



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116075533 A

(43) 申请公布日 2023.05.05

(21) 申请号 202180056866.2

(22) 申请日 2021.08.11

(30) 优先权数据

2020-136306 2020.08.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/029650 2021.08.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/034900 JA 2022.02.17

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菅藤谅介 石垣雄平 渡边淳

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 杨宏军 田川婷

(51) Int.Cl.

C08F 261/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

组合物、正极用组合物、正极用浆料、正极、和二次电池

(57) 摘要

本发明提供成为抑制高容量电极下的电池性能下降、高温保存特性、直流电阻的平衡优异的粘结剂的组合物、使用该组合物的正极用浆料、正极、以及二次电池。根据本发明，提供一种含接枝共聚物的组合物，所述接枝共聚物具有主干聚合物和分枝聚合物，所述主干聚合物含有聚乙烯醇结构，所述分枝聚合物含有包含(甲基)丙烯腈单体单元和/或(甲基)丙烯酸单体的第1单体单元，所述组合物的凝胶分数为30%以上，所述凝胶分数由如下方式表示：将所述组合物1g加入二甲基亚砩300ml中，在60℃搅拌15小时，用JIS P 3801中规定的No.5C的滤纸过滤，将在所述滤纸上作为残渣残留的不溶成分设为Ag时，由凝胶分数% = $A \times 100 / 1$ 表示。

1. 一种组合物,其含有接枝共聚物,其中,
所述接枝共聚物具有主干聚合物和分枝聚合物,
所述主干聚合物含有聚乙烯醇结构,
所述分枝聚合物含有包含(甲基)丙烯腈单体单元和/或(甲基)丙烯酸单体单元的第1单体单元,
所述组合物的凝胶分数为30%以上,
所述凝胶分数由如下方式表示:将所述组合物1g加入二甲基亚砷300ml中,在60℃搅拌15小时,用JIS P 3801中规定的No.5C的滤纸过滤,将在所述滤纸上作为残渣残留的不溶成分设为Ag时,由凝胶分数% = $A \times 100 / 1$ 表示。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其还含有游离聚合物,
所述游离聚合物与所述接枝共聚物不具有共价键,
所述游离聚合物至少含有包含聚乙烯醇结构的聚合物和/或包含所述第1单体单元的聚合物。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中,
所述接枝共聚物还含有源自交联剂的交联部。
4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,
所述交联部含有醚结构。
5. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中,
将所述组合物设为100质量份时,含有源自所述交联剂的结构0.2~10质量份。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其中,
所述组合物在将碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以体积比为1比2的比例混合而成的所述电解液中,于25℃浸渍15天后的溶胀率为90~230%。
7. 权利要求1至6中任一项所述的组合物,其中,
所述接枝共聚物的接枝率为40~3000%。
8. 权利要求1至7中任一项所述的组合物,其中,
所述组合物中的聚乙烯醇结构的皂化度为60~100mol%。
9. 权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中,
所述组合物中的聚乙烯醇结构的平均聚合度为300~4000。
10. 一种正极用组合物,其含有权利要求1至9中任一项所述的组合物。
11. 一种正极用浆料,其含有正极活性物质、导电助剂、以及权利要求10所述的正极用组合物。
12. 权利要求11所述的正极用浆料,其中,
将所述正极用浆料中的固体成分总量设为100质量%时,所述正极用组合物的固体成分含量为1~20质量%。
13. 根据权利要求11或12所述的正极用浆料,其中,
所述导电助剂为选自纤维状碳、碳黑、以及纤维状碳与碳黑相互连结而成的碳复合物中的1种以上。
14. 一种正极,其具备金属箔、以及在所述金属箔上形成的权利要求11至13中任一项所述的正极用浆料的涂膜。

15. 一种二次电池,其具备权利要求14所述的正极,

所述二次电池为选自锂离子二次电池、钠离子二次电池、镁离子二次电池和钾离子二次电池中的1种以上。

16. 根据权利要求15所述的二次电池,其中,

所述正极活性物质包含选自 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 、以及 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 中的至少1种以上,且所述二次电池为锂离子二次电池,其中,

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 中, $0 < x < 2$;

$\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 中, $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 且 $x+y+z=1$;

$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 中, $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 且 $x+y+z=1$ 。

组合物、正极用组合物、正极用浆料、正极、和二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物、正极用组合物、正极用浆料、正极、和二次电池。

背景技术

[0002] 近年来二次电池被用作笔记本电脑、手机等电子设备的电源,此外,出于减小环境负担的目的,正在积极开发使用二次电池作为电源的混合动力汽车和电动车。对于这些电源,要求高能量密度、高电压、高耐久性的二次电池。锂离子二次电池作为可实现高电压、高能量密度的二次电池受到广泛关注。

[0003] 锂离子二次电池由正极、负极、电解质、隔膜等部件构成,正极由正极活性物质、导电助剂、金属箔、粘结剂构成(专利文献1~3)。

[0004] 作为用于锂离子二次电池的正极粘结剂,公开有以聚乙烯醇和聚丙烯腈为主成分的粘结剂(接枝共聚物)(专利文献4)。

[0005] 另外,作为用于锂离子二次电池的正极粘结剂,公开有含有对具有聚乙烯醇的主干聚合物接枝共聚以(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酸酯为主成分的单体而成的接枝共聚物的组合物(专利文献5)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2013-98123号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2013-84351号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平6-172452号公报

[0011] 专利文献4:国际公开第2015/053224号公报

[0012] 专利文献5:国际公开第2018/230599号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 但仍需要开发出能够获得抑制高容量电极下的电池性能下降、高温保存特性、直流电阻的平衡优异的电池的组合物;使用了该组合物的正极用浆料;正极;以及二次电池。

[0015] 本发明是鉴于上述问题而进行的,提供成为抑制高容量电极下的电池性能下降、高温保存特性、直流电阻的平衡优异的粘结剂的组合物;使用了该组合物的正极用浆料;正极;以及二次电池。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 根据本发明,提供一种含有接枝共聚物的组合物,所述接枝共聚物具有主干聚合物和分枝聚合物,所述主干聚合物含有聚乙烯醇结构,所述分枝聚合物含有包含(甲基)丙烯腈单体单元和/或(甲基)丙烯酸单体单元的第1单体单元,所述组合物的凝胶分数为30%以上,所述凝胶分数由如下方式表示:将所述组合物1g加入二甲基亚砩300ml中,在60℃搅拌15小时,用JIS P 3801中规定的No.5C的滤纸过滤,将在所述滤纸上作为残渣残留的不溶

成分设为Ag时,由凝胶分数 $\% = A \times 100 / 1$ 表示。

[0018] 本发明人等经过深入研究,发现了一种组合物,其含有接枝共聚物,该接枝共聚物具有对具有聚乙烯醇结构的主干聚合物接枝共聚作为(甲基)丙烯酸单体单元和/或(甲基)丙烯酸单体单元的第1单体单元而成的结构,通过使该组合物的凝胶分数为规定范围内,可得到抑制高容量电极下的电池性能下降、高温保存特性、直流电阻的平衡优异的粘结剂,从而完成了本发明。

[0019] 以下例示本发明的各种实施方式。以下示出的实施方式可相互组合。

[0020] 优选所述组合物还含有游离聚合物,所述游离聚合物与所述接枝共聚物不具有共价键,所述游离聚合物至少包括含有聚乙烯醇结构的聚合物和/或含有所述第1单体单元的聚合物。

[0021] 优选所述接枝共聚物还含有源自交联剂的交联部。

[0022] 优选所述交联部含有醚结构。

[0023] 优选将所述组合物设为100质量份时,所述组合物含有源自所述交联剂的结构0.2~10质量份。

[0024] 优选所述组合物在将碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以体积比为1比2的比例混合而成的所述电解液中,于25℃浸渍15天后的溶胀率为90~230%。

[0025] 优选所述接枝共聚物的接枝率为40~3000%。

[0026] 优选所述组合物中的聚乙烯醇结构的皂化度为60~100mol%。

[0027] 优选所述组合物中的聚乙烯醇结构的平均聚合度为300~4000。

[0028] 优选正极用组合物含有所述组合物。

[0029] 根据本发明的其它观点,提供一种正极用浆料,其含有所述正极用组合物、正极活性物质和导电助剂。

[0030] 优选将所述正极用浆料中的固体成分总量设为100质量%时,所述正极用组合物的固体成分含量为1~20质量%。

[0031] 优选所述导电助剂为选自纤维状碳、碳黑、纤维状碳与碳黑相互连结而成的碳复合物中的1种以上。

[0032] 根据本发明的其它观点,提供一种正极,其具备金属箔和在所述金属箔上形成的所述正极用浆料的涂膜。

[0033] 根据本发明的其它观点,提供一种二次电池,其具备所述正极,所述二次电池为选自锂离子二次电池、钠离子二次电池、镁离子二次电池和钾离子二次电池中的1种以上。

[0034] 根据本发明的其它观点,提供一种二次电池,所述正极活性物质包含选自 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ (其中, $0 < x < 2$)、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 且 $x+y+z=1$)和 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 且 $x+y+z=1$)中的至少1种以上,且二次电池为锂离子二次电池。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明提供成为抑制高容量电极下的电池性能下降、高温保存特性、直流电阻的平衡优异的粘结剂的组合物、使用了该组合物的正极用浆料、正极、和二次电池。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明的实施方式进行说明。以下所示的实施方式中示出的各种特征事项可以相互组合。另外,各特征事项可独立构成发明。

[0038] 1. 组合物

[0039] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物可用作正极用组合物。

[0040] 本发明的一个实施方式所涉及的正极用组合物包含本发明的一个实施方式所涉及的组合物,优选由本发明的一个实施方式所涉及的组合物构成。

[0041] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物是含有接枝共聚物的组合物,接枝共聚物具有主干聚合物和分枝聚合物,优选具有主干聚合物和多个分枝聚合物。以下有时将聚合物称为共聚物。

[0042] 1-1. 接枝共聚物

[0043] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物通过使主干聚合物至少与第1单体接枝共聚来合成。通过聚合生成的分枝聚合物接枝、即共价键合于主干聚合物。此时,可能会同时生成未接枝的主干聚合物或含有未接枝于主干聚合物即未与接枝共聚物共价键合的第1单体的聚合物作为游离聚合物。因此,本发明的一个实施方式所涉及的组合物可含有接枝共聚物和游离聚合物。

[0044] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物还含有源自交联剂的交联部。交联部是指将分枝聚合物彼此交联,或者将主干聚合物与分枝聚合物交联,或者将主干聚合物彼此交联的源自交联剂的结构。本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物可通过使主干聚合物至少与第1单体接枝共聚,并将主干聚合物或分枝聚合物中的任一者与主干聚合物或分枝聚合物中的任一者交联而获得。本发明的一个实施方式所涉及的组合物除了含有第1单体的聚合物之外,也可含有包含源自交联剂的结构聚合物作为游离聚合物。

[0045] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物在不损害本发明效果的范围内还可以含有含醚结构的第2单体单元,以及除了第1单体单元和第2单体单元以外的单体单元。本发明的一个实施方式所涉及的组合物也可以含有包含第2单体单元的聚合物以及包含除了第1单体单元和第2单体单元以外的单体单元的聚合物作为游离聚合物。

[0046] 接枝共聚物的接枝率优选为40~3000%,更优选为150~900%。从溶解性的观点考虑,接枝率优选为上述范围。若接枝率为上述下限以上,则制成浆料时对溶剂(例如NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮))的溶解性提高,若为上述上限以下,则浆料的粘度降低,浆料的流动性提高。

[0047] 1-2. 主干聚合物

[0048] 主干聚合物具有聚乙烯醇结构。这里,聚乙烯醇结构例如为源自将乙酸乙烯酯单体聚合得到的聚乙酸乙烯酯皂化而合成的聚乙烯醇的结构。优选主干聚合物的大部分由聚乙烯醇结构构成。更优选主干聚合物为聚乙烯醇。

[0049] 组合物中的聚乙烯醇结构的平均聚合度优选为300~4000,更优选为500~2000。若该平均聚合度为上述范围,则浆料的稳定性特别高。另外,从溶解性、粘合性以及粘结剂粘度的观点考虑,也优选为上述范围。若平均聚合度为300以上,则粘结剂与活性物质和导电助剂之间的粘合性提高,耐久性提高。另外,若平均聚合度为4000以下,则溶解性提高,粘度降低,因此容易制造正极用浆料。这里提到的平均聚合度是采用JIS K 6726的方法测定

的值。

[0050] 组合物中的聚乙烯醇结构的皂化度优选为60~100mol%，更优选为80~100mol%。该皂化度为上述范围时，浆料的稳定性特别高。这里提到的皂化度是采用JIS K 6726的方法测定的值。

[0051] 1-3.分枝聚合物

[0052] 分枝聚合物至少含有第1单体单元。另外，分枝聚合物在不损害本发明效果的范围内也可以含有第2单体单元以及除了第1单体单元和第2单体单元以外的单体单元。这里，第1单体单元、第2单体单元是指源自分别在接枝共聚物的合成中使用的第1单体、第2单体的单体单元。

[0053] 1-4.交联部

[0054] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物还可以含有交联部。交联部是源自交联剂的结构，将接枝共聚物的分枝聚合物彼此、主干聚合物与分枝聚合物、或者主干聚合物彼此连结。交联部优选将接枝共聚物的分枝聚合物彼此交联。交联部优选含有醚结构，更优选含有亚烷基二醇重复单元，最优选含有乙二醇重复单元。

[0055] 本发明的一个实施方式所涉及的交联剂为二官能性或多官能性的化合物，优选为可溶于极性溶剂的化合物，更优选为可溶于第一单体的化合物。

[0056] 作为交联剂，只要满足上述要件就没有特别限制，可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯(聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯这样的烷烃多元醇-聚(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯。其中优选低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0057] 低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯中，优选由下述通式(B)表示的二(甲基)丙烯酸酯。

[0058]
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^{21}-\text{COO}-(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n-\text{CO}-\text{CR}^{22}=\text{CH}_2 \text{ (B)}$$

[0059] 通式(B)中， R^{21} 、 R^{22} 为氢(H)基或甲基。 R^{21} 、 R^{22} 可以相同也可以不同。 n 为0以上的数。 n 优选为1以上。 n 优选为30以下，更优选为10以下。

[0060] 交联剂优选含有醚结构，更优选具有乙二醇重复单元。乙二醇重复单元优选为2以上且为20以下，更优选为5以上且为15以下，例如为5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15，也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0061] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物通过调整交联部的种类和配合量，能够控制组合物的凝胶分数。

[0062] 1-4.游离聚合物

[0063] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物还可以含有游离聚合物。游离聚合物为与所述接枝共聚物不具有共价键的聚合物，至少包括含有聚乙烯醇结构的聚合物和/或含有所述第1单体单元的聚合物。具有聚乙烯醇结构的聚合物是指不主要参与接枝共聚的主干聚合物。另外，含有第1单体单元的聚合物是指，第1单体的均聚物、含有第1单体单元和第2单体单元的共聚物、含有第1单体以及除了第1单体单元和第2单体单元以外的单体单元的共聚物、或者含有第1单体和源自交联剂的结构共聚物，且未与接枝共聚物(即主干聚合物)共聚。另外，在不损害本发明效果的范围内，游离聚合物中可以包含除了具有聚乙烯醇结构的聚合物和含有第1单体单元的聚合物以外的聚合物，例如第2单体的均聚物、除了第1单体和第2单体以外的单体的均聚物、含有源自交联剂的结构共聚物，该聚合物未与接枝

共聚物(即主干聚合物)共聚。游离聚合物优选实质上为含有第1单体单元的聚合物。

[0064] 另外,游离聚合物中除了主干聚合物以外的游离聚合物,例如含有第1单体的均聚物的共聚物等的重均分子量优选为30000~250000,更优选为40000~200000,进一步优选为50000~150000。从抑制粘度上升、易于制造正极用浆料的观点考虑,主干聚合物以外的游离聚合物的重均分子量优选为300000以下,更优选为200000以下,进一步优选为150000以下。主干聚合物以外的游离聚合物的重均分子量可通过GPC(凝胶渗透色谱)求得,具体可采用下文中的方法测定。

[0065] 1-6. 第1单体单元

[0066] 第1单体单元为(甲基)丙烯腈单体单元和/或(甲基)丙烯酸单体单元。第1单体单元更优选为(甲基)丙烯腈单体单元,进一步优选为丙烯腈单体单元。

[0067] 即合成接枝共聚物时使用的第1单体优选为(甲基)丙烯腈和/或(甲基)丙烯酸,更优选为(甲基)丙烯腈,进一步优选为丙烯腈。因此,第1单体单元具有源自这些单体单元的结构。

[0068] 1-7. 第2单体单元

[0069] 第2单体单元为含有醚结构的结构体单元,是源自单管能第2单体的结构。

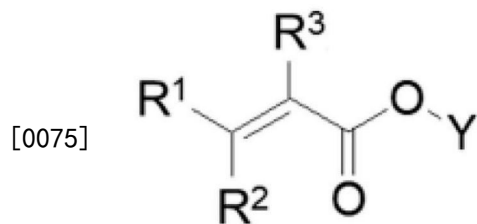
[0070] 第2单体单元为具有醚结构的单管能化合物。醚结构优选具有选自直链状聚醚结构、分枝状聚醚结构、和环状醚结构中的至少一者。更优选醚结构具有聚环氧乙烷结构。

[0071] 另外,第2单体单元优选具有源自作为(甲基)丙烯酸酯衍生物、苯乙烯衍生物、多取代乙烯、或乙烯基醚衍生物的单体的结构。

[0072] 即,合成接枝聚合物时使用的第2单体为具有醚结构的单体,优选为具有醚结构的(甲基)丙烯酸酯衍生物、具有醚结构的苯乙烯衍生物、多取代乙烯衍生物、或乙烯基醚衍生物等的单体。

[0073] 其中,优选具有醚结构的(甲基)丙烯酸酯衍生物。具有醚结构的(甲基)丙烯酸酯衍生物中,优选由下述通式(A)表示的(甲基)丙烯酸酯衍生物。

[0074] [化学式1]



(A)

[0076] 通式(A)中,Y优选为-(AO)_n-R。AO为氧化烯基。氧化烯基的碳原子数优选为1~18,更优选为2~10。作为氧化烯基,最优选氧化乙烯基、氧化丙烯基中的1种以上,进一步优选氧化乙烯基。n为0以上的数。n优选为1以上。n优选为30以下,更优选为10以下。

[0077] 另外,R¹、R²、R³、R为氢(H)基、可被取代的烃基或醚基等。优选可被取代的烃基或醚基为碳原子数1~20的烃基或醚基。这里,醚基是指具有醚键的官能团,例如烷基醚基。作为R¹、R²、R³、R,优选为非取代。R¹、R²、R³、R可以相同也可以不同。作为R,优选为烃基。作为烃基,优选甲基、乙基中的1种以上。

[0078] 作为(甲基)丙烯酸酯衍生物,优选烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯。烷氧基

聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯中,优选烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。更具体而言,优选(2-(2-乙氧基)乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯(poly:n=23)、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。第2单体更优选为(2-(2-乙氧基)乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯中的1种以上,最优选为(2-(2-乙氧基)乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯。因此,第2单体单元具有源自该化合物的结构。

[0079] 1-8. 组合物中各成分的含量

[0080] 另外,各成分的含量和特性优选满足以下要件。各成分的含量和特性为如下范围时,可提供成为抑制高容量电极下的电池性能的下降、高温保存特性(高温保存特性)、直流电阻的平衡优异的粘结剂的正极用组合物。

[0081] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物将组合物设为100质量份时,组合物中的聚乙烯醇结构的含量优选为5~70质量份,更优选为10~60质量份,进一步优选为15~55质量份,例如可以是5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70质量份,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。通过设定在上述下限以上,可得到具有粘合性的粘结剂,通过设定在上述上限以下,能够保持抗氧化性和柔软性。应予说明,在本实施方式中,组合物中的聚乙烯醇结构的含量表示组合物中含有的接枝共聚物中的聚乙烯醇结构与含有聚乙烯醇的游离聚合物中的聚乙烯醇结构的总量。

[0082] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物将组合物设为100质量份时,源自第1单体的第1单体单元的含量优选为3~80质量份,更优选为5~70质量份,例如为3、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80质量份,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。通过设定为上述下限以上,可得到具有粘合性的粘结剂,通过设定为上述上限以下,可保持抗氧化性。应予说明,在本实施方式中,组合物中第1单体单元的含量表示组合物中含有的接枝共聚物中的第1单体单元与含有第1单体单元的游离聚合物中的第1单体单元的总量。

[0083] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物将组合物设为100质量份时,优选含有源自交联剂的结构0.2~10质量份,更优选含有0.5~8质量份,特别优选含有1~5质量份。源自交联剂的结构含量例如为0.2、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10质量份中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。通过设定在上述下限以上,可得到具有足够凝胶分数的组合物,通过控制在上述上限以下,能够充分保持NMP等在溶剂中的溶解性。应予说明,在本实施方式中,组合物中源自交联剂的结构含量表示组合物中含有的与接枝共聚物键合的源自交联剂的结构与游离聚合物中源自交联剂的结构总量。

[0084] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物将组合物设为100质量份时,源自第2单体的第2单体单元的含量优选为0~20质量份,更优选为0~15质量份,例如为0、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20质量份中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。本发明的一个实施方式所涉及的组合物也可以不含有第2单体单元。通过使第2单体单元的含量为上述范围内,能够得到具有适当的凝胶分数且具有适当柔软性的粘结剂。应予说明,在本实施方式中,组合物中第2单体单元的含量表示组合物中含有的接枝共聚物中的第2单体单元与含有第2单体单元的游离聚合物中的第2单体单元的总量。

[0085] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物将组合物设为100质量份时,优选合计含

有源自交联剂的结构和第2单体单元0.1~20质量份,更优选含有0.1~15质量份。源自交联剂的结构与第2单体单元的合计含量例如为0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20质量份中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。通过使源自交联剂的结构与第2单体单元的合计含量为上述范围内,能够控制凝胶分数,并且得到具有适当柔软性的粘结剂。

[0086] 1-9. 组合物的特性

[0087] (DMSO可溶分(凝胶分数))

[0088] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物的凝胶分数为30%以上,在一个方面,优选为50%以上,更优选为60%以上,最优选为65%以上。凝胶分数的上限例如可以为95%。凝胶分数例如为30、40、50、60、65、70、75、80、85、90、95%中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0089] 根据本发明的一个实施方式所涉及的组合物。通过将凝胶分数控制在上述范围内,能够适当控制进入组合物内部的电解液,并且能够维持孔隙体积(pore volume),因此推测具有高电池特性且能够抑制高温保存时放电容量的降低。

[0090] 如下文所述,组合物的凝胶分数是组合物中含有的凝胶成分的指标,将组合物与DMSO混合时,用组合物中不溶于DMSO的成分的比例进行评价。凝胶分数与组合物中含有的各成分的种类和量以及组合物的结构相关,更具体而言,接枝率、交联度会产生影响,例如有交联部越多凝胶分数增大的趋势。

[0091] 因此,组合物的凝胶分数可通过控制PVA、第1单体单元、第2单体单元和交联剂的含量和组合物的结构来调整,具体而言,可通过调整组合物原料的种类和配合量的平衡以及接枝共聚的条件等进行控制。

[0092] (溶胀率)

[0093] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物在电解液中于25℃浸渍15天时的溶胀率优选为90~230%,更优选为100~220%,进一步优选为105~210%。这里,在电解液中于25℃浸渍15天时的溶胀率是指,将组合物在以体积比1比2的比例混合碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯而成的电解液中于25℃浸渍15天后的溶胀率。将组合物在电解液中于25℃浸渍15天时的溶胀率例如为90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230%中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0094] 根据本发明的一个实施方式所涉及的组合物,通过将溶胀率控制在上述范围内,可具有适当的柔软性,并且特别是在高倍率区域能够维持孔隙体积,因此推测具有高电池特性且能够抑制高温保存时放电容量的降低。

[0095] 1-10. 各种测定/计算方法

[0096] (DMSO不溶成分(凝胶分数))

[0097] 组合物的凝胶分数采用将组合物溶解于DMSO并以规定温度和时间搅拌而得到的混合物中的不溶成分进行评价。组合物的凝胶分数具体可采用以下方法进行评价。

[0098] 向500ml烧杯中加入所得组合物1g和DMSO 300ml,在60℃搅拌15小时。其后将所得混合物用JIS P 3801中规定的No.5C的滤纸(保留粒子1 μ m)过滤和桐山漏斗过滤,将滤纸上残留的残渣作为不溶部分(凝胶成分),将滤液作为可溶部分。将不溶部分(凝胶成分)在100℃真空干燥24小时后称重。将不溶成分设为Ag,计算凝胶分数(%)=A \times 100/1。

[0099] (组合物的溶胀率(25℃、15天))

[0100] 组合物在电解液中的溶胀率表示将由组合物构成的膜在规定时间规定温度下浸渍于电解液前后的质量变化。溶胀率例如可采用如下方法求出。

[0101] 将所得组合物溶解于NMP,制成4质量%NMP溶液。将所得溶液5.6g加入PTFE(四氟乙烯)的培养皿中,用送风干燥机在105℃干燥8h得到250μm厚的膜。将所得膜的中央部分切成5mm×5mm作为试验用膜。测定所得试验用膜的质量,之后将其浸渍于以体积比1比2的比例混合碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)而成的电解液中。在25℃浸渍15天后,擦去膜表面的液体,测定浸渍后的质量。根据浸渍前后的质量变化使用下式计算溶胀率。溶胀率是将浸渍前的质量设为WA(g),将浸渍后的质量设为WB(g)由下式计算。

[0102] 溶胀率(25℃、15天)(%) = $WB \times 100 / WA$ ···式(1)

[0103] WA:浸渍前的质量(g)

[0104] WB:浸渍后的质量(g)

[0105] 通过改变在电解液中的浸渍条件能够求出不同条件下的溶胀率。例如通过使在电解液中的浸渍条件设为60℃、48小时,可求出在电解液中于60℃浸渍48小时时的溶胀率,还能够短时间内进行溶胀率的评价。

[0106] (聚乙烯醇结构、第1单体单元、第2单体单元、源自交联剂的结构(的含量))

[0107] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物含有源自PVA的成分和源自第1单体的成分,任选地含有源自第2单体的成分和/或源自交联剂的成分。组合物中各成分的含量可根据接枝聚合的投入量估算。各成分的含量可通过采用以下方法求出各成分的反应率而更准确地计算。另外,各成分的含量也可根据所得组合物的NMR的积分比计算。

[0108] 聚乙烯醇的反应率可采用以下方法求出。首先通过吸光度求出原料溶液中PVA的浓度。接着进行聚合反应,得到聚合反应液,将所得聚合反应液50g以3000G离心30分钟得到上清液。测定上清液中的吸光度,测定PVA浓度。PVA的反应率由 $\{1 - (\text{上清液中的PVA浓度}) / (\text{投料时的PVA浓度})\} \times 100$ 求出。

[0109] 第1单体、第2单体、交联剂的反应率可采用以下方法求出。聚合结束后,用甲醇析出,将干燥的生成物溶解于重DMSO,测定¹H-NMR。根据所得光谱的PVA、第一单体、第二单体、交联剂所对应的信号强度,以PVA为基准计算各成分的组成。将根据NMR算出的组成与投料时各成分的组成进行比较,计算反应率以表示投入的第一单体、第二单体、交联剂中有多少第一单体、第二单体、交联剂包含在组合物中。

[0110] (接枝率)

[0111] 生成接枝共聚物时(接枝共聚时),有时会生成含有选自第1单体、第2单体、交联剂中的至少任一者的游离聚合物。接枝率的计算需要从接枝共聚物分离出游离聚合物的工序。游离聚合物可溶解于二甲基甲酰胺(以下有时简称为DMF)但PVA和接枝共聚物不溶于DMF。因此可利用该溶解性的差异通过离心等操作分离游离聚合物。

[0112] 这里,将各符号定义如下:

[0113] F:溶解于DMF的成分的质量(g)

[0114] G:试验所使用的组合物的质量(g)

[0115] H:组合物中第1单体单元和第2单体单元的合计含量(质量%)

[0116] 接枝率由下式(2)求出。

[0117] $[(G-F)/(G \times (100-H)/100)] \times 100 \cdots$ 式(2)

[0118] (主干聚合物以外的游离聚合物的分子量)

[0119] 准确称量组合物1.00g,将其添加于特级DMF(国产化学株式会社制)50cc,在80℃以1000rpm搅拌24小时。接着使用KOKUSAN Co.Ltd.制的离心机(型号:H2000B、转子:H)以转速10000rpm离心30分钟。将滤液(DMF可溶分)小心分离后,投入到甲醇1000ml中得到析出物。将析出物在80℃真空干燥24小时,采用GPC测定标准聚苯乙烯换算的重均分子量。GPC的测定例如可采用以下条件。

[0120] 柱:将2根GPC LF-804、 $\phi 8.0 \times 300\text{mm}$ (昭和电工株式会社制)串联使用。

[0121] 柱温:40℃

[0122] 溶剂:20mM-LiBr/DMF

[0123] 1-11.含有接枝共聚物的组合物的制造方法

[0124] 本发明的一个实施方式所涉及的含有接枝共聚物的组合物的制造方法没有特别限制,本发明的一个实施方式所涉及的制造方法优选包括使至少含有聚乙烯醇和第1单体的原料接枝共聚的接枝共聚工序。即,本发明的一个实施方式所涉及的组合物优选采用包括使至少含有聚乙烯醇和第1单体的原料接枝共聚的接枝共聚工序的制造方法来获得。另外,本发明的一个实施方式所涉及的制造方法优选还包括:将乙酸乙烯酯聚合得到聚乙酸乙烯酯的乙酸乙烯酯聚合工序;以及将所得聚乙酸乙烯酯皂化得到聚乙烯醇的皂化工序。

[0125] [聚乙烯醇(PVA)的制造方法]

[0126] 将聚乙酸乙烯酯聚合的方法可采用本体聚合、溶液聚合等公知的任意方法。

[0127] 作为聚乙酸乙烯酯的聚合所使用的引发剂,可举出偶氮二异丁腈等的偶氮系引发剂、过氧化苯甲酰、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯等有机过氧化物等。

[0128] 聚乙酸乙烯酯的皂化反应例如可采用在有机溶剂中皂化催化剂存在下进行皂化的方法来进行。

[0129] 作为有机溶剂,可举出甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、甲乙酮、苯、甲苯等。可以使用其中的1种以上。其中优选甲醇。

[0130] 作为皂化催化剂,可举出氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠等碱性催化剂;硫酸、盐酸等酸性催化剂。其中,从皂化速度的观点考虑优选氢氧化钠。

[0131] 通过调整引发剂的种类和量以及聚合时的温度和时间可控制聚乙烯醇的聚合度,通过调整皂化催化剂的种类和量以及皂化时的温度和时间可控制聚乙烯醇的皂化度。聚乙烯醇的聚合度和皂化度优选调整为上述范围内。

[0132] [组合物的制造方法]

[0133] 本发明的一个实施方式所涉及的制造方法优选包括将至少含有聚乙烯醇和第1单体的原料的接枝共聚的工序,至少含有聚乙烯醇和第一单体的原料还可以含有交联剂。另外,至少含有聚乙烯醇和第一单体的原料还可以含有第2单体。

[0134] 本发明的一个实施方式所涉及的制造方法中,通过调整接枝共聚时提供的原料种类和量以及聚合条件等将凝胶分数调整至上述范围内。

[0135] 接枝共聚时提供的聚乙烯醇优选具有上述聚合度和皂化度,接枝共聚时提供的第1单体、第2单体、交联剂优选为上述种类的第1单体、第2单体、交联剂。

[0136] 对于接枝共聚时的配合量,优选接枝共聚的组合物中各成分的含量调整为满足上

述组合中各成分的含量的要求。例如将供于接枝共聚的原料设为100质量份时,供于接枝共聚的原料优选含有交联剂0.2~10质量份,更优选含有0.5~8质量份,特别优选含有1~5质量份。供于接枝共聚的原料中的交联剂的含量例如为0.2、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10质量份中的任一者,也可以是这里例示的任意2个数值之间的范围内。

[0137] 作为使聚乙烯醇与单体接枝共聚的方法,例如可举出溶液聚合法。作为所使用的溶剂,可举出水、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮等。

[0138] 作为接枝共聚使用的引发剂,优选过氧化物。作为过氧化物,可举出过氧化苯甲酰等有机过氧化物和无机过氧化物等。过氧化物中,优选无机过氧化物。作为无机过氧化物,可使用过硫酸钾、过硫酸铵等。无机过氧化物中,优选为过硫酸铵。

[0139] 本发明的一个实施方式所涉及的接枝共聚物可溶解在溶剂中使用。作为溶剂,可举出二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮等。组合物和后述的正极用浆料中可以含有这些溶剂。

[0140] 1-12. 其它

[0141] 本发明的一个实施方式所涉及的组合物在不损害本发明效果的范围内还可以含有其它成分,例如树脂等。作为这样的树脂,可举出聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯等氟系树脂、苯乙烯-丁二烯系共聚物(苯乙烯丁二烯橡胶等)和丙烯酸系共聚物等。其中从稳定性的观点考虑,优选氟素系树脂,特别优选聚偏氟乙烯。

[0142] 2. 正极用浆料

[0143] 本发明的一个实施方式所涉及的正极用浆料含有上述组合物,稳定性优异。另外,本发明的一个实施方式所涉及的正极用浆料含有上述组合物,可制作倍率特性优异的正极。正极用浆料可含有组合物和导电助剂,另外可含有组合物、正极活性物质和导电助剂。

[0144] 本发明的一个实施方式所涉及的正极用浆料相对于优选正极用浆料中的固体成分总量优选正极用(粘结剂)组合物的固体成分含量为0.1~20质量%,更优选为1~10质量%。

[0145] 3. 锂离子二次电池

[0146] 作为具备本发明的一个实施方式所涉及的正极的电池,优选二次电池。作为二次电池,优选选自锂离子二次电池、钠离子二次电池、镁离子二次电池、钾离子二次电池中的1种以上,更优选锂离子二次电池。

[0147] 本发明的一个实施方式所涉及的正极和具备该正极的锂离子二次电池可使用含上述组合物的正极用浆料制作。优选含有上述正极、负极、隔膜以及电解质溶液(以下有时也称为电解质、电解液)而构成。

[0148] [正极]

[0149] 本发明的一个实施方式所涉及的正极可通过如下方式制作:将含有组合物、导电助剂以及根据需要使用的正极活性物质的正极用浆料涂布在铝箔等集电器上之后,通过加热除去浆料中含有的溶剂,进一步通过辊压等对集电器与电极合剂层进行压制使其密合。即得到具备金属箔和在该金属箔上形成的正极用浆料涂膜的正极。

[0150] [导电助剂]

[0151] 导电助剂优选含有选自(i)纤维状碳、(ii)碳黑、和(iii)纤维状碳与碳黑相互连结而成的碳复合物中的至少1种以上。作为纤维状碳,可举出气相生长碳纤维、碳纳米管和碳纳米纤维等。作为碳黑,可举出乙炔黑、炉黑和科琴黑(注册商标)等。这些导电助剂可以

使用单质,也可以将2种以上并用。其中,从提高导电助剂分散性的效果高的观点考虑,优选选自乙炔黑、碳纳米管和碳纳米纤维中的1种以上。

[0152] 本发明的一个实施方式所涉及的正极用浆料相对于正极用浆料中的固体成分总量,导电助剂的固体成分含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.1~10质量%。

[0153] [正极活性物质]

[0154] 根据需要可使用正极活性物质。正极活性物质优选能够可逆地吸留和释放阳离子的正极活性物质。正极活性物质优选为含有体积电阻率 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上的Mn的含锂复合氧化物或含锂聚阴离子化合物。例如可举出 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiMPO_4 、 Li_2MSiO_4 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 或 $\text{XLi}_2\text{MnO}_3 - (1-X)\text{LiMO}_2$ 等。其中优选 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ 中的X满足 $0 < X < 2$ 的关系, $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 中的X、Y和Z满足 $X + Y + Z = 1$ 的关系,且满足 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ 的关系, $\text{XLi}_2\text{MnO}_3 - (1-X)\text{LiMO}_2$ 中的X满足 $0 < X < 1$ 的关系,此外 LiMPO_4 、 Li_2MSiO_4 或 $\text{XLi}_2\text{MnO}_3 - (1-X)\text{LiMO}_2$ 中的M优选为选自Fe、Co、Ni、Mn中的1种以上的元素。

[0155] 正极活性物质中,优选选自 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ (其中, $0 < X < 2$)、 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ 且 $X + Y + Z = 1$)和 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ 且 $X + Y + Z = 1$)中的1种以上,更优选选自 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ (其中, $0 < X < 2$)和 $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (其中, $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ 且 $X + Y + Z = 1$)中的1种以上。

[0156] 本发明的一个实施方式所涉及的正极用浆料优选相对于正极用浆料中的固体成分总量,正极活性物质的固体成分含量为50~99.8质量%,更优选为80~99.5质量%、最优选为95~99.0质量%。

[0157] [负极]

[0158] 本发明的一个实施方式所涉及的锂离子二次电池中使用的负极没有特别限定,可使用含有负极活性物质的负极用浆料进行制造。该负极例如可使用负极用金属箔和设置在该金属箔上的负极用浆料进行制造。负极用浆料优选含有负极用粘结剂(负极用组合物)、负极活性物质、以及上述导电助剂。作为负极用粘结剂,没有特别限定,例如可使用聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、苯乙烯-丁二烯系共聚物(苯乙烯丁二烯橡胶等)和丙烯酸系共聚物等。作为负极用粘结剂,优选氟系树脂。作为氟系树脂,更优选选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯中的1种以上,最优选聚偏氟乙烯。

[0159] 作为用于负极的负极活性物质,可举出石墨、多并苯、碳纳米管、碳纳米纤维等碳材料;锡和硅等合金系材料;或者锡氧化物、硅氧化物、钛酸锂等氧化物材料等。这些材料可以使用1种以上。

[0160] 作为负极用的金属箔,优选使用箔状铜,从加工性的观点考虑厚度优选为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。负极可根据上述正极的制造方法使用负极用浆料和负极用金属箔进行制造。

[0161] [隔膜]

[0162] 关于隔膜,只要是电绝缘性的多孔膜、网、无纺布、纤维等具有足够强度的材料即可使用。特别适合使用对电解液的离子迁移为低阻力且溶液保持优异的隔膜。材质没有特别限定,可举出玻璃纤维等无机物纤维或有机物纤维;聚乙烯、聚丙烯等烯烃;聚酯、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯树脂(Polyflon)等合成树脂或它们的层状复合物等。从粘合性和稳定性的观点考虑,优选烯烃或其层状复合物。作为烯烃,优选选自聚乙烯、聚丙烯中的1种以上。

[0163] [电解质]

[0164] 作为电解质,公知的锂盐均可使用,例如可举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、低级脂肪酸羧酸锂等。

[0165] [电解液]

[0166] 溶解上述电解质的电解液没有特别限定。作为电解液,例如可举出碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯等碳酸酯类; γ -丁内酯等内酯类;三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、2-乙氧基乙烷、四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃等醚类;二甲基亚砜等亚砜类;1,3-二氧戊环和4-甲基-1,3-二氧戊环等氧戊环类;乙腈、硝基甲烷和N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮化合物类;甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯和磷酸三酯等酯类;硫酸酯、硝酸酯和盐酸酯等无机酸酯类;二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等酰胺类;二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚和四甘醇二甲醚等甘醇二甲醚类;丙酮、二乙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮等酮类;环丁砜等环丁砜类;3-甲基-2-噁唑烷酮等噁唑烷酮类;以及1,3-丙烷磺内酯、4-丁烷磺内酯和萘磺内酯等磺内酯类等。可使用选自这些电解液中的1种以上。电解液优选含有碳酸酯类,进一步优选含有碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯。

[0167] 上述电解质和电解液中,优选将 LiPF_6 溶解于碳酸酯而成的电解质溶液,更优选将 LiPF_6 溶解于含有碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合液而成的电解质溶液,进一步优选将 LiPF_6 溶解于以体积比1:2的比例混合碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯而成的混合液而得到的电解质溶液。该溶液中的电解质的浓度根据所使用的电极和电解液而优选不同,优选为0.5~3摩尔/L。

[0168] 作为本发明的实施方式的锂离子二次电池的用途,没有特别限定,例如可举出数码相机、摄像机、便携式音频播放器、便携式液晶电视等便携式AV设备、笔记本电脑、智能手机、移动电脑等移动信息终端、以及便携式游戏机、电动工具、电动自行车、混合动力汽车、电动车、蓄电系统等各个领域。

[0169] 实施例

[0170] 以下通过实施例进一步详细地说明本发明。另外这些实施例均为例示,不限定本发明的内容。将数据示于表1。

[0171] [实施例1]

[0172] 作为PVA,使用DENKA株式会社制的PVA(B-17)。将得到的PVA的平均聚合度、皂化度示于表1。

[0173] PVA的平均聚合度和皂化度根据JIS K 6726测定。

[0174] <组合物的制备>

[0175] 向反应容器中加入纯水1804质量份,用氮气鼓泡进行脱氧后,在室温下投入部分造化的PVA(皂化度85.6%、聚合度1700)100质量份,升温至90℃使其溶解。将反应容器调节至60℃,另一次性添加经氮气鼓泡脱氧的10%过硫酸铵水溶液170质量份,历时5小时添加丙烯腈96质量份与交联剂低聚乙二醇二丙烯酸酯(通式(B)的乙二醇重复数 $n=9$;R²¹、R²²为氢)(新中村化学工业制、商品名:A-400)8质量份的混合液进行聚合。将得到的聚合液100质量份添加于300质量份的甲醇中,将析出物减压过滤,在40℃干燥12小时,得到树脂组合物。

[0176] 将得到的含接枝共聚物的组合物的组成等示于表1。

[0177] <组成比>

[0178] 对所得组合物,基于后述实施例2的反应率计算各成分的组成比。应予说明,该组成比中包含作为第一单体的均聚物的游离聚合物(homoPAN)。将结果示于表1。

[0179] <评价方法>

[0180] (DMSO不溶成分(凝胶分数))

[0181] 向500ml烧杯中加入所得组合物1g和DMSO 300ml,在60℃搅拌15小时。其后将所得混合物使用JIS P 3801中规定的No.5C的滤纸用桐山漏斗过滤,将滤纸上残留的残渣作为不溶部分(凝胶成分),将滤液作为可溶部分。将不溶部分(凝胶成分)在100℃真空干燥24小时后称量。将不溶成分设为Ag,计算凝胶分数(%) = $A \times 100 / 1$ 。

[0182] (接枝率)

[0183] 精确称量所得含接枝共聚物的组合物1.00g,将其添加于特级DMF(国产化学株式会社制)50cc中,在80℃以1000rpm搅拌24小时。接着使用KOKUSAN Co.Ltd.制的离心机(型号:H2000B、转子:H)以转速10000rpm离心30分钟。小心分离滤液(DMF可溶分)后,将DMF不溶成分在100℃真空干燥24小时,使用下式计算接枝率。

[0184] $[(G-F) / (G \times (100-H) / 100)] \times 100 \cdots$ 式(3)

[0185] F:溶解于DMF的成分的质量(g)

[0186] G:试验所使用的组合物的质量(g)

[0187] H:组合物中第1单体单元和第2单体单元的合计含量(质量%)

[0188] (组合物的溶胀率(25℃、15日))

[0189] 将所得组合物溶解于NMP,制备4质量%NMP。将所得溶液5.6g加入PTFE(四氟乙烯)的培养皿,使用送风干燥机在105℃干燥8h,得到厚度250μm的膜。将所得膜的中央部分切割成5mm×5mm作为试验用膜。对所得试验用膜测定质量,之后浸渍于以体积比1比2的比例混合碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)而成的电解液。在25℃静置15天后,擦去膜表面的液体,测定浸渍后的质量。根据浸渍前后的质量变化使用下式计算溶胀率。溶胀率是将浸渍前的质量设为WA(g),将浸渍后的质量设为WB(g)由下式计算。

[0190] 溶胀率(25℃、15日)(%) = $WB \times 100 / WA \cdots$ 式(4)

[0191] WA:浸渍前的质量(g)

[0192] WB:浸渍后的质量(g)

[0193] (组合物的溶胀率(60℃、48小时))

[0194] 将在电解液中的浸渍条件变更为60℃、48小时,除此之外与(组合物的溶胀率(25℃、15天))同样地求出60℃、48小时添加下在电解液中浸渍时的溶胀率。

[0195] <浆料的制备>

[0196] 将所得粘结剂1质量份、乙炔黑(DENKA株式会社制、DENKA BLACK(注册商标)“Li435”)2质量份、NMC532(LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂、Umicore公司、TX-10)97质量份溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称为NMP)66质量份,制成正极形成用浆料。

[0197] <正极的制作>

[0198] 使用自动涂布机在厚度20μm的铝箔上以140g/m²涂布制备得到的正极用浆料,在105℃预干燥30分钟。接着使用辊压机以0.1~3.0ton/cm的线压力进行压制,制备成正极板

的厚度为75 μm 。接着将正极板冲压成13 Φmm 的圆形。将残留溶剂和吸附水分等挥发成分完全除去,在170 $^{\circ}\text{C}$ 干燥6小时,得到正极。电极面积密度为29.0 mg/cm^2 ,体积密度为3.4 g/cm^3 。

[0199] <锂离子二次电池的制作>

[0200] 使用得到的正极和作为对电极的金属锂,制作2032型纽扣电池。作为电解质,使用将 LiPF_6 以1 mol/L 的浓度溶解而成的电解液(碳酸亚乙酯/碳酸二乙酯=1/2(体积比)混合液)。作为将它们电隔离的隔膜,使用15 Φmm 的烯烃纤维制无纺布。对制得的锂离子二次电池采用以下方法评价电池性能。

[0201] <电池特性>

[0202] 在下述测定条件下评价所得电池的电池特性。

[0203] 充电条件:CC-CV方式,CC电流=0.2C,CV电压=4.2V,截止电流=1/20C

[0204] 放电条件:CC方式,CC电流=0.2、0.5、1.0、2.0、2.8C,截止电压=3.0V

[0205] 温度条件:25 $^{\circ}\text{C}$

[0206] 对电池首次充电后,确认充放电效率达到接近100%后,以0.20 mA/cm^2 的电流密度进行定电流放电至3.0V,测定此时的放电容量,除以正极活性物质质量算出容量密度(mAh/g)。将以该容量(mAh)1小时可充放电的电流值作为“1C”。

[0207] <直流电阻>

[0208] 对与上述正极同样地制作的 $\phi 13\text{mm} \times 75\mu\text{m}$ 的电极施加0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mA 的电流,读取10秒后的电压,根据欧姆定律求出电阻值。

[0209] 体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)采用二端法测定。将电位差设为V,将截面积设为S,将电流值设为I(A),将电极厚度设为L(cm),可由下式表示。

[0210] 体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$) = $(V \times S) / (I \times L)$ …式(3)

[0211] <高温保存特性>

[0212] 将所得锂二次电池以0.2C的恒定电流充电至4.3V(满充电)。将其放入60 $^{\circ}\text{C}$ 的环境测试仪中保存30天。经过30天后在25 $^{\circ}\text{C}$ 以0.2C的恒定电流放电至3.0V,使用下式求出高温保存特性。

[0213] 求出(高温保存特性(%)) = $[(\text{保存后放电容量}) \div (\text{保存前充电容量})] \times 100$ 。

[0214] 另外,将求出的高温保存特性与后述参考例1中使用PVDF作为正极用粘结剂的锂二次电池的高温保存特性进行比较,按以下基准进行评价。将结果示于表1。

[0215] ○:与使用PVDF作为正极用粘结剂的锂二次电池相同

[0216] △:与使用PVDF作为正极用粘结剂的锂二次电池相比,高温保存特性较低且差值在5%以内。

[0217] X:与使用PVDF作为正极用粘结剂的锂二次电池相比,高温保存特性低,差值超过5%且在15%以内。

[0218] [实施例2]

[0219] <聚乙烯醇(PVA)的制备>

[0220] 作为PVA,使用DENKA株式会社制的PVA(B-24)。将PVA的平均聚合度、皂化度示于表1。

[0221] <组合物的制备>

[0222] 按表1所示调整配合量,除此之外采用与实施例1相同的方法得到组合物。将结果

示于表1。

[0223] <反应率和组成比>

[0224] 对所得组合物计算各原料的反应率和各成分的组成比。

[0225] 聚乙烯醇的反应率采用以下方法求出。首先根据吸光度求出原料溶液中PVA的浓度。接着将采用聚合反应得到的聚合反应液50g以3000G离心30分钟,得到上清液。测定上清液中的吸光度,测定PVA浓度。根据 $\{1 - (\text{上清液中的PVA浓度}) / (\text{投料时的PVA的浓度})\} \times 100$ 求出PVA的反应率(%)。PVA的反应率为93%。

[0226] 采用以下方法求出第1单体、交联剂的反应率。聚合结束后用甲醇析出,将干燥的生成物溶解于重DMSO,测定¹H-NMR。根据所得光谱中与PVA、第一单体、交联剂对应的信号强度以PVA作为基准计算各成分的组成。应予说明,在1~1.7ppm观察源自PVA的信号,在1.7~2.3ppm观察源自PAN和乙酸乙烯酯的信号,在3~3.2ppm观察源自PAN的信号,在3.5~3.7ppm观察源自交联剂的信号。将根据NMR算出的组成与投料时各成分的组成进行比较计算反应率。反应率表示投入的第一单体、交联剂中有多少第一单体、交联剂包含在组合物中。第一单体的反应率为98%,交联剂的反应率为100%。

[0227] 另外,根据反应率计算实施例2中组合物的各成分的组成比。将组合物设为100质量份时,聚乙烯醇结构的含量为47.7质量份,第一单体单元的含量为48.2质量份,源自交联剂的结构含量为4.2质量份。应予说明,该组成比中含有作为第一单体的均聚物的游离聚合物。

[0228] [比较例1]

[0229] <聚乙烯醇(PVA)的制备>

[0230] 作为PVA,使用DENKA株式会社制的PVA(F-12)。将PVA的平均聚合度、皂化度示于表1。

[0231] <组合物的制备>

[0232] 按表1所示调整相对于PVA添加的丙烯腈的配合量,除此之外采用与实施例1相同的方法得到组合物。

[0233] <反应率和组成比>

[0234] 采用与实施例2相同的方法计算各原料的反应率与各成分的组成比。将结果示于表1。

[0235] [参考例1]

[0236] 使用聚偏氟乙烯树脂(HSV900:阿科玛公司制)作为正极用组合物。将结果示于表1。

[0237] 应予说明,下表等中使用的缩写表示以下化合物。单体单元代表单体单元所衍生出的单体。

[0238] AN:丙烯腈

[0239] EEEA:2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯

[0240] OEG:低聚乙二醇二丙烯酸酯

[0241] [表1]

[0242]

表 1		实施例		比较例	参考例
		1	2		
PVA 聚合度		1700	2400	1200	—
PVA 皂化度 mol%		85.6	85.6	99.0	—
配合量 (质量%)	PVA	49	49	30	—
	第 1 单体单元	47	47	70	—
	交联剂	4	4	0	—
PVDF		—	—	—	100
反应率	PVA	—	93	73	—
	第 1 单体单元	—	98	91	—
	交联剂	—	100	—	—
PVDF		—	—	—	—
组成比 (包含 homoPAN)	PVA	47.7	47.7	25.6	—
	第 1 单体单元	48.2	48.2	74.4	—
	交联剂	4.2	4.2	—	—
PVDF		—	—	—	100
组合物的溶胀度 (%) (25°C、15 天)		114	114	104	117
组合物的溶胀度 (%) (60°C、48 h)		120	124	—	126
凝胶分数 (%)		89.5	68.8	2.4	0.0
接枝率 (%)		—	165	240	—
评价	1C倍率mAh/g (%)	92.0	97.1	45.7	84.8
	直流电阻(10sec) (Ω)	15.0	14.0	16.0	15.0
	高温保存特性	○	○	×	○