

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6913916号
(P6913916)

(45) 発行日 令和3年8月4日(2021.8.4)

(24) 登録日 令和3年7月15日(2021.7.15)

(51) Int. Cl.

F 1

HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/48	(2010.01)	HO 1 M	4/48	
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/133	
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/13	

請求項の数 15 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-36431 (P2020-36431)
 (22) 出願日 令和2年3月4日(2020.3.4)
 (65) 公開番号 特開2020-145193 (P2020-145193A)
 (43) 公開日 令和2年9月10日(2020.9.10)
 審査請求日 令和2年3月4日(2020.3.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-38913 (P2019-38913)
 (32) 優先日 平成31年3月4日(2019.3.4)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 504176911
 国立大学法人大阪大学
 大阪府吹田市山田丘1番1号
 (73) 特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (74) 代理人 110001531
 特許業務法人タス・マイスター
 (72) 発明者 原田 明
 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法
 人大阪大学内
 (72) 発明者 山口 浩靖
 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法
 人大阪大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学デバイス用結着剤、電極合剤、電極、電気化学デバイス及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

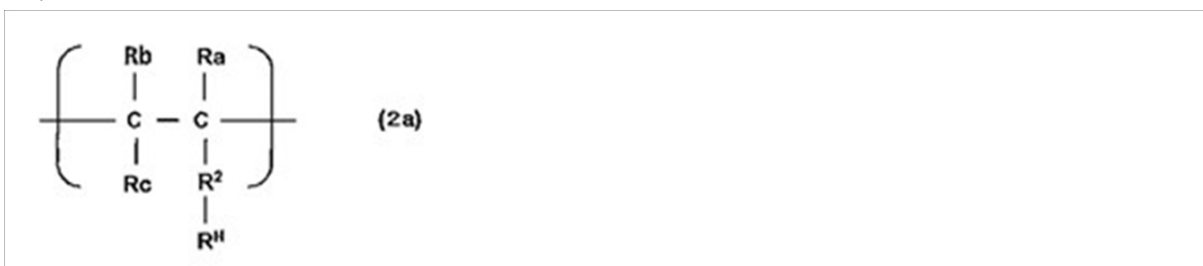
【請求項1】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有し、高分子の主鎖ではないゲスト基を有さない高分子を含有する電気化学デバイス用結着剤であって、
 前記ホスト基は、高分子の側鎖として存在するものであり、
 少なくとも一部の環状のホスト基中を、前記高分子の主鎖が貫通している
 ことを特徴とする電気化学デバイス用結着剤。

【請求項2】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有し、高分子の主鎖ではないゲスト基を有さない高分子を含む高分子材料からなる電気化学デバイス用結着剤であって、
 高分子は、下記の一般式(2a)

【化1】



(式(2a)中、Raは水素原子、メチル基又はフッ素基、Rbは、水素原子又はフッ素

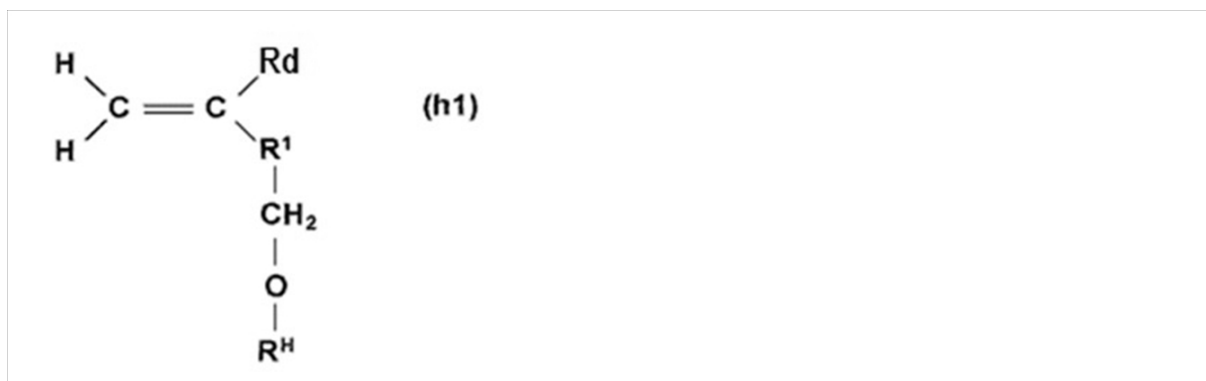
基、 R^c は、水素原子又はフッ素基、 R^2 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシ基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基又は $-C(O)NH-(CH_2)_n-O-C(O)-$ (n は2~8)を示し、 R^H はホスト基を示す。)

で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体であることを特徴とする電気化学デバイス用結着剤。

【請求項3】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有し、高分子の主鎖ではないゲスト基を有さない高分子を含む高分子材料からなる電気化学デバイス用結着剤であって、高分子は、下記の一般式(h1)

【化2】



(式(h1)中、 R^d は水素原子またはメチル基を示し、 R^H は前記ホスト基を示し、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を示す。)

で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体であることを特徴とする電気化学デバイス用結着剤。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載の電気化学デバイス用結着剤と、電極活物質と、分散媒とからなる電極合剤。

【請求項5】

請求項1~3のいずれか1項に記載の電気化学デバイス用結着剤、電極活物質、電解液、及び、集電体を含む電極。

【請求項6】

正極である請求項5に記載の電極。

【請求項7】

負極である請求項5に記載の電極。

【請求項8】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含有し、前記ホスト基は、高分子の側鎖として存在するものであり、少なくとも一部の環状のホスト基中を、前記高分子の主鎖が貫通している電気化学デバイス用結着剤、電極活物質、電解液、及び、集電体を含む電極であって、正極であることを特徴とする電極。

【請求項9】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含む高分子材料からなり、前記

10

20

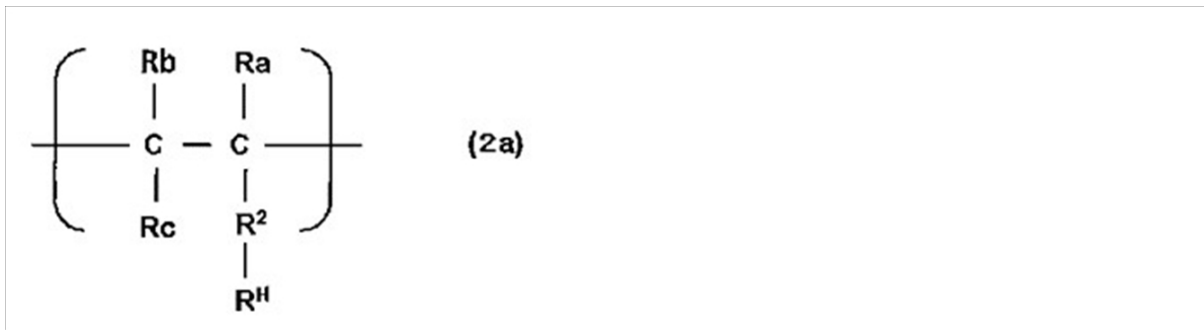
30

40

50

高分子は、下記の一般式(2a)

【化3】



10

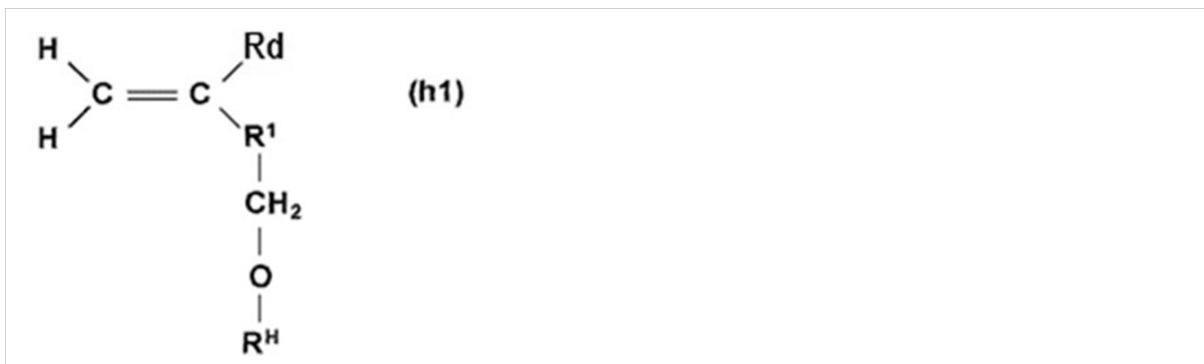
(式(2a)中、Raは水素原子、メチル基又はフッ素基、Rbは、水素原子又はフッ素基、Rcは、水素原子又はフッ素基、R²はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシ基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基又は-C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (nは2~8)を示し、R^Hはホスト基を示す。)で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体である電気化学デバイス用結着剤、電極活物質、
正極であることを特徴とする電極。

20

【請求項10】

分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含む高分子材料からなり、前記高分子は、下記の一般式(h1)

【化4】



30

(式(h1)中、Rdは水素原子またはメチル基を示し、R^Hは前記ホスト基を示し、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基を示す。)で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体である電気化学デバイス用結着剤、電極活物質、電解液、及び、集電体を含む電極であって、
正極であることを特徴とする電極。

40

【請求項11】

電極活物質は、少なくとも一部に炭素質材料を含むものである請求項5、8、9又は10に記載の電極。

【請求項12】

50

電極活物質は、少なくとも一部にシリコン含有化合物を含むものである請求項 5、8、9 又は 10 に記載の電極。

【請求項 13】

請求項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電極を備える電気化学デバイス。

【請求項 14】

請求項 5 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電極を備える二次電池。

【請求項 15】

リチウムイオン電池である請求項 14 記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、電気化学デバイス用結着剤、電極合剤、電極、電気化学デバイス及び二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、モバイルパソコン、デジタルカメラ等の電子機器が急速に普及し、小型二次電池等の電気化学デバイスの需要が急速に増してきた。さらにそれらの機器が高性能化し、これまでなかった機能が付与されることで、より長時間、過酷な条件での使用に耐えうる電気化学デバイスへのニーズが高まってきている。

20

【0003】

上記二次電池としては、鉛電池、ニッカド電池、ニッケル水素電池、リチウム電池等が挙げられ、特にリチウム電池は単位体積・重量当たりの密度が高く、出力を大きくすることができることからその需要量が急速に増加してきた。

【0004】

これらの二次電池は、通常、正極又は負極活物質、結着剤、及び、集電体からなる正極及び負極を備え、正極と負極の間はセパレーターで電気的な短絡が起こらないように分離されている。正極及び負極、並びに、セパレーターは多孔質であり、電解液がしみ込んだ状態で存在している。

【0005】

30

特許文献 1 は、活物質としてシリコンを用いたリチウム電池を対象とした、特定の架橋剤により架橋されたポリアクリル酸からなるリチウム電池用結着剤を開示している。

【0006】

特許文献 2 は、複数の環状分子と、線状高分子とを有する高分子であって、前記線状高分子は、前記複数の環状分子を貫通してなり、前記洗浄高分子の両末端に前記複数の環状分子に対して立体障害となる末端基を有する、リチウムイオン二次電池負極用バインダーを開示している。

【0007】

特許文献 3 は、靱性及び強度に優れる、特定の構造を有するホスト基を導入した重合性単量体を含む重合体からなる高分子材料について開示したものである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】国際公開 2014 / 065407 号

【特許文献 2】特開 2018 - 174038 号公報

【特許文献 3】国際公開 2018 / 159791 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本開示は、電気化学デバイスの抵抗を低減することができ、容量保持率を向上させること

50

ができる電気化学デバイス用結着剤、それを含む電極合剤、電極、電気化学デバイス及び二次電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

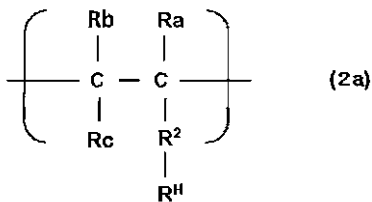
本開示は、分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含有する電気化学デバイス用結着剤であって、前記ホスト基は、高分子の側鎖として存在するものであり、少なくとも一部の環状のホスト基中を、前記高分子の主鎖が貫通していることを特徴とする電気化学デバイス用結着剤に関する。

【0011】

本開示は、分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含む高分子材料からなる電気化学デバイス用結着剤であって、高分子は、下記の一般式(2a)

【0012】

【化1】



(式(2a)中、Raは水素原子、メチル基又はフッ素基、Rbは、水素原子又はフッ素基、Rcは、水素原子又はフッ素基、R²はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシ基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基又は -C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (nは2~8)を示し、R^Hはホスト基を示す。)

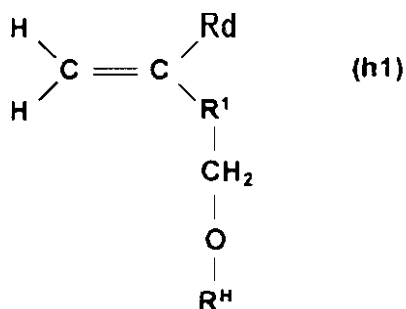
で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体であることを特徴とする電気化学デバイス用結着剤でもある。

【0013】

本開示は、分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含む高分子材料からなる電気化学デバイス用結着剤であって、高分子は、下記の一般式(h1)

【0014】

【化2】



(式(h1)中、Rdは水素原子またはメチル基を示し、R^Hは前記ホスト基を示し、R¹はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していて

10

20

30

40

50

もよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を示す。) で表される、ホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体であることを特徴とする電気化学デバイス用結着剤でもある。

【0015】

本開示は、上述の電気化学デバイス用結着剤と、電極活物質と、分散媒とからなる電極合剤でもある。

【0016】

本開示は、上述の電気化学デバイス用結着剤、電極活物質、電解液、及び、集電体を含む電極でもある。

上記電極は、正極であってもよい。

上記電極は、負極であってもよい。

上記電極活物質は、少なくとも一部に炭素質材料を含むものであってもよい。

上記電極活物質は、少なくとも一部にシリコン含有化合物を含むものであってもよい。

【0017】

本開示は、上述の電極を備える電気化学デバイスでもある。

本開示は、上述の電極を備える二次電池でもある。

上記二次電池は、リチウムイオン電池であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本開示は、電気化学デバイスの抵抗を低減することができ、容量保持率を向上させることができる電気化学デバイス用結着剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本開示を詳細に説明する。

電気化学デバイスは、電極間で電子やイオンをやりとりすることにより電気エネルギーと化学エネルギーを変換するものであり、一般的にコンデンサ、キャパシタ、電池等を含むものである。電子や金属イオンが電極の間を移動し、この際、電極に含まれる活物質に金属イオンが挿入、あるいは脱離する。この金属イオンの挿入脱離によって活物質の急激な体積変化が生じ、活物質の一次粒子表面にクラック等の不具合が発生しやすくなる。特に高容量の二次電池で、出力を大きくするために多量の金属イオンの移動が起こると、体積変化も非常に大きなものとなる。さらに放充電が長期にわたると活物質が微粉化してしまい、最終的には電池の寿命が短くなるという問題があった。

これらの観点から、長寿命の電気化学デバイスの開発には、放充電による体積変化に追従し得る活物質材料や結着剤の開発が必要とされてきた。

【0020】

従来の結着剤の役割は、電極において活物質と集電体とを結着して強度のある極板を形成し、活物質が本来持つ特性をアシストすることである。本開示の電気化学デバイス用結着剤は、従来の結着剤としての性能を有し、かつ、これまでにない優れた伸長性を有することで、電極構造の体積変化に追従し得るものである。

【0021】

(電気化学デバイス用結着剤)

本開示の電気化学デバイス用結着剤は、側鎖に環状のホスト基を有し、少なくとも一部の環状のホスト基中を高分子の主鎖が貫通していることを特徴とする高分子からなるものである。すなわち、高分子の主鎖が側鎖に存在する環状のホスト基中を貫通しているものである。このような化合物は基本的には高分子の側鎖を、当該主鎖が貫通していることから、複雑な網目構造を形成しているのである。

【0022】

通常の高分子材料における架橋構造は、高分子同士が固定された架橋点により結合されて

10

20

30

40

50

強固な網目構造を有している。このような架橋点が固定された高分子に強い応力を加えた場合、架橋点間の距離が短い箇所から結合が破断され、不均一な破壊が生じるという問題があった。

【 0 0 2 3 】

一方、本開示の高分子は、上記ホスト基の環内を、高分子の主鎖が貫通することで形成される構造を有するものである。すなわち、上述のような固定された架橋点を有するものではなく、ホスト基の環状部位が高分子の主鎖上を可動域としてスライドできるような構造となっている。これにより、上記の高分子に強い応力が加わったとしても、その応力を緩和させる作用が発揮される。結果として、本開示の高分子は優れた靱性及び強度を有することができ、破壊エネルギーに優れた材料になり得るものである。また、優れた伸張性を示すものである。

10

【 0 0 2 4 】

したがって、上記可動性架橋高分子を電気化学デバイス用結着剤として使用すると、優れた伸張性を有することから、電極の急激な体積変化に破壊されることなく追従し、活物質の劣化を低減することができる。また、靱性及び強度に優れることから、放充電を繰り返した後も結着剤としての性能を維持することができるものである。

【 0 0 2 5 】

上述した特許文献 2 に記載された化合物は、このような構造ではなく、環状分子を貫通する分子鎖と樹脂の主鎖がそれぞれ別個の化合物として存在するものである。すなわち、本開示の側鎖の環状のホスト基を樹脂の主鎖が貫通するものに該当しない。

20

このため、特許文献 2 に記載された化合物は、貫通する分子鎖からホスト基が脱落しないように、末端部に嵩高い官能基を結合させている。

【 0 0 2 6 】

このような構造の化合物の合成は複数工程を要するため高価になりやすいことと、化合物の構造が複雑になるため分解を生じた際に物性の低下を生じやすく、このため、長期使用に基づく耐久性が低下しやすいという問題を有する。一方、本開示に記載する材料は、重合時に可動性架橋構造が一挙に構築されること、末端部に嵩高い官能基を結合させる必要がないという特徴により前記材料より優れている。

【 0 0 2 7 】

本開示のように「主鎖が環状のホスト基を貫通している」化学構造は、NMRのような分光学的手法や膨潤試験によって観察することができる。

30

膨潤試験としては、例えば、重合体を、化学架橋剤を使用せずに調製し、得られた重合体を溶媒に加えた場合において、溶解せずに膨潤現象が見られた場合を可動性架橋重合体が形成されていると判断でき、溶解した場合を可動性架橋重合体が形成されていないと判断できる。

【 0 0 2 8 】

本開示における電気化学デバイス用結着剤は、上述した化学構造を有するものであれば、その樹脂の骨格は特に限定されず、各種樹脂骨格からなるものを使用することができる。

【 0 0 2 9 】

本開示の電気化学デバイス用結着剤として使用することができる樹脂構造の例としては、(メタ)アクリル系樹脂(アクリル系重合体)、ポリエステル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂(たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など)、ケトン樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンおよびそれらポリオレフィン類の塩素化物などを重合させたオレフィン系樹脂;少なくとも一部にフッ素原子を有するフッ素系樹脂;シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、または、これら樹脂の基本骨格を有するエラストマー(ゴム)が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

50

このような構造を持つ化合物の具体例としては、上述した特許文献3に記載された化合物を挙げることができる。以下にこのような化合物について、詳述する。

【0031】

なお、以下の記載において、本開示の高分子を可動性架橋高分子と表す。

本開示の電気化学デバイス用結着剤は、分子中に少なくとも1の環状のホスト基を有する高分子を含有するものであって、上記ホスト基は、高分子の側鎖として存在するものであり、少なくとも一部の環状のホスト基中を、上記高分子の主鎖が貫通していることを特徴とするものである。

【0032】

本開示におけるホスト基としては、環状であれば特に限定されない。上記ホスト基を形成するための分子(以下、「ホスト部位」と表記することがある)としては、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、 α -シクロデキストリン、カリックス[6]アレーンスルホン酸、カリックス[8]アレーンスルホン酸、12-クラウン-4、18-クラウン-6、[6]パラシクロファン、[2,2]パラシクロファン、ククルビット[6]ウリル及びククルビット[8]ウリルの群から選ばれる少なくとも1種が例示される。これらのホスト部位は、置換基を有していてもよい。すなわち、ホスト部位は、そのホスト部位の誘導体であってもよい。

10

【0033】

ホスト部位としては、シクロデキストリン又はその誘導体であることが好ましい(本明細書においてシクロデキストリンという語はシクロデキストリンを化学的に誘導したものも含む)。好ましくは β -シクロデキストリン、より好ましくは γ -シクロデキストリンであることが望ましい。この場合、環状分子の口径が大きいため、高分子主鎖がホスト分子を貫通する割合が多くなり、結果、可動性架橋が多く形成され、高分子材料の機械的物性が向上し、特に、破断ひずみに優れ、伸長率及び柔軟性に優れる。

20

【0034】

なお、シクロデキストリン誘導体の種類は特に限定されず、例えば、公知の方法によって製造されたシクロデキストリン誘導体をホスト部位として適用することができる。

【0035】

ホスト基は、シクロデキストリン又はその誘導体の水酸基由来の酸素原子にメチレン基($-CH_2-$)が結合した基であってもよい。この場合、上記メチレン基は高分子の主鎖又は側鎖に結合し得る。上記メチレン基($-CH_2-$)は、高分子主鎖とホスト部位であるシクロデキストリンとのいわゆるリンカーの役割を果たす。これにより、高分子に柔軟性が付与されるので、その結果、高分子材料の破断ひずみが高くなり、伸長性及び柔軟性に優れる。

30

【0036】

上記メチレン基は、高分子の側鎖に結合することができ、より具体的に、高分子の側鎖がエステル基を有する場合は、エステル基の酸素原子にメチレン基が結合することができ、高分子の側鎖がアミド基を有する場合は、アミド基の窒素原子にメチレン基が結合することができる。また、メチレン基は、主鎖のC-C炭素原子に結合してもよい。

【0037】

上記可動性架橋高分子の主鎖としては、各種重合性単量体を重合したものであれば特に限定されず、上記環状のホスト基を貫通できる大きさであればよい。

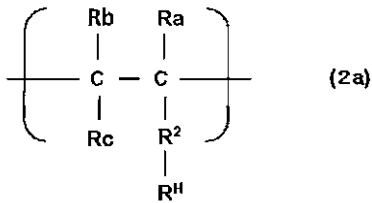
40

【0038】

上記可動性架橋高分子は、例えば、後記一般式(2a)で表される構成単位を少なくとも一部に含有するものであってもよい。

【0039】

【化3】



【0040】

式(2a)中、Raは水素原子、メチル基又はフッ素基、Rbは、水素原子又はフッ素基、Rcは、水素原子又はフッ素基、R²はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基、1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基、1個以上の置換基を有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシ基からなる群より選択される1個の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基又は -C(O)NH-(CH₂)_n-O-C(O)- (nは2~8)を示し、R^Hはホスト基を示す。

10

【0041】

式(2a)中、R²が1個以上の置換基を有していてもよいアルコキシ基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、当該アルコキシ基として炭素数1~10のアルコキシ基が例示され、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、これらは直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよい。

20

【0042】

式(2a)中、R²が1個以上の置換基を有していてもよいチオアルコキシ基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、当該チオアルコキシ基として炭素数1~10のチオアルコキシ基が例示され、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられ、これらは直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよい。

30

【0043】

式(2a)中、R²が1個以上の置換基を有していてもよいアルキル基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、当該アルキル基として炭素数1~30のアルキル基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらは直鎖状及び分枝鎖状のいずれであってもよい。

【0044】

式(2a)中、R²が1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、アミノ基の窒素原子が主鎖(C-C結合)の炭素原子と結合し得る。

40

【0045】

式(2a)中、R²が1個以上の置換基を有していてもよいアミド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、アミド基の炭素原子が主鎖(C-C結合)の炭素原子と結合し得る。

【0046】

式(2a)中、R²がアルデヒド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2個の基である場合、アルデヒド基の炭素原子が主鎖(C-C結合)の炭素原子と結合し得る。

式(2a)中、R²がカルボキシ基から1個の水素原子を除去することにより形成される

50

2 価の基である場合、カルボキシ基の炭素原子が主鎖（C - C 結合）の炭素原子と結合し得る。

式（2 a）中、R^Hとしては、上述したホスト基が例示される。

【0047】

式（2 a）中、R²はアミド基及びカルボキシ基からなる群より選択される1 価の基から1 個の水素原子を除去することにより形成される2 価の基であることが好ましい。すなわち、式（2 a）で表される構成単位は、水素原子がR^Hで置換されたアミド基を側鎖に有する構造及び水素原子がR^Hで置換されたカルボキシ基を側鎖に有する構造の少なくともいずれか一方を有していることが好ましい。この場合、本開示の可動性架橋高分子の製造が容易となりやすい。

【0048】

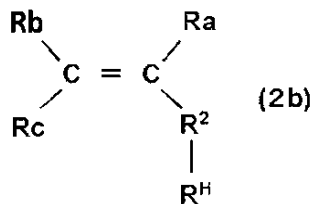
上記の構成単位はフッ素基を有していなくてもよく、フッ素基を有する場合フッ素原子の数は10以下であることが好ましい。

【0049】

なお、上記（2 a）で表される構造は、以下の一般式（2 b）で表される単量体を重合させることで形成される構造である。

【0050】

【化4】



【0051】

式（2 b）中、R a、R b、R c、R²及びR^Hは、式（2 a）中におけるR a、R b、R c、R²及びR^Hと同義である。

【0052】

上記可動性架橋高分子は、式（2 a）で表される構造以外のその他の構成単位を有するものであってもよい。

【0053】

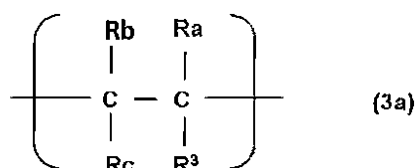
本開示の可動性架橋高分子はそれぞれ、更に、ホスト基を含まないその他の構成単位を有することもできる。このような構成単位としては特に限定されず、上述のホスト基を有する構成単位と共重合可能な構成単位であればよい。

【0054】

上記共重合可能な構成単位としては、例えば、後記式（3 a）で表される構成単位を含有してもよい。

【0055】

【化5】



【0056】

式（3 a）中、R aは水素原子、メチル基又はフッ素基、R bは、水素原子又はフッ素基、R cは、水素原子又はフッ素基、R³はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシル基、チオール基、1 個以上の置換基を有してもよいアミノ基、1 個の置換基を有してもよいカルボキシ基又は1 個以上の置換基を有してもよいアミド基を示す。

【0057】

10

20

30

40

50

式(3a)中、 R^3 が1個の置換基を有するカルボキシ基である場合、カルボキシ基の水素原子がアルキル基(例えば、メチル基、エチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基)で置換されたカルボキシ基が挙げられる。

【0058】

式(3a)中、 R^3 が1個以上の置換基を有するアミド基、すなわち、第2級アミド又は第3級アミドである場合、第1級アミドの少なくとも一つの水素原子又は2個の水素原子がアルキル基(例えば、メチル基、エチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基)で置換されたアミド基が挙げられる。

【0059】

また、式(3a)中、 R^3 は、アミノ基；アミド基；水素原子がアルキル基、水酸基又はアルコキシル基で置換されたアミド基；カルボキシ基；水素原子がアルキル基、ヒドロキシアルキル基(例えばヒドロキシエチル基)又はアルコシル基で置換されたカルボキシ基；であることが好ましい。

10

【0060】

なお、式(2a)及び(3a)における R^a 、 R^b 及び R^c は互いに同一でもよいし、異なってもよい。

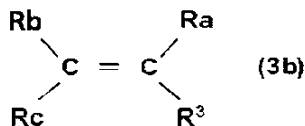
【0061】

なお、上記(3a)で表される構造は、以下の一般式(3b)で表される単量体を重合させることで形成される構造である。

【0062】

20

【化6】



【0063】

[式(3b)中、

R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^3 は、式(3a)におけるそれらと同義である。]

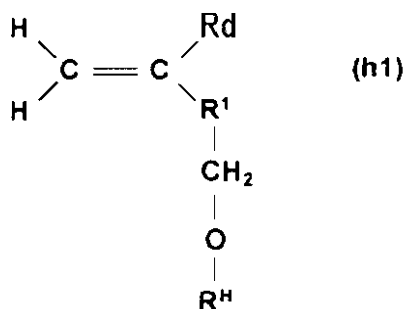
【0064】

下記の一般式(h1)で表されるホスト基含有重合性単量体からなる構成単位を少なくとも一部に含有する重合体である高分子も、本開示の一つの電気化学デバイス用結着剤である

30

【0065】

【化7】



40

(式(h1)中、 R^d は水素原子またはメチル基を示し、 R^H は前記ホスト基を示し、 R^1 はヒドロキシル基、チオール基、1個以上の置換基を有してもよいアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいチオアルコキシ基、1個以上の置換基を有してもよいアルキル基、1個以上の置換基を有してもよいアミノ基、1個以上の置換基を

50

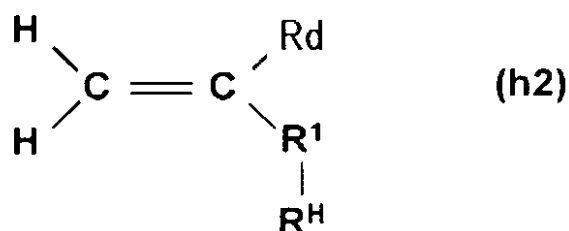
有していてもよいアミド基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群より選択される1価の基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基を示す。)

【0066】

あるいは、ホスト基含有重合性単量体は、下記の一般式(h2)

【0067】

【化8】



10

【0068】

(式(h2)中、R^d、R^H及びR¹はそれぞれ式(h1)のR^d、R^H及びR¹と同義である。)

で表される化合物を挙げることができる。

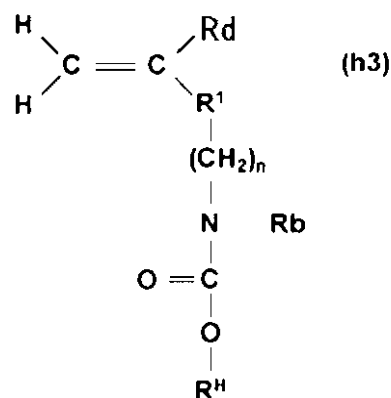
【0069】

20

さらには、ホスト基含有重合性単量体は、下記の一般式(h3)

【0070】

【化9】



30

(式(h3)中、R^d、R^H及びR¹はそれぞれ式(h1)のR^d、R^H及びR¹と同義である。nは1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~5の整数である。R^bは、水素又は炭素数1~20のアルキル基(好ましくは炭素数1~10のアルキル基、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基)をで表される化合物を挙げることができる。

40

【0071】

なお、式(h1)~(h3)で表されるホスト基含有重合性単量体におけるホスト基R^Hは、シクロデキストリン誘導体から1個の水酸基が除された1価の基である場合の例である。

【0072】

また、ホスト基含有重合性単量体は、式(h1)~(h3)で表される化合物のうちの1種単独とすることができ、あるいは2種以上を含むことができる。この場合、式(h1)~(h3)のR^dは互いに同一又は異なる場合がある。同様に、式(h1)~(h3)のR^H、並びに式(h1)~(h3)のR¹は各々互いに同一又は異なる場合がある。

50

【0073】

式(h1)~(h3)で定義される置換基は、特に限定されない。例えば、置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基、スルホン基、シアノ基等を挙げることができる。

【0074】

(h1)~(h3)において、 R^1 が1個以上の置換基を有していてもよいアミノ基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であれば、アミノ基の窒素原子がC=C二重結合の炭素原子と結合し得る。

【0075】

(h1)~(h3)において、 R^1 が1個以上の置換基を有していてもよいアミド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であれば、アミド基の炭素原子がC=C二重結合の炭素原子と結合し得る。

【0076】

(h1)~(h3)において、 R^1 がアルデヒド基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基であれば、アルデヒド基の炭素原子がC=C二重結合の炭素原子と結合し得る。

【0077】

(h1)~(h3)において、 R^1 がカルボキシル基から1個の水素原子を除去することにより形成される2価の基である場合、カルボキシル基の炭素原子がC=C二重結合の炭素原子と結合し得る。

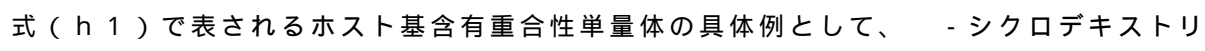
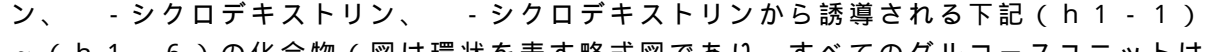
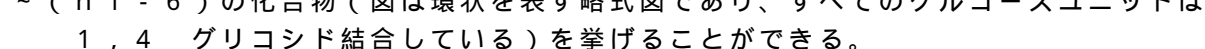
【0078】

(h1)~(h3)で表されるホスト基含有重合性単量体は、例えば、(メタ)アクリル酸エステル誘導体(すなわち、 R^1 が-COO-)、(メタ)アクリルアミド誘導体(すなわち、 R^1 が-CONH-又は-CONR-であり、Rは前記置換基と同義である)であることが好ましい。この場合、重合反応が進みやすく、また、得られる高分子材料の靱性及び強度もより高くなり得る。なお、本明細書において(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルのいずれかを示す。

【0079】

前記-CONR-のRとしては、例えば、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましく、炭素数1~6のアルキル基が特に好ましい。

【0080】

式(h1)で表されるホスト基含有重合性単量体の具体例として、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン、-シクロデキストリンから誘導される下記(h1-1)~(h1-6)の化合物(図は環状を表す略式図であり、すべてのグルコースユニットは1,4グリコシド結合している)を挙げることができる。

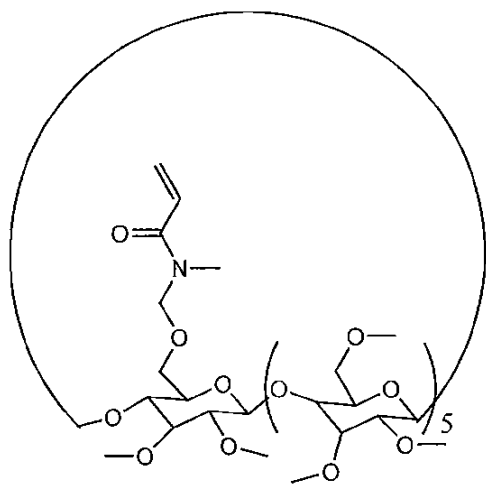
【0081】

10

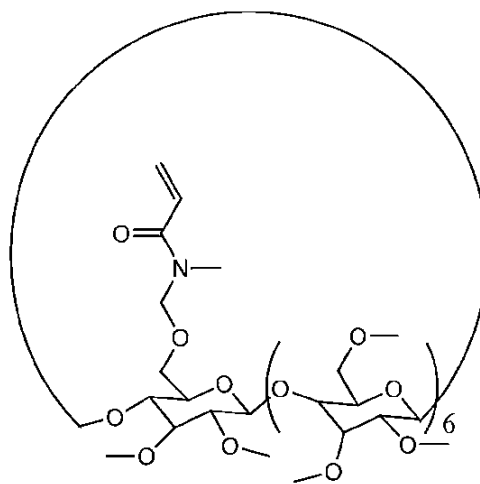
20

30

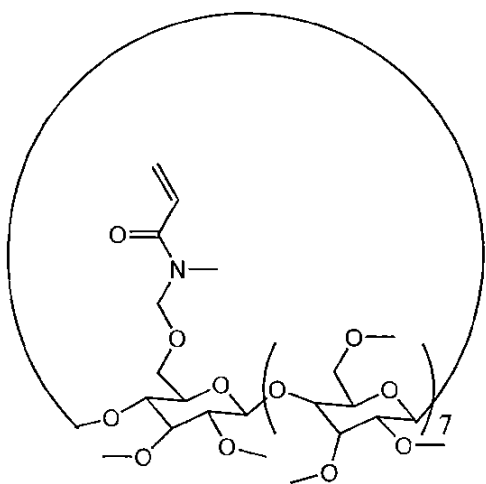
【化10】



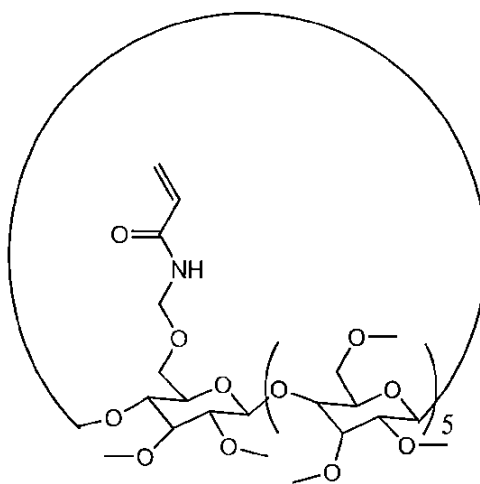
(h1-1)



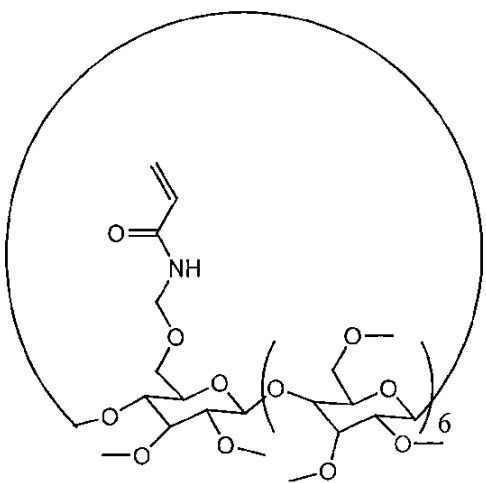
(h1-2)



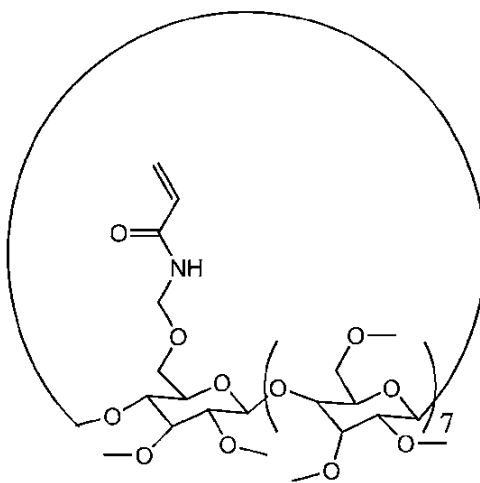
(h1-3)



(h1-4)



(h1-5)



(h1-6)

【0082】

式(h1-1)、(h1-2)及び(h1-3)で表される化合物は、式(h1)において、 R^1 が $-CONR-$ (R =メチル基)であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体におけるN-1個の水酸基の水素原子がメチル基で置換されている。なお、これら(h1-1)

10

20




30

40

50




、(h1-2)及び(h1-3)で表される化合物では、後記するシクロデキストリン誘導体における水酸基の水素原子のメチル置換と同じ反応により、各化合物中のアミド部位の窒素原子のメチル置換を行うことができる。つまり、一段階の反応で、シクロデキストリン部位のメチル化及びアミド部位のメチル化を行うことができ、式(h1-1)、(h1-2)及び(h1-3)で表される化合物を容易に得ることができるという利点がある。後記式(h2-1)、(h2-2)及び(h2-3)も同様である。

【0083】

式(h1-4)、(h1-5)及び(h1-6)で表される化合物は、式(h1)において、R¹が-CONH-であって、それぞれ、-シクロデキストリン誘導体、-シクロデキストリン誘導体、-シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体におけるN-1個の水酸基の水素原子がメチル基で置換されている。

10

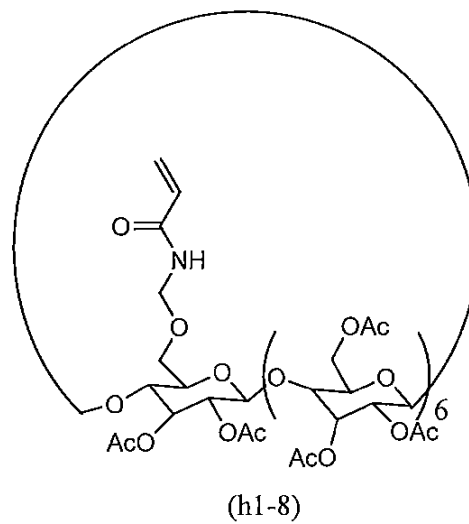
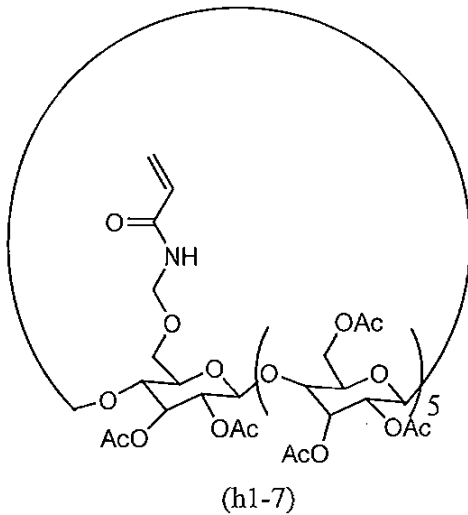
【0084】

さらに、式(h1)で表されるホスト基含有重合性単量体の具体例として、-シクロデキストリン、-シクロデキストリン、-シクロデキストリンから誘導される下記(h1-7)~(h1-9)の化合物(図は環状を表す略式図であり、すべてのグルコースユニットは1,4-グリコシド結合している)を挙げるることができる。

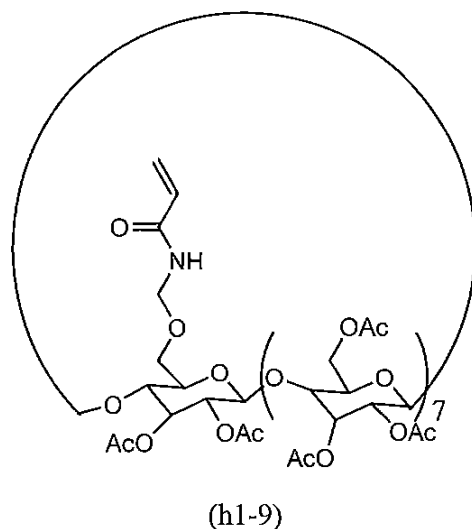
【0085】

【化11】

20



30



40

【0086】

50

式 (h1-7)、(h1-8) 及び (h1-9) で表される化合物は、式 (h1) において R^1 が $-\text{CONH}-$ であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体における $N-1$ 個の水酸基の水素原子がアセチル基 (各式において「Ac」と表示) で置換されている。

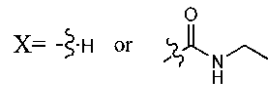
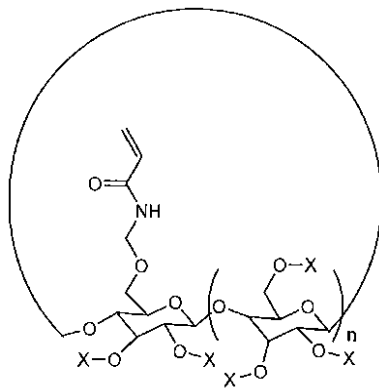
【0087】

さらに、式 (h1) で表されるホスト基含有重合性単量体の具体例として、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンから誘導される下記式 (h1-10) の化合物 (図は環状を表す略式図であり、すべてのグルコースユニットは 1,4-グリコシド結合している) を挙げることができる。

10

【0088】

【化12】



20

(h1-10)

【0089】

式 (h1-10) において、少なくとも 1 個の X は水素原子であり、また、少なくとも 1 個の X は $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ (エチルカルバメート基) である。n は 5, 6 又は 7 である。

【0090】

式 (h1-10) で表される化合物は、式 (h1) において R^1 が $-\text{CONH}-$ であって、シクロデキストリン誘導体から 1 個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、シクロデキストリン誘導体における $N-1$ 個の水酸基の水素原子が前記 X で置換されている。

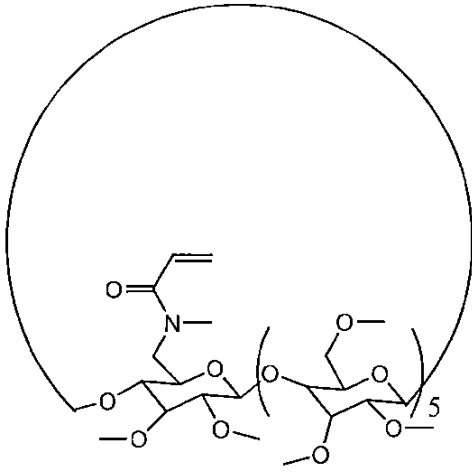
30

【0091】

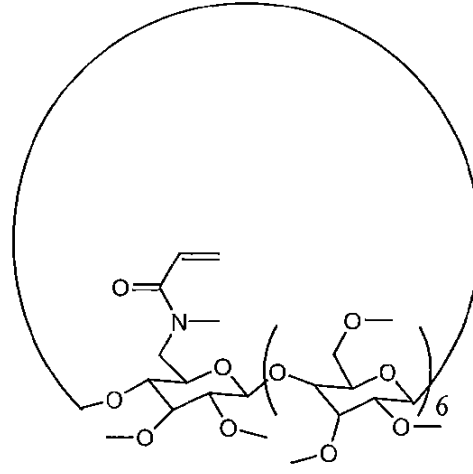
式 (h2) で表されるホスト基含有重合性単量体の具体例として、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンから誘導される下記 (h2-1) ~ (h2-9) の化合物 (図は環状を表す略式図であり、すべてのグルコースユニットは 1,4-グリコシド結合している) を挙げることができる。

【0092】

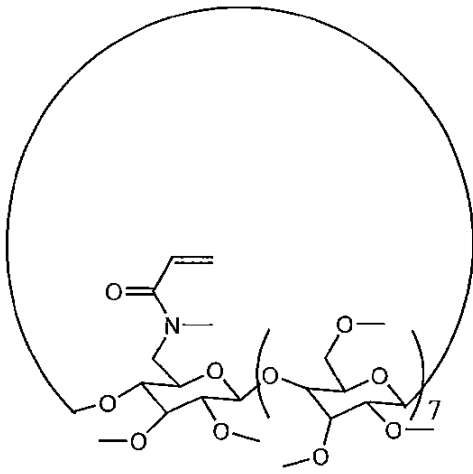
【化 1 3】



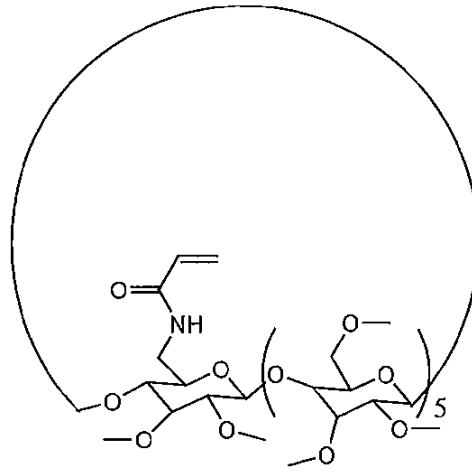
(h2-1)



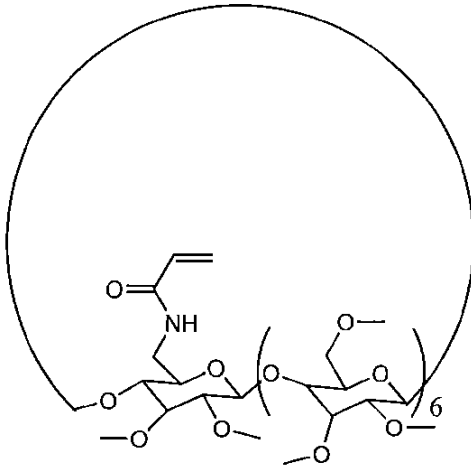
(h2-2)



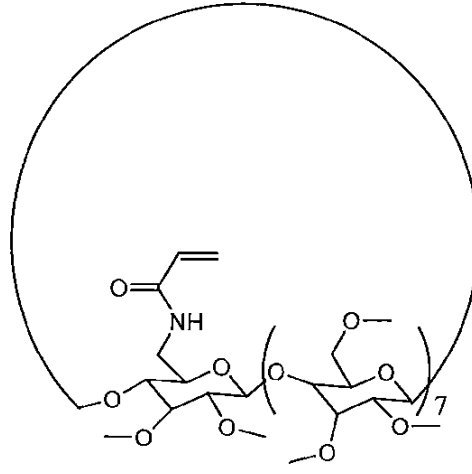
(h2-3)



(h2-4)



(h2-5)



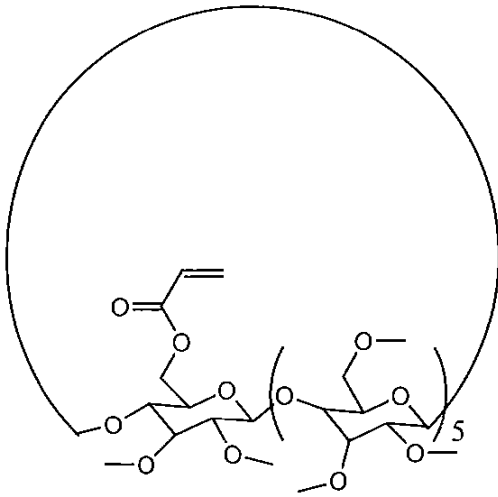
(h2-6)

10

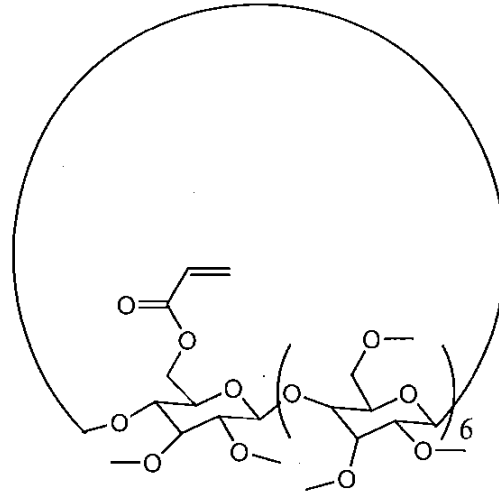
20

30

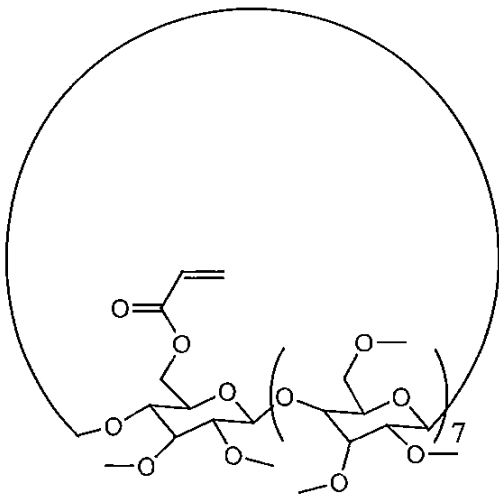
40



(h2-7)



(h2-8)



(h2-9)

【0093】

式(h2-1)、(h2-2)及び(h2-3)で表される化合物は、式(h2)においてR¹が-CO-NR-(R=メチル基)であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体におけるN-1個の水酸基の水素原子がメチル基で置換されている。

【0094】

式(h2-4)、(h2-5)及び(h2-6)で表される化合物は、式(h2)においてR¹が-CONH-であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体におけるN-1個の水酸基の水素原子がメチル基で置換されている。

【0095】

式(h2-7)、(h2-8)及び(h2-9)で表される化合物は、式(h2)においてR¹が-COO-であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体におけるN-1個の水酸基の

10

20

30

40

50

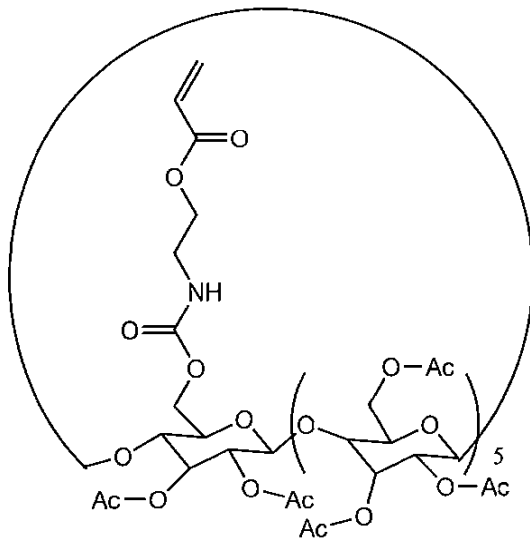
水素原子がメチル基で置換されている。

【0096】

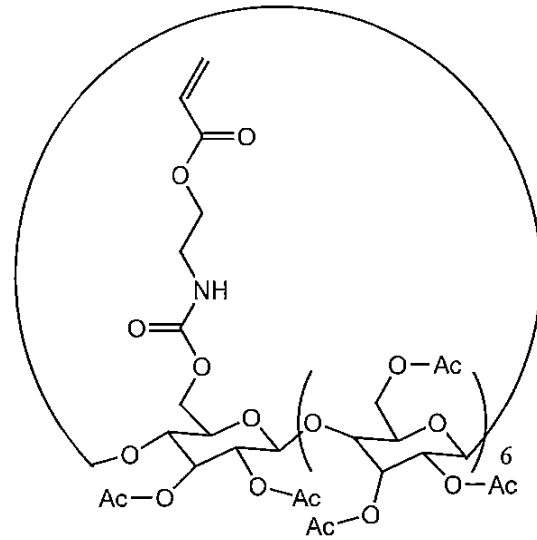
式(h3)で表されるホスト基含有重合性単量体の具体例として、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンから誘導される下記(h3-1)~(h3-3)の化合物(図は環状を表す略式図であり、すべてのグルコースユニットは1,4グリコシド結合している)を挙げることができる。

【0097】

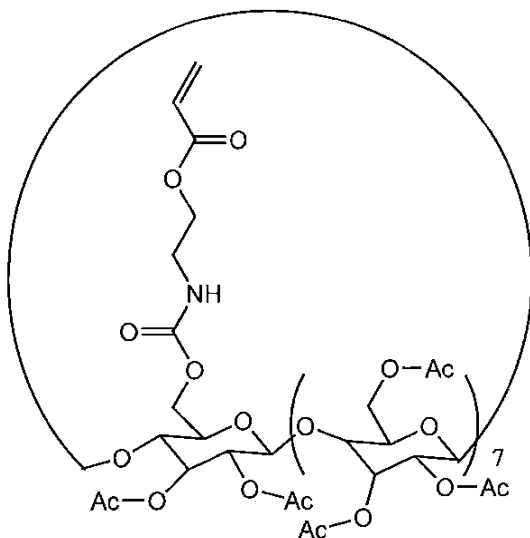
【化14】



(h3-1)



(h3-2)



(h3-3)

【0098】

式(h3-1)、(h3-2)及び(h3-3)で表される化合物は、式(h3)において R^1 が $-COO-$ 、 $n=2$ 及び R^b が水素原子であって、それぞれ、 α -シクロデキストリン誘導体、 β -シクロデキストリン誘導体、 γ -シクロデキストリン誘導体から一個の水酸基が除されたホスト基を有している。また、いずれも、シクロデキストリン誘導体における $N-1$ 個の水酸基の水素原子がアセチル基(Ac)で置換されている。式(h3-1)、(h3-2)及び(h3-3)において、 R^b の位置の水素原子は、メチル基で置き換えられてもよい。

【0099】

10

20

30

40

50

上記(h 1 - 1) ~ (h 1 - 9)、(h 2 - 1) ~ (h 2 - 9)及び(h 3 - 1) ~ (h 3 - 3)で表されるホスト基含有重合性単量体はいずれもアクリル系であるが、メタ位の水素がメチル基に置き換えられた構造、すなわちメタクリル系であっても本開示の効果は阻害されない。

【0100】

上記式(h 1) ~ (h 3)で表されるホスト基含有重合性単量体以外の重合性単量体を組み合わせて重合することもできる。

その他の重合性単量体としては特に限定されず、上述した式で表される構成単位を含有する共重合可能な単量体等を挙げることができる。

【0101】

また、上述した本開示の可動性架橋高分子は、主鎖をC - C結合で構成することができるものであるため、特許文献2等に記載されたポリエチレングリコールを主鎖とするものよりも耐久性に優れ、破壊が生じにくい点で特に好ましいものである。

【0102】

本開示の可動性架橋高分子において、ホスト基の割合は可動性架橋高分子の固形分全量に対して下限0.001、上限0.3(重量比)の範囲であることが好ましい。また下限は0.01であることがより好ましく、上限は0.2であることがより好ましい。下限を下回ると、十分な効果を得られないおそれがある。上限を上回ると、高分子の伸張性を低下させるおそれがある。

本開示の可動性架橋高分子は、さらにゲスト基を有するものであってもよく、有しないものであってもよいが、ゲスト基を有しないものであることが好ましい。なお、ここでいう「ゲスト基」とは、上記ホスト基に包接されるような官能基を意味する。

【0103】

(電極合剤)

本開示は、上述の電気化学デバイス用結着剤と、電極活物質と、水又は非水溶剤とからなる電極合剤でもある。上記電極活物質は、正極活物質、及び、負極活物質に分けられる。上記正極活物質及び負極活物質としては特に限定されず、鉛電池、ニッカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池、アルカリ金属硫黄電池等の二次電池、電気二重層キャパシタ等の公知の電気化学デバイスに使用されているものを挙げることができる。

【0104】

<正極>

上記正極活物質としては特に限定されず、公知の電気化学デバイスに使用されるものを挙げることができる。リチウムイオン二次電池の正極活物質について具体的に説明すると、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、硫黄系材料、導電性高分子等が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0105】

リチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、LiCoO₂等のリチウム・コバルト複合酸化物、LiNiO₂等のリチウム・ニッケル複合酸化物、LiMnO₂、LiMn₂O₄、Li₂MnO₃等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したものと等が挙げられる。上記置換したものとしては、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・マンガン・アルミニウム複合酸化物、リチウム・チタン複合酸化物等が挙げられ、より具体的には、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.33}Co

10

20

30

40

50

$0.33\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0106】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム含有遷移金属リン酸化合物の具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。

10

【0107】

特に、高電圧、高エネルギー密度、あるいは、充放電サイクル特性等の観点から、 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 が好ましい。

【0108】

上記硫黄系材料としては、硫黄原子を含む材料が例示でき、単体硫黄、金属硫化物、及び、有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、単体硫黄がより好ましい。上記金属硫化物は金属多硫化物であってもよい。上記有機硫黄化合物は、有機多硫化物であってもよい。

20

【0109】

上記金属硫化物としては、 LiS_x ($0 < x \leq 8$)で表される化合物； Li_2S_x ($0 < x \leq 8$)で表される化合物； TiS_2 や MoS_2 等の二次元層状構造をもつ化合物；一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (MeはPb, Ag, Cuをはじめとする各種遷移金属)で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物等が挙げられる。

【0110】

上記有機硫黄化合物としては、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

【0111】

上記有機硫黄化合物は、カーボン等の細孔を有する材料に担持させて、炭素複合材料として用いる場合がある。炭素複合材料中に含まれる硫黄の含有量としては、サイクル性能に一層優れ、過電圧が更に低下することから、上記炭素複合材料に対して、10~99重量%が好ましく、20重量%以上がより好ましく、30重量%以上が更に好ましく、40重量%以上が特に好ましく、また、85重量%以下が好ましい。

30

上記正極活物質が上記硫黄単体の場合、上記正極活物質に含まれる硫黄の含有量は、上記硫黄単体の含有量と等しい。

【0112】

導電性高分子としては、p-ドーピング型の導電性高分子やn-ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

40

【0113】

また、これら正極活物質の表面に、主体となる正極活物質を構成する物質とは異なる組成の物質が付着したものをを用いることもできる。表面付着物質としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等の酸化物、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩、炭酸リチウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩等、有機高分子等が挙げられる。

【0114】

これら表面付着物質は、例えば、溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加、乾燥

50

する方法、表面付着物質前駆体を溶媒に溶解又は懸濁させて正極活物質に含浸添加後、加熱等により反応させる方法、正極活物質前駆体に添加して同時に焼成する方法等により正極活物質表面に付着させることができる。

【0115】

表面付着物質の量としては、正極活物質に対して重量で、下限として好ましくは0.1 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、上限として好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは5%以下で用いられる。表面付着物質により、正極活物質表面での非水系電解液の酸化反応を抑制することができるが、電池寿命を向上させることができるが、その付着量が少なすぎる場合その効果は十分に発現せず、多すぎる場合には、リチウムイオンの出入りを阻害するため抵抗が増加する
10

【0116】

正極活物質の粒子の形状は、従来用いられるような、塊状、多面体状、球状、楕円球状、板状、針状、柱状等が用いられるが、中でも一次粒子が凝集して、二次粒子を形成し、その二次粒子の形状が球状ないし楕円球状であるものが好ましい。通常、電気化学素子はその充放電に伴い、電極中の活物質が膨張収縮をするため、そのストレスによる活物質の破壊や導電パス切れ等の劣化がおきやすい。そのため一次粒子のみの単一粒子活物質であるよりも、一次粒子が凝集して、二次粒子を形成したものである方が膨張収縮のストレスを緩和して、劣化を防ぐため好ましい。また、板状等軸配向性の粒子であるよりも球状ないし楕円球状の粒子の方が、電極の成形時の配向が少ないため、充放電時の電極の膨張収縮
20

【0117】

正極活物質のタップ密度は、通常1.5 g/cm³以上、好ましくは2.0 g/cm³以上、更に好ましくは2.5 g/cm³以上、最も好ましくは3.0 g/cm³以上である。正極活物質のタップ密度が上記下限を下回ると正極活物質層形成時に、必要な分散媒量が増加すると共に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極活物質層への正極活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される場合がある。タップ密度の高い金属複合酸化物粉体を用いることにより、高密度の正極活物質層を形成することができる。タップ密度は一般に大きいほど好ましく特に上限はないが、通常4.5 g/cm³以下、好ましくは4.3 g/cm³以下である。
30

【0118】

正極活物質のタップ密度は、目開き300 μmの篩を通過させて、20 cm³のタッピングセルに試料を落下させてセル容積を満たした後、粉体密度測定器（例えば、セイシン企業社製タップデンスー）を用いて、ストローク長10 mmのタッピングを1000回行なって、その時の体積と試料の重量から求めた密度をタップ密度として定義する。

【0119】

正極活物質の粒子のメジアン径d₅₀（一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には二次粒子径）は通常0.1 μm以上、好ましくは0.5 μm以上、より好ましくは1 μm以上、最も好ましくは3 μm以上で、通常20 μm以下、好ましくは18 μm以下、より好ましくは16 μm以下、最も好ましくは15 μm以下である。上記下限を下回ると、高嵩密度品が得られなくなる場合があり、上限を超えると粒子内のリチウムの拡散に時間がかかるため、電池性能の低下をきたしたり、電池の正極作成すなわち活物質と導電剤やバインダー等を溶媒でスラリー化し、薄膜状に塗布する際に、スジを引く等の問題を生ずる場合がある。ここで、異なるメジアン径d₅₀をもつ正極活物質を2種類以上混合することで、正極作成時の充填性を更に向上させることもできる。
40

【0120】

なお、本開示におけるメジアン径d₅₀は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって測定される。粒度分布計としてH O R I B A社製L A - 9 2 0を用いる場合、測定の際に用いる分散媒として、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い
50

、5分間の超音波分散後に測定屈折率1.24を設定して測定される。

【0121】

一次粒子が凝集して二次粒子を形成している場合には、正極活物質の平均一次粒子径としては、通常0.01 μm 以上、好ましくは0.05 μm 以上、更に好ましくは0.08 μm 以上、最も好ましくは0.1 μm 以上で、通常3 μm 以下、好ましくは2 μm 以下、更に好ましくは1 μm 以下、最も好ましくは0.6 μm 以下である。上記上限を超えると球状の二次粒子を形成し難く、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が大きく低下するために、出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる場合がある。逆に、上記下限を下回ると、通常、結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる場合がある。なお、一次粒子径は、走査電子顕微鏡(SEM)を用いた観察により測定される。具体的には、10000倍の倍率の写真で、水平方向の直線に対する一次粒子の左右の境界線による切片の最長の値を、任意の50個の一次粒子について求め、平均値をとることにより求められる。

10

【0122】

正極活物質のBET比表面積は、0.2 m^2/g 以上、好ましくは0.3 m^2/g 以上、更に好ましくは0.4 m^2/g 以上で、50 m^2/g 以下、好ましくは10 m^2/g 以下、更に好ましくは5.0 m^2/g 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいとタップ密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすい場合がある。

20

【0123】

BET比表面積は、表面積計(例えば、大倉理研製全自動表面積測定装置)を用い、試料に対して窒素流通下150で30分間、予備乾燥を行なった後、大気圧に対する窒素の相対圧の値が0.3となるように正確に調整した窒素ヘリウム混合ガスを用い、ガス流動法による窒素吸着BET1点法によって測定した値で定義される。

【0124】

正極活物質の製造法としては、無機化合物の製造法として一般的な方法が用いられる。特に球状ないし楕円球状の活物質を作成するには種々の方法が考えられるが、例えば、遷移金属硝酸塩、硫酸塩等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、攪拌をしながらpHを調節して球状の前駆体を作成回収し、これを必要に応じて乾燥した後、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、必要に応じ他の元素の原料物質を水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これにLiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源を加えて高温で焼成して活物質を得る方法、また、遷移金属硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、酸化物等の遷移金属原料物質と、LiOH、Li₂CO₃、LiNO₃等のLi源と、必要に応じ他の元素の原料物質とを水等の溶媒中に溶解ないし粉碎分散して、それをスプレードライヤー等で乾燥成型して球状ないし楕円球状の前駆体とし、これを高温で焼成して活物質を得る方法等が挙げられる。

30

【0125】

なお、本開示において、正極活物質は1種を単独で用いても良く、異なる組成又は異なる粉体物性の2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

40

【0126】

<負極>

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。上記負極活物質としては特に限定されず、公知の電気化学デバイスに使用されるものを挙げることができる。リチウムイオン二次電池の正極活物質について具体的に説明すると、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせ併用してもよい

50

。

【0127】

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ/又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスが

10

【0128】

上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、カーボンナノチューブ、グラフェン、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素質、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

20

【0129】

上記負極活物質として用いられる金属材料(但し、リチウムチタン複合酸化物を除く)としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ(以下、「特定金属元素」と略記)の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0130】

特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

30

【0131】

Liと合金化可能な金属粒子は、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサイクル寿命の点から、金属粒子は、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等からなる群から選ばれる金属又はその化合物であることが好ましい。また、2種以上の金属からなる合金を使用しても良く、金属粒子が、2種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。これらの中でも、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからなる群から選ばれる金属又はその金属化合物が好ましい。金属化合物として、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。また、2種以上の金属からなる合金を使用しても良い。

40

【0132】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ

50

素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

【0133】

Liと合金可能な金属粒子の中でも、Si又はSi金属化合物が好ましい。Si金属化合物は、Si金属酸化物であることが好ましい。Si又はSi金属化合物は、高容量化の点で、好ましい。本明細書では、Si又はSi金属化合物を総称してSi化合物と呼ぶ。Si化合物としては、具体的には、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z = C$ 、 N)等が挙げられる。Si化合物は、好ましくは、Si金属酸化物であり、Si金属酸化物は、一般式で表すと SiO_x である。この一般式 SiO_x は、二酸化Si(SiO_2)と金属Si(Si)とを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 < x < 2$ である。Si O_x は、黒鉛と比較して理論容量が大きく、更に非晶質SiあるいはナノサイズのSi結晶は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能となる。

10

Si金属酸化物は、具体的には、 SiO_x と表されるものであり、xは $0 < x < 2$ であり、より好ましくは、0.2以上、1.8以下、更に好ましくは、0.4以上、1.6以下、特に好ましくは、0.6以上、1.4以下であり、 $x = 0$ がとりわけ好ましい。この範囲であれば、高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

【0134】

また、Si又はSnを第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも1種である。

20

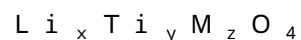
【0135】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物(以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記)が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電解液電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

30

【0136】

上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



[式中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

で表される化合物であることが好ましい。

上記組成の中でも、

(i) $1.2 < x < 1.4$ 、 $1.5 < y < 1.7$ 、 $z = 0$

(ii) $0.9 < x < 1.1$ 、 $1.9 < y < 2.1$ 、 $z = 0$

(iii) $0.7 < x < 0.9$ 、 $2.1 < y < 2.3$ 、 $z = 0$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

40

【0137】

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、(ii)では $Li_1Ti_2O_4$ 、(iii)では $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ である。また、 $Z = 0$ の構造については、例えば、 $Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【0138】

電極活物質(正極活物質又は負極活物質)の含有量は、得られる電極の容量を増やすため

50

に、電極合剤中40重量%以上が好ましい。

【0139】

上記電極合剤は、更に導電剤を含んでもよい。上記導電剤は、導電性を向上させるために配合される添加物であり、黒鉛、ケッチェンブラック、逆オパール炭素、アセチレンブラックなどのカーボン粉末や、気相成長炭素繊維(VGCF)、グラフェンシート、カーボンナノチューブ(CNT)などの種々の炭素繊維などとすることができる。

【0140】

本開示の電極合剤は、さらに水系溶媒又は有機溶媒の分散媒を含むものである。水系溶媒としては、通常、水が用いられるが、これにエタノール等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の環状アミド類等の有機溶媒を、水に対して30重量%以下の範囲で併用することもできる。また、有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；更に、それらの混合溶剤等の低沸点の汎用有機溶剤を挙げることができる。なお、これらは何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。なかでも、電極合剤の安定性、塗工性に優れている点から、N-メチル-2-ピロリドン、及びノ又は、N,N-ジメチルアセトアミドであることが好ましい。

【0141】

また、スラリーの安定化のため増粘剤を用いることができる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。増粘剤は必要に応じて使用すればよいが、使用する場合には、負極活物質層中における増粘剤の含有量が通常0.5重量%以上、5重量%以下の範囲で用いることが好ましい。

【0142】

上記電極合剤中の上記分散媒の配合量は、集電体への塗布性、乾燥後の薄膜形成性等を考慮して決定される。上記電気化学デバイス用結着剤と上記分散媒との割合は、重量比で0.5:99.5~20:80が好ましい。

【0143】

上記電極合剤は、集電体との接着性を更に向上させるため、例えば、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド系樹脂等を更に含んでもよい。また、架橋剤を添加し、線や電子線等の放射線を照射して架橋構造を形成させてもよい。架橋処理法としては放射線照射に留まらず、他の架橋方法、例えば熱架橋が可能なアミン基含有化合物、シアヌレート基含有化合物等を添加して熱架橋させてもよい。

【0144】

上記電極合剤は、スラリーの分散安定性を向上させるために、界面活性作用等を有する樹脂系やカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の分散剤を添加してもよい。さらに、スチレンブタジエンゴム、セルロース、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の従来公知の結着剤を併用してもよい。

【0145】

上記電極合剤における本開示の電気化学デバイス用結着剤の配合割合は、好ましくは電極合剤の0.05~20重量%であり、より好ましくは1~10重量%である。

【0146】

上記電気化学デバイス用結着剤を含む電極合剤を調製する方法としては、該結着剤を上記分散媒に溶解又は分散させた溶液又は分散液に上記電極活物質を分散、混合させるといった方法が一般的である。そして、得られた電極合剤を、金属箔又は金属網等の集電体に均一に塗布、乾燥、必要に応じてプレスして集電体上へ薄い電極合剤層を形成し薄膜状電極

10

20

30

40

50

とする。

【0147】

そのほか、例えば結着剤と電極活物質を先に混合した後、上記分散媒を添加し合剤を作製してもよい。また、結着剤と電極活物質を加熱溶融し、押出機で押し出して薄膜の合剤を作製しておき、導電性接着剤や汎用性有機溶剤を塗布した集電体上に貼り合わせて電極シートを作製することもできる。更に、予め予備成形した電極活物質に結着剤の溶液又は分散液を塗布してもよい。このように、結着剤としての適用方法は特に限定されない。

【0148】

(電極)

本開示は、上述した本開示の電気化学デバイス用結着剤を含む電極でもある。

10

上記電極は、集電体と、当該集電体上に形成された、上記電極活物質と上記電気化学デバイス用結着剤とからなる電極材料層とを有することが好ましい。本開示の電気化学デバイス用結着剤は、正極及び負極のいずれに使用した場合であっても本開示の効果を得ることができるため、どちらかの電極に限定されることはない。特に、本開示の電気化学デバイス用結着剤は、充放電時における電極活物質の体積に追従することができ、Si系負極材料などの高容量活物質に使用するのが好ましい。

【0149】

集電体(正極集電体及び負極集電体)としては、例えば、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等が挙げられる。中でも、正極集電体としては、アルミ箔等が好ましく、負極集電体としては銅箔等が好ましい。

20

本開示の電極は、例えば上述した方法によって製造することができる。

【0150】

(電気化学デバイス)

本開示は、上述の電極を備える電気化学デバイスでもある。

上記電気化学デバイスとしては特に限定されず、従来公知の電気化学デバイスに適用することができる。具体的には、リチウムイオン電池等の二次電池、リチウム電池等の一次電池、ラジカル電池、太陽電池(特に色素増感型太陽電池)、燃料電池;

リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタ等のキャパシタ;

アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等の各種コンデンサ;

30

エレクトロミック素子、電気化学スイッチング素子、各種電気化学センサー等を挙げることができる。

【0151】

なかでも、高容量で出力が大きいために、多量の金属イオンの移動による体積変化が大きなものとなる二次電池にも好適に使用することができる。

【0152】

(二次電池)

本開示は、上述した本開示の電極を備える二次電池でもある。本開示の二次電池においては、正極及び負極の少なくとも一方が、上述した本開示の電極であればよく、負極が上述した本開示の電極であることが好ましい。二次電池はリチウムイオン電池であることが好ましい。

40

【0153】

本開示の二次電池は、更に非水系電解液を備えることが好ましい。上記非水系電解液は特に限定されるものではないが、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチルプロピオネート等の公知の炭化水素系溶媒;フルオロエチレンカーボネート、フルオロエーテル、フッ素化カーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネート等のフッ素系溶媒の1種又は2種以上が使用できる。電解質も従来公知のものがいずれも使用でき、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCl$ 、L

50

i B r、C H₃ S O₃ L i、C F₃ S O₃ L i、L i N (F S O₂)₂、L i N (C F₃ S O₂)₂、リチウムビス(オキサラト)ボレート、L i P O₂ F₂、炭酸セシウム等を用いることができる。

【0154】

また、正極と負極との間にセパレータを介在させてもよい。セパレータとしては、従来公知のものを使用してもよいし、上述した本開示の電気化学デバイス用結着剤をコーティングに使用したセパレータを使用してもよい。

セパレータとしては従来公知のものが挙げられるが、例えば、電解液を吸収保持するガラス繊維製セパレータ、ポリマーからなる多孔性シート及び不織布を挙げることができる。多孔性シートは、例えば、微多孔質のポリマーで構成される。このような多孔性シートを構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン; PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミド、アラミドが挙げられる。特にポリオレフィン系微多孔質セパレータ及びガラス繊維製セパレータは、有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質があり、電解液との反応性を低く抑えることができることから好ましい。多孔性シートからなるセパレータの厚みは限定されないが、車両のモータ駆動用二次電池の用途においては、単層又は多層で全体の厚み4~60µmであることが好ましい。また、多孔性シートからなるセパレータの微細孔径は、最大で10µm以下(通常、10~100nm程度)、空孔率は20~80%であることが好ましい。

【0155】

不織布としては、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン(登録商標)、ポリエステル; PP、PEなどのポリオレフィン; ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを、単独又は混合して用いる。不織布セパレータの空孔率は50~90%であることが好ましい。さらに、不織布セパレータの厚さは、好ましくは5~200µmであり、特に好ましくは10~100µmである。厚さが5µm未満では電解液の保持性が悪化し、200µmを超える場合には抵抗が増大する場合がある。

【実施例】

【0156】

以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明する。以下の実施例においては特に言及しない場合は、「部」「%」はそれぞれ「重量部」「重量%」を表す。

【0157】

合成例1 (化合物Aの合成)

反応容器に、ホスト基を有する重合性単量体である6-アクリルアミドメチル-β-シクロデキストリン21mg(0.02mmol)と、後記のアクリル酸添加後の溶液濃度が2mol/kgとなるように純水を加えることで、混合物を調製した(混合工程)。全重合性単量体中、ホスト基を有する重合性単量体は1mol%である。

【0158】

この混合物を80℃以上に加温攪拌した後、アクリル酸141mg(1.96mmol)、過硫酸アンモニウム5mg(0.02mmol)、[2-(ジメチルアミノ)エチル]ジメチルアミン3.0µLを添加し、室温で1時間重合することで、高分子材料を得た。

【0159】

合成例2 (化合物Bの合成)

ホスト基を有する重合性単量体を6-アクリルアミドメチル-β-シクロデキストリンとしたこと以外は合成例1と同様の方法で高分子材料を得た。

【0160】

合成例3 (化合物Cの合成)

ホスト基を有する重合性単量体を6-アクリルアミドメチル-β-シクロデキストリンとしたこと以外は合成例1と同様の方法で高分子材料を得た。

【0161】

合成例4 (化合物Dの合成)

ホスト基を有する重合性単量体を 6 - アクリルアミドメチル - - シクロデキストリン、アクリル酸に代えアクリルアミドを用いること以外は合成例 1 と同様の方法で高分子材料を得た。

【 0 1 6 2 】

合成例 5 (化合物 E の合成)

ホスト基を有する重合性単量体であるパーアセチル - 6 - アクリルアミドメチル - - シクロデキストリン 47 mg (0 . 0 2 mmol) と、アクリル酸 71 mg (0 . 9 9 mmol) と、エチルアクリレート 99 mg (0 . 9 9 mmol) とを混合し、この混合物を 80 以上に加温攪拌した。なお、以後このアクリル酸とエチルアクリレートの総モル数を主モノマーモル数、モル比率を主モノマー比と表記する。

10

【 0 1 6 3 】

この混合物に、光開始剤イルガキュア 184 (0 . 0 2 mmol) を加え、高圧水銀ランプによる紫外線照射を 5 分間行い硬化物である高分子材料を得た。

【 0 1 6 4 】

合成例 6 (化合物 F の合成)

ホスト基を有する重合性単量体をパーアセチル - 6 - アクリルアミドメチル - - シクロデキストリンとし、これを 0 . 0 1 mol、アクリル酸とエチルアクリレートの主モノマーモル数を 1 . 9 9 mol とする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

【 0 1 6 5 】

合成例 7 (化合物 G の合成)

ホスト基を有する重合性単量体をパーアセチル - 6 - アクリルアミドメチル - - シクロデキストリンとし、これを 0 . 0 4 mol、アクリル酸とエチルアクリレートの主モノマーモル数を 1 . 9 6 mol とする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

20

【 0 1 6 6 】

合成例 8 (化合物 H の合成)

主モノマー比を 20 : 80 にする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

【 0 1 6 7 】

合成例 9 (化合物 I の合成)

主モノマー比を 40 : 60 にする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

【 0 1 6 8 】

合成例 10 (化合物 J の合成)

主モノマー比を 60 : 40 にする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

30

【 0 1 6 9 】

合成例 11 (化合物 K の合成)

主モノマー比を 80 : 20 にする以外は合成例 5 と同様の方法で高分子材料を得た。

【 0 1 7 0 】

(化合物 L)

化合物 L には市販のポリアクリル酸 (アルドリッチ社製、粘度平均分子量 450,000) を用いた。

【 0 1 7 1 】

(化合物 M)

化合物 M には市販のポリロタキサン (アドバンスト・ソフトマテリアルズ社製、商品名: セルム スーパーポリマー SH3400M (重量平均分子量 400,000)) を用いた。ポリロタキサンは線状高分子がポリエチレングリコール、環状分子がポリカプロラクトン グラフト - シクロデキストリン、末端基がアダマンタンアミンであり、環状分子が線状高分子上をスライドすることにより、高い伸縮性を示す材料である。

40

【 0 1 7 2 】

合成例 12 (電解液の調製)

高誘電率溶媒であるエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートおよび低粘度溶媒であるエチルメチルカーボネートを、体積比 30 / 20 / 50 になるように混合し、

50

これにLiPF₆を1.5モル/リットルの濃度となるように添加して、非水電解液を得た。

【0173】

実施例1～11、比較例1～2

(リチウムイオン二次電池の作製)

[正極の作製]

正極活物質としてのLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NMC)95重量%と、導電材としてのアセチレンブラック2重量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)3重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。厚さ15μmのアルミ箔集電体上に、得られた正極合剤スラリーを均一に塗布し、乾燥した後、プレス機により圧縮成形して、正極積層体とした。正極積層体を打ち抜き機で直径1.6cmの大きさに打ち抜き、円状の正極材を作製した。

10

【0174】

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛粉末およびアモルファスシリコン(SiO)と、本開示の所定の高分子とを固形分比が60/32/8(重量%比)となるように混合してスラリー状とした負極合剤スラリーを準備した。厚さ10μmの銅箔に均一に塗布、乾燥した後、プレス機により圧縮成形して、負極とした。打ち抜き機で直径1.6cmの大きさに打ち抜き円状の負極材を作製した。

【0175】

[コインセルの作製]

上記の円状の正極および負極を、厚さ20μmの微孔性ポリエチレンフィルム(セパレータ)を介して対向させ、上記で得られた非水電解液を注入し、電解液がセパレータ等に十分に浸透した後、封止し予備充電、エージングを行い、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。

20

【0176】

実施例12

人造黒鉛粉末およびアモルファスシリコン(SiO)、化合物I、化合物Lの固形分比を60/32/3/5(重量%比)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

30

【0177】

実施例13

人造黒鉛粉末およびアモルファスシリコン(SiO)、化合物I、濃度1重量%のカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)の水性ディスパーション(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1重量%)を用いてCMCの固形分比を60/32/6/2(重量%比)に変更したこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0178】

(比較例3)

負極活物質として人造黒鉛粉末およびアモルファスシリコン(SiO)を60重量%、32重量%、増粘剤、バインダーとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)の水性ディスパーション(カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度1重量%)を用い、カルボキシメチルセルロースナトリウムの固形分として4重量%、及び、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)の水性ディスパーション(スチレン-ブタジエンゴムの濃度50重量%)を用い、スチレン-ブタジエンゴムの固形分として4重量%を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。このスラリーを厚さ10μmの銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、プレスして負極とした。

40

このように得られた負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を調製した。

【0179】

50

(電池特性の測定)

(サイクル容量保持率)

上記で製造した二次電池を、45 °Cにおいて、1 Cに相当する電流で4.1 Vまで定電流-定電圧充電(以下、「CC/CV充電」と表記する。)(0.1 Cカット)した後、1 Cの定電流で3 Vまで放電し、これを1サイクルとして、1サイクル目の放電容量から初期放電容量を求めた。ここで、1 Cとは、電池の基準容量を1時間で放電する電流値を表し、例えば、0.1 Cとはその1/10の電流値を表す。再度4.1 VまでCC/CV充電(0.1 Cカット)をおこなった後、同様の方法で充放電を行い、100サイクル後の放電容量を測定した。下記式に基づき、100サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合を求め、これをサイクル容量保持率(%)とした。測定温度は、45 °Cとした。結果を下記表1に示す。

10

$(100 \text{ サイクル後の放電容量}) / (\text{初期放電容量}) \times 100 = \text{サイクル容量保持率}(\%)$

【0180】

(抵抗増加率)

所定の充放電条件(1 Cで所定の電圧にて充電電流が0.05 Cになるまで充電し1 C相当の電流で3.0 Vまで放電する)で行う充放電サイクルを1サイクルとし、3サイクル後の抵抗と100サイクル後の抵抗とを測定した。測定温度は-10 °Cとした。下記式に基づき、抵抗増加率を求めた。結果を下記表1に示す。

抵抗増加率(%) = $100 \text{ サイクル後の抵抗}(\Omega) / 3 \text{ サイクル後の抵抗}(\Omega) \times 100$

20

【0181】

化合物A~Kを25 °Cにてアセトンに浸し、膨潤試験を行ったところ、膨潤率は2000%を超えることがわかった。化合物A~Kはアセトンに膨潤していることから、化学架橋剤を使用していないにもかかわらず架橋構造を有していることがわかった。従って、化合物A~Kは、エチルアクリレートの重合体が、ホスト基の環内を貫通して形成されてなる可動性架橋重合体を形成していると推察される。

なお、膨潤率は、下記式

膨潤率(%) = $(\text{膨潤後の重量} / \text{膨潤前の重量}) \times 100$

に基づいて算出した。

【0182】

30

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
高分子成分 (負極合剤中の重量%)	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)
容量保持率 (%)	64	66	65	63	77
抵抗増加率 (%)	245	241	232	228	211

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
高分子成分 (負極合剤中の重量%)	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)
容量保持率 (%)	70	72	69	75	80
抵抗増加率 (%)	223	215	219	218	212

10

	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3
高分子成分 (負極合剤中の重量%)	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)
容量保持率 (%)	81	70	65	51	54	52
抵抗増加率 (%)	210	234	241	273	314	261

20

【0183】

表1の結果より、本開示の結着剤を使用した実施例のリチウムイオン電池は、サイクル特性試験後の放電容量保持率が高いことから、優れた寿命特性を示すことが明らかとなった。さらに、実施例のリチウムイオン電池の抵抗増加率は比較例のものよりも明らかに小さいことから、電極の体積変化が比較例よりも小さいことが示された。

30

【産業上の利用可能性】

【0184】

本開示の電気化学デバイス用結着剤を使用することで、携帯用電源、自動車用電源等の種々の電源として利用できる電気化学デバイス、特に高出力の二次電池の寿命特性を改善することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/134	(2010.01)	H 0 1 M	4/134	
H 0 1 M	6/14	(2006.01)	H 0 1 M	6/14	Z
H 0 1 G	11/38	(2013.01)	H 0 1 G	11/38	
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	H

- (72)発明者 高 島 義徳
大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 平賀 健太郎
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 山崎 穰輝
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 山口 史彦
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
- (72)発明者 杉山 明平
大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 2 0 4 7 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 1 7 8 9 9 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 6 2 5 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 7 4 0 3 8 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 2 0 4 0 0 4 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 1 1 7 8 8 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 1 6 7 0 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 0 3 8 1 8 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 5 9 7 9 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 G 1 1 / 3 8
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 1 3 3
H 0 1 M 4 / 1 3 4
H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 4 8
H 0 1 M 6 / 1 4
H 0 1 M 4 / 8 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)