



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201622218 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：104123973

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/62 (2006.01)**C08G69/26 (2006.01)**C08J3/20 (2006.01)*

(30)優先權：2014/07/24

日本

JP2014-150861

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：菅原堅太 SUGAWARA, KENTA (JP)；木戶場潤 KIDOBAYASHI, JUN (JP)；今泉雅裕
IMAIZUMI, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

非水系電池電極形成用結著材、結著材組成物、使用其之電極混合劑漿料、電極結構體及非水系電池

(57)摘要

本發明提供一種具有耐熱性、耐溶劑性、以及對粉末電極材料及集電體之良好接著力，且亦可有助於電池特性之提升之工業上容易使用之非水系電池電極形成用結著劑。該結著劑含有芳香族聚醯胺樹脂，總鹵素量為 100ppm 以下。

發明摘要

※ 申請案號： 104/27973

Helm 4/62 (200601)

※ 申請日： 104.7.24

※IPC 分類：

C08G 69/26

C08J 3/20

【發明名稱】(中文/英文)

非水系電池電極形成用結著材、結著材組成物、使用其之電極混合劑漿料、電極結構體及非水系電池

【中文】

本發明提供一種具有耐熱性、耐溶劑性、以及對粉末電極材料及集電體之良好接著力，且亦可有助於電池特性之提升之工業上容易使用之非水系電池電極形成用結著劑。該結著劑含有芳香族聚醯胺樹脂，總鹵素量為100 ppm 以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水系電池電極形成用結著材、結著材組成物、使用其之電極混合劑漿料、電極結構體及非水系電池

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於非水系電池、尤其是鋰離子電池中用於使粉末電極材料（主要為電極活性物質及視需要加入之導電性助劑）穩定地固著於電極，且亦可有助於電池特性之提升之由反應性芳香族聚醯胺樹脂組成物所構成之結著材（亦稱為黏合劑）、其結著材組成物、由結著材組成物之溶液與粉末電極材料之混合物所構成之電極混合劑漿料，進而關於一種使用該電極混合劑漿料而形成之電極結構體及非水系電池。

【先前技術】

【0002】 作為非水系電池之電極活性物質等粉末電極材料之黏合劑，多數使用偏二氟乙烯系聚合物（專利文獻 1、2）。然而，偏二氟乙烯系聚合物由於與粉末電極材料之結著力或與集電基體之接著力相對較弱，故而於使用時可見活性物質等粉末電極材料之脫落、或含有該等粉末電極材料之電極混合劑層自集電基體之剝離等現象。因此，若長時間使用非水系電池，則存在其放電容量隨時間經過而降低之問題。

【0003】 作為耐熱性高之聚合物，可列舉將芳香族聚醯亞胺用於結著劑之例（專利文獻 3～5）。但是，若使用芳香族聚醯亞胺，則存在如下課題：

由於必需閉環反應，故而加工步驟變得複雜，生產性降低；與 PVDF 同樣地不耐鹼，Li 離子之導電性不高。

【0004】 進而，為解決上述問題，已研究各種聚合物作為其他結著材，至今亦提出有使用了芳香族聚醯胺之電極片（專利文獻 6～7）。該等示出了使用含有間位聚芳醯胺（meta-aramid）及溶劑而成之漿料的電極片之製造方法。作為間位聚芳醯胺之具體例，可列舉聚間苯二甲醯間苯二胺及其共聚物，但芳香族聚醯胺之合成均為使用有醯氯（acid chloride）之合成例，於最終產生之結著劑中含有高濃度之雜質離子。該雜質離子之運動性高，對電池之循環特性造成影響之可能性高。又，隨著電池容量越來越增大，就確保安全性之方面而言，對黏合劑樹脂要求更高之耐熱性或循環特性。

【0005】

專利文獻 1：日本特開平 09－306502 號公報

專利文獻 2：日本特開平 06－052861 號公報

專利文獻 3：日本特開平 06－163031 號公報

專利文獻 4：日本特開平 09－265990 號公報

專利文獻 5：日本特開 2004－079286 號公報

專利文獻 6：國際公開第 2007／012517 號說明書

專利文獻 7：日本特開 2012－142244 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 因此，本發明之主要目的在於提供一種具有耐熱性、耐溶劑性、以及對粉末電極材料及集電體之良好接著力，且亦可有助於電池特性之提升之工業上容易使用之非水系電池電極形成用結著劑。

【0007】 本發明之進一步之目的在於提供一種含有上述結著劑之組成物之溶液、由結著劑組成物之溶液與粉末電極材料之混合物所構成之電極混合劑漿料、使用該電極混合劑漿料而形成之電極結構體及非水系電池。

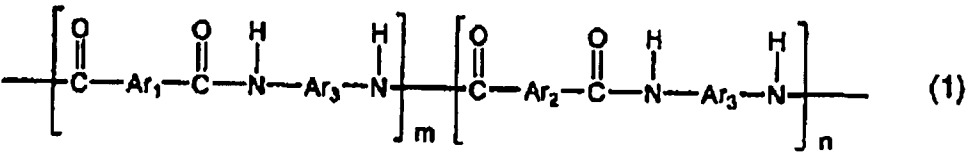
[解決課題之技術手段]

【0008】 本發明人等為解決上述課題，反覆進行努力研究，結果發現，將含有特定結構之聚合物之結著劑用於本用途是極為有效的。

【0009】 即，本發明係關於如下者：

- (1) 一種非水系電池電極形成用結著材，其含有芳香族聚醯胺樹脂，總鹵素量為 100 ppm 以下；
- (2) 如 (1) 記載之非水系電池電極形成用結著材，其中，酸性雜質之總量為 1000 ppm 以下；
- (3) 如 (1) 或 (2) 記載之非水系電池電極形成用結著材，其中，芳香族聚醯胺樹脂於結構中具有下述式 (1)

【0010】



【0011】 (式中，m 及 n 為平均值，為滿足 $0 \leq n / (m + n) < 0.5$ 且 $0 < m + n \leq 200$ 之關係之正數；Ar₁ 表示二價之芳香族基，Ar₂ 表示具有酚性羥基之二價之芳香族基，Ar₃ 表示二價之芳香族基) 所表示之重複單位；

(4) 如(1)至(3)中任一項記載之非水系電池電極形成用結著材，其中，芳香族聚醯胺樹脂包含藉由與選自末端具有羧基或胺基之丁二烯－丙烯腈橡膠、丁二烯橡膠、氫化丁二烯橡膠及聚矽氧橡膠中之 1 種以上之反應而被橡膠改質的芳香族聚醯胺樹脂；

(5) 一種非水系電池電極形成用結著材組成物，其係將(1)至(4)中任一項記載之非水系電池電極形成用結著材溶解於有機溶劑而成；

(6) 一種電極混合劑漿料，其係混合(5)記載之非水系電池電極形成用結著材組成物之溶液與粉末電極材料而成；

(7) 一種電極結構體，其係於集電體之至少一面具有使用(6)記載之電極混合劑漿料而形成之電極混合劑層；

(8) 一種非水系電池，其正極與負極中之至少一者由(7)記載之電極結構體構成。

[發明之效果]

【0012】 本發明之結著劑可直接使用通常之生產線，而且該組成物具有 200℃ 以上之耐熱性，並且接著性、耐溶劑溶解性優異，且盡可能不含妨礙鋰離子移動之雜質離子物種，故而適於非水系電池電極形成用途。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明之實施形態進行說明。

本發明之結著材含有芳香族聚醯胺樹脂，總鹵素量為 100 ppm 以下。

作為芳香族聚醯胺樹脂，例如可列舉於結構中具有上述式 (1) 所表示之重複單位者。

【0014】 式 (1) 中之 Ar_1 表示二價之芳香族基， Ar_2 表示具有酚性羥基之二價之芳香族基， Ar_3 表示二價之芳香族基。再者，於本發明中，「二價之芳香族基」意指自其結構中具有至少一個以上之芳香族基之化合物之芳香環除去兩個氫原子而成的結構，例如自二苯醚中夾著氧而位於兩側之各個苯環分別各除去一個氫原子而成之結構亦包含於本發明中所述之「二價之芳香族基」之範疇。

【0015】 作為式 (1) 中之 Ar_1 之具體例，可列舉自如下二羧酸類除去兩個羧基後之殘基：鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-氧二苯甲酸、4,4'-聯苯二羧酸、3,3'-亞甲基二苯甲酸、4,4'-亞甲基二苯甲酸、4,4'-硫代二苯甲酸、3,3'-羰基二苯甲酸、4,4'-羰基二苯甲酸、4,4'-磺醯基二苯甲酸、1,5-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸及 1,2-萘二甲酸等，較佳為間苯二甲酸之殘基。

作為式 (1) 中之 Ar_2 之具體例，可列舉自如下具有酚性羥基之二羧酸類除去兩個羧基後之殘基：5-羥基間苯二甲酸、4-羥基間苯二甲酸、2-羥基間苯二甲酸、3-羥基間苯二甲酸及 2-羥基對苯二甲酸等，較佳為 5-羥基間苯二甲酸之殘基。

【0016】 作為式 (1) 中之 Ar_3 之具體例，可列舉自如下二胺類除去兩個胺基後之殘基：間苯二胺、對苯二胺及間甲苯二胺等苯二胺類；4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚及

4,4'-二胺基二苯硫醚等二胺基二苯醚類；3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二乙氧基-4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯硫醚及 3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基二苯硫醚等二胺基二苯硫醚類；4,4'-二胺基二苯甲酮及 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮等二胺基二苯甲酮類；4,4'-二胺基二苯基亞砷及 4,4'-二胺基二苯基砷等二胺基二苯基砷類；聯苯胺、3,3'-二甲基聯苯胺、2,2'-二甲基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺及 2,2'-二甲氧基聯苯胺等聯苯胺類；3,3'-二胺基聯苯；對苯二甲胺、間苯二甲胺及鄰苯二甲胺等苯二甲胺 (xylylenediamine) 類以及 4,4'-二胺基二苯基甲烷等二胺基二苯基甲烷類等，較佳為苯二胺類、二胺基二苯基甲烷類或二胺基二苯醚類之殘基，更佳為二胺基二苯基甲烷類或二胺基二苯醚類之殘基，就所獲得之聚合物之溶劑溶解性或難燃性之方面而言，尤佳為 3,4'-二胺基二苯醚或 4,4'-二胺基二苯醚之殘基。

【0017】 式(1)中之 m 及 n 表示滿足 $0 \leq n/(m+n) \leq 1.0$ 及 $0 < m+n \leq 500$ 之關係之平均重複數。此處，較佳為 $0 \leq n/(m+n) < 0.8$ 及 $0 < m+n \leq 300$ ，更佳為 $0 \leq n/(m+n) \leq 0.5$ 及 $0 < m+n \leq 200$ 。

若式(1)中之 $n/(m+n)$ 之值為 0.5 以下，則黏合劑中之極性不會變高，鋰離子被捕獲之可能性變得更低，故而較佳。又，若 $m+n$ 為 200 以下，則不會存在溶劑溶解性極度降低之情況，故而芳香族聚醯胺樹脂之生產性或黏合劑組成物溶液之作業性不會產生問題。

【0018】 芳香族聚醯胺樹脂可使用上述二羧酸類、具有酚性羥基之二羧酸類及二胺類，依據日本特開 2006-124545 號公報記載之方法進行合成。

又，本發明中使用之芳香族聚醯胺樹脂亦可包含經橡膠改質之芳香族

聚醯胺樹脂（亦稱為橡膠改質芳香族聚醯胺樹脂）。橡膠改質芳香族聚醯胺樹脂可藉由以下方式合成：使用選自末端具有羧基或胺基之丁二烯－丙烯酸腈橡膠、丁二烯橡膠、氫化丁二烯橡膠及聚矽氧橡膠中之 1 種以上，依據日本特開 2007－161914 號公報記載之方法進行合成。

【0019】 就其目標用途而言，本發明之非水系電池電極形成用結著材較佳為離子性雜質之含量少者。尤其是結著材成分中所含之酸性雜質於電解質中亦容易解離，因為反覆進行充放電，而與鋰離子鍵結或者締合，導致降低其容量特性。

本發明之酸性雜質係指與作為陽離子之鋰離子成對之陰離子（或產生陰離子之物質）。例如鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸等即符合，不論解離度之大小。

於實施例中，藉由螢光 X 射線下之總氯量及總磷量，實施酸性雜質之定量。

因此，本發明中之酸性雜質係指經螢光 X 射線定量之總氯量及總磷量於樹脂中之總量。

酸性雜質之總量較佳為 1000 ppm 以下，更佳為 500 ppm 以下，進而較佳為 250 ppm 以下，尤佳為 100 ppm 以下，極佳為 50 ppm 以下。

【0020】 於本發明之非水系電池電極形成用結著材中，較佳為單獨使用具有上述式（1）所表示之結構之樹脂作為硬化成分。或者，於以與其他硬化成分之組成物之形式使用之情形時，重要的是亦以高比率含有具有式（1）所表示之結構之樹脂作為硬化成分。

作為其他硬化成分，可列舉可進行熱硬化之公知之硬化性成分（環氧

樹脂、硬化劑、硬化促進劑等)，於本發明中，相對於具有上述式(1)所表示之結構之硬化性樹脂 100 重量份，其他硬化成分較佳為 3 重量份以下，更佳為 1.5 重量份以下，尤佳為 0.5 重量份以下。藉由處於上述範圍，可發揮優異之容量維持率等充電特性。

【0021】 本發明之非水系電池電極形成用結著材組成物係將本發明之非水系電池電極形成用結著材溶解於各種有機溶劑中而獲得。作為可用於溶解之有機溶劑，例如可列舉： γ -丁內酯類、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基咪唑啉酮等醯胺系溶劑、四亞甲基砒等砒類、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚單乙酸酯、丙二醇單丁醚等醚系溶劑、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮等酮系溶劑、甲苯、二甲苯等芳香族系溶劑。本發明之非水系電池電極形成用結著材組成物中之有機溶劑之濃度通常為 30~95 質量%，較佳為 40~90 質量%。

【0022】 又，於本發明之非水系電池電極形成用結著材中，除芳香族聚醯胺樹脂以外，亦可視需要併用其他結著材。作為其他結著材，可列舉：聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、半芳香族聚醯胺、全芳香族聚醯胺等芳香族系聚合物；聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡膠等含氟聚合物或其等之改質物；苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化 EPDM、丁二烯橡膠、聚丁二烯、聚環氧乙烷等具有橡膠狀彈性之聚合物或其等之改質物；聚醯胺、聚氯乙烯、聚乙烯吡咯啉酮、聚乙烯、聚丙烯等熱塑性聚合物或其等之變性物；丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等丙烯酸系聚合物或其等之改質物；澱粉、

聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥丙基纖維素、再生纖維素、二乙醯基纖維素等多醣類或其等之改質物等，可使用該等之 1 種或 2 種以上。

【0023】 藉由於如上述般獲得之本發明之非水系電池電極形成用結著材組成物中分散混合粉末電極材料（電極活性物質及視需要加入之導電助劑、其他助劑）而獲得電極混合劑漿料。

【0024】 本發明之電極混合劑可應用於非水系電池之正極混合劑、負極混合劑中之任一者。

【0025】 作為鋰離子二次電池之活性物質，於正極之情形時，較佳為通式 LiMY_2 （M 為 Co、Fe、Mn、Cr、V 等過渡金屬中之至少一種；Y 為 O、S 等硫族元素化合物）所表示之複合金屬硫族元素化合物，尤佳為以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）為代表之複合金屬氧化物。於負極之情形時，除石墨、活性碳、或者將酚樹脂或瀝青等燒成碳化而成者等粉末狀碳質材料以外，還可列舉：金屬氧化物系之 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、硝酸鈦、矽氧化物（ SiO 、 SiO_x 、 $0 < x < 2$ ）、矽、或者該等之複合金屬氧化物等。

【0026】 電池中之導電助劑係為了於使用 LiCoO_2 等電子傳導性小之活性物質之情形時提升電極混合劑層之導電性而添加者，使用碳黑、石墨細粉末或者纖維等碳質物質、或鎳、鋁等金屬細粉末或者纖維。於使用導電性大之物質作為活性物質之情形時，無需使用該等導電助劑。

【0027】 本發明之電極混合劑漿料較佳為以如下方式形成：將粉末電極材料 100 質量份與含有固形物成分 0.1～20 質量份之本發明之黏合劑組成物之溶液進行混合而形成。

【0028】 將如上述般形成之電極混合劑漿料塗佈於例如由鐵、不鏽

鋼、鋼、銅、鋁、鎳、鈦等之金屬箔或者金屬網等所構成且厚度成為 5~20 μm 之集電基體之至少一面、較佳為兩面，於例如 50~400°C 進行乾燥，例如於小規模之情形時，形成厚度為 10~1000 μm 之電極混合劑層，藉此形成非水系電池用電極。

【0029】 關於乾燥溫度，就殘留溶劑之觀點而言，通常為 50~400°C，更佳為 150~400°C，進而較佳為 250~400°C。

【0030】 二次電池具有如下結構：於形成負極端子之有底之金屬外殼中，收容有將於正極及負極之間配置積層有含浸有電解液且由聚丙烯、聚乙烯等高分子物質之微多孔質膜所構成之分隔件者捲成漩渦狀的發電元件。

【0031】 作為分隔件中所含浸之非水電解液，例如可使用將鋰鹽等電解質溶解於非水系溶劑（有機溶劑）中而成者。

【0032】 此處，作為電解質，有 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{OSO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。

【0033】 又，作為電解質之有機溶劑，可使用碳酸伸丙酯（propylene carbonate）、碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯及該等之混合物等，但未必限定於該等。

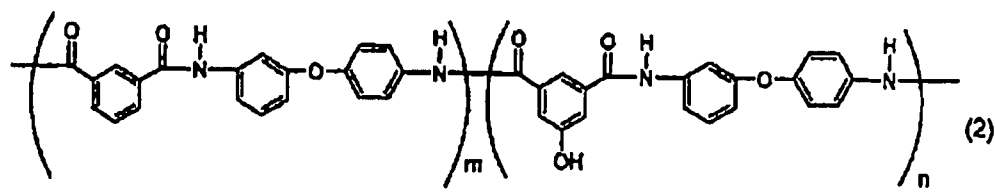
實施例

【0034】 其次，進而藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。

【0035】 合成例 1（成分（A）之合成）

對安裝有溫度計、冷卻管、分餾管、攪拌機之燒瓶一面實施氮氣沖洗，一面加入 5-羥基間苯二甲酸 3.6 份、間苯二甲酸 162.7 份、3,4'-二胺基二苯醚 204 份、氯化鋰 12.8 份、N-甲基吡咯啉酮 1360 份、吡啶 272 份並進行攪拌使該等溶解後，加入亞磷酸三苯酯 490 份並於 95℃ 進行 4 小時縮合反應，藉此獲得成分（A）之反應液。一面實施攪拌，一面於 90℃ 歷時 3 小時向該反應液中滴加水 1300 份，進而於 90℃ 攪拌 1 小時，冷卻至 60℃ 並靜置 30 分鐘。層分離為上層為水層、下層為油層（樹脂層），故而藉由傾析法去除上層。廢水之量為 1200 份。向油層（樹脂層）中加入 N,N-二甲基甲醯胺 1200 份進行稀釋。進而反覆進行藉由該水添加、層分離、傾析及溶劑添加之水洗步驟 7 次，進行成分（A）之清洗。使用二流體噴嘴，將上述所獲得之成分（A）溶液霧狀噴出至經攪拌之水 6000 份中，過濾分離所析出之粒徑 5~50 μm 之成分（A）之細粉。使所獲得之析出物之濕濾餅分散於甲醇 3200 份中並於攪拌下回流 2 小時。繼而，過濾分離甲醇，藉由水 3200 份清洗所濾取之析出物後，進行乾燥，藉此獲得於結構中具有下述式（2）

【0036】



【0037】 所表示之重複單位之成分（A）332 份。藉由螢光 X 射線測定裝置對該成分（A）中所含之元素量進行定量，結果總磷量為 150 ppm，

總氮量為 20 ppm。又，所獲得之成分（A）之固有黏度為 0.52 dl/g（二甲基乙醯胺溶液，30℃），基於凝膠滲透層析法之測定結果並藉由聚苯乙烯換算所求出之數量平均分子量為 44000，重量平均分子量為 106000，根據用於合成反應中之各成分之莫耳比所算出的式（2）中之 m 之值為約 39.2，n 之值為約 0.8。

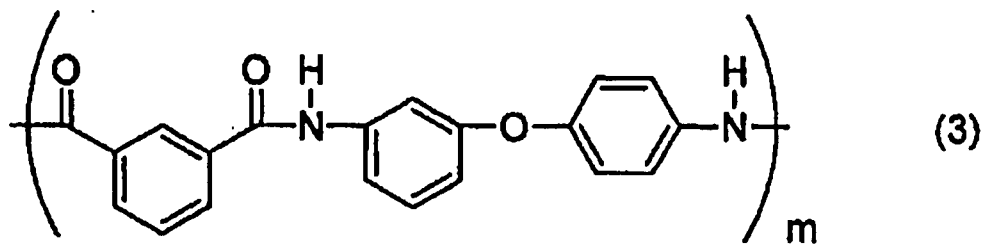
【0038】 作為成分（A'）使用使末端經羧基改質之丁二烯橡膠與上述式（2）進行反應而得之市售之 KAYAFLEX BPAM（日本化藥股份有限公司製造）。

【0039】 合成例 2（成分（B）之合成）

對安裝有溫度計、冷卻管、分餾管、攪拌機之燒瓶一面實施氮氣沖洗，一面加入間苯二甲酸 169.3 份、3,4'-二胺基二苯醚 204 份、氯化鋰 12.8 份、N-甲基吡咯啉酮 1360 份、吡啶 272 份並進行攪拌使該等溶解後，加入亞磷酸三苯酯 490 份並於 95℃ 進行 4 小時縮合反應，藉此獲得成分（B）之反應液。一面實施攪拌，一面於 90℃ 歷時 3 小時向該反應液中滴加水 1300 份，進而於 90℃ 攪拌 1 小時，冷卻至 60℃ 並靜置 30 分鐘。層分離為上層為水層、下層為油層（樹脂層），故而藉由傾析法去除上層。廢水之量為 1200 份。向油層（樹脂層）中加入 N,N-二甲基甲醯胺 1200 份進行稀釋。進而反覆進行藉由該水添加、層分離、傾析及溶劑添加之水洗步驟 7 次，進行成分（B）之清洗。使用二流體噴嘴，將上述所獲得之成分（B）溶液霧狀噴出至經攪拌之水 6000 份中，過濾分離所析出之粒徑 5~50 μm 之成分（B）之細粉。使所獲得之析出物之濕濾餅分散於甲醇 3200 份中並於攪拌下回流 2 小時。繼而，過濾分離甲醇，藉由水 3200 份清洗所濾取之析出物後，進行乾燥，

藉此獲得於結構中具有下述式 (3)

【0040】

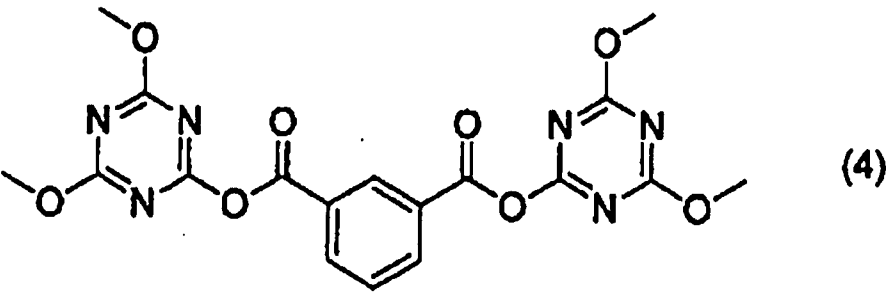


【0041】 所表示之重複單位之成分 (B) 332 份。藉由螢光 X 射線測定裝置對該成分 (B) 中所含之元素量進行定量，結果總磷量為 150 ppm，總氮量為 20 ppm。又，所獲得之成分 (B) 之固有黏度為 0.50 dl/g (二甲基乙醯胺溶液，30℃)，基於凝膠滲透層析法之測定結果並藉由聚苯乙烯換算所求出之數量平均分子量為 35000，重量平均分子量為 96000。

【0042】 合成例 3 <二羧酸三吡啶活性酯之合成>

向安裝有溫度計、氮氣導入管、攪拌器之燒瓶中加入間苯二甲酸 4.2 份、2-氯-4,6-二甲氧基-1,3,5-三吡啶 9.7 份及 N-甲基-2-吡咯啉酮 100 份並冷卻至 0℃。之後，於攪拌下滴加 N-甲基嗎福林 7.6 份，進行反應 15 分鐘，獲得下述式 (4)

【0043】



【0044】 所表示之二羧酸三吡啶活性酯之反應液。將該反應液投入至 1000 份之離子交換水中，過濾分離析出之產物，利用乙酸乙酯與正己烷之

混合溶劑進行再結晶，並使之乾燥，獲得二羧酸三吡活性酯之白色粉末狀結晶之粉末 1（產率 23%）。

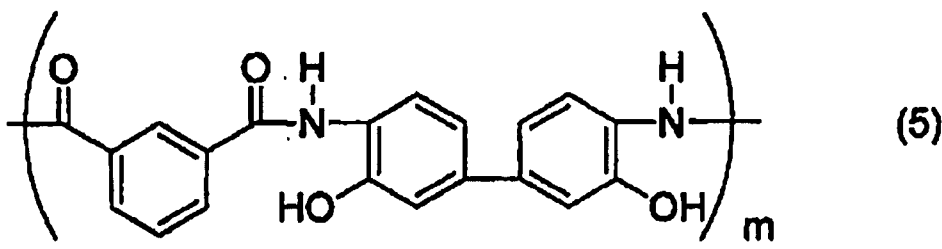
【0045】 合成例 3'（成分（C）之合成）

對安裝有溫度計、氮氣導入管、攪拌器之燒瓶實施氮氣沖洗，並將 3,4'-二氨基二苯醚 20 份、N-甲基吡咯啉酮 200 份進行攪拌溶解，加入 44 份上述所獲得之二羧酸三吡活性酯之粉末 1，於 20℃反應 6 小時，獲得聚醯胺樹脂之反應液。將所獲得之反應液投入至甲醇 2000 份中，過濾分離已析出之樹脂，進而藉由甲醇 200 份進行清洗後，進行甲醇回流而進行精製。繼而，冷卻至室溫後進行過濾，對過濾物進行乾燥，藉此獲得於結構中具有上述式（3）所表示之重複單位之成分（C）32 份。藉由螢光 X 射線測定裝置對該成分（C）中所含之元素量進行定量，結果總磷量為檢測極限以下，總氮量為 2 ppm。又，所獲得之成分（C）之固有黏度為 0.45 dl/g（二甲基乙醯胺溶液，30℃），基於凝膠滲透層析法之測定結果並藉由聚苯乙烯換算所求出之數量平均分子量為 41000，重量平均分子量為 69000。

【0046】 合成例 4（成分（D）之合成）

對安裝有溫度計、氮氣導入管、攪拌器之燒瓶實施氮氣沖洗，並將 3,3'-二羥基-4,4'-二氨基聯苯 22 份、N-甲基吡咯啉酮 205 份進行攪拌溶解，加入 44 份上述所獲得之二羧酸三吡活性酯之粉末 1，於 20℃反應 12 小時，獲得聚苯并噁唑前驅物樹脂之反應液。將所獲得之反應液投入至甲醇 2000 份中，過濾分離已析出之樹脂，進而藉由甲醇 200 份進行清洗後，進行甲醇回流而進行精製。繼而，冷卻至室溫後進行過濾，使過濾物乾燥，藉此獲得於結構中具有下述式（5）

【0047】



【0048】 所表示之重複單位之成分 (D) 32 份。藉由螢光 X 射線測定裝置對該成分 (D) 中所含之元素量進行定量，結果總磷量為檢測極限以下，總氯量為 1 ppm。又，所獲得之成分 (D) 之固有黏度為 0.85 dl/g (二甲基乙醯胺溶液，30℃)，基於凝膠滲透層析法之測定結果並藉由聚苯乙烯換算所求出之數量平均分子量為 19000，重量平均分子量為 35000。

【0049】 合成例 5 (成分 (E) 之合成)

對安裝有溫度計、冷卻管、滴液漏斗、攪拌機之燒瓶一面實施氮氣沖洗，一面加入 3,4'-二胺基二苯醚 66.1 份、N-甲基吡咯啉酮 600 份並進行攪拌使該等溶解。向該溶液中添加混合有間苯二甲醯氯 (isophthalic acid chloride) 66.3 份及 N-甲基吡咯啉酮 68 份之溶液。於 30℃ 以下之溫度進行 4 小時縮合反應，藉此獲得成分 (E) 之反應液。一面實施攪拌，一面於 30℃ 以下之溫度歷時 3 小時向該反應液中滴加 12.4 wt% 之碳酸鈉水溶液 274 份，進而於 30℃ 以下攪拌 1 小時，然後靜置 30 分鐘。層分離為上層為水層、下層為油層 (樹脂層)，故而藉由傾析法去除上層。廢水之量為 690 份。向油層 (樹脂層) 中加入 N,N-二甲基甲醯胺 200 份進行稀釋。使用二流體噴嘴，將所獲得之成分 (E) 溶液霧狀噴出至經攪拌之水 6000 份中，過濾分離所析出之粒徑 5~50 μm 之成分 (E) 之細粉。藉由對所濾取之析出物進

行乾燥，獲得於結構中具有上述式（3）所表示之重複單位之成分（E）80份。藉由螢光 X 射線測定裝置對該成分（E）中所含之元素量進行定量，結果總磷量為檢測極限以下，總氮量為 120 ppm。又，所獲得之成分（E）之固有黏度為 0.49 dl/g（二甲基乙醯胺溶液，30℃），基於凝膠滲透層析法之測定結果並藉由聚苯乙烯換算所求出之數量平均分子量為 27000，重量平均分子量為 93000。

【0050】 實施例 1～5、比較例 1

向所獲得之成分（A）、成分（A'）、成分（B）、成分（C）、成分（D）及成分（E）之各者 100 份中分別加入 N-甲基吡咯啉酮 245 份，藉此獲得本發明之非水系電池電極形成用黏合劑組成物溶液。

【0051】 以乾燥後之厚度成為 25 μm 之方式將所獲得之黏合劑組成物溶液分別塗佈於 PET 膜上，於 130～150℃ 之乾燥條件下去除溶劑而自 PET 膜剝下後，於 250℃ 進行完全乾燥而製成試片。使用 DMA（動態黏彈性測定裝置）測定所獲得之試片之玻璃轉移溫度，結果，使用成分（A）之系統為 255℃，使用成分（A'）之系統為 200℃。

【0052】 分別使用所獲得之黏合劑組成物溶液 100 份，製作負極用電極混合劑。

使用吳羽化學股份有限公司製造之 Carbotron P 作為負極用活性物質，以使黏合劑樹脂之固形物成分相對於活性物質 100 質量份分別成為 10 質量份之方式混合黏合劑組成物溶液，製備電極混合劑漿料。將該電極混合劑漿料分別塗佈於厚度 10 μm 之銅箔上並於 150～350℃ 進行乾燥。形成於銅箔上之電極複合材料層之厚度均為 100～120 μm 之範圍。

【0053】 使用該電極結構體，依據 JIS K6854，藉由 180°剝離試驗而測定銅箔自電極複合材料層之剝離強度。與作為一般之黏合劑之 PVDF 相比，表現出同等或其以上之較高之值。

【0054】 雖將該電極結構體於 25°C 之碳酸伸丙酯溶劑中浸漬 144 小時，但均未見外觀上之異常。

【0055】 <評價用試樣電池之製作方法>

將藉由上述方法所製作之電極結構體切割為圓形而作為電池用負極。使用各電池用負極，製作評價用試樣電池。使用金屬鋰板作為正極。又，作為電解液，使用使 1 莫耳之 LiPF_6 溶解於 50 體積%之碳酸伸乙酯與 50 體積%之碳酸二伸乙酯之混合溶劑中而調整為 1 升之非水電解液。

【0056】 <試樣電池之評價方法及結果>

實施例 1~5 及比較例 1 之試樣電池之評價

對使用了藉由上述方法所獲得之成分 (A)、(A')、(B)、(C)、(D) 及 (E) 之各者之試樣電池進行充放電循環試驗，測定容量維持率、膨脹率等。

【0057】 於充放電循環試驗中，分別測定藉由充電或者放電而到達終止電壓為止之電量，將累加該等電量而得之值作為該循環中之實測充電容量或者實測放電容量。又，基於該等容量之實測值算出容量維持率。此處，「容量維持率」係指將充放電循環試驗中觀察到之實測充電容量之最大值作為基準容量，各循環中之放電容量相對於基準容量之比率。

關於膨脹率，預先測定試驗前之厚度，於循環試驗後進而測定厚度，將相對於初始厚度之變化率作為膨脹率。

【0058】 容量維持率之判定方法

80%以上…○
50%以上～未達 80%…△
未達 50%…×

【0059】 膨脹率之判定方法

未達 50%…○
50%以上～未達 70%…△
70%以上…×

[表 1]

表 1							
	循環次數	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1
		成分 (A)	成分 (A')	成分 (B)	成分 (C)	成分 (D)	成分 (E)
容量維持率	100	○	○	○	○	○	△
	500	○	△	○	○	○	×
膨脹率	100	○	○	○	○	○	○
	500	○	△	○	○	○	×
銅箔接著力		○	○	○	○	○	○

【0060】 根據上述結果確認到，本發明之非水系電池電極形成用結著劑保持高容量維持率及小膨脹變化。

【0061】 已參照特定之態樣詳細地說明了本發明，但本行業者明瞭，只要不脫離本發明之精神及範圍則可進行各種變更及修正。

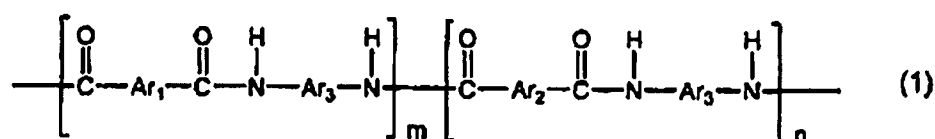
再者，本案係基於 2014 年 7 月 24 日提出申請之日本專利申請案（2014－150861），其全部內容係藉由引用而被援用。又，本文中所引用之所有參照係以整體之形式併入。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種非水系電池電極形成用結著材，其含有芳香族聚醯胺樹脂，總鹵素量為 100 ppm 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水系電池電極形成用結著材，其中，酸性雜質之總量為 1000 ppm 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水系電池電極形成用結著材，其中，芳香族聚醯胺樹脂於結構中具有下述式 (1)



- (式中，m 及 n 為平均值，為滿足 $0 \leq n / (m+n) < 0.5$ 且 $0 < m + n \leq 200$ 之關係之正數；Ar₁ 表示二價之芳香族基，Ar₂ 表示具有酚性羥基之二價之芳香族基，Ar₃ 表示二價之芳香族基) 所表示之重複單位。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之非水系電池電極形成用結著材，其中，芳香族聚醯胺樹脂包含藉由與選自末端具有羧基或胺基之丁二烯-丙烯腈橡膠、丁二烯橡膠、氫化丁二烯橡膠及聚矽氧橡膠中之 1 種以上之反應而被橡膠改質的芳香族聚醯胺樹脂。
 5. 一種非水系電池電極形成用結著材組成物，其係將申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之非水系電池電極形成用結著材溶解於有機溶劑而成。
 6. 一種電極混合劑漿料，其係混合申請專利範圍第 5 項之非水系電池電極形成用結著材組成物之溶液與粉末電極材料而成。
 7. 一種電極結構體，其係於集電體之至少一面具有使用申請專利範圍第 6

項之電極混合劑漿料而形成之電極混合劑層。

8. 一種非水系電池，其正極與負極中之至少一者由申請專利範圍第 7 項之電極結構體構成。