 【化学式1】

[0056]



[0057] 需要说明的是,如上所示,本实施方式所使用的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物是让乙烯基酯与烯属不饱和羧酸酯无规共聚,并使来自单体的酯部分皂化后获得的物质,单体之间的键为C-C共价键(以下,有时记载为乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物)。

[0058] 另一方面,在专利文献5公开了一种被碱阳离子置换的、聚丙烯酸与聚乙烯醇的交联化合物,该交联化合物具有聚丙烯酸和聚乙烯醇借助酯键交联而成的构造。因此,专利文献5所公开的被碱阳离子置换的、聚丙烯酸与聚乙烯醇的交联化合物,是与本实施方式的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物完全不同的物质。

[0059] 在本实施方式的共聚物中,乙烯基酯与烯属不饱和羧酸酯的摩尔比优选为95/5~5/95,更优选为95/5~50/50,尤其优选为90/10~60/40。若脱离95/5~5/95的范围,则有可能皂化后获得的聚合物作为粘结剂使用时保持力不足,这在某些情况下是不理想的。

[0060] 因此,在获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的所述共聚物中,共聚合组成比以摩尔比计优选为95/5~5/95,更优选为95/5~50/50,尤其优选为90/10~60/40。

[0061] 烯属不饱和羧酸碱金属中和物优选为丙烯酸碱金属中和物或甲基丙烯酸碱金属中和物。

[0062] 从能以粉末状获得共聚物的角度出发,乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物的前体即乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物优选由悬浮聚合法获得,在该悬浮聚合法中,在使以乙烯基酯和烯属不饱和羧酸酯为主体的单体悬浮在溶解有含聚合催化剂的分散剂的水溶液中的状态下,使单体聚合而成为聚合物粒子。

[0063] 能够举出的所述聚合催化剂例如有:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等有机过氧化物;偶氮二异丁腈、偶氮双二甲基戊腈等偶氮化合物。其中又优选使用过氧化月桂酰。

[0064] 相对于单体的总质量,聚合催化剂的添加量优选为0.01~5质量%,更优选为0.05~3质量%,尤其优选为0.1~3质量%。若小于0.01质量%,则有时会出现聚合反应未完结的情况,若大于5质量%,则有时会出现获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物的粘合效果不够充分的情况。

[0065] 能够根据使用的单体的种类、量等来选择适当的物质作为使单体聚合时使用的所述分散剂,具体可举出的分散剂例如有:聚乙烯醇(部分皂化聚乙烯醇、完全皂化聚乙烯醇)、聚(甲基)丙烯酸及其盐、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinyl pyrrolidone)、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等水溶性高分子;磷酸钙、硅酸镁等非水溶性无机化合物等。可以单独使用这些分散剂中的一种,也可以组合使用两种以上的这些分散剂。

[0066] 分散剂的使用量根据使用的单体的种类等决定,相对于单体的总质量,分散剂的使用量优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~5质量%。

[0067] 为了调整所述分散剂的表面活性效果等,还可以添加碱金属、碱土类金属的水溶性盐。例如可以举出氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化锂、无水硫酸钠、硫酸钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸三钠和磷酸三钾等,可以单独使用这些水溶性盐中的一种,也可以组合使用两种以上的这些水溶性盐。

[0068] 水溶性盐的使用量根据使用的分散剂的种类、量等决定,相对于分散剂水溶液的质量,水溶性盐的使用量通常为0.01~10质量%。

[0069] 使单体聚合的温度优选为聚合催化剂的10小时半衰期温度的-20~+20℃,更优选为聚合催化剂的10小时半衰期温度的-10~+10℃。

[0070] 若比10小时半衰期温度低得超过20℃,则有时会出现聚合反应未完结的情况,若比10小时半衰期温度高得超过20℃,则有时会出现获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物的粘合效果不充分的情况。

[0071] 使单体聚合的时间根据使用的聚合催化剂的种类、量、聚合温度等决定,通常为几个小时~几十个小时。

[0072] 聚合反应结束后,利用离心分离、过滤等方法进行分离,以含水结块状的方式获得共聚物。获得的含水块状共聚物可以这样直接用于皂化反应,或者也可以根据需要干燥后再用于皂化反应。

[0073] 能够使用DMF等极性溶剂作为溶剂并用具备GFC column(Shodex公司制造的OHpak)等的分子量测量装置来求得所述聚合物的数均分子量。

[0074] 皂化前的共聚物的数均分子量优选为10,000~1,000,000,更优选为50,000~800,000。使皂化前的数均分子量落在10,000~1,000,000的范围内,则作为粘结剂使用时的粘合力会提高。因此,即使负极合剂是水系浆料,也能够容易地将浆料涂布得较厚。

[0075] 所述皂化反应中所使用的含有碱金属的碱可以是现有已知的碱,优选为碱金属氢氧化物。从反应性高的角度出发,特别优选为氢氧化钠、氢氧化钾。

[0076] 相对于单体的摩尔数,所述碱的量优选为60~140摩尔%,更优选为80~120摩尔%。若碱的量少于60摩尔%,则有时会出现皂化不充分的情况。即使使用量高于140摩尔%,也不会收到高于该使用量的效果,这是不经济的。

[0077] 在所述皂化反应中使用的、水性有机溶剂与水的混合溶剂中的水性有机溶剂例如能够举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等低级醇类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;以及它们的混合物等。其中优选为低级醇类,而由于使用甲醇、乙醇时能够获得粘合力良好且抗机械剪切的耐性良好的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物,因此特别优选为甲醇、乙醇。

[0078] 所述水性有机溶剂与水的混合溶剂中的水性有机溶剂/水的质量比优选为3/7~8/2,更优选为3/7~7/3,尤其优选为4/6~6/4。当水性有机溶剂/水的质量比脱离3/7~8/2的范围时,有可能皂化前的共聚物的溶剂亲和性或皂化后的共聚物的溶剂亲和性不足,无法使皂化反应充分地进行。当水性有机溶剂少于3/7的比率时,不仅作为粘结剂使用时的粘合力降低,还会因皂化反应之际显著地增粘而难以由工业方式获得乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物。当水性有机溶剂高于8/2的比率时,由于所获得的乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物的水溶性降低,因此若使用于电极,则干燥后的粘合力有可能变差。需要说明的是,将含水块状共聚物直接用于皂化反应时,所述水性有机溶剂/水的质量比是包括含水块状共聚物中的水的情况下的质量比。

[0079] 使乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物皂化的温度也根据单体的摩尔比决定,优选为20~60℃,更优选为20~50℃。使乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物在低于20℃的温度下皂化时,有可能皂化反应不会结束。使乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物在高于60℃的温度下皂化时,有可能反应体系内部粘度增大而无法搅拌。

[0080] 皂化反应的时间根据使用的碱的种类、量等而不同,但是反应通常会在几个小时左右结束。

[0081] 当皂化反应结束时,通常乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物成为糊状或浆状的皂化共聚物的分散体。利用离心分离、过滤等现有已知方法进行固液分离,用甲醇等低级醇等充分地清洗,获得含液皂化共聚物,再使含液皂化共聚物干燥,由此能够以球状单一粒子或由球状粒子凝聚而成的凝聚粒子的方式获得皂化共聚物亦即乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物。

[0082] 使含液皂化共聚物干燥的条件并没有特别的限制,通常优选在常压或减压下且30~120℃的温度下进行干燥。

[0083] 干燥时间根据干燥时的压力、温度决定,但是通常为几个小时~几十个小时。

[0084] 乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物的质量平均粒径优选为1~200 $\mu\text{m}$ ,更优选为10~100 $\mu\text{m}$ 。若小于1 $\mu\text{m}$ ,则有时会出现粘合效果不充分的情况,若大于200 $\mu\text{m}$ ,则有时会出现水系增粘液不均匀,粘合效果降低的情况。当使含液皂化共聚物干燥后获得的

皂化共聚物的质量平均粒径大于100 $\mu\text{m}$ 时,能够利用机械研磨(mechanical milling)处理等现有已知粉碎方法进行粉碎来将质量平均粒径调节至10~100 $\mu\text{m}$ 。

[0085] 机械研磨处理指对获得的皂化共聚物施加碰撞、拉伸、摩擦、压缩、剪切等外力的一种方法,用来进行机械研磨处理的装置例如有:滚磨机、振动研磨机、行星式磨机、摆动磨机、水平磨机、磨碎机(Attritor)、喷射磨机、擂溃机(Raikai mixers)、匀化器(homogenizer)、流化机(fluidizer)、涂料搅拌器(paint shaker)、搅拌器(mixer)等。例如行星式磨机是这样的一种装置,即:将皂化共聚物与磨球一起投入容器,通过使容器进行自转与公转而产生力学能量,利用该力学能量将皂化共聚物粉碎或者使其混合。已知根据该方法,能够粉碎到纳米级尺寸。

[0086] 乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物能够作为粘合力及粘合持久性良好的非水电解质二次电池负极用粘结剂使用。可以认为其理由是:乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物具有的粘合持久性使集电体与负极活性物质牢固地粘合且使活性物质之间牢固地粘合,从而使负极合剂不会因为反复充放电引起的负极活性物质的体积变化而从集电体剥离,并且使负极活性物质不会因为反复充放电引起的负极活性物质的体积变化而从负极集电体脱离,因此不会造成负极活性物质的容量降低。

[0087] 还可以进一步向本实施方式的负极合剂添加乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物以外的其它水系粘结剂。在该情况下,相对于乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物和其它水系粘结剂的总质量,其它水系粘结剂的添加量优选小于80质量%。更优选为小于70质量%。换句话说,粘结剂中的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物的含有比例优选为20质量%以上100质量%以下,更优选为30质量%以上100质量%以下。

[0088] 能够举出的其它水系粘结剂材料例如有:羧甲基纤维素(CMC);聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯等丙烯酸树脂;褐藻酸钠;聚酰亚胺(PI);聚四氟乙烯(PTFE);聚酰胺;聚酰胺酰亚胺;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR);聚乙烯醇(PVA);以及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等。可以单独使用这些材料中的一种,也可以并用二种以上的这些材料。

[0089] 上述其它水系粘结剂中,优选使用以聚丙烯酸钠为代表的丙烯酸树脂;褐藻酸钠;或聚酰亚胺,特别优选使用丙烯酸树脂。

[0090] (负极活性物质)

[0091] 负极活性物质没有特别的限制,可以使用如硅(Si)、锡(Sn)等能够大量的嵌入、脱嵌锂离子的材料。只要是这样的材料,无论是单质、合金、化合物、固溶体、以及含有含硅材料、含锡材料的复合活性物质中的任一种,都能够使本实施方式发挥效果。作为含硅材料,能够使用:Si、 $\text{SiO}_x$  ( $0.05 < x < 1.95$ )、或者是以选自B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N以及Sn中的至少一种以上的元素来取代Si或 $\text{SiO}_x$  ( $0.05 < x < 1.95$ )中的Si的一部分而成的合金或化合物、或者是固溶体等。这些材料能够称为硅或者是硅化合物。作为含锡材料,能够使用 $\text{Ni}_2\text{Sn}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{LiSnO}$ 等。可以分别单独使用这些材料中的一种,也可以组合使用两种以上的这些材料。该等材料中又优选为Si单质或氧化硅等硅或者是硅化合物。

[0092] 更优选的是将下述复合体作为负极活性物质使用,即:以硅或硅化合物作为第一负极活性物质,以碳材料作为第二负极活性物质,并将第一负极活性物质与第二负极活性

物质混合而获得的复合体。此时,第一负极活性物质与第二负极活性物质的混合比率优选的是以质量比计为5/95~95/5。所述碳材料能够使用在非水电解质二次电池中通常使用的任何一种碳材料,代表性的碳材料例如有结晶质碳、非晶质碳,或者也可以同时使用结晶质碳和非晶质碳。能够举出的所述结晶质碳例如有:无特定形状、板状、鳞片状(flake)、球状或纤维状的天然石墨或人造石墨这样的石墨。能够举出的所述非晶质碳例如有:软碳或硬碳;中间相沥青(mesophase-pitch)碳化物;以及烧成的焦炭等。第二负极活性物质中又优选使用含有软碳或硬碳的非晶质碳。由于软碳在制造时的处理温度较低,因此制造成本较低而能够廉价地取得,就这点来说更优选使用软碳。

[0093] 由于含硅或硅化合物的负极活性物质在充放电时会因为与锂之间的反应而发生体积变化,因此会有负极活性物质与集电极之间的电接触不良的情况发生。这便是电池重复进行充放电循环而导致电池容量急剧地减少且循环寿命缩短的原因。然而,当使用充放电时的体积变化较少的碳材料、特别是使用非晶质碳作为第二负极活性物质时,能够抑制硅或硅化合物的体积变化所引起的电接触不良,从而有利于确保导电路径。

[0094] 负极活性物质的制造方法没有特别的限制。只要是当制造将第一负极活性物质与第二负极活性物质混合而成的上述活性物质复合体时第一负极活性物质与第二负极活性物质能够均匀地分散的方法即可,没有特别的限制。

[0095] 作为第一负极活性物质与第二负极活性物质的混合、制造方法的一个例子,例如有将第一负极活性物质与第二负极活性物质置入球磨机中进行混合的方法。

[0096] 也可以采用其它制造活性物质复合体的方法,例如:使第二负极活性物质前体担载在第一负极活性物质的粒子表面上,并以加热处理法使其碳化。

[0097] 第二负极活性物质前体只要是能够经加热处理成为碳材料那样的碳前体即可,没有特别的限制,例如能够举出:葡萄糖、柠檬酸、沥青、焦油(tar)、使用于电极的粘结剂材料等。能够举出的粘结剂材料例如有:聚偏氟乙烯(PVdF)、羧甲基纤维素(CMC)、丙烯酸树脂、聚丙烯酸钠、褐藻酸钠、聚酰亚胺(PI)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯酸、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等。

[0098] 加热处理法是指在非氧化环境(还原环境、非活性环境、减压环境等不易氧化的状态)下,在600~4,000℃进行加热处理而使碳前体碳化从而获得导电性的方法。

[0099] 除了硅(Si)或硅化合物等以外,还可以使用结晶质碳或非晶质碳等碳材料作为负极活性物质。能够举出的所述结晶质碳例如有:无特定形状、板状、鳞片状(flake)、球状或纤维状的天然石墨或人造石墨这样的石墨。能够举出的所述非晶质碳例如有:易石墨化碳(软碳)或难石墨化碳(硬碳);中间相沥青碳化物;以及烧成的焦炭等。从作为负极活性物质嵌入锂离子的能力这样的角度出发,负极活性物质优选含有在2500℃以下进行碳化处理得到的软碳、硬碳。

[0100] (导电助剂)

[0101] 导电助剂只要具有导电性即可,没有特别的限制。能够举出的例如有:金属、碳、导电聚合物、导电玻璃等的粉末。从电子导电性、以及与锂之间的稳定性这样的角度出发,优选为球状、纤维状、针状、块状等碳粉末。能够举出的球状碳粉末例如有:乙炔炭黑(AB)、科琴黑(KB)、石墨、热解炭黑、炉黑、灯黑、槽法炭黑、辊筒炭黑(roller black)、盘黑(disk black)、软碳、硬碳、石墨烯、非晶碳等。能够举出的纤维状碳粉末例如有:碳纳米管(CNT)、

碳纳米纤维(例如名称为VGCF的气相生长炭纤维,该VGCF为注册商标)等。可以单独使用这些碳粉末中的一种,也可以并用二种以上的这些碳粉末。

[0102] 基于从构造上来说,一个碳粉末能够与两个以上的活性物质接触,能够在电极内形成效率更好的导电网络,从而提升输出特性这样的观点,碳粉末中又优选使用呈纤维状的碳纳米纤维或碳纳米管;更优选使用碳纳米纤维即气相生长炭纤维。

[0103] (负极合剂)

[0104] 负极合剂是通过将负极活性物质添加导电助剂、粘结剂、水并使其成为糊状浆料而获得。可以预先将粘结剂溶在水中后使用,也可以预先混合活性物质与粘结剂的粉末后再添加水进行混合。

[0105] 负极合剂中使用的水量没有特别的限制,例如优选的是相对于负极活性物质、导电助剂和粘结剂的总质量为40~900质量%左右。若水量低于40质量%,则制成的浆料的粘度增加,导致负极活性物质、导电助剂和粘结剂无法均匀地分散,这是不理想的。若水量高于900质量%,则水的比例过高,由于当使用碳系导电助剂情况下,碳会排斥水,因此难以均匀地分散,导致活性物质凝聚的可能性升高,所以是不理想的。

[0106] 导电助剂的使用量没有特别的限制,例如相对于负极活性物质、导电助剂和粘结剂的总质量,优选为0.1~20质量%左右,更优选为0.5~10质量%左右,尤其优选为2~5质量%左右。若导电助剂的使用量低于0.1质量%,则无法充分地提升负极的导电性,因此是不理想的。若导电助剂的使用量高于20质量%,则基于下述各点来说是不理想的,即:由于活性物质的比例相对减少,因此难以在电池进行充放电时得到较高的容量;由于碳会排斥水,因此难以均匀地分散,这会导致活性物质凝聚;由于体积比活性物质小,因此表面积增加,使用的粘结剂的量会增加。

[0107] 当使用纤维状碳即碳纳米纤维或碳纳米管作为导电助剂时,其使用量没有特别的限制,例如优选为占导电助剂整体的5~100质量%,更优选为占30~100质量%。若碳纳米纤维或碳纳米管的使用量小于5质量%,则无法在电极活性物质与集电体之间确保充分的导电路径,特别是当进行高速充放电时无法形成充分的导电路径,基于这点,这是不理想的。

[0108] 粘结剂的使用量也没有特别的限制,例如相对于负极活性物质、导电助剂和粘结剂的总质量,优选为0.5质量%以上30质量%以下,更优选为2质量%以上20质量%以下,尤其优选为3质量%以上12质量%以下。若粘结剂过多,则活性物质的比例就会相对减少,难以在电池进行充放电时得到较高的容量。相反地,若粘结剂过少,则粘合力不足,循环寿命特性会降低。

[0109] 当活性物质是被碳覆盖的粉末时,或者是使用碳系导电助剂作为活性物质时,在制作水系浆料的合剂之际,具有由于碳会排斥水,从而难以均匀地分散,导致活性物质凝聚的可能性升高的倾向。此时,能够通过向浆料中添加表面活性剂来解决该问题。

[0110] 此时,有效的表面活性剂为:皂苷(saponin)或磷脂、肽(peptide)、辛基葡萄糖苷(octyl glucoside)、十二烷基硫酸钠、聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯(polyoxyethylene sorbitan monolaurate)、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯(polyoxyethylene sorbitan monooleate)、聚氧乙烯烷基烯丙基醚(polyoxyethylene alkyl allyl ether)、聚山梨酯、脱氧胆酸盐(deoxycholate)、Triton等,相对于合剂的总量,添加0.01~0.1质量%左右即

可。

[0111] (负极)

[0112] 能够以本技术领域中所使用的方法来制作负极。

[0113] 负极的集电体只要是具有电子传导性且能够对所保持的负极材料通电的材料即可,没有特别的限制。例如可以使用C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等导电性物质、含有两种以上这些导电性物质的合金(例如不锈钢)。或者也可以使用在Fe上镀了Cu而得到的材料。从导电性高、在电解液中的稳定性和耐氧化性良好的角度出发,优选使用C、Ni、不锈钢等作为集电体,再从材料成本的角度出发,优选为Cu、Ni。

[0114] 集电体的形状没有特别的限制,可以使用箔状基材、三维基材等。若使用三维基材(泡沫金属(foam metal)、网状物(mesh)、机织布、无纺布、拉制金属网(expanded metal)基材等),那么即使使用与集电体的密着性不足的粘结剂,也能够获得容量密度高的电极。不仅如此,高倍率充放电特性也会变得良好。

[0115] <电池>

[0116] 能够使用本实施方式的非水电解质二次电池用负极来制作本实施方式的非水电解质二次电池。

[0117] 本实施方式的非水电解质二次电池中,特别是锂离子二次电池,由于必须含有锂离子,因此优选使用锂盐作为电解质盐。该锂盐没有特别的限制,能够举出的具体例有:六氟磷酸锂、过氯酸锂、四氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、三氟甲基磺酰亚胺锂等。可以单独使用这些锂盐中的一种,或者混合使用两种以上的这些锂盐。因为上述锂盐的电负性高,容易离子化,因此充放电循环特性良好,能够提升二次电池的充放电容量。

[0118] 例如能够使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯等作为上述电解质的溶剂,可以单独使用这些溶剂中的一种,或者混合使用两种以上的这些溶剂。特别是碳酸丙烯酯单体、碳酸乙烯酯与碳酸二乙酯的混合物、或 $\gamma$ -丁内酯单体非常适合作为溶剂使用。需要说明的是,上述碳酸乙烯酯与碳酸二乙酯的混合物的混合比可以在其中一成分的量落在10体积%以上90体积%以下的范围内的方式任意地进行调整。

[0119] 本实施方式的锂二次电池的电解质即使是固体电解质、离子性液体也无妨。

[0120] 上述构造的锂二次电池能够作为寿命特性良好的锂二次电池发挥作用。

[0121] 锂二次电池的构造没有特别的限制,对层叠式电池、卷绕式电池等既有电池形态、构造都适用。

[0122] <电气设备>

[0123] 具备本实施方式的负极的非水电解质二次电池的寿命特性良好,能够作为各种电气设备(包括使用电的交通工具)的电源使用。

[0124] 能够举出的电气设备例如有:便携式电视机、笔记本式计算机、平板个人计算机、智能电话、个人计算机键盘、个人计算机用显示屏、桌上型个人计算机、CRT显示器、个人计算机架、打印机、一体式个人计算机、可穿戴计算机、文字处理机、鼠标、硬盘、计算机外围设备、熨斗、制冷设备、冰箱、暖风加热器、电热地毯、衣物干燥机、棉被干燥机、加湿器、除湿器、窗扇、送风机、通风扇、附带冲洗功能的马桶座、车用导航设备、手电筒、照明器具、便携式卡拉OK机、麦克风、空气净化器、血压计、咖啡豆研磨机、咖啡机、被炉(kotatsu)、移动电话、游戏机、音乐录音机、音乐播放器、光盘换片机(disc changer)、收音机、刮胡刀、榨汁

机、碎纸机、净水器、餐具干燥机、汽车音响、立体声设备、扬声器、耳机、收发报机、裤子除皱机(trouser press)、吸尘器、体脂肪计、体重计、影像播放器、电饭锅、电动剃刀、桌灯、电热水瓶、电子游戏机、便携式游戏机、电子词典、电子记事本、电磁烹调器、台式电子计算机、电动手推车、电动轮椅、电动工具、电动牙刷、暖脚器(foot warmer)、理发用具、电话机、钟表、内部对讲机、电击杀虫器、烤盘、面包片烘烤器、吹风机、电钻、热水器、板式加热器、粉碎机、铬铁、摄影机、传真机、食物处理机、按摩机、灯泡、搅拌器(mixer)、缝纫机、捣年糕机、摇控器、冷水器、冷风机、起泡器、电子乐器、摩托车、玩具类、除草机、浮标、自行车、汽车、混合动力车、插电式混合动力汽车、电动汽车、铁路车辆、船、飞机、紧急用蓄电池等。

[0125] 【实施例】

[0126] 以下,借助实施例对本实施方式做更具体的说明。但是本发明并不限于这些实施例。

[0127] (粘结剂的制作)

[0128] (制造例1) 乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物的合成

[0129] 在具备搅拌机、温度计、N<sub>2</sub>气体引入管、回流冷却器和滴液漏斗的、容量2L的反应槽中装入水768g、无水硫酸钠12g,并吹入N<sub>2</sub>气体将系统内部脱氧。接着装入部分皂化聚乙烯醇(皂化度88%)1g、过氧化月桂酰1g,使内部温度升高到60℃后,利用滴液漏斗花四个小时的时间滴下丙烯酸甲酯104g(1.209摩尔)和乙酸乙烯酯155g(1.802摩尔)的单体,在内部温度65℃下保持两个小时让反应结束。之后,将固体成分过滤出来,由此获得乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯共聚物288g(含水10.4%)。让获得的聚合物溶解在DMF后以过滤器进行过滤,用分子量测量装置(Waters公司制2695、RI测量器2414)求得的数均分子量为18.8万。

[0130] (制造例2) 乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物的合成

[0131] 向与上述反应槽相同的反应槽装入甲醇450g、水420g、氢氧化钠132g(3.3mol)以及在制造例1中获得的含水共聚物288g(含水10.4%),进行皂化反应。皂化反应时间为3个小时,温度为30℃且进行搅拌。皂化反应结束后,用甲醇清洗获得的皂化共聚物并进行过滤,在70℃下干燥6个小时,得到了乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物(乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物,碱金属为钠)193g。乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物的质量平均粒径为180μm。

[0132] (制造例3) 乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物的粉碎

[0133] 使用喷射磨机(日本PNEUMATIC工业公司制LJ)将上述乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物193g粉碎,获得细微粉末状乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物173g。以激光衍射式粒度分布计(岛津制作所制SALD-7100)对获得的皂化共聚物的粒径进行测量,将得到的体积平均粒径换算为质量平均粒径。质量平均粒径为39μm。在下文中,将在制造例3中获得的乙烯基酯/烯属不饱和羧酸酯皂化共聚物记载为共聚物1。

[0134] 获得的共聚物1的1质量%水溶液的粘度为1,630mPa·s,乙烯基酯与烯属不饱和羧酸酯的共聚合组成比以摩尔比计为6/4。

[0135] (制造例4)

[0136] 在制造例1的制造方式中,使用丙烯酸甲酯51.8g(0.602mol)和乙酸乙烯酯207.2g(2.409mol)来取代丙烯酸甲酯104g(1.209mol)和乙酸乙烯酯155g(1.802mol),除此以外,进行与制造例1~3相同的操作而获得了共聚物2。获得的共聚物的质量平均粒径为34μm。

[0137] 获得的共聚物2的1质量%水溶液的粘度为200mPa·s, 乙烯基酯与烯属不饱和羧酸酯的共聚合组成比为8/2。

[0138] (Si/C负极的制作)

[0139] (实施例1)

[0140] 以Si (Si:5-10 $\mu$ m福田金属箔粉工业股份有限公司制) 10质量份以及C(非晶质碳、软碳) 90质量份为起始材料, 利用批次式高速行星式磨机 (BX254E, 栗本公司制), 以氧化锆制的磨球以及容器进行机械研磨处理(常温、常压、氩气环境下), 制作了Si表面上覆盖有软碳的复合粉末(Si/C=1/9复合体)。

[0141] 将在上述中获得的活性物质(Si/C=1/9复合体) 85质量份、在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1) 10质量份、乙炔炭黑(AB) (电气化学工业股份有限公司制, 商品名DENKABLACK(注册商标)) 3质量份、气相生长碳纤维(昭和电工公司制, VGCF) 2质量份、以及水400质量份混合而制备出浆料状负极合剂。

[0142] 将获得的合剂涂布在厚度40 $\mu$ m的电解铜箔上并进行干燥后, 使电解铜箔与涂膜紧密接合, 接着进行加热处理(减压下、180 $^{\circ}$ C、3个小时以上) 而制作了负极。活性物质层的厚度为152 $\mu$ m, 负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0143] (实施例2)

[0144] 在实施例1的制作方式中, 使用活性物质(Si/C=3/7复合体) 来取代活性物质(Si/C=1/9复合体), 除此以外, 按照与实施例1同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为100 $\mu$ m, 负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0145] (实施例3)

[0146] 在实施例1的制作方式中, 使用活性物质(Si/C=5/5复合体) 来取代活性物质(Si/C=1/9复合体), 除此以外, 按照与实施例1同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为26 $\mu$ m, 负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0147] (实施例4)

[0148] 在实施例1的制作方式中, 使用活性物质(Si/C=9/1复合体) 来取代活性物质(Si/C=1/9复合体), 除此以外, 按照与实施例1同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu$ m, 负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0149] (实施例5)

[0150] 在实施例2的制作方式中, 使电极的导电助剂的比例不变, 只使用气相生长碳纤维(VGCF) 来取代乙炔炭黑(AB), 除此以外, 按照与实施例2同样的方式制作了负极。也就是说, 只添加了5质量份的VGCF作为导电助剂。活性物质层的厚度为100 $\mu$ m, 负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0151] (比较例1)

[0152] 在实施例2的制作方式中, 使用聚偏氟乙烯(PVdF: 股份有限公司吴羽制, 商品名KFPOLYMER L#1120) 来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1), 并使用N-甲基吡咯烷酮(NMP) 来取代水作为分散介质, 除此以外, 按照与实施例2同样的方式地制作了负极。活性物质层的厚度为28 $\mu$ m。

[0153] (比较例2)

[0154] 在实施例2的制作方式中, 使用羧甲基纤维素(CMC) 来取代乙烯醇与烯属不饱和羧

酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例2同样的方式地制作了负极。比较例2的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0155] (比较例3)

[0156] 在实施例2的制作方式中,使用聚乙烯醇(PVA)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例2同样的方式地制作了负极。比较例3的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0157] (比较例4)

[0158] 在实施例2的制作方式中,使用聚丙烯酸钠(PAANa)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例2同样的方式地制作了负极。比较例4的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0159] 表1中示出了各负极的组成。

[0160] 【表1】

[0161]

	活性物质 SI/C	粘结剂	导电助剂1	导电助剂2	活性物质: 粘结剂: 导电助剂1: 导电助剂 2的混合比例 (质量%)
实施例1	1/9	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
实施例2	3/7	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
实施例3	5/5	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
实施例4	9/1	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
实施例5	3/7	共聚物1	—	气相生长 碳纤维	85:10:0:5
比较例1	3/7	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
比较例2	3/7	CMC	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
比较例3	3/7	PVA	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2
比较例4	3/7	PAANa	AB	气相生长 碳纤维	85:10:3:2

[0162] (电池的组装)

[0163] 使用在实施例1~5和比较例1中获得的负电极,并且使用金属锂作为对极,制作了纽扣电池(CR2032),该纽扣电池使用玻璃过滤器(ADVANTEC股份有限公司制商品名GA-100)

作为隔膜,并且使用下述溶液作为电解液,即:使LiPF<sub>6</sub>以1mol/L的浓度溶解在将碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以体积比1:1混合得到的溶剂中,并添加了1质量%的电解液用添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液。由于比较例2、3、4的负电极的负极合剂从集电体上剥离下来了,因此判断为无法组装电池。

[0164] (循环试验)

[0165] 使用实施例1~5和比较例1的纽扣电池,进行了在30℃下的循环试验。

[0166] 测量条件:以0.2C反复进行充电、放电

[0167] 截止电位:0-1.0V(vs.Li<sup>+</sup>/Li)

[0168] 表2中示出了循环试验的结果。在此,利用恒流充放电试验测量了负极的活性物质容量(mAh/g)。

[0169] 【表2】

实施例	各循环数时的活性物质容量(mAh/g)				
	1个循环	2个循环	5个循环	10个循环	30个循环
实施例1	497	467	375	294	218
实施例2	1060	989	808	631	402
实施例3	1719	1385	1000	794	533
实施例4	3250	2483	1255	853	663
实施例5	848	791	646	504	321
比较例1	1269	289	24	12	5

[0171] 由表2可知,就比较例1的电池来说,活性物质容量的维持率(以第1个循环时的活性物质容量为100%) 在2个循环时降低至22%,在5个循环时降低至1.9%。另一方面,就实施例1~5的电池来说,在5个循环时呈现39%至76%这样高的值,即使是在30个循环时也呈现20%~44%这样高的值,能够得知实施例1~5的电池的循环特性优于比较例1的电池。

[0172] 需要说明的是,虽然在实施例1至5中只使用了乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物作为粘结剂,但是已经确认了即使添加了其它水系粘结剂(例如:羧甲基纤维素(CMC);聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯等丙烯酸树脂;褐藻酸钠;聚酰亚胺(PI);聚四氟乙烯(PTFE);聚酰胺;聚酰胺酰亚胺;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR);聚乙烯醇(PVA);以及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等),且相对于乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物和其它水系粘结剂的总质量,其它水系粘结剂的添加量为10~80质量%这样的情况下,循环特性仍与实施例1至5同样地良好。

[0173] (碳负极的制作)

[0174] (实施例6)

[0175] 将石墨(OMAC-R:人造石墨大阪瓦斯化学股份有限公司制)93质量份、在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)4质量份、乙炔炭黑(AB)(电气化学工业股份有限公司制,商品名DENKA BLACK(注册商标))1.5质量份、气相生长碳纤维(昭和电工公司制,VGCF)1.5质量份、以及水100质量份混合而制备出负极合剂浆料。

[0176] 在厚度40μm的电解铜箔上涂布所述合剂并使其干燥后,利用辊压机(大野ROLL股份有限公司制)使电解铜箔与涂膜紧密接合,接着进行加热处理(减压下、140℃、12个小时

以上)而制作了试验负极。本试验负极的负极容量密度为 $1.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ (活性物质层的平均厚度: $30\mu\text{m}$ )。

[0177] (实施例7)

[0178] 在实施例6的制作方式中,使用非晶质碳(软碳,SC:大阪瓦斯化学股份有限公司制)93质量份来取代石墨93质量份,除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0179] (实施例8)

[0180] 在实施例6的制作方式中,使用非晶质碳(硬碳,HC:大阪瓦斯化学股份有限公司制)93质量份来取代石墨93质量份,除此以外,按照与实施例6同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0181] (实施例9)

[0182] 在实施例6的制作方式中,使用在制造例4中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物2)4质量份来取代在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)4质量份,除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0183] (实施例10)

[0184] 在实施例6的制作方式中,使用VGCF3.0质量份来取代AB1.5质量份、VGCF1.5质量份,除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0185] (实施例11)

[0186] 在实施例6的制作方式中,使用AB2.85质量份、VGCF0.15质量份来取代AB1.5质量份、VGCF1.5质量份,除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0187] (比较例5)

[0188] 将石墨93质量份、聚偏氟乙烯(PVdF:股份有限公司吴羽制,商品名KF POLYMER L#1120)4质量份、乙炔炭黑(AB)(电气化学工业股份有限公司制,商品名DENKA BLACK(注册商标))1.5质量份、气相生长碳纤维(昭和电工公司制,VGCF)1.5质量份、以及N-甲基吡咯烷酮100质量份混合而制备出负极浆料。

[0189] 将获得的浆料涂布在厚度 $40\mu\text{m}$ 的电解铜箔上并使其干燥后,使电解铜箔与涂膜紧密接合而制作了负极。活性物质层的厚度为 $28\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0190] (比较例6)

[0191] 在比较例5的制作方式中,使用非晶质碳(SC,软碳)93质量份来取代石墨93质量份,除此以外,按照与比较例5同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为 $28\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0192] (比较例7)

[0193] 在比较例5的制作方式中,使用非晶质碳(HC,硬碳)93质量份来取代石墨93质量份,除此以外,按照与比较例5同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为 $28\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。

[0194] (比较例8)

[0195] 在实施例6的制作方式中,使用羧甲基纤维素(CMC)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。本比较例的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0196] (比较例9)

[0197] 在实施例6的制作方式中,使用聚乙烯醇(PVA)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。本比较例的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0198] (比较例10)

[0199] 在实施例6的制作方式中,使用聚丙烯酸钠(PAANa)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1),除此以外,按照与实施例6同样的方式地制作了负极。本比较例的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0200] 表3中示出了各负极的组成。

[0201] 【表3】

[0202]

	活性物质	粘结剂	导电助剂1	导电助剂2	混合比例 (质量%)
	A	B	C	D	A:B:C:D
实施例6	石墨	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
实施例7	SC	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
实施例8	HC	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
实施例9	石墨	共聚物2	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
实施例10	石墨	共聚物1	—	气相生长 碳纤维	93:4:0:3
实施例11	石墨	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	93:4:2.85:0.15
比较例5	石墨	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
比较例6	SC	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
比较例7	HC	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
比较例8	石墨	CMC	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
比较例9	石墨	PVA	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5
比较例10	石墨	PAANa	AB	气相生长 碳纤维	93:4:1.5:1.5

[0203] (正极)

[0204] (参考例1)

[0205] 将活性物质(LiFePO<sub>4</sub>:住友大阪水泥股份有限公司制)90质量份;在制造例3中获得的、作为粘结剂的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)6质量份;作为导电助剂的碳纳米管(昭和电工公司制,VGCF)2质量份、科琴黑(狮王公司制,ECP-300JD)2质量份;以及水400质量份混合而制备出浆料状正极合剂。

[0206] 在厚度20μm的铝箔上涂布所述合剂并使其干燥后,利用辊压机(大野ROLL股份有限公司制)使铝箔与涂膜紧密结合,接着进行加热处理(减压下、140℃、12个小时以上)而制作了试验正极。本试验正极的正极容量密度为1.6mAh/cm<sup>2</sup>(活性物质层的平均厚度:50μm)。

需要说明的是,以下所示的任一试验正极都使用了本正极。

[0207] (电池的组装)

[0208] 使用在实施例6~11和比较例5~7中获得的负电极,并且使用在参考例1中获得的正极作为对极,制作了纽扣电池(CR2032),该纽扣电池使用玻璃过滤器(ADVANTEC股份有限公司制商品名GA-100)作为隔膜,并且使用下述溶液作为电解液,即:使LiPF<sub>6</sub>以1mol/L的浓度溶解在将碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以体积比1:1混合得到的溶剂中,并添加了1质量%的电解液用添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液。由于比较例8~10的负电极的负极合剂从集电体上剥离下来了,因此判断为无法组装电池。

[0209] (循环试验)

[0210] 使用实施例6~11和比较例5~7的纽扣电池,进行了在60℃下的循环试验。

[0211] 测量条件:反复地以1C进行充电并以1C进行放电

[0212] 截止电位:2-4V(vs.Li<sup>+</sup>/Li)

[0213] 在表4中示出了循环试验的结果。在此,负极的容量维持率(%)是以第1个循环的容量为100来换算得到的。

[0214] 【表4】

[0215]

负极	各循环数时的活性物质维持率(%)				
	1个循环	2个循环	5个循环	10个循环	30个循环
实施例6	100	99	98	94	92
实施例7	100	99	98	97	95
实施例8	100	99	98	96	94
实施例9	100	99	98	95	93
实施例10	100	89	87	85	85
实施例11	100	99	97	93	90
比较例5	100	95	89	84	17
比较例6	100	97	93	86	30
比较例7	100	96	92	84	26

[0216] 由表4可知,就比较例5的电池来说,活性物质容量的维持率(以第1个循环时的活性物质容量为100%)在30个循环时降低至17%。就比较例6~7的电池来说,在30个循环时的活性物质容量的维持率降低至30%以下。另一方面,就实施例6~11的电池来说,在30个循环时呈现85%至95%这样高的值,能够得知实施例6~11的电池的循环特性优于比较例5~7的电池。

[0217] 需要说明的是,虽然在实施例6~11中只使用了乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物作为粘结剂,但是已经确认了即使添加了其它水系粘结剂(例如:羧甲基纤维素(CMC);聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯等丙烯酸树脂;褐藻酸钠;聚酰亚胺(PI);聚四氟乙烯(PTFE);聚酰胺;聚酰胺酰亚胺;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR);聚乙烯醇(PVA);以及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等),且相对于乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物和其它水系粘结剂的总质量,其它水系粘结剂的添加量为10~80质量%这样的情况下,

循环特性仍与实施例6~11同样地良好。

[0218] (Si系负极的制作)

[0219] (实施例12)

[0220] 将活性物质(Si:5-10 $\mu\text{m}$ 福田金属箔粉工业股份有限公司制)80质量份、在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)30.35质量份、乙炔炭黑(AB)(电气化学工业股份有限公司制,商品名DENKA BLACK(注册商标))1质量份、气相生长碳纤维(昭和电工公司制,VGCF)1质量份、以及水400质量份混合而制备出浆料状负极合剂。

[0221] 将获得的合剂涂布在厚度40 $\mu\text{m}$ 的电解铜箔上并使其干燥后,利用辊压机(大野ROLL股份有限公司制)使电解铜箔与涂膜紧密接合,接着进行加热处理(减压下、140 $^{\circ}\text{C}$ 、12个小时以上)而制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0222] (实施例13)

[0223] 在实施例12的制作方式中,使用SiO(SiO:5 $\mu\text{m}$ 股份有限公司大阪Titanium Technologies制)80质量份来取代Si 80质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为35 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0224] (实施例14)

[0225] 在实施例12的制作方式中,使用在制造例4中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物2)30.35质量份来取代在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)30.35质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0226] (实施例15)

[0227] 在实施例12的制作方式中,使用VGCF2质量份来取代AB1质量份、VGCF1质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0228] (实施例16)

[0229] 在实施例12的制作方式中,使用AB10.9质量份、VGCF0.1质量份来取代AB1质量份、VGCF1质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0230] (比较例11)

[0231] 在实施例12的制作方式中,使用聚偏氟乙烯(PVdF:股份有限公司吴羽制,商品名KF POLYMER L#1120)30.35质量份来取代在制造例3中获得的乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1)30.35质量份,并使用N-甲基吡咯烷酮(NMP)来取代水作为分散介质,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0232] (比较例12)

[0233] 在比较例11的制作方式中,使用SiO(SiO:5 $\mu\text{m}$ 股份有限公司大阪Titanium Technologies製)80质量份来取代Si 80质量份,除此以外,按照与比较例11同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为35 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0234] (比较例13)

[0235] 在实施例12的制作方式中,使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR) 15.15质量份、羧甲基纤维素(CMC) 15.2质量份(合计:30.35质量份)来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1) 30.35质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。活性物质层的厚度为15 $\mu\text{m}$ ,负极的容量密度为3.0mAh/cm<sup>2</sup>。

[0236] (比较例14)

[0237] 在实施例12的制作方式中,使用聚乙烯醇(PVA) 30.35质量份来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1) 30.35质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。本比较例的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0238] (比较例15)

[0239] 在实施例12的制作方式中,使用聚丙烯酸钠(PAANa) 30.35质量份来取代乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物(共聚物1) 30.35质量份,除此以外,按照与实施例12同样的方式制作了负极。本比较例的负极合剂对电解铜箔的粘合力差,在干燥后就剥离下来了。

[0240] 表5中示出了各负极的组成。

[0241] 【表5】

[0242]

	活性物质	粘结剂	导电助剂1	导电助剂2	混合比例 (质量份)
	A	B	C	D	A:B:C:D
实施例12	Si	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
实施例13	SiO	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
实施例14	Si	共聚物2	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
实施例15	Si	共聚物1	—	气相生长 碳纤维	80:30.35:0:2
实施例16	Si	共聚物1	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1.9:0.1
比较例11	Si	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
比较例12	SiO	PVdF	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
比较例13	Si	CMC/SBR	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
比较例14	Si	PVA	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1
比较例15	Si	PAANa	AB	气相生长 碳纤维	80:30.35:1:1

[0243] (电池的组装)

[0244] 使用实施例12~16和比较例11~13中获得的负电极,并且使用金属锂作为对极,制作了纽扣电池(CR2032),该纽扣电池使用玻璃过滤器(ADVANTEC股份有限公司制商品名GA-100)作为隔膜,并且使用下述溶液作为电解液,即:使LiPF<sub>6</sub>以1mol/L的浓度溶解在将碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以体积比1:1混合得到的溶剂中,并添加了1质量%的电解液用添加剂碳酸亚乙烯酯(VC)而成的溶液。由于比较例14、15的负电极的负极合剂从集电体上剥离下来了,因此判断为无法组装电池。

[0245] (循环试验)

[0246] 使用实施例12~16和比较例11~13的纽扣电池,进行了在30℃下的循环试验。

[0247] 测量条件:第1~3个循环以0.2C反复进行充电、放电第4个循环以上以1C反复进行充电、放电

[0248] 截止电位:0-1.0V(vs.Li<sup>+</sup>/Li)

[0249] 容量限制:1000mAh/g

[0250] 表6中示出了循环试验的结果。在此,负极的容量维持率(%)是以第1个循环的容量为100来换算得到的。

[0251] 【表6】

[0252]

负极	各循环数时的活性物质维持率(%)				
	1个循环	2个循环	5个循环	50个循环	100个循环
实施例12	100	100	100	100	100
实施例13	100	99	99	99	97
实施例14	100	99	98	96	93
实施例15	100	100	100	100	100
实施例16	100	99	99	97	94
比较例11	100	82	48	33	29
比较例12	100	80	45	27	23
比较例13	100	89	76	50	48

[0253] 由表6可知,就比较例11的电池来说,活性物质容量的维持率(以第1个循环时的活性物质容量为100%)在第100个循环时降至29%。就比较例12、13的电池来说,第100个循环时的活性物质容量的维持率降至50%以下。另一方面,就实施例12~16的电池来说,在第100循环时呈现90%以上这样高的维持率,能够得知实施例12~16的电池的循环特性优于比较例11~13的电池。

[0254] 需要说明的是,虽然在实施例12~16中仅使用了乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物作为粘结剂,但是已经确认了即使添加了其它水系粘结剂(例如:羧甲基纤维素(CMC);聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯等丙烯酸树脂;褐藻酸钠;聚酰亚胺(PI);聚四氟乙烯(PTFE);聚酰胺;聚酰胺酰亚胺;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR);聚乙烯醇(PVA);以及乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等),且相对于乙烯醇与烯属不饱和羧酸碱金属中和物的共聚物和其它水系粘结剂的总质量,其它水系粘结剂的添加量为10~80质量%这样的情况下,循环特性仍与实施例12~16同样地良好。

[0255] 一产业实用性一

[0256] 本发明是一种能够使用在体积会发生变化的负极,并且对环境造成的负荷低、能够在高温下工作的负极合剂,根据本发明能够获得持续地保持良好的活性物质粘合性的负极,并且能够获得通过减少粘结剂量而增大了电池容量的二次电池。本发明的非水电解质二次电池适合使用作为移动通信设备、便携式电子设备、电动自行车、电动两轮车、电动汽车等的主电源。