



(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 201633589 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：104135703

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/056(2010.01)

(30)優先權：2014/10/31

日本

2014-222171

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：衣川真明 IGAWA, MASA AKI (JP)；田中俊充 TANAKA, TOSHIMITSU (JP)；太田有紀 OHTA, YUKI (JP)；趙俊相 CHO, JUN-SANG (KR)；奧野壯敏 OKUNO, TAKETOSHI (JP)；岩崎秀治 IWASAKI, HIDEHARU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、以及使用其之鋰離子二次電池負極用漿料組成物、鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明係關於一種鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其含有 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽，以及關於使用其之鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池等。

發明摘要

※ 申請案號：| 04135703

※ 申請日：104. 10. 30

※IPC 分類：

H01M 4/62 (33.10)
H01M 10/052 (33.10)
H01M 10/0566 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、以及使用其之鋰離子二次電池負極用漿料組成物、鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池

【中文】

本發明係關於一種鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其含有 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽，以及關於使用其之鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池等。

【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)

鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、以及使用其之鋰離子二次電池負極用漿料組成物、鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、以及使用其之鋰離子二次電池負極用漿料組成物、鋰離子二次電池負極及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】近年來，行動電話、筆記型個人電腦、平版電腦型資訊終端機器等之行動終端設備的普及顯著。用於此等行動終端設備的電源的二次電池大多使用鋰離子二次電池。行動終端設備因冀求更舒適的攜帶性，急速地向小型化、薄型化、輕量化、高性能化進展，而被利用於各式各樣的場合。此動向於現在亦持續進行，使用於行動終端設備的電池亦被進一步要求小型化、薄型化、輕量化、高性能化。

【0003】鋰離子二次電池係於正極與負極間介隔隔離物而設置，具有與使 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI (鋰(雙三氟甲基磺醯基醯亞胺))、 LiFSI (鋰(雙氟磺醯基醯亞胺))之類的鋰鹽溶解於碳酸仲乙酯等之有機液體的電解液一起收納於容器內的構造。

【0004】上述負極及正極通常係藉由將電極用漿料(以下，有僅稱為漿料的情形)塗布於集電體上，將水加以乾燥，使以混合層形式黏結而形成，其中該電極用漿料係使黏合劑及增黏劑溶解或分散於水，與活性物質、因應必要之導電賦予劑等混合而獲得。更具體而言，例如，負極係藉由二次電池電極用黏合劑，使可將屬於活性物質的鋰離子吸留・放出的碳質材料、及因應必要之導電賦予劑的乙炔黑等與銅等之集電體相互黏結者。另一方面，正極係使用二次電池電極用黏合劑，使屬於活性物質的 LiCoO_2 等及因應必要之與負極相同之導電賦予劑與鋁等之集電體相互黏結者。

【0005】以往，就水媒體用之黏合劑而言，一般使用苯乙烯-丁二烯橡膠等之二烯系橡膠或聚丙烯酸等之丙烯酸系(例如，專利文獻1及2)。就增黏劑而言，可列舉甲基纖維素、乙基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙氧基纖維素、羧基甲基纖維素・鈉鹽(CMC-Na)、聚丙烯酸鈉等，其中以CMC-Na被經常地使用(例如，專利文獻3)。

【0006】然而，苯乙烯-丁二烯橡膠等之二烯系橡膠係與銅等之金屬集電極之接著性低，爲了提高集電極與電極材之密著性，有所謂無法降低使用量的問題。因此，最近，行動終端設備之使用時間的延長、充電時間的縮短等之期待高漲，電池之高容量化與充電速度(速率特性)的提升成爲當務之急，尤其是已成爲障礙。

【0007】電池容量強烈受活性物質的量的影響，速率特性係受電子移動的容易度影響。在所有電池於有限空

間內使活性物質增加的方面上，有效的是抑制黏合劑及增黏劑的量，但當減少黏合劑及增黏劑之量時，因活性物質的黏結受損的緣故，故於減量上有其限度。又，黏合劑及增黏劑係屬非導電性，會妨礙電子的移動。因此，當增加導電賦予劑而圖謀速率特性的提升時，伴隨而來的是限制了活性物質使用量，故難以冀望電池容量的提升。如此一來，目前為止係難以兼具電池的高容量化與速率特性的提升。

【0008】本發明係鑑於上述課題事情而成，以無損及負極黏合劑之黏結性，且使兼具電池之高容量化及速率特性之提升作為目的。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]日本特開2000-67917公報

[專利文獻2]日本特開2008-288214公報

[專利文獻2]日本特開2014-13693公報

【發明內容】

【0010】本發明者們為了實現電極的低電阻化而專心研究的結果，發現藉由將特定之單體聚合而獲得的共聚物當作負極用漿料之黏合劑，使用可溶解於溶媒的鹽，而達成上述目的，基於此知識見解而進一步反覆檢討，因而完成本發明。

【0011】即，與本發明之一態樣有關的鋰離子二次電

池負極用黏合劑組成物(以下，亦僅稱為黏合劑組成物)之特徵為包含 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽。

【0012】依據本發明，可獲得黏結性優異的鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，進一步使用此組成物，可實現鋰離子二次電極之低電阻化，且使兼具該電池之高容量化與速率特性的提升。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0013】以下，詳細地說明本發明之實施形態，但本發明並未被限定於此等。

【0014】本實施形態之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物之特徵為鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物(以下，亦僅稱為黏合劑組成物)包含 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽。

【0015】於本實施形態， α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物係包含基於 α -烯烴的單元(A)與基於順丁烯二酸類的單元(B)，且(A)及(B)之各成分滿足 $(A)/(B) = 1/1 \sim 1/3$ (莫耳比)。又，重量平均分子量為1,000～200,000的線狀無規共聚物為較佳。

【0016】於本實施形態，基於 α -烯烴類的單元(A)係意指通式 $-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{R}^2-$ (式中， R^1 及 R^2 可為相同亦可為彼此相異，表示氫、碳數1～10之烷基、烯基、芳基、或醚基)

所示的構成。又，於本實施形態所使用的 α -烯烴係於 α 位具有碳-碳不飽和雙鍵的直鏈狀或分支狀之烯烴。尤其是以碳數2~12(碳數2~8更佳)之烯烴為較佳。就可使用的代表例而言，可列舉乙烯、丙烯、n-丁烯、異丁烯、n-戊烯、異戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、n-己烯、2-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-丁烯、1,3-戊二烯、1,3-己二烯、2,3-二甲基丁二烯、2,5-戊二烯、1,4-己二烯、2,2,4-三甲基-1-戊烯、甲基乙基醚、苯乙烯等。由所謂入手性、聚合成、生成物之安定性的觀點，其中尤以異丁烯為較佳。此處異丁烯含有將異丁烯作為主成分的混合物，例如，亦包含BB餾份(C4餾份)。此等之烯烴類可單獨使用，亦可2種以上組合來使用。

【0017】於本實施形態，就基於順丁烯二酸類的單元(B)而言，可列舉順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、順丁烯二酸單酯(例如，順丁烯二酸甲酯、順丁烯二酸乙酯、順丁烯二酸丙酯、順丁烯二酸苯酯等)、順丁烯二酸二酯(例如，順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二丙酯、順丁烯二酸二苯酯等)等之順丁烯二酸酐衍生物、順丁烯二醯亞胺或其N-取代衍生物(例如，順丁烯二醯亞胺、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-丙基順丁烯二醯亞胺、N-n-丁基順丁烯二醯亞胺、N-t-丁基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺等之N-取代烷基順丁烯二醯亞胺、N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-甲基苯基順丁烯二醯亞胺、N-乙基苯基順丁烯二醯亞胺)

亞胺等之N-取代烷基苯基順丁烯二醯亞胺、或者N-甲氧基苯基順丁烯二醯亞胺、N-乙氧基苯基順丁烯二醯亞胺等之N-取代烷氧基苯基順丁烯二醯亞胺)，進一步可列舉此等之鹵化物(例如N-氯苯基順丁烯二醯亞胺)、檸康酸酐、檸康酸、檸康酸單酯(例如，檸康酸甲酯、檸康酸乙酯、檸康酸丙酯、檸康酸苯酯等)、檸康酸二酯(例如，檸康酸二甲酯、檸康酸二乙酯、檸康酸二丙酯、檸康酸二苯酯等)等之檸康酸酐衍生物、檸康醯亞胺或其N-取代衍生物(例如，檸康醯亞胺、2-甲基-N-甲基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-乙基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-丙基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-n-丁基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-t-丁基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-環己基順丁烯二醯亞胺等之N-取代烷基順丁烯二醯亞胺2-甲基-N-苯基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-甲基苯基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-乙基苯基順丁烯二醯亞胺等之2-甲基-N-取代烷基苯基順丁烯二醯亞胺、或者2-甲基-N-甲氧基苯基順丁烯二醯亞胺、2-甲基-N-乙氧基苯基順丁烯二醯亞胺等之2-甲基-N-取代烷氧基苯基順丁烯二醯亞胺)，進一步較佳可列舉此等之鹵化物(例如2-甲基-N-氯苯基順丁烯二醯亞胺)。此等中，由所謂入手性、聚合速度、分子量調整的容易度的觀點，尤以順丁烯二酸酐之使用為較佳。又，此等之順丁烯二酸類可單獨使用，亦可將複數種混合而使用。

【0018】本實施形態之共聚物中的上述各結構單元之含有比率，期望(A)/(B)以莫耳比為1/1～1/3之範圍內。

因可獲得作為溶解於水的高分子量體之親水性、水溶性、對金屬或離子之親和性的優點。就(A)/(B)之莫耳比而言，尤其期望1/1或接近於此的值，於此情形下，係成為具有基於 α -烯烴的單元(即 $-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{R}^2-$ 所示的單元)與基於順丁烯二酸類的單元交互地重複之構造的共聚物。

【0019】用以獲得本實施形態之共聚物之 α -烯烴類及順丁烯二酸類的添加混合比係依作為目的的共聚物的組成而變化，但使用順丁烯二酸類莫耳數之1~3倍莫耳數的 α -烯烴會對提高順丁烯二酸類之反應率方面有效。

【0020】關於製造本實施形態之共聚物的方法，並未特別限定，例如，可藉由自由基聚合而獲得共聚物。此時，就使用的聚合觸媒而言，以偶氮雙異丁腈、1,1-偶氮雙環己烷-1-腈等之偶氮觸媒、過氧化苯甲醯、過氧化二異丙苯等之有機過氧化物觸媒為較佳。前述聚合觸媒之使用量係有必要相對於順丁烯二酸類而成為0.1~5莫耳%的範圍，但較佳為0.5~3莫耳%。就聚合觸媒及單體之添加方法而言，可於聚合初期全部添加，但配合聚合的進行而逐次添加的方法亦佳。

【0021】於本實施形態之共聚物之製造方法，分子量之調節主要可藉由單體濃度、觸媒使用量、聚合溫度而適宜進行。例如，也可以是：就使分子量降低的物質而言，藉由將周期表第I、II或III族之金屬之鹽、氫氧化物、第IV族之金屬之鹵化物、通式 $\text{N}\equiv$ 、 $\text{HN}=\text{}$ 、 $\text{H}_2\text{N}-$ 或 $\text{H}_4\text{N}-$ 所示的胺類、乙酸銨、尿素等之氮化合物、或者硫醇類等，添加於聚合之初期或聚合之進行中，來調節共聚物

之分子量。聚合溫度為於 $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，尤其於 $60^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之範圍為較佳，聚合溫度過高時，生成的共聚合物容易變成團塊狀，又，有聚合壓力顯著變高之虞。聚合時間通常為 $1 \sim 24$ 小時，較佳為 $2 \sim 10$ 小時。聚合溶媒之使用量係期望以使獲得的共聚合物濃度成為 $5 \sim 40$ 重量%，較佳成為 $10 \sim 30$ 重量% 的方式來調節。

【0022】如上述，本實施形態之共聚物係通常具有 $1,000 \sim 500,000$ 之重量平均分子量。更佳之重量平均分子量係 $5,000 \sim 450,000$ 。當本實施形態之共聚物之重量平均分子量低於 $1,000$ 時，有結晶性變高、粒子間之接著強度變小之虞。另一方面，當超過 $500,000$ 時，有對水或溶媒的溶解度變小，而容易析出的情形。

【0023】本實施形態之共聚物之重量平均分子量係可藉由例如，光散射法或黏度法來測定。在使用黏度法來測定二甲基甲醯胺中之極限黏度 ($[\eta]$) 的情形下，本實施形態之共聚物係極限黏度為 $0.05 \sim 1.5$ 之範圍。又，本實施形態之共聚物係以通常 $16 \sim 60$ 網目左右的粒之均一粉末狀獲得。

【0024】於本實施形態，共聚物之中和鹽係指由順丁烯二酸類生成的羧酸之活性氫，與鹼性物質反應，形成鹽而成為中和物者。於本實施形態使用的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和物，由作為黏合劑之黏結性之觀點，使用含一價金屬的鹼性物質及/或氨作為前述鹼性物質者為較佳。

【0025】就中和度而言，並未特別被限定，但作為黏

合劑使用的情形，考慮與電解液之反應性，而通常使用相對於由順丁烯二酸類生成的羧酸1莫耳，以0.5～1莫耳之範圍，更佳為0.6～1莫耳之範圍，被中和者為較佳。只要為此等中和度，具有所謂酸性度為低且電解液分解抑制的優點。

【0026】於本實施形態，中和度係可使用利用鹼的適定、紅外線光譜、NMR光譜等之方法，但於簡便且正確地測定中和點上，進行利用鹼的滴定為較佳。就具體的滴定方法而言，並未特別被限定，可藉由溶解於離子交換水等之不純物少的水中，藉由利用氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼性物質進行中和而予以實施。就中和點的指示藥而言，並未特別限定，可使用利用鹼的pH指示的酚酞(phenolphthalein)等之指示藥。

【0027】於本實施形態，含一價金屬的鹼性物質及/或氨之使用量，並未被特別限定，可依使用目的等而適宜選擇，但通常為順丁烯二酸類共聚物中之順丁烯二酸單元每1莫耳，成為0.1～2莫耳的量。又，當將含一價金屬的鹼性物質之使用量設成順丁烯二酸共聚物中之順丁烯二酸單元每1莫耳而為0.6～2.0莫耳，較佳為0.7～2莫耳的量時，可獲得鹼殘留少的水溶性之共聚物鹽。

【0028】 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物、與含一價金屬的鹼性物質及/或氨之反應，可依按照常法來實施，而於水之存在下實施，將 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和物作成水溶液而獲得的方法係屬簡便，故較佳。

【0029】就於本實施形態可使用的含一價金屬的鹼性

物質而言，可列舉例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等之鹼金屬之氫氧化物；碳酸鈉、碳酸鉀等之鹼金屬之碳酸鹽；乙酸鈉、乙酸鉀等之鹼金屬之乙酸鹽；磷酸三鈉等之鹼金屬之磷酸鹽等。此等中，尤以氨、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀為較佳。尤其是就鋰離子二次電池用之黏合劑而言，氨、氫氧化鋰之使用為較佳。含一價金屬的鹼性物質及/或氨可單獨使用，亦可將2種以上組合來使用。又，只要對電池性能無不良影響的範圍內，將含有氫氧化鈉等之鹼金屬氫氧化物等的鹼性物質加以合併使用，亦可調製 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和物。

【0030】其次，於本實施形態，共聚物之開環率係表示使用順丁烯二酸酐作為順丁烯二酸類的情形之與 α -烯烴類聚合的順丁烯二酸酐類部位之水解率。於本實施形態之共聚物，較佳開環率為60～100%，更佳為70%～100%，最佳為80～100%。開環率過低時，因共聚物之結構的自由度變小，缺乏伸縮性，故接著的極材粒子的接著力有變小之虞，因而不佳。再者，有產生對水的親和性低、缺乏溶解性的問題點之虞。開環率係例如可將位於順丁烯二酸酐之 α 位的氫作為基準，將已開環的順丁烯二酸之 α 位的氫以 $^1\text{H-NMR}$ 進行測量而求得比率，亦可藉由IR測定順丁烯二酸之羰基與來自已開環的順丁烯二酸酐的羰基，而決定比率。

【0031】又，於本實施形態，在順丁烯二酸類為順丁烯二酸酐的情形下，共聚物之中和鹽係於順丁烯二酸酐

之開環所生成的羧酸之活性氫與如上述鹼性物質反應，形成鹽而成爲中和物者。就此情形之中和度而言，並未特別被限定，但作爲黏合劑使用時，考慮與電解液之反應性，通常宜使用相對於藉由開環而生成的羧酸1莫耳，爲0.5～1莫耳之範圍，更佳爲0.6～1莫耳之範圍被中和者。只要爲此種中和度，則具有所謂酸性度低且電解液分解抑制的優點。又，使用順丁烯二酸酐的情形之共聚物之中和度係可藉由與上述方法同樣之方法來測定。

【0032】再者，本實施形態之黏合劑組成物可含有可賦予黏合劑組成物黏性、韌性、接著性等的聚醚類、聚胺類、聚乙烯基醇類、吡咯啉酮類、及順丁烯二酸類等。此等係可含有單獨1種，亦可組合2種以上而含有。

【0033】又，於本實施形態之黏合劑組成物，150℃中的質量減少率係低於7%者爲較佳。質量減少率爲7%以上時，有因重複充放電時生成的熱而降低容量的可能性。

【0034】本實施形態之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物係通常以除了上述 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之外，還含有負極活性物質及溶媒的鋰離子二次電池負極用漿料組成物(以下，亦僅稱爲負極用漿料組成物)被使用。

【0035】又，於本實施形態，鋰離子二次電池負極之特徵爲集電體、與至少含本實施形態之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物及負極活性物質的混合層黏結而成。此負極係可將上述之鋰離子二次電池負極用漿料組成物塗布於集電體後，將溶媒以乾燥等之方法去除而形成

。前述混合層(即，負極用漿料組成物)中，可因應必要而進一步添加增黏劑、導電賦予劑等。

【0036】於前述鋰離子二次電池負極用漿料組成物，相對於負極活性物質100重量份， α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽之使用量係通常為0.1~4重量份，較佳為0.3~3重量份，更佳為0.5~2重量份。共聚物之量過少時，二次電池負極用漿料之黏度過低而有混合層之厚度變薄之虞，相反地，共聚物過多時，有放電容量降低的可能性。

【0037】另一方面，上述負極用漿料組成物中的溶媒之量係相對於負極活性物質100重量份，通常為40~130重量份，較佳為70~150重量份。

【0038】就本實施形態之負極用漿料組成物中的溶媒而言，可例示例如，水、甲醇、乙醇、丙醇、2-丙醇等之醇類；四氫呋喃、1,4-二噁烷等之環狀醚類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮等之環狀醯胺類、二甲基亞砷等之亞砷類等。此等中，由所謂安全性的觀點，水之使用為較佳。

【0039】又，使用水作為本實施形態之負極用漿料組成物之溶媒的情形，可將下列記載的有機溶媒，在成為溶媒全體之較佳20重量%以下的範圍下合併使用。就如此有機溶媒而言，常壓的沸點為100℃以上300℃以下者為較佳，例如，n-十二烷等之烴類；2-乙基-1-己醇、1-壬醇等之醇類； γ -丁內酯、乳酸甲酯等之酯類；N-甲基

吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等之醯胺類；二甲基亞砷、環丁砷等之亞砷/砷類等之有機分散媒。

【0040】就被添加於本實施形態之負極用漿料組成物的負極活性物質(有縮寫為活性物質的情形)而言，可例示例如，非晶形碳、石墨、天然石墨、中間相碳微球(MESOCARBON MICROBEADS, MCMB)、瀝青系碳纖維等之碳質材料；聚并苯(polyacene)等之導電性高分子； SiO_x 、 SnO_x 、 LiTiO_x 所表示的複合金屬氧化物或其他金屬氧化物、鋰金屬、鋰合金等之鋰系金屬； TiS_2 、 LiTiS_2 等之金屬化合物等。

【0041】於本實施形態，前述負極用漿料組成物中因必要可進一步添加增黏劑。就可添加的增黏劑而言，並未特別被限定，可使用各種之醇類，尤其是使用聚乙烯基醇及其改質物、纖維素類、澱粉等之多糖類。

【0042】因應必要摻合於負極用漿料組成物中的增黏劑之使用量係相對於負極活性物質100份，為0.1~4重量份，較佳為0.3~3重量份，更佳為0.5~2重量份。增黏劑過少時，二次電池負極用漿料之黏度會過低而混合層的厚度有變薄的情形，相反地，增黏劑過多時，有放電容量降低的情形。

【0043】又，作為因應必要摻合於負極用漿料組成物的導電賦予劑而言，可列舉例如，金屬粉、導電性聚合物、乙炔黑等。導電賦予劑之使用量係相對於負極活性物質100重量份，通常為1~10重量份，較佳為2~7重量份。

【0044】本實施形態之鋰離子二次電池負極所使用的集電體系只要由導電性材料構成者即可，並未特別被限制，例如，可使用鐵、銅、鋁、鎳、不銹鋼、鈦、鉭、金、鉑等之金屬材料。此等可單獨使用1種類，亦可將2種類以上以任意比率加以組合而使用。

【0045】特別是在使用銅作為負極時，本發明之鋰離子二次電池負極用漿料之效果最可顯現。集電體之形狀並未被特別限制，但通常是厚度0.001~0.5mm左右的片狀為較佳。

【0046】將負極用漿料塗布於集電體的方法，並未特別被限制。可列舉例如，刮刀法、浸漬(dip)法、反向輥法、直接輥法、凹版印刷法、擠壓法、浸漬法、刷塗法等之方法。塗布量亦未特別被限制，一般來說，可為藉由乾燥等之方法將溶媒或分散媒去除後所形成的含活性物質、導電賦予劑、黏合劑及增黏劑的混合層之厚度為0.005~5mm(較佳為0.01~2mm)的量。

【0047】負極用漿料組成物所含的水等之溶媒之乾燥方法，未被特別限制，可列舉例如利用溫風、熱風、低濕風的通氣乾燥；真空乾燥；紅外線、遠紅外線、電子線等之照射線乾燥等。乾燥條件係在藉由應力集中而於活性物質層產生龜裂、活性物質層未自集電體剝離的程度之速度範圍中，儘可能可早一點去除溶媒的方式來調整即可。再者，為了提高電極之活性物質之密度，有效的是將乾燥後之集電體予以壓製。就壓製方法而言，可列舉模具壓製或輥壓製等之方法。

【0048】再者，於本發明亦包含具備上述鋰離子二次電池負極、正極、及電解液的鋰二次電池。

【0049】於本實施形態，正極係可無特別限制地使用通常被使用於鋰離子二次電池的正極。例如，就正極活性物質而言，可使用 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等之過渡金屬氧化物或 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等之含有鋰的複合金屬氧化物等。又，可將正極活性物質，與和上述負極相同之導電賦予劑、SBR、NBR、丙烯酸橡膠、羥基乙基纖維素、羧基甲基纖維素、聚偏二氟乙烯等之黏合劑，混合於水或上述常壓中沸點為 100°C 以上 300°C 以下的溶媒等而調製的正極用漿料，塗布於例如鋁等之正極集電體上並使溶媒乾燥，而作成正極。

【0050】又，於本實施形態之鋰離子二次電池，使用使電解質溶解於溶媒的電解液。電解液係只要用於通常之鋰離子二次電池者即可，可為液狀，亦可為凝膠狀，因應負極活性物質、正極活性物質之種類而適當選擇發揮作為電池之機能者即可。就具體的電解質而言，例如，可使用由向來公知之鋰鹽任一者，可列舉 LiClO_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 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪族羧酸鋰等。

【0051】使此種電解質溶解的溶媒(電解液溶媒)並未被特別限定。就具體例而言，可列舉碳酸伸丙酯、碳酸

伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等之碳酸酯類； γ -丁基內酯等之內酯類；三甲氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙基醚、2-乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之醚類；二甲基亞砷等之亞砷類；1,3-二氧戊環(1,3-dioxolane)、4-甲基-1,3-二氧戊環等之二氧戊環類；乙腈或硝基甲烷等之含氮化合物類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等之有機酸酯類；磷酸三乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等之無機酸酯類；二甘二甲醚(diglyme)類；三甘二甲醚類；環丁砜類；3-甲基-2-噁唑啉酮等之噁唑啉酮類；1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、萘磺內酯(naphthosultone)等之磺內酯類等，此等係可單獨或二種以上混合來使用。使用凝膠狀之電解液時，可添加腈系聚合物、丙烯酸系聚合物、氟系聚合物、環氧烷(alkylene oxide)系聚合物等作為凝膠化劑。

【0052】就製造本實施形態之鋰離子二次電池的方法而言，並未特別限定，但可例示例如下列之製造方法。即，將負極與正極，介隔聚丙烯多孔膜等之隔離物而重疊，因應電池形狀而捲繞、彎折等，置入電池容器中，將電解液注入並予封口。電池之形狀可為公知之硬幣型、鈕扣型、片型、圓筒型、方型、扁平型等任一種。

【0053】本實施形態之鋰離子二次電池係使高容量化與速率特性之提升兼具的電池，有用於各式各樣的用途。例如，即使作為使用於被要求小型化、薄型化、輕量化、高性能化的行動終端設備的電池亦非常地有用。

【0054】本說明書係揭示如上述各式各樣的態樣之技術，其中的主技術整理於以下。

【0055】即，與本發明之一態樣有關的鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物(以下，亦僅稱為黏合劑組成物)之特徵為包含 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽。

【0056】藉由此種構成，被認為無損及負極黏合劑之黏結性，且可使兼具電池之高容量化與速率特性之提升。

【0057】再者，就前述黏合劑組成物來說，依所謂與電解液之反應性的觀點，以前述 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之相對於由順丁烯二酸類生成的羧酸的中和度為0.5~1為較佳。

【0058】又，就前述黏合劑組成物來說，以前述 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物中的 α -烯烴類與順丁烯二酸類之構成比係1:1~1:3為較佳。

【0059】據此，認為可提高順丁烯二酸類之反應率，可更確實地獲得如上述的效果。

【0060】又，就前述黏合劑組成物來說，以前述順丁烯二酸類為順丁烯二酸酐類較佳。此係因為於入手性、聚合速度、分子量調整之容易度上有利的緣故。

【0061】再者，就前述黏合劑組成物來說，前述 α -烯烴-順丁烯二酸酐類共聚物之開環率係以60~100%為較佳。

【0062】據此，為了提升組成物之水溶性，係進行增黏，則與集電箔之接著性或分子彼此之黏結性變高。結

果係增黏劑具有所謂不需使用分散劑等的優點。

【0063】又，與本發明之其他態樣有關的鋰離子二次電池負極用漿料組成物之特徵為包含上述黏合劑組成物、負極活性物質及溶媒。

【0064】與本發明之又一其他態樣有關的鋰離子二次電池負極之特徵為於集電體上黏結至少含有上述鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、負極活性物質的混合層而成。

【0065】又，與本發明之再一其他態樣有關的鋰離子二次電池之特徵為具備上述鋰離子二次電池負極、正極、及電解液。

[實施例]

【0066】以下，說明本發明之實施例，但本發明並未被限定於此等。

【0067】(實施例1)

<負極用漿料之製作>

使用水溶性之氨改質異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(重量平均分子量60000、開環率100%、中和度1，Kuraray股份有限公司製)作為負極用黏合劑組成物，調製10wt%水溶液來使用。負極用漿料係相對於96重量份之作為負極活性物質而使用的球狀石墨(CGB-10，日本石墨工業製)，將40重量份(以固體成分計為4重量份)之前述10wt%水溶液投入專用容器中，藉由使用行星攪拌器(ARE-250，Thinky製)加以混揉而獲得。為了漿料黏度調整，藉由混揉時添加水而再度混揉，而製作電極塗布用

漿料。漿料中之活性物質與黏合劑組成物之組成比係以固體成分計為96：4。

【0068】＜電池用負極之製作＞

將上述所獲得的漿料使用桿塗布機(T101，松尾產業製)，塗布於屬於集電體的銅箔(CST8G，福田金屬箔粉工業製)上，於加熱板上以80℃使進行一次乾燥30分鐘。其次，使用輥壓製(寶泉製)，進行壓延處理。之後，沖壓為電池用電極(ϕ 14mm)後，藉由於120℃下3小時減壓條件之二次乾燥而製作硬幣型電池用負極。

【0069】＜電池之製作＞

測量上述所獲得的電池用塗布負極之重量、厚度(活性物質層厚度約40 μ m、活性物質重量約10mg)，移送至氬氣環境下之手套箱(美和製作所製)。又，使用金屬鋰箔(厚度0.2mm、 ϕ 15mm)作為正極。又，使用聚丙烯系(Celgard # 2400、Polypore製)作為隔離物，電解液係使用六氟化磷酸鋰(LiPF₆)之碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合溶媒系(1M-LiPF₆、EC/DEC = 1/1vol%)而注入，製作硬幣型電池(2032型)。

【0070】＜評價方法：充放電特性試驗＞

以製作的硬幣型電池，使用市售之充放電試驗機(TOSCAT3100、Toyo System製)而實施充放電試驗。將硬幣型電池置於25℃之恆溫槽，充電係進行相對於鋰電位成為2mV為止之相對於活性物質質量為0.5mA/cm²之定電流充電，進一步相對於鋰電位為0.02mA之電流為止，實施2mV的定電壓充電。將此時之容量作為充電容量

(mAh/g)。其次，將相對於鋰電位為 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流放電進行至 1.5V 為止，將此時之容量作為放電容量(mAh/g)。將初期放電容量與充電容量差作為不可逆容量(mAh/g)，將放電容量/充電容量之百分率作為充放電效率(%)。再者，硬幣型電池之直流電阻(Ω)係採用於充電開始前將 0.5mA 之定電流施加3秒鐘時之電阻值。

【0071】硬幣型電池之放電容量維持率(%)係使用前述之充放電條件，取第100次放電容量相對於第1次放電容量的比率。結果示於下述表1。

【0072】<黏合劑組成物之質量減少率之測定>

使用熱分析計(Yamato科學社製)，進行氨改質異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂之熱重量測定。以測定溫度範圍 $50^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、升溫速度 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 進行測定的結果，於 200°C 下之質量減少率為5.9%。結果示於下述表1。

【0073】(實施例2)

為了減少黏合劑組成物之添加量，藉由以與上述實施例1相同之方法，製作相對於97重量份作為負極活性物質之球狀石墨(CGB-10、日本石墨工業製)，使用30重量份(以固體成分計為3重量份)之水溶性之氨改質異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(重量平均分子量60000，開環率100%、中和度1、Kuraray股份有限公司製)作為黏合劑組成物的10wt%水溶液的負極用漿料。漿料中之活性物質與黏合劑組成物之組成比係以固體成分計為97:3。而且，藉由與上述實施例1相同之方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。

【0074】(實施例3)

爲了減少黏合劑組成物之添加量，藉由以與上述實施例1相同之方法，製作相對於97重量份作爲負極活性物質之球狀石墨(CGB-10、日本石墨工業製)，使用30重量份(以固體成分計爲3重量份)之水溶性之氨改質異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(重量平均分子量60000，開環率67%、中和度1、Kuraray股份有限公司製)作爲黏合劑組成物的10wt%水溶液的負極用漿料。漿料中之活性物質與黏合劑組成物之組成比係以固體成分計爲97:3。而且，藉由與上述實施例1相同之方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。又，與實施例1同樣地進行氨改質異丁烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂之熱重量測定。結果示於下述表1。

【0075】(實施例4)

藉由以與上述實施例1相同之方法，製作相對於95重量份作爲負極活性物質之天然石墨(DMGS，BYD製)，使用40重量份(以固體成分計爲4重量份)之水溶性之鋰改質甲基乙烯基醚-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(平均分子量630,000、開環率96%、中和度0.5、Kuraray股份有限公司製)作爲黏合劑組成物的10wt%水溶液、及1重量份之Super-P(TIMCAL公司製)作爲導電助劑(導電賦予劑)的負極用漿料。漿料中之活性物質、導電助劑與黏合劑組成物之組成比係以固體成分計爲95:1:4。而且，藉由與上述實施例1相同之方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。又，與

實施例1同樣地進行鋰改質甲基乙烯基醚-順丁烯二酸酐共聚合樹脂之熱重量測定。結果示於下述表1。

【0076】(實施例5)

藉由以與上述實施例1相同之方法，製作相對於95重量份作為負極活性物質之天然石墨(DMGS，BYD製)，使用40重量份(以固體成分計為4重量份)之水溶性之鋰改質乙烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(平均分子量100,000～600,000、開環率96%、中和度0.5、Kuraray股份有限公司製)作為黏合劑組成物的10wt%水溶液、及1重量份之Super-P(TIMCAL公司製)作為導電助劑(導電賦予劑)的負極用漿料。漿料中之活性物質、導電助劑與黏合劑組成物之組成比係以固體成分計為95：1：4。而且，藉由與上述實施例1相同之方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。又，與實施例1同樣地進行鋰改質乙烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂之熱重量測定。結果示於下述表1。

【0077】(實施例6)

藉由以與上述實施例1相同之方法，製作相對於95重量份作為負極活性物質之天然石墨(DMGS，BYD製)，使用40重量份(以固體成分計為4重量份)之水溶性之鋰改質苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂(平均分子量1,000～15,000、開環率96%、中和度0.5、Kuraray股份有限公司製)作為黏合劑組成物的10wt%水溶液、及1重量份之Super-P(TIMCAL公司製)作為導電助劑(導電賦予劑)的負極用漿料。漿料中之活性物質、導電助劑與黏合劑組

成物之組成比係以固體成分計為95：1：4。而且，藉由與上述實施例1相同之方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。又，與實施例1同樣地進行鋰改質苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚合樹脂之熱重量測定。結果示於下述表1。

【0078】(比較例1)

使用屬於習知水系負極黏合劑組成物的SBR系乳劑水溶液(TRD2001、48.3wt%)與作為增黏劑之CMC-Na(CELLOGEN BSH-6、10wt%)，藉由與上述實施例1相同之方法，製作負極塗布用漿料。漿料中之活性物質、黏合劑組成物與增黏劑之組成比係以固體成分計為石墨粉末：SBR黏合劑：CMC增黏劑=96：3：1。又，藉由與上述實施例1相同方法，製作塗布負極，獲得硬幣型電池，進行充放電特性試驗。結果示於下述表1。又，與實施例1相同地進行CMC-Na之熱重量測定。結果示於下述表1。

【0079】[表 1]

	樹脂 種類	樹脂 質量 減少 (%)	電極組成					電極 密度 [cm ³ /g]	初期充電電特性					充電容量 (mAh/g)
			活性 物質 [重量比]	10wt% 水溶液 (固體成分) [重量比]	SBR [重量比]	CMC [重量比]	導電 助劑 [重量比]		充電 容量 (mAh/g)	放電 容量 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	充電 效率 (%)	直流 電阻 (Ω)	
實施例1	氨改質異丁烯- 順丁烯二酸酐共聚合	5.9	96	4	0	0	0	1.86	396	351	45	88.6	898	74
實施例2	氨改質異丁烯- 順丁烯二酸酐共聚合	5.9	97	3	0	0	0	1.85	400	356	43	89.2	757	80
實施例3	氨改質異丁烯- 順丁烯二酸酐共聚合	5.1	97	3	0	0	0	1.85	400	355	45	88.8	761	79
實施例4	鋰改質甲基烯基醚- 順丁烯二酸酐共聚合	5.2	95	4	0	0	1	1.86	409	373	35	91.4	546	89
實施例5	鋰改質乙烯- 順丁烯二酸酐共聚合	0.6	95	4	0	0	1	1.85	399	367	33	91.8	650	85
實施例6	鋰改質乙烯- 順丁烯二酸酐共聚合	2.2	95	4	0	0	1	1.88	394	362	32	91.8	700	82
比較例1	SBR/CMC	7.1	96	0	3	1	0	1.88	402	353	49	87.8	1220	70

【0080】(檢討)

實施例1～6之負極用黏合劑組成物係即使不添加增黏劑亦顯示優異的黏結性，負極的形成係屬容易。而且，如表1清楚顯示，實施例1～6之電池顯示實現了低電阻化、放電容量維持率之提升。

【0081】相對於此，於使用習知負極的比較例1，有電阻高、電池的輸出特性降低的疑慮，又，成為放電容量維持率亦變低的結果。

【0082】此申請案係以2014年10月31日申請的日本國專利申請案特願2014-222171作為基礎，其內容包含於本案。

【0083】為了表現本發明，於前述，一邊參照圖式等一邊經由實施形態而適當且充分地說明本發明，但只要為本案技術領域中具通常知識者，應理解可容易將前述實施形態加以變更及/或改良。據此，本案技術領域中具通常知識者實施的變更形態或改良形態只要是不脫離申請專利範圍記載的請求項權利範圍的程度，則該變更形態或該改良形態被包含且被解釋為於該請求項之權利範圍內。

[產業上之可利用性]

【0084】本發明係於二次電池之技術領域具有廣泛產業上之利用可能性。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其包含 α -烯烴類與順丁烯二酸類共聚合的 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之中和鹽。
- 2.如請求項1之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其中該 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之對於自順丁烯二酸類生成的羧酸的中和度為0.5~1。
- 3.如請求項1之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其中該 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物中的 α -烯烴類與順丁烯二酸類之含有比率為1：1~1：3。
- 4.如請求項1之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其中該順丁烯二酸類為順丁烯二酸酐類。
- 5.如請求項4之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物，其中該 α -烯烴-順丁烯二酸類共聚物之開環率為60~100%。
- 6.一種鋰離子二次電池負極用漿料組成物，其含有如請求項1之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物、負極活性物質及溶媒。
- 7.一種鋰離子二次電池負極，其係對集電體黏結至少含有如請求項1之鋰離子二次電池負極用黏合劑組成物及負極活性物質的混合層而成。
- 8.一種鋰離子二次電池，其具備如請求項7之鋰離子二次電池負極、正極、及電解液。