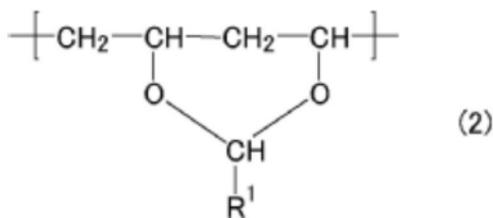
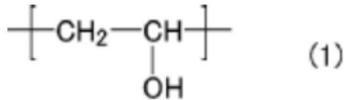


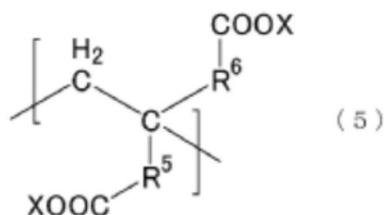
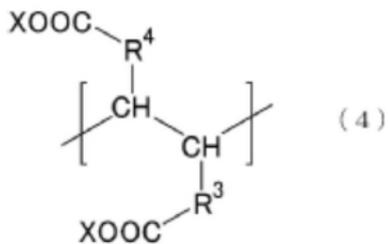
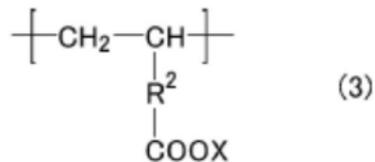
1. 一种锂二次电池电极用组合物,其特征在于,其是含有活性物质、聚乙烯醇缩醛树脂和有机溶剂的锂二次电池电极用组合物,其中,

所述聚乙烯醇缩醛树脂具有:下述式(1)所示的具有羟基的结构单元、下述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元、以及具有羧基的结构单元,所述聚乙烯醇缩醛树脂含有45摩尔%~95摩尔%的所述式(1)所示的具有羟基的结构单元、以及0.01摩尔%~5摩尔%的具有羧基的结构单元,

所述具有羧基的结构单元具有下述式(3)、式(4)和式(5)所示的具有羧基的结构单元中的至少1种,



式(2)中, R^1 表示氢原子或者碳数1~20的烷基,



式(3)、式(4)和式(5)中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 表示单键或者碳数1~10的饱和或不饱和的烃; X 表示氢、钠或钾。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池电极用组合物,其特征在于,聚乙烯醇缩醛树脂中,所述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元的含量即缩醛化度为20摩尔%~55摩尔%。

3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池电极用组合物,其特征在于,聚乙烯醇缩醛树

脂中,具有羟基的结构单元与具有羧基的结构单元的含量的比率,以具有羟基的结构单元的含量:具有羧基的结构单元的含量表示,为5:1~99990:1。

4.根据权利要求1或2所述的锂二次电池电极用组合物,其特征在于,聚乙烯醇缩醛树脂的聚合度为250~4000。

5.根据权利要求1或2所述的锂二次电池电极用组合物,其特征在于,相对于活性物质100重量份,含有0.01重量份~12重量份的聚乙烯醇缩醛树脂。

6.根据权利要求1或2所述的锂二次电池电极用组合物,其特征在于,还含有导电赋予剂。

7.一种锂二次电池,其特征在于,其是使用权利要求1、2、3、4、5或6所述的锂二次电池电极用组合物而制成的。

8.一种制造锂二次电池电极的方法,其特征在于,包括将权利要求1~6中任一项所述的锂二次电池电极用组合物涂布至导电性基体上并进行干燥的工序。

锂二次电池电极用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及活性物质的分散性和粘接性优异、且能够长期维持适当粘度、即使在粘合剂的添加量少的情況下也能够制作高容量的锂二次电池的锂二次电池电极用组合物。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携型摄像机、便携型个人电脑等便携型电子设备的普及,作为移动电源的二次电池的需求骤增。此外,对于这种二次电池的小型化、轻量化、高能量密度化的要求非常高。

[0003] 像这样,作为能够反复充放电的二次电池,以往的主流是铅电池、镍-镉电池等水溶系电池,这些水溶系电池虽然充放电特性优异,但就电池重量、能量密度的方面而言,无法说其作为便携型电子设备的移动电源来说具有能够令人充分满足的特性。

[0004] 因而,作为二次电池,积极进行了将锂或锂合金用于负极电极的锂二次电池的研究开发。该锂二次电池具备下述优异特征:具有高能量密度,自放电也少、质量轻。

[0005] 锂二次电池的电极通常如下地形成:将活性物质和粘合剂与溶剂一同混炼,使活性物质分散而制成浆料后,通过刮板法等将该浆料涂布在集电体上并进行干燥,从而制成薄膜,由此形成电极。

[0006] 当今,特别是作为锂二次电池的电极用粘合剂而被最广泛地加以使用的是以聚偏二氟乙烯(PVDF)为代表的氟系树脂。

[0007] 然而,将氟系树脂用作粘合剂时,虽然能够制作具有挠性的薄膜,但是,另一方面,由于集电体与活性物质的粘结性差,因此,在电池制造工序时一部分或全部活性物质有可能从集电体剥离、脱落。此外,进行电池的充放电时,反复进行锂离子在活性物质内的嵌入、释放,与此相伴还存在下述问题:有可能发生活性物质从集电体剥离、脱落的问题。

[0008] 为了解决这种问题,还尝试了使用除PVDF之外的粘合剂。然而,在使用现有树脂的情况下,产生了在对电极施加电压时发生树脂的分解、劣化这一崭新的问题。产生这种树脂的分解、劣化时,会出现充放电容量降低或发生电极的剥离这样的问题。

[0009] 与此相对,专利文献1中记载了包含含酸性官能团的单体和含酰胺基的单体的共聚物的非水二次电池用粘合剂。

[0010] 然而,使用这种粘合剂时,活性物质的分散性变低,电极用组合物的粘度变高,因此,糊剂的过滤需要时间,工序时间变长,并且在涂布时容易发生涂布不均。此外,由于电极中的活性物质密度降低,因此所得的电池的容量变得不充分。

[0011] 进而,使用这种树脂时,电极的柔软性变低,产生裂纹、从集电体上的剥落,因此存在导致电池耐久性降低的问题。

[0012] 专利文献2中公开了一种含有规定量的芳香族乙烯基单元、腈基单元、亲水性基团单元和直链亚烷基单元的二次电池正极用粘合剂的组合物。

[0013] 然而,即使在使用这种组合物的情况下,活性物质的分散性也变低,电极用组合物的粘度也变高,因此,糊剂过滤需要时间,工序时间变长,并且在涂布时容易发生涂布不均。

尤其是,在制备电极用组合物后经过一段时间时,粘度显著上升。

[0014] 进而,由于电极中的活性物质密度降低,因此所得的电池的容量变得不充分。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特许第5708872号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2013-179040号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

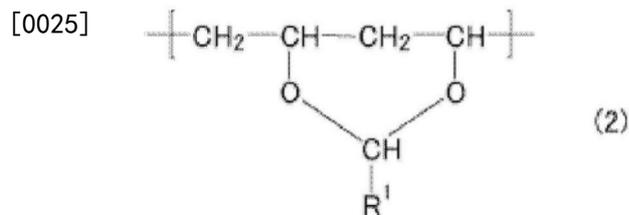
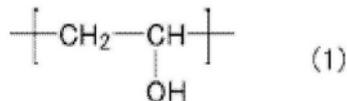
[0020] 本发明的目的是提供活性物质的分散性和粘接性优异、且能够长期维持适当粘度、即使在粘合剂的添加量少的环境下也能够制作高容量的锂二次电池的锂二次电池电极用组合物。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] 本发明是一种锂二次电池电极用组合物,其是含有活性物质、聚乙烯醇缩醛树脂和有机溶剂的锂二次电池电极用组合物,其中,上述聚乙烯醇缩醛树脂具有:下述式(1)所示的具有羟基的结构单元、下述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元、以及具有羧基的结构单元,所述聚乙烯醇缩醛树脂含有45~95摩尔%的上述式(1)所示的具有羟基的结构单元。

[0023] 以下详述本发明。

[0024] [化1]



[0026] 式(2)中, R^1 表示氢原子或碳数1~20的烷基。

[0027] 本发明人等经深入研究的结果发现:通过在锂二次电池电极形成用组合物中使用具有规定结构单元的聚乙烯醇缩醛树脂,从而活性物质的分散性、粘接性优异,且能够长期维持适当粘度,即使在粘合剂的添加量少的环境下也能够制作高容量的锂二次电池,从而完成了本发明。

[0028] 本发明的锂二次电池电极用组合物含有活性物质。

[0029] 本发明的锂二次电池电极用组合物可以用于正极、负极中的任一电极,此外,也可以用于正极和负极这两者。因此,作为活性物质,有正极活性物质、负极活性物质。

[0030] 作为上述正极活性物质,可列举出例如锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物等含锂的复合金属氧化物。具体而言,可列举出例如 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等。

[0031] 需要说明的是,它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0032] 作为上述负极活性物质,可以使用例如一直以来作为锂二次电池的负极活性物质而使用的材料,可列举出例如球状天然石墨、天然石墨、人造石墨、无定形碳、炭黑、或者向这些成分中添加不同种元素而得到的材料等。

[0033] 本发明的锂二次电池电极用组合物优选含有导电赋予剂(导电助剂)。

[0034] 作为上述导电赋予剂,可列举出例如石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、气相生长碳纤维等碳材料。尤其是,作为正极用的导电赋予剂,优选为乙炔黑、炭黑,作为负极用的导电赋予剂,优选为乙炔黑、鳞片状石墨。

[0035] 本发明的锂二次电池电极用组合物含有聚乙烯醇缩醛树脂。本发明中,通过使用聚乙烯醇缩醛树脂作为粘合剂(粘结剂),从而在聚乙烯醇缩醛树脂的羟基与正极活性物质的氧原子之间产生引力性的相互作用,呈现正极活性物质被聚乙烯醇缩醛树脂包围的结构。此外,同一分子内的其它羟基与导电赋予剂也涉及引力性的相互作用,能够使活性物质、导电赋予剂之间的距离停留在某一特定的范围。像这样,通过使活性物质与导电赋予剂以合适的距离来呈现特征性的结构,从而活性物质的分散性得以大幅改善。此外,与使用PVDF等树脂的情况相比,能够提高与集电体的粘接性。进而,能够得到溶剂溶解性优异、溶剂的选择范围宽的优点。

[0036] 上述聚乙烯醇缩醛树脂具有:上述式(1)所示的具有羟基的结构单元、上述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元、以及具有羧基的结构单元。

[0037] 上述聚乙烯醇缩醛树脂通过具有这些结构单元而具有下述优点:能够具有优异的对电解液的耐性、与集电体的粘接性、以及离子传导性,即使在降低粘合剂的添加量的情况下也能够制造高容量的锂离子电池。

[0038] 此外具有下述优点:即使如长期保存时那样在经过一段时间的情况下,也不易发生粘度的上升、处置性优异。

[0039] 上述聚乙烯醇缩醛树脂具有上述式(1)所示的具有羟基的结构单元。

[0040] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中的上述式(1)所示的具有羟基的结构单元的含量(羟基量)的下限为45摩尔%、上限优选为95摩尔%。通过将上述羟基量设为45摩尔%以上,从而耐受电解液的耐性提高,能够防止树脂在电解液中溶出,通过设为95摩尔%以下,从而树脂的柔软性提高,对集电体的粘接力充分。

[0041] 上述羟基量的下限优选为45摩尔%,上限优选为80摩尔%。

[0042] 上述聚乙烯醇缩醛树脂具有上述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元。

[0043] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中的上述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元的含量(缩醛化度)优选为20~55摩尔%。通过将上述缩醛化度设为20摩尔%以上,从而在溶剂中的溶解性提高,可适合用作组合物。通过将上述缩醛化度设为55摩尔%以下,从而对于电解液的耐性充分,将电极浸渍在电解液中时,能够防止树脂成分在电解液中溶出。更优选为30~55摩尔%。

[0044] 需要说明的是,本说明书中,缩醛化度是指:聚乙烯醇的羟基数之中利用丁醛进行了缩醛化的羟基数的比例,作为缩醛化度的计算方法,由于聚乙烯醇缩醛树脂的缩醛基是由2个羟基经缩醛化而形成的,因此,采用数出经缩醛化的2个羟基的方法来计算缩醛化度的摩尔%。

[0045] 上述式(2)所示的具有缩醛基的结构单元可通过使用醛进行缩醛化来获得。

[0046] 上述醛的碳数(不包括醛基在内的碳数)的下限优选为1、上限优选为11。通过将碳数设为上述范围内,从而树脂的疏水性变低,因此,精制效率提高,能够降低Na离子的含量。

[0047] 作为上述醛,具体而言,可列举出例如乙醛、丁醛、苯甲醛、丙醛、丙烯醛等具有乙烯基的醛(乙烯醛)等。

[0048] 此外,上述式(2)所示的缩醛基优选为选自缩丁醛基、缩苯甲醛基、缩乙醛基、缩丙醛基和乙烯醇缩醛基中的至少1种。

[0049] 上述式(2)中, R^1 为氢原子或碳数1~20的烷基,特别优选为碳数1的烷基、碳数3的烷基。

[0050] 上述 R^1 为碳数1的烷基、碳数3的烷基的聚乙烯醇缩醛树脂可通过用乙醛和丁醛进行缩醛化来获得。

[0051] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中,用乙醛进行了缩醛化的部分与用丁醛进行了缩醛化的部分的比例优选为0/100~50/50。由此,聚乙烯醇缩醛树脂变得柔软,对集电体的粘接力变得良好。用乙醛进行了缩醛化的部分与用丁醛进行了缩醛化的部分的比例更优选为0/100~20/80。

[0052] 上述聚乙烯醇缩醛树脂具有上述具有羧基的结构单元。

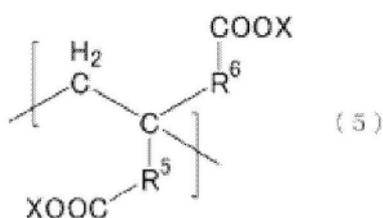
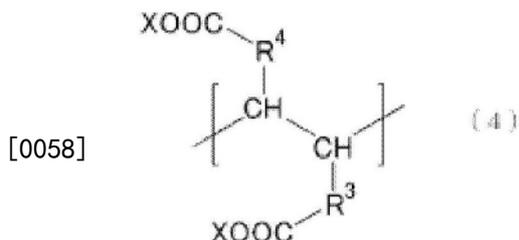
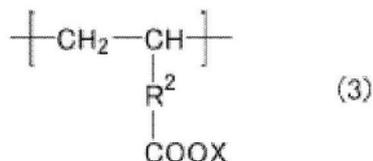
[0053] 通过具有上述具有羧基的结构单元而存在下述优点:即使如长期保存时那样经过一段时间的情况下,也不易发生粘度的上升,处置性优异。

[0054] 此外,由于树脂极性变高,因此耐受电解液的耐溶剂性提高,能够防止在电解液中溶出。进而,通过提高耐溶剂性,从而在制作电池后的电极缺损也得以降低,有助于提高电容量、循环特性。

[0055] 作为上述具有羧基的结构单元,还包括:除了羧基之外在上述羧基中还具有羧基的盐的结构单元。作为上述羧基的盐,可列举出Na盐等。

[0056] 上述具有羧基的结构单元优选为具有下述式(3)、式(4)和式(5)所示的具有羧基的结构单元中的至少1种的结构单元。

[0057] [化2]



[0059] 式(3)、式(4)和式(5)中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 表示单键或者碳数1~10的饱和烃或不饱和烃; X表示氢、钠或钾。

[0060] 在上述式(3)、式(4)和式(5)所示的具有羧基的结构单元具有羧基介由饱和烃或不饱和烃而键合于主链的结构时, 含羧基的单体与乙酸乙烯酯的反应性变高, 因此能够提高分子中的羧基改性基团量。此外, 通过介由饱和烃或不饱和烃, 从而不易受到主链的影响。需要说明的是, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 优选为碳数1~10的饱和烃或不饱和烃。

[0061] 上述 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 是单键或者碳数1~10的饱和烃或不饱和烃。作为上述 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 , 可列举出例如直链状或支链状的亚烷基、亚芳基等。需要说明的是, 上述 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以为相同的基团, 也可以彼此不同。

[0062] 作为上述亚烷基, 优选为直链状亚烷基, 优选碳数为1~6的亚烷基。其中, 优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基等。

[0063] 此外, 作为上述X, 优选为氢或钠。

[0064] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中的具有羧基的结构单元的含量的下限为0.01摩尔%、上限为5摩尔%。通过将上述含量设为0.01摩尔%以上, 从而能够维持电极糊剂的经时稳定性, 通过将上述含量设为5摩尔%以上, 从而在有机溶剂中的溶解性提高, 能够防止糊剂粘度的上升。上述含量的下限优选为0.05摩尔%、上限优选为4摩尔%。

[0065] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中, 具有羟基的结构单元与具有羧基的结构单元的含量的比率(具有羟基的结构单元的含量: 具有羧基的结构单元的含量)优选为5:1~99990:1。通过将上述比率设为上述范围内, 从而会维持聚乙烯醇缩醛树脂与活性物质和导电助剂等导电性物质易于进行点接触的立体结构, 因此, 电池特性提高。此外, 更优选为9:1~9999:1。

[0066] 上述聚乙烯醇缩醛树脂优选具有下述式(6)所示的具有乙酰基的结构单元。

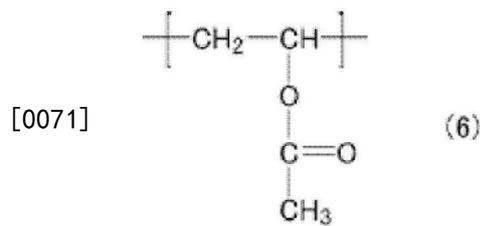
[0067] 上述聚乙烯醇缩醛树脂中的下述式(6)所示的具有乙酰基的结构单元的含量(乙酰基量)的下限优选为0.1摩尔%、上限优选为30摩尔%。通过将上述乙酰基量设为0.1摩

尔%以上,从而树脂的柔软性提高,能够使对集电体的粘接力保持充分,通过将上述乙酰基量设为30摩尔%以下,从而耐受电解液的耐性提高,能够防止在电解液中溶出而发生短路。上述乙酰基量的下限更优选为0.3摩尔%、上限更优选为20摩尔%。

[0068] 尤其是,本发明中,上述式(3)、式(4)和式(5)所示的具有羧基的结构单元以及下述式(6)所示的具有乙酰基的结构单元均具有羰基,因此,通过含有这两者,从而能够更有效地防止长期保存时的粘度的上升。

[0069] 需要说明的是,上述式(3)、式(4)和式(5)所示的具有羧基的结构单元与下述式(6)所示的具有乙酰基的结构单元的合计含量优选为0.2~35摩尔%。此外,更优选为1~15摩尔%。

[0070] [化3]



[0072] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的聚合度的下限优选为250、上限优选为4000。通过将上述聚合度设为250以上,容易实现工业获取。通过将上述聚合度设为4000以下,能够使溶液粘度降低,使活性物质充分分散。上述聚合度的下限更优选为280、上限更优选为800。

[0073] 上述聚乙烯醇缩醛树脂的玻璃化转变温度的下限优选为70℃、上限优选为100℃。通过设为上述范围内,能够制成电解液耐性优异的树脂。

[0074] 上述聚乙烯醇缩醛树脂优选具有阴离子性基团。

[0075] 通过具有上述阴离子性基团,聚乙烯醇缩醛树脂容易附着于活性物质的表面,能够提高活性物质的分散性。

[0076] 作为上述阴离子性基团,可列举出例如硫酸基、磷酸基、腈基、磷酸基、磷酸酯基等。需要说明的是,上述阴离子性基团不包括具有羧基的官能团。

[0077] 本发明的锂二次电池电极用组合物中的上述聚乙烯醇缩醛树脂的含量没有特别限定,下限优选为0.2重量%、上限优选为5重量%。通过将上述聚乙烯醇缩醛树脂的含量设为0.2重量%以上,能够提高对集电体的粘接力,通过设为5重量%以下,能够提高锂二次电池的放电容量。更优选为0.5~3重量%。

[0078] 上述聚乙烯醇缩醛树脂是将聚乙烯醇利用醛进行缩醛化而制成的。

[0079] 尤其是,作为制造上述聚乙烯醇缩醛树脂的方法,可列举出:准备预先具有上述具有羧基的结构单元的聚乙烯醇,其后进行缩醛化的方法;将不具有上述具有羧基的结构单元的聚乙烯醇进行缩醛化,然后加成成为上述具有羧基的结构单元的部分的方法等。

[0080] 作为制作具有上述具有羧基的结构单元的聚乙烯醇的方法,可列举出:例如将甲酸烯丙酯、乙酸烯丙酯等羧酸烯丙酯与乙酸乙烯酯等乙烯基酯进行共聚后,向所得的共聚物的醇溶液中添加酸或碱而进行皂化的方法等。

[0081] 此外,作为加成与上述具有羧基的结构单元相当的部分的方法,可列举出:例如使羧酸烯丙酯、烯丙基羧酸钠等与不具有上述具有羧基的结构单元的聚乙烯醇(以下也简称为聚乙烯醇)发生反应的方法等。

[0082] 不具有上述具有羧基的结构单元的聚乙烯醇(以下也简称为聚乙烯醇)可通过例如将乙烯基酯与乙烯的共聚物进行皂化来获得。作为上述乙烯基酯,可列举出例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等。其中,从经济性的观点出发,适合为乙酸乙烯酯。

[0083] 在不损害本发明效果的范围内,上述聚乙烯醇可以为将烯属不饱和单体共聚而得的聚乙烯醇。作为上述烯属不饱和单体,没有特别限定,可列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、邻苯二甲酸(酐)、马来酸(酐)、衣康酸(酐)、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、三甲基-(3-丙烯酰胺-3-二甲基丙基)-氯化铵、丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、及其钠盐、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠等。此外,也可以使用通过在硫羟乙酸、巯基丙酸等硫醇化合物的存在下将乙酸乙烯酯等乙烯基酯系单体与乙烯进行共聚,并将其皂化而得到的末端改性聚乙烯醇。

[0084] 上述聚乙烯醇可以是使上述乙烯基酯与 α -烯烃共聚而得到的共聚物进行皂化而得到的聚乙烯醇。此外,也可以进一步使上述烯属不饱和单体共聚而制成含有源自烯属不饱和单体的成分的聚乙烯醇。此外,还可以使用在硫羟乙酸、巯基丙酸等硫醇化合物的存在下将乙酸乙烯酯等乙烯基酯系单体与 α -烯烃进行共聚,并将其皂化而得到的末端聚乙烯醇。作为上述 α -烯烃,没有特别限定,可列举出例如甲烯、乙烯、丙烯、异丙烯、丁烯、异丁烯、戊烯、己烯、环己烯、环己基乙烯、环己基丙烯等。

[0085] 本发明的锂二次电池电极用组合中,也可以在上述聚乙烯醇缩醛树脂的基础上进一步含有聚偏二氟乙烯树脂。

[0086] 通过合用上述聚偏二氟乙烯树脂,从而耐受电解液的耐性进一步提高,能够提高放电容量。

[0087] 含有上述聚偏二氟乙烯树脂时,上述聚乙烯醇缩醛树脂与聚偏二氟乙烯树脂的重量比优选为0.5:9.5~7:3。

[0088] 通过设为这样的范围内,能够具有聚偏二氟乙烯显著不足的对集电体的粘接力,且能够赋予耐受电解液的耐性。

[0089] 上述聚乙烯醇缩醛树脂与聚偏二氟乙烯树脂的重量比更优选为1:9~4:6。

[0090] 相对于活性物质100重量份,本发明的锂二次电池电极用组合中的聚乙烯醇缩醛树脂的含量的下限优选为0.01重量份、上限优选为12重量份。通过将上述聚乙烯醇缩醛树脂的含量设为0.01重量份以上,能够提高对集电体的粘接力,通过设为12重量份以下,能够提高锂二次电池的放电容量。需要说明的是,聚乙烯醇缩醛树脂的含量的下限更优选为0.5重量份。

[0091] 此外,本发明的锂二次电池电极用组合中的粘合剂总体的含量没有特别限定,下限优选为1重量%、上限优选为30重量%。通过将上述粘合剂的含量设为1重量%以上,能够提高对集电体的粘接力,通过设为30重量%以下,能够提高锂二次电池的放电容量。

[0092] 本发明的锂二次电池电极用组合含有有机溶剂。

[0093] 作为上述有机溶剂,只要能够溶解上述聚乙烯醇缩醛树脂就没有特别限定,可列举出例如环己酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、四氢呋喃、甲苯、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮、乙醇等。其中,优选为N-甲基吡咯烷酮。

[0094] 上述有机溶剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0095] 本发明的锂二次电池电极用组合物中的有机溶剂的含量没有特别限定,下限优选为20重量%、上限优选为50重量%。通过将上述有机溶剂的含量设为20重量%以上,能够使粘度降低,易于涂布糊剂,通过设为50重量%以下,能够防止溶剂干燥时产生不均。下限更优选为25重量%、上限更优选为40重量%。

[0096] 本发明的锂二次电池电极用组合物中,除了上述活性物质、聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂之外,也可以根据需要添加阻燃助剂、增粘剂、消泡剂、流平剂、密合性赋予剂之类的添加剂。

[0097] 作为制造本发明的锂二次电池电极用组合物的方法,没有特别限定,可列举出例如使用球磨机、共混磨机、三辊磨等各种混合机将上述活性物质、聚乙烯醇缩醛树脂、有机溶剂和根据需要而添加的各种添加剂进行混合的方法。

[0098] 本发明的锂二次电池电极用组合物例如通过经由涂布至导电性基体上并进行干燥的工序而形成电极。

[0099] 使用本发明的锂二次电池电极用组合物而制成的锂二次电池也是本发明之一。

[0100] 作为将本发明的锂二次电池电极用组合物涂布至导电性基体上时的涂布方法,可以采用例如以挤出涂布机、反向辊、刮刀、涂抹器等为代表的各种涂布方法。

[0101] 发明的效果

[0102] 根据本发明,可提供活性物质的分散性和粘接性优异、且能够长期维持适当粘度、即使在粘合剂的添加量少的情況下也能够制作高容量的锂二次电池的锂二次电池电极用组合物。

[0103] 此外,在用于锂二次电池的电极材料的情况下,树脂能够与活性物质和导电助剂之类的导电性物质进行点接触并粘结,因此能够使体积电阻率和界面电阻少,能够提高所得的锂二次电池的电池容量、循环特性。

[0104] 进而,通过提高耐溶剂性,从而能够使制作电池后的电极缺损也得以降低,能够提高所得的锂二次电池的电池容量、循环特性。

具体实施方式

[0105] 以下列举出实施例来更详细地说明本发明,但本发明不仅仅限定于这些实施例。

[0106] (聚乙烯醇缩醛树脂A的合成)

[0107] 将具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A(聚合度为800、皂化度为98摩尔%、式(3)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]为5摩尔%、 $R^2=CH_2$ 、 $X=H$) 350重量份添加至纯水3000重量份中,以90℃的温度搅拌约2小时而使其溶解。将该溶液冷却至40℃,向其中添加浓度为35重量%的盐酸230重量份后,将液温降至5℃并添加正丁醛50重量份,保持该温度并进行缩醛化反应,使反应产物析出。其后,将液温在30℃保持3小时而使反应终结,利用常规方法进行中和,并经水洗和干燥而得到聚乙烯醇缩醛树脂A的白色粉末。

[0108] 将所得聚乙烯醇缩醛树脂A溶解于DMSO- d_6 (二甲基亚砜),使用 ^{13}C -NMR(核磁共振光谱)测定上述式(1)所示的结构单元的含量[羟基量]、上述式(2)所示的结构单元的含量[缩醛化度]、式(3)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]、上述式(6)所示

的结构单元的含量[乙酰基量],其结果,羟基量为45摩尔%、缩醛化度(缩丁醛化度)为48摩尔%、含羧基的基团量为5摩尔%、乙酰基量为2摩尔%。

[0109] 此外,使用差示扫描量热测定装置(DSC6220、Seiko Instruments Inc.制),测定所得聚乙烯醇缩醛树脂A的玻璃化转变温度(Tg)。

[0110] (聚乙烯醇缩醛树脂B~K、P、Q的合成)

[0111] 除了设为表1所示的聚乙烯醇(种类)、醛(种类、添加量)之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂B~K、P、Q。需要说明的是,作为聚乙烯醇K,使用了不具有羧基的聚乙烯醇。

[0112] (聚乙烯醇缩醛树脂L的合成)

[0113] 使用具有上述式(4)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇L(聚合度为400、皂化度为98摩尔%、式(4)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]为5摩尔%、 $R^3=CH_2$ 、 $R^4=$ 单键)来代替具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A,并设为表1所示的醛(种类、添加量),除此之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂L。

[0114] (聚乙烯醇缩醛树脂M的合成)

[0115] 使用具有上述式(4)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇M(聚合度为600、皂化度为95摩尔%、式(4)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]为3摩尔%、 $R^3=CH_2$ 、 $R^4=C_6H_4$)来代替具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A,并设为表1所示的醛(种类、添加量),除此之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂M。

[0116] (聚乙烯醇缩醛树脂N的合成)

[0117] 使用具有上述式(5)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇N(聚合度为400、皂化度为95摩尔%、式(5)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]为3摩尔%、 $R^5=CH_2$ 、 $R^6=$ 单键)来代替具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A,并设为表1所示的醛(种类、添加量),除此之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂N。

[0118] (聚乙烯醇缩醛树脂O的合成)

[0119] 使用具有上述式(5)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇O(聚合度为800、皂化度为95摩尔%、式(5)所示的具有羧基的结构单元的含量[含羧基的基团量]为1摩尔%、 $R^5:CH_2$ 、 $R^6:CH=CH$)来代替具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A,并设为表1所示的醛(种类、添加量),除此之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂O。

[0120] (聚乙烯醇缩醛树脂R的合成)

[0121] 使用包含具有磺酸基的结构单元的含磺酸基的聚乙烯醇R(聚合度为800、皂化度为97摩尔%、具有磺酸基的结构单元的含量[磺酸基量]为3摩尔%、上述式(3)的相当于羧基的部分成为磺酸基、 $R^2=CH_2$)来代替具有上述式(3)所示的具有羧基的结构单元的含羧基的聚乙烯醇A,并设为表1所示的醛(种类、添加量),除此之外,与聚乙烯醇缩醛树脂A同样操作,从而合成聚乙烯醇缩醛树脂R。需要说明的是,将羧基、磺酸基记作“酸改性基团”。

[0122] [表1]

[0123]

树脂种类	聚乙炔醇										醛				聚乙炔醇缩醛			
	聚合度	皂化度 (摩尔%)	R ² 结构	R ³ 结构	R ⁴ 结构	R ⁵ 结构	R ⁶ 结构	R ⁷ 结构	酸性基团 种类	酸性基团 含量※1 (摩尔%)	种类	添加量 (重量份)	羟基量 (摩尔%)	缩醛化度 (摩尔%)	乙炔基量 (摩尔%)	羧基含量※1 (摩尔%)	Tg (°C)	
A	800	98	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	5	丁醛	50	45	48	2	5	74	
B	600	99	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	丁醛	4	94	2	1	3	-	
C	1400	95	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	0.1	丁醛	47	50	44.9	5	0.1	72	
D	1700	95	CH=CH	-	-	-	-	-	羧基	3	丁醛	39	55	37	5	3	76	
E	3300	95	C ₆ H ₄	-	-	-	-	-	羧基	3	丁醛	34	60	32	5	3	78	
F	250	95	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	苯甲醛	24	70	22	5	3	-	
G	4000	70	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	丙醛	24	45	22	30	3	-	
H	900	95	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	0.01	乙醛	12	85	9.99	5	0.01	-	
I	1300	95	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	乙醛	14	80	12	5	3	-	
J	800	95	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	丁醛	54	40	52	5	3	70	
K	800	95	-	-	-	-	-	-	-	0	丁醛	37	60	35	5	0	76	
L	400	98	-	CH ₂	单键	-	-	-	羧基	5	丁醛	45	50	43	2	5	77	
M	600	95	-	CH ₂	C ₆ H ₄	-	-	-	羧基	3	丁醛	39	55	37	5	3	75	
N	400	95	-	-	-	CH ₂	单键	羧基	3	3	丁醛	34	60	32	5	3	76	
O	800	95	-	-	-	CH ₂	CH=CH	羧基	1	1	丁醛	21	75	19	5	1	67	
P	800	99	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	2	丁醛	98	96	1	1	2	-	
Q	800	98	CH ₂	-	-	-	-	-	羧基	3	丁醛	45	43	52	2	3	75	
R	800	97	CH ₂	-	-	-	-	-	羧酸	3	丁醛	62	60	34	3	0	-	

※1 酸性基团和羧基含量表示具有各个改性基团的结构单元的量。

[0124] (实施例1)

[0125] (锂二次电池电极用组合物的制备)

[0126] 向含有所得的聚乙烯醇缩醛树脂A的树脂溶液20重量份(聚乙烯醇缩醛树脂:2.5重量份)中添加作为活性物质的钴酸锂(日本化学工业公司制、CELLSEED C-5H)50重量份、作为导电赋予剂的乙炔黑(电气化学工业公司制、DENKA BLACK)5重量份、N-甲基吡咯烷酮26重量份,并利用THINKY公司制造的“泡取练太郎”进行混合,从而得到锂二次电池电极用组合物。

[0127] (实施例2~14、比较例1~5)

[0128] 除了设为表2所示的聚乙烯醇缩醛树脂(树脂种类、添加量)之外,与实施例1同样操作,从而得到锂二次电池电极用组合物。

[0129] <评价>

[0130] 针对实施例和比较例中得到的锂二次电池电极用组合物,进行以下的评价。将结果示于表2。

[0131] (1) 粘接性(剥离力)

[0132] 针对实施例、比较例中得到的锂二次电池电极用组合物,评价其对于铝箔的粘接性。

[0133] 将电极用组合物以干燥后的膜厚达到20 μm 的方式涂布在铝箔(厚度20 μm)上并干燥,得到在铝箔上形成有片状电极的试验片。

[0134] 将该样品切成纵1cm、横2cm,使用AUTOGRAPH(岛津制作所公司制、“AGS-J”),一边将试验片固定一边提拉电极片,测量至电极片从铝箔完全剥离为止所需的剥离力(N)后,按照下述基准进行判定。

[0135] ○:剥离力大于8.0N

[0136] △:剥离力为5.0~8.0N

[0137] ×:剥离力小于5.0N

[0138] (2) 分散性(表面粗糙度)

[0139] 针对上述“(1) 粘接性”中得到的试验片,基于JIS B 0601(1994)测定表面粗糙度Ra,并按照下述基准来评价电极的表面粗糙度。需要说明的是,一般来说,据称:活性物质的分散性越高,则表面粗糙度变得越小。

[0140] ◎:Ra小于2 μm

[0141] ○:Ra为2 μm 以上且小于5 μm

[0142] △:Ra为5 μm 以上且小于8 μm

[0143] ×:Ra为8 μm 以上

[0144] (3) 溶剂溶解性

[0145] (电极片的制作)

[0146] 在经脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上,以干燥后的膜厚达到20 μm 的方式涂布实施例和比较例中得到的锂二次电池电极用组合物,并进行干燥,从而制作电极片。

[0147] 将该电极片切成2cm见方,从而制作电极片试验片。

[0148] (溶出评价)

[0149] 准确地测量所得的试验片的重量,由片中所包含的成分重量比来算出试验片中所包含的树脂的重量。其后,将试验片装入袋状的网中,准确地测量网袋与试验片的总重量。

[0150] 接着,将装有试验片的网袋浸渍在作为电解液溶剂的碳酸二乙酯:碳酸乙二醇酯=1:1的混合溶剂中,在60℃放置5小时。放置后取出网袋,在150℃、8小时的条件下使其干燥,使溶剂完全干燥。

[0151] 从干燥机中取出后,在室温下放置1小时,并测量重量。由试验前后的重量变化来算出树脂的溶出量,由其溶出量与预先算出的树脂的重量之比来算出树脂的溶出率,按照下述基准进行评价。

[0152] ○:溶出率小于1%

[0153] △:溶出率为1%以上且小于2%

[0154] ×:溶出率为2%以上

[0155] (4) 经时粘度稳定性

[0156] 利用B型粘度计来测定实施例和比较例中得到的锂二次电池电极用组合物的糊剂粘度。在糊剂制成当天和一个星期后进行粘度测定,并按照下述基准来评价经时粘度变化率。需要说明的是,一般来说,据称:粘度稳定性越高,则经时粘度变化率变得越小。

[0157] ◎:经时粘度变化率为30%以下

[0158] ○:经时粘度变化率大于30%且为50%以下

[0159] △:经时粘度变化率大于50%且为80%以下

[0160] ×:经时粘度变化率大于80%

[0161] (5) 电极电阻评价

[0162] 针对“(1) 粘接性”中得到的试验片电极,使用电极电阻测定器(日置电机株式会社制)来测定电极的体积电阻率和界面电阻。

[0163] (6) 电池性能评价

[0164] (a) 纽扣电池的制作

[0165] 将实施例1中得到的锂二次电池正极用组合物涂布于铝箔并干燥,厚度设为0.2mm,将其冲切成 ϕ 12mm而得到正极层。

[0166] 此外,将另行购买的锂二次电池用负极片(宝泉株式会社制、A100)冲切成 ϕ 12mm而得到负极层。作为电解液,使用与含有 LiPF_6 (1M)的碳酸乙二醇酯的混合溶剂,使该电解液浸渗至正极层后,将该正极层放置在正极集电体上,进一步在其上放置浸渗有电解液且厚度为25mm的多孔PP膜(隔膜)。

[0167] 进而,在其上放置成为负极层的锂金属板,在其上重叠被绝缘垫片覆盖的负极集电体。利用铆接机对该层叠体施加压力,从而得到密闭型的纽扣电池。

[0168] (b) 放电容量评价和充放电循环评价

[0169] 针对所得的纽扣电池,使用充放电试验装置(宝泉公司制)来进行放电容量评价和充放电循环评价。该放电容量评价、充放电循环评价在电压范围为3.0~4.4V、评价温度为20℃的条件下进行。

[0170] [表2]

[0171]

	锂二次电池电极用组合物				评价					电池性能评价				
	活性物质 (重量份)	聚乙烯醇缩醛		分散性	粘接性		溶剂溶解性	经时粘度稳定性		电极电阻评价	放电容量 评价 (mAh/g)	充放电循环 评价 (%)		
		树脂种类	添加量 (重量份)		相对于活性物质 100重量份的添加 量 (重量份)	剥离力 (N)		判定	表面粗糙 度Ra (μm)				判定	经时粘度 变化率 (%)
实施例1	50	A	2.5	5	8.9	○	◎	○	23	◎	3.42	0.59	162	98
实施例2	50	B	0.005	0.01	6.4	△	○	○	30	◎	3.24	0.42	140	98
实施例3	50	C	10	20	13.5	○	◎	△	32	○	5.00	1.10	115	92
实施例4	50	D	2.5	5	9.6	○	○	○	29	◎	3.35	1.27	131	95
实施例5	50	E	2.5	5	12.4	○	○	○	19	◎	3.79	2.24	125	96
实施例6	50	F	2.5	5	7.6	△	○	○	39	○	4.21	0.66	147	94
实施例7	50	G	2.5	5	10.1	○	○	○	24	◎	4.80	3.68	146	93
实施例8	50	H	2.5	5	8.7	○	◎	○	42	○	4.62	0.70	153	92
实施例9	50	I	2.5	5	8.2	○	○	○	27	◎	4.75	1.09	130	90
实施例10	50	A	6	12	11.9	○	◎	△	19	◎	4.97	0.62	108	94
实施例11	50	L	2.5	5	10.3	○	◎	○	31	○	3.93	2.84	119	98
实施例12	50	M	2.5	5	9.8	○	○	△	35	○	3.84	2.93	114	91
实施例13	50	N	5	10	12.7	○	◎	○	33	○	4.83	2.78	127	94
实施例14	50	O	4	8	10.9	○	◎	○	39	○	4.76	1.84	121	93
比较例1	50	J	2.5	5	7	△	○	×	20	◎	5.99	3.21	62	73
比较例2	50	K	2.5	5	9.1	○	△	×	52	△	6.38	3.45	25	69
比较例3	50	P	2.5	5	4.7	×	○	○	81	×	7.24	4.32	20	64
比较例4	50	Q	2.5	5	11	○	◎	×	28	◎	4.02	3.04	87	80
比较例5	50	R	2.5	5	8.2	○	△	○	86	×	3.87	4.24	100	89

[0172] 产业上的可利用性

[0173] 根据本发明,可提供活性物质的分散性和粘接性优异、且能够长期维持适当粘度、

即使在粘合剂的添加量少的情況下也能够制作高容量的锂二次电池的锂二次电池电极用组合物。