



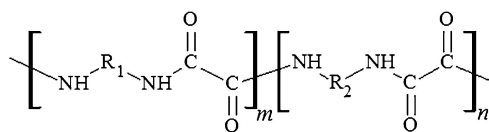
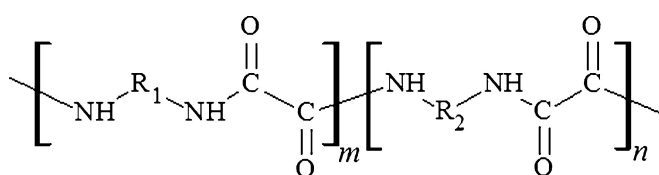
[ノ ー ト]

## ポリオキサミドの合成とリチウムイオン二次電池の電極バインダーとしての接着特性

本村 郁恵\*1・塩見 公江\*2・前田 修一\*2・安部 浩司\*2

(受付 2019 年 2 月 1 日・審査終了 2019 年 3 月 16 日)

(早期公開 2019 年 5 月 14 日・DOI:10.1295/koron.2019-0009)



**Figure 1.** Chemical structure of polyoxamide (PX). In a case that  $R_1$  is the same as  $R_2$ , that polymer is a PX homopolymer. In another case that  $R_1$  is different from  $R_2$ , that one is a PX copolymer.

### 1 緒 言

ポリオキサミド樹脂(以下、PXと略記)はジアミンとシュウ酸化合物を重縮合して得られるポリアミド樹脂の一種である。Figure 1にPXの化学構造を示した。一般的にPXは結晶性高分子であり、ポリアミド樹脂の代表ともいえるナイロン6やナイロン66に比べて吸水性が低く、耐薬品性や耐加水分解性に優れ、各種力学特性が勝ることから、高機能ポリアミド材料の一つとして期待できる。

しかし、数多くの優れた特性をもちながら、PXに関する研究はPXの結晶構造に関するいくつかの研究が行われているだけである<sup>1)~7)</sup>。これまでPXの研究報告数が少ないこと、さらにはPXが工業化されてこなかった理由として、工業的な製法で実用レベルの分子量のポリマーを重合することは困難であったことが挙げられる<sup>8)</sup>。ナイロン66などの原料として使用されているヘキサメチレンジアミンを用いたPXの場合、融点が320°C以上と高く、融点以下で分解が起こるため、熔融重合時に十分な分子量のポリマーを得ることができなかつたり、熔融成形ができなかつたりする問題があった。この問題に対して、長鎖脂肪族ジアミンと側鎖含有脂肪族ジアミンを用いて合成したPXにおいて、いくつかの高分子量化可能な工業的製法<sup>9)~11)</sup>が見いだされ、高分子量

化に関する特許<sup>12)~17)</sup>や文献<sup>18)</sup>が報告されている。

PXの優れた材料特性を活用した応用分野の一つとして、リチウムイオン二次電池(Lithium Ion Battery; LIB)の電極バインダー用途が挙げられる。LIBはニッケル水素二次電池などに比べて充電電圧が高く、その電極は有機電解液中で高電位に晒されるため、そのバインダー材料には優れた耐薬品性だけではなく、高耐電圧性が要求される。すでに、電極バインダー用途にPXが優れた耐電圧性を有することが報告されている<sup>19)</sup>。さらに、LIBの高容量化・高性能化のためには、電極の高密度化や活物質(LiCoO<sub>2</sub>など)間ならびに活物質/集電体(Al, Cuなど)間の高接着性も必要になる。現在バインダー用途として用いられているポリフッ化ビニリデン樹脂(PVdF)は、4.4V以上の高電圧下で高容量化を図る場合、電極が硬くなり割れが発生することがある。また、電極を高密度化した場合に接着能力に問題があると、次第に剥離が生じ、電子伝導性が下がることにより容量低下を招くこともある。さらに、近年、PVdFやスチレンブタジエンゴムなどの柔らかい材料の電解液膨潤に伴う負電極における電極剥離などの欠点を克服するために、硬く、電解液膨潤が少ない芳香族ポリアミドやポリイミドをバインダーに用いた検討が報告されている<sup>20),21)</sup>。

このような状況を踏まえて、次期LIBの電極用バインダー材料に求められる「高接着性」の要求特性を向上させるためには、以下の三つの特性を有する材料が有望であると考えた。

\*1 山口大学大学院創成科学科(☎755-8611 宇部市常盤台2-16-1)

\*2 山口大学大学研究推進機構先進科学・イノベーション研究センター(☎755-8611 宇部市常盤台2-16-1)

- (1) 高弾性率である。
- (2) エチレンカーボネートなどの電解液にバインダー材料が膨潤することがなく力学特性が低下しない。
- (3) 接着性を制御するために、分子構造の変更あるいは選択の自由度が大きい。

筆者らは、これら三つの特性を満足する高分子材料として、PXが適すと考え、電極バインダー材料としての研究を行ってきた。本報では、LIBの電極バインダー用途に適した材料を探索する研究の一環として、バインダーとしてのPXの電極ならびに活物質との接着特性に関して検討した結果を報告する。また、本研究で用いたPXは、とくに耐薬品性に優れており、従来の合成法では高分子量化は難しかったため、PXの高分子量化を達成するための検討結果についても報告する。

## 2 実 験

### 2.1 材料

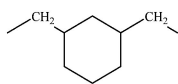
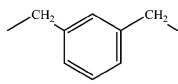
本報では、市販品あるいは宇部興産(株)(UBE)から提供された試薬をとくに精製することなくPXの合成およびポリマー特性評価に用いた。また、接着評価用に使用したLiCoO<sub>2</sub>(LCO)、アセチレンブラック(AB)、ケイ素粉末(Si)およびグラファイトは、それぞれUBE製、デンカ(株)製、和光純薬工業(株)製および日立化成(株)製である。

ジアミンとしてノナンジアミンを用いたPX(サンプルコード; 9-100)およびPVdF(Solef®5130/1001E)は、それぞれUBEおよびソルベイスペシャルティーパーマーズジャパン(株)より提供頂いた。

### 2.2 PXの合成

本報では、PX合成のためのシュウ酸化合物としてジフェニルオキサレート(DPO)を用いた<sup>17)</sup>。PXの従来法による合成は次のように行っていた。かくはん機、還流冷却器、窒素導入管、原料投入口を備えた内容積300 mLのセパラブルフラスコ内部を窒素ガスで置換した後、フラスコ内にDPOおよび脱水トルエン150 mLを仕込んだ。反応系を130°Cに昇温した後、DPOと等モルのジアミンのトルエン溶液を滴下し、窒素雰囲気下、3時間反応させた。この合成法では、芳香環や脂環を有するジアミンを用いた場合、合成初期にポリマーが析出し、十分に分子量が上がらなかった。また、ジアミンのトルエン溶液を調製中あるいは滴下中に炭酸塩が生成するため、DPOと等モル反応させることが難しい場合があり、分子量が上がらないこともあった。そこで、本報ではPXの新規合成法として、1) 窒素ガスで置換したフラスコ内に、まずジアミンを仕込み、2) 溶媒を脱水N-メチルピロリドン(NMP)に変更し、3) 反応温度を200°Cにすることにより、反応中にPXの

**Table 1.** Chemical structures of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> in Figure 1 and molar ratios of R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> used in this study with PX sample codes

Sample code	R <sub>1</sub> /R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
B-100	100/0		—	
B6-60	60/40		—	
B6-40	40/60		—	
B6-20	20/80		—	
X6-60	60/40		—	
X6-20	20/80		—	
X10-50	50/50		(-CH <sub>2</sub> -) <sub>6</sub>	
6-100	100/0		(-CH <sub>2</sub> -) <sub>6</sub>	—
12-100	100/0		(-CH <sub>2</sub> -) <sub>12</sub>	—
9-100	100/0	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>9</sub>	—	

析出を防ぐとともにジアミンの炭酸塩による不具合を解消した。

得られたポリマーを室温まで冷却し、析出したポリマーをろ別後、NMPおよびメタノールで洗浄し、100°Cで18時間、減圧乾燥させた。乾燥後、溶媒として、クロロホルムを用いてソックスレー抽出処理を10時間以上行った。

合成したPXにおいて、Figure 1のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の化学式とそれらのモル組成、およびPXの試料コードをまとめてTable 1に示した。m-キシリレンジアミン(mXDA)とヘキサメチレンジアミン(HMD)、mXDAとドデカンジアミン(DDA)および1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(BAC)とHMDを用いたPX試料を、それぞれX6系、X10系およびB6系と呼ぶ。なお、試料コードの後の数字は第一ジアミンのモル組成を表す。また、直鎖状ジアミンで炭素数が6、9および12のジアミンのみを用いたPXの試料コードを、それぞれ6-100、9-100および12-100とした。

### 2.3 分子および材料特性評価

#### 2.3.1 分子特性評価

合成したPXの分子量を、相対粘度(η<sub>r</sub>)測定、<sup>1</sup>H NMR、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いて測定した。

25.0°Cにおいてオストワルド粘度計を用いて、PX試料0.2 gを96%硫酸20 mLに溶解させた溶液および硫酸溶液のみの標線間の通過時間から分子量の指標となるη<sub>r</sub>を求めた。

<sup>1</sup>H NMR測定にはブルカー・バイオスピンのAVANCE500を使用し、溶媒として重硫酸を用いて、積算回数1024回、サンプル濃度5 mg/mLの条件で行った。得られた末端基隣接メチレン基のプロトンシグナルの積分値からPXの数平均分子量(M<sub>n</sub>)を求めた。また、共重合PXの共重合組成比についても評価した。

SEC測定には東ソー(株)製HLC8220GPCを使用し、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)にトリフルオロ酢酸ナトリウム( $\text{CF}_3\text{COONa}$ )を10mmol/L溶解させた溶離液を用いて、ポリマー溶液濃度0.05wt/vol%で測定した。カラムはShodex HFIP-LG+HFIP-806Mを用いて、流速0.8mL/min.で測定し、ポリメチルメタクリル酸メチル換算の $M_n$ 、重量平均分子量( $M_w$ )およびそれらの比( $M_w/M_n$ )を求めた。

### 2.3.2 材料特性評価

DSC測定には(株)マック・サイエンス製の熱分析装置システムWS002のDSC3100Sを使用した。窒素気流下で、25°Cから10°C/min.で昇温させ、350°Cで5分間保持後、-10°C/min.で25°Cまで降温させ、再び10°C/min.で350°Cまで昇温させて、各PX試料の二度目の昇温過程プロファイルから融点と融解熱量を評価した。

飽和膨潤率および力学特性の測定には、有限会社折原製作所のフットポンプ式小型プレスG-12型を用いて、厚み40~200mmに成形したフィルム試料を用いた。成形温度は、Table 3中に示した各試料の融点より約10°C高く設定し、5分間予加熱後、1分間10MPaに加圧し、室温まで冷却して、フィルム試料を成形した。なお、得られたすべてのフィルム試料は使用前に80°Cで24時間減圧乾燥させた。

LIBの電解液として用いられるエチレンカーボネート(EC)/ジエチルカーボネート(DEC)=50/50および30/70混合液に対するPXの30°Cの飽和膨潤率を測定した。厚さ40~100 $\mu\text{m}$ の40~60mm角のフィルム試料片を各混合液に浸し、試料片の重量の時間変化から飽和膨潤率を求めた。

(株)エー・アンド・デイ製の卓上型材料試験機STB-1225Lを用いて、EC/DEC=30/70の電解液で飽和膨潤させた試料と乾燥させた試料の力学特性を測定した。室温で、厚さ170~180 $\mu\text{m}$ のダンベル3号試料片を1mm/min.で延伸し、ヤング率、破断応力および破断ひずみを求めた。

### 2.3.3 電極作製と接着性評価

正極用の接着性評価試料は次のように作成した。活物質および導電助剤としてそれぞれLCOとABをメノウ鉢で混合した混合物とPX試料0.1gをHFIP 2mLに溶解させたバインダー溶液を24mL軟膏容器に入れた後、固形分濃度が32~34wt%となるようにHFIPを加え、(株)THINKY製のあわとり鍊太郎を用いて、かくはん速度1600rpmで10分間の混練操作を3回繰返した。得られたスラリー溶液を集電体(アルミ箔)にガラス棒で塗布して、HFIPが蒸発した後に減圧乾燥することにより、厚み80 $\mu\text{m}$ と200 $\mu\text{m}$ の二種類の塗布膜を作成した。なお、PVdFを用いた試料作製法は、固形分濃度64wt%で

混練したこと、溶媒にNMPを用いたことおよび減圧乾燥前に80°Cで予備乾燥したこと以外は同様である。塗布膜のLCO、ABおよびPX(PVdF)の割合は、それぞれ90部、5部および0.05~5部である。なお、接着性評価用の試料コードは、バインダーの割合で示した。たとえば、バインダー1部の試料はb1と呼ぶことにする。

負極の活物質にはSiを、導電助剤にはグラファイトとABを用いた。Si:グラファイト:AB:PX(PVdF)の割合は、45部:45部:5部:0.05~5部とした。負極の接着性評価用試料コードは正極と同様の表記とした。なお、負極の集電体として銅箔を用いた。

接着性評価は集電体との接着状態の良否だけでなく、塗布後の集電体の変形も考慮に入れた。接着性評価は目視により、三段階で評価した。塗布後に剥離しなければAを、剥離すればCとした。なお、剥離しなくても電極が湾曲したものをBとした。また、目視評価で剥離がなかった試料の一部に対して、セロハンテープを用いた剥離試験も行った。その評価も三段階で行い、集電体が見えるほど電極成分が剥離したものをC、電極成分の一部がセロハンテープに付着したものをB、まったく剥離が認められないものをAとした。

## 3 結果と考察

### 3.1 分子特性

本報で評価したPXの $\eta_r$ 、 $M_n$ 、 $M_w/M_n$ を、従来法ならびに既報<sup>19)</sup>の値とともにTable 2に示した。従来法および既報のPXの $\eta_r$ は、それぞれ丸括弧および角括弧内に示した。NMPを溶媒とし、合成温度を高くした本報の方法で合成したPXの $\eta_r$ は、トルエンを溶媒とした従来法および既報によるPXのそれらよりも大きく、すべて1.92以上であることがわかる。また、<sup>1</sup>H NMRおよびSECにより評価したPXの $M_n$ は、X10-50を除き、すべて $10^4$ 以上となった。さらに、UBEより提供された $\eta_r$ から $M_n$ を推定する経験式<sup>22)</sup>を用いて計算した値をTable 2に示した。これら $M_n$ の予測値は<sup>1</sup>H NMRとSECの測定値の間であった。なお、<sup>1</sup>H NMRとSECの $M_n$ はあまり良い一致とは言えない。このことは測定原理の違いに起因するだけでなく、<sup>1</sup>H NMRは末端基隣接メチレン基のプロトンシグナルの積分値から $M_n$ を評価するため、分子量が小さいほど測定精度が良く、SECは分子鎖の大きさを評価するため、分子量が大きいほど測定精度が向上するためであろうと考えられる。さらに、後述するが、融点が320°C以上、 $\eta_r$ が2.2以下のPXを除いたすべてのPXは熱プレスを用いたフィルム成形が可能であり、それらフィルムを用いて力学特性測定および膨潤率測定が可能であった。これらの事より、本報における合成法により実用的に十分な分子量を有するPXが得られると言えるであろう。ただし、X6やX10のX系の共重

**Table 2.** Relative viscosities ( $\eta_r$ ), number-averaged molecular weight ( $M_n$ ), ratios ( $M_w/M_n$ ) of weight-averaged molecular weight ( $M_w$ ) and  $M_n$

Sample code	$\eta_r$	NMR		SEC		$M_n/10^3$ <sup>c)</sup>
		$M_n/10^3$	$M_n/10^3$	$M_w/M_n$	$M_w/M_n$	
B-100	2.69 (1.95) <sup>a)</sup>	—	—	—	—	17.4
B6-60	2.34 (1.84) <sup>a)</sup> , [1.78] <sup>b)</sup>	21.5	13.0	1.5	—	15.4
B6-40	3.32	—	—	—	—	21.0
B6-20	3.59	—	—	—	—	22.6
X6-60	1.92	—	—	—	—	13.0
X6-20	2.48	—	—	—	—	16.2
X10-50	2.13 (2.05) <sup>a)</sup> , [1.66] <sup>b)</sup>	7.4	14.9	1.7	—	14.2
6-100	2.59	—	—	—	—	16.8
12-100	4.73 [2.56] <sup>b)</sup>	43.2	26.4	2.2	—	29.1
9-100	2.89	—	—	—	—	18.5

<sup>a)</sup> Values of polymers synthesized by a previous method, <sup>b)</sup> values previously reported, <sup>c)</sup> predicted by a UBE method.

**Table 3.** Melting temperature ( $T_m$ ), heat capacity of crystalline ( $H_m$ ) in polymers, saturated swelling ratio ( $Q$ ) for two electrolytes, Young modulus ( $E$ ), stress-at-break ( $\sigma_b$ ) and strain-at-break ( $\epsilon_b$ )

	$T_m$	$H_m$	$Q^a)$		$E$		$\sigma_b$		$\epsilon_b$	
	°C	Jg <sup>-1</sup>	EC/DEC		GPa		MPa		%	
			30/70	50/50						
B-100	320	40	—	—	—	—	—	—	—	—
B6-60	269	32	0.2	0.1	2.0 <sup>b)</sup>	1.6 <sup>c)</sup>	91 <sup>b)</sup>	81 <sup>c)</sup>	8 <sup>b)</sup>	9 <sup>c)</sup>
B6-40	271	39	2.7	0.3	1.5 <sup>b)</sup>	1.4 <sup>c)</sup>	55 <sup>b)</sup>	56 <sup>c)</sup>	6 <sup>b)</sup>	8 <sup>c)</sup>
B6-20	304	67	1.1	0.2	1.5 <sup>b)</sup>	1.4 <sup>c)</sup>	69 <sup>b)</sup>	70 <sup>c)</sup>	15 <sup>b)</sup>	46 <sup>c)</sup>
X6-60	289	30	—	—	—	—	—	—	—	—
X6-20	310	44	0.4	0.2	1.9 <sup>b)</sup>	1.8 <sup>c)</sup>	93 <sup>b)</sup>	75 <sup>c)</sup>	18 <sup>b)</sup>	20 <sup>c)</sup>
X10-50	268	23	—	—	—	—	—	—	—	—
6-100	332	89	—	—	—	—	—	—	—	—
12-100	230	66	5.6	4.8	1.4 <sup>b)</sup>	1.1 <sup>c)</sup>	58 <sup>b)</sup>	47 <sup>c)</sup>	25 <sup>b)</sup>	75 <sup>c)</sup>
9-100	236	77	3.3	4.2	1.5 <sup>b)</sup>	1.3 <sup>c)</sup>	73 <sup>b)</sup>	59 <sup>c)</sup>	18 <sup>b)</sup>	26 <sup>c)</sup>
PVdF	162	36	16.0	16.3	0.6 <sup>b)</sup>	0.4 <sup>c)</sup>	47 <sup>b)</sup>	47 <sup>c)</sup>	430 <sup>b)</sup>	610 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> wt%, <sup>b)</sup> dried sample, <sup>c)</sup> sample saturated swollen with EC/DEC = 30/70.

合体の分子量は、B6系共重合体ならびに脂肪族系PXのそれらよりも小さいと考えられる。なお、共重合PXの共重合組成は、すべてのPXにおいて二種類のジアミンの仕込み組成と一致した。

### 3.2 材料特性

本報で評価したPXの融点、融解熱量、二種類の電解液に対する飽和膨潤率、ヤング率、破断応力および破断ひずみをTable 3にPVdFの値とともにまとめて示した。

すべてのPXのDSC曲線において、結晶融解に由来する吸熱ピークが230~332°Cの温度範囲で観測され、合成したPXは共重合体を含めてすべて結晶性であった。脂肪族系PXの融解熱量は、B6系などの共重合PXのそれらよりも大きく、結晶度が高いことが予想された。なお、ここでは示さないが、一連のB6系およびX6系共重合体PXの融点の共重合組成依存性を、Floryの融点降下式<sup>23)</sup>を用いて検討した結果、両共重合体系におい

て、BACおよびmXDA成分が多いB6-60およびX6-60を除いて、共重合体の融点はFlory式からの予測値はほぼ一致した。なお、B6-60およびX6-60の融点が予測と大きく外れる理由としては、現時点で不明であり、その理由を明らかにするためにはさらなる研究が必要であると考えられる。

飽和膨潤率を測定するための試料は、熱プレスによって成形したフィルムを用いた。しかし、融点および $\eta_r$ がそれぞれ320°C以上および2.2以下のPXのフィルムは、脆すぎて測定に供することはできなかった。B系およびX系共重合体PXの飽和膨潤率は、DSC測定から結晶度が小さいことが予想されたにもかかわらず、脂肪族系PXのそれらよりもかなり小さかった。一般的に結晶度が高いほど飽和膨潤率は小さくなると考えられるため、B系およびX系共重合体PXの電解液に対する小さな膨潤率は結晶度の違いよりも化学構造の相違に起因していると考えられる。一方、PVdFの飽和膨潤率は、

**Table 4.** Visual evaluation of adhesive properties for cathode having 80  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$  in thickness. The values of 200  $\mu\text{m}$ -cathodes are in parentheses

Sample code	b5	b3	b1	b0.25	b0.05
B-100	— (B)	— (—)	A (—)	A (C)	A (C)
B6-60	— (B)	— (—)	A (—)	A (C)	A (C)
B6-40	— (B)	C (—)	A (—)	C (C)	C (C)
B6-20	C (C)	C (—)	A (—)	— (—)	— (—)
X6-60	C (C)	C (—)	A (—)	— (—)	— (—)
X6-20	C (C)	C (—)	A (—)	— (—)	— (—)
6-100	C (C)	C (—)	A (—)	— (—)	— (—)
12-100	A (C)	A (—)	A (—)	A (C)	A (C)
9-100	A (C)	A (—)	A (—)	C (C)	C (C)
PVdF	— (A)	— (—)	A (—)	— (A)	— (A)

PXのそれらに比べてかなり大きかった。PVdFは組成が異なる電解液に対してその飽和膨潤率はほぼ同じであったが、共重合体PXでは電解液中のEC組成が多くなると飽和膨潤率は小さくなる傾向があることがわかった。

膨潤試料は乾燥試料よりもヤング率および破断応力が小さく、破断ひずみが大きい。電解液の飽和膨潤率が大きい脂肪族系PXは膨潤することでより柔らかく、伸びるようになるが、PVdFと比較するとそれらの変化は小さい。電解液による膨潤率の違いに関係なく、PVdFに比べてすべてのPXのヤング率および破断応力は大きく、破断ひずみが小さいことがわかる。つまり、PXはPVdFよりも硬く、伸びない力学特性を有すると言える。B6-60はとくに硬く、伸びが小さい。B6-40とB6-20については、ヤング率は同じだが破断ひずみが異なる。とくに、飽和膨潤させたB6-20の破断ひずみは3倍以上とよく伸びることがわかった。X6-20の力学特性は、B6-20のそれらとほぼ同程度であった。これらの結果は、共重合組成により膨潤が力学特性に影響する度合いが異なることが示唆される。一方、12-100のヤング率および破断応力は最も小さく、破断ひずみが大きいことから、PX試料中で最も柔らかい特性をもつことがわかった。すべてのPXにおいて膨潤率が低いため、PXの力学特性に及ぼす電解液による膨潤の影響は小さいと考えられる。

### 3.3 電極への接着性

#### 3.3.1 目視による正極の評価

目視による正極の接着性の評価結果をTable 4に示し

**Table 5.** Visual evaluation of adhesive properties for anodes having 80  $\mu\text{m}$  and 200  $\mu\text{m}$  in thickness. The values of 200  $\mu\text{m}$ -anodes are in parentheses

Sample code	b5	b1	b0.05
B-100	— (B)	A (—)	A (C)
B6-60	— (B)	A (—)	— (—)
B6-40	— (B)	A (—)	— (—)
B6-20	— (B)	A (—)	— (—)
X6-60	— (B)	A (—)	— (—)
X6-20	A (C)	A (—)	— (—)
6-100	C (C)	A (—)	— (—)
12-100	A (C)	A (—)	— (—)
9-100	A (C)	A (—)	— (—)
PVdF	— (A)	A (—)	— (A)

た。なお、塗布膜厚さ80  $\mu\text{m}$ と200  $\mu\text{m}$ の評価結果の内、200  $\mu\text{m}$ の結果を括弧内に示した。

B6系およびX6系PX試料において、BACおよびmXDA組成が大きいものほど、あるいはPX量が少ないほど接着性は良好であることがわかった。しかし、塗布膜厚さが200  $\mu\text{m}$ の電極では、PX量が多い試料は湾曲し、PX量が少ない試料は剥離した。膜厚が薄いほど、評価結果が良好であることから、電極の湾曲は溶媒蒸発に伴うPXの収縮応力によるものと考えられる。一方、脂肪族系PX試料では、結晶度が低く、ヤング率が小さい12-100の接着性が優れることがわかる。この結果も、PXの収縮応力が電極との接着性に影響していると考えられる。また、共重合体であるB6系と12-100におけるb5の200  $\mu\text{m}$ 厚みの評価結果の比較から、合成したPXの内、B6系が正極において最も接着性に優れることがわかった。しかしながら、いずれのPX試料においても、PVdFの接着性よりは劣ることもわかった。なお、B-100および9-100において、それぞれ分子量が異なる試料を用いてそれらの接着性を評価したが、接着性の違いは確認できなかった。

#### 3.3.2 目視による負極の評価

目視による負極の接着性の評価結果をTable 5に示した。Table 4と同様に塗布膜厚さ200  $\mu\text{m}$ の結果を括弧内に示した。

正極の結果と比較すると、PXの負極における接着性は同等か、やや優れる結果が得られた。しかし、正極と同様に、負極におけるPVdFの接着性はPXのそれより優れると考えられる。なお、6-100の接着性評価が劣る

**Table 6.** Evaluation of adhesive properties for cathode and anode having 200  $\mu\text{m}$  in thickness

Sample code	cathode		anode	
	b5	b1	b5	b1
B-100	C	—	A	—
B6-60	C	—	—	—
B6-40	—	—	B	—
B6-20	—	—	C	—
PVdF	A	C	A	C

ことは、この試料の高い結晶度と弾性率の高さに由来していると考えられる。

### 3.3.3 剥離試験による正極および負極の評価

セロハンテープを用いた塗布膜厚さ 200  $\mu\text{m}$  の正極および負極の評価結果を Table 6 に示した。セロハンテープを用いた接着性の評価結果も、前述した目視による評価結果とほぼ同一であると考えられる。しかし、バインダーとして一部の PVDF を用いた場合においても、正極および負極において電極成分の剥離が観察された。

以上の検討結果より、B-100 を含めた B6 共重合体をバインダーとした LIB 電極の接着性は PVDF のそれよりは劣るが、本研究で検討した PX の中では最も優れていると考えられる。B6 系の良好な接着性は、高い弾性率と電解液の膨潤率が小さく物性変化が小さいことだけでなく、X6 系との比較から、モノマーの化学構造、とくに脂環構造にも影響されている可能性があることがわかった。

今後、上記知見に則ったより接着性に優れたモノマーを用いた PX の検討を行うだけでなく、各種 PX をバインダーとして用いて調製した正極、負極および電池の電気化学特性を評価し、それら特性と PX の材料特性との相関性を明らかにしたいと考えている。

## 4 結 論

種々のジアミンと DPO を用いて PX を合成し、それらの分子量、共重合組成、熱的性質、力学特性、LIB の電解液に対する膨潤挙動および LIB の電極との接着性を評価した。合成溶媒として NMP を使用し、合成温度 200  $^{\circ}\text{C}$  で、モノマーを仕込む順序を工夫することにより

高分子量の PX を合成する新しい方法を確立した。合成したすべての PX は、PVdF よりも硬く、低い伸び特性を有する結晶性樹脂であった。また、PX に対する電解液の飽和膨潤率は小さく、膨潤による力学性質の変化も小さかった。正極および負極における接着性は B6 系共重合体 PX が良いことがわかったが、PVdF の接着性よりは劣ることもわかった。

謝 辞 本研究の一部は、「(公財)中国電力技術研究財団」からの助成で行いました。ここに感謝致します。

## 文 献

- 1) S. W. Shalaby, E. M. Pearce, R. J. Fredericks, and E. A. Turi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1 (1973).
- 2) Y. Chatani, Y. Ueda, H. Tadokoro, W. Deits, and O. Vogl, *Macromolecules*, **11**, 636 (1978).
- 3) T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki, and T. Yamamoto, *Polymer*, **55**, 2254 (2014).
- 4) T. Nakagawa, K. Nozaki, S. Maeda, and T. Yamamoto, *Polymer*, **57**, 99 (2015).
- 5) L. Franco, J. A. Subirana, and J. Puiggali, *Macromolecules*, **31**, 3912 (1998).
- 6) R. J. Gaymans, V. S. Venkatraman, and S. J. Schuijjer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1373 (1984).
- 7) M. T. Casas, E. Armelin, C. Alemán, and J. Puiggali, *Macromolecules*, **35**, 8781 (2002).
- 8) S. Muros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 713 (1966).
- 9) 特許 5141331 号.
- 10) 特許 5170085 号.
- 11) 特開 2014-139262.
- 12) 特許 4487687 号.
- 13) 特開 2011-231167.
- 14) 特開 2011-63695.
- 15) 特許 5056763 号.
- 16) WO11/136263.
- 17) 特開 2016-65191.
- 18) K. Kurachi, *Plastics Age*, **57**, 72 (2011).
- 19) 特開 2014-235944.
- 20) K. Genzaki, M. Murayama, and T. Masuda, *Reports of the Mie Prefecture Industrial Research Institute*, **36**, 5 (2011).
- 21) 特許 5670759 号.
- 22) Private communication.
- 23) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker (1975).

[Notes]

**Synthesis and Adhesive Properties of Polyoxamides for Binder Application of Lithium Ion Battery**

Ikue MOTOMURA\*<sup>1</sup>, Kimie SHIOMI\*<sup>2</sup>, Shuichi MAEDA\*<sup>2</sup>, and Koji ABE\*<sup>2</sup>

\*<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan)*

\*<sup>2</sup>*Advanced Science and Innovational Research Center, Organization for Research Initiatives, Yamaguchi University (2-16-1 Tokiwadai, Ube 755-8611, Japan)*

We synthesized polyoxamides (PX) using various diamines and diphenyl-oxalate (DPO) and investigated their molecular weight, copolymer composition, thermal properties, mechanical properties, swelling behavior for electrolytes of lithium ion batteries (LIB) and adhesive properties with electrodes of LIB. We established a new method to synthesize PX with high molecular weight by using N-methylpyrrolidone as a synthesis solvent, setting temperature to 200 °C and devising the order of charging diamine and DPO. All PXs synthesized in this study were crystalline polymers, harder than polyvinylidene-di-fluoride (PVdF) and had smaller elongation than PVdF. Both, the saturated swelling ratios of PX for electrolytes of LIB and the changes in mechanical properties due to swelling were small. We found in this study that the adhesive properties of PX copolymers composed of 1,3-bisaminomethylcyclohexane and hexamethylenediamine on both cathode and anode were good, but they were inferior to that of PVdF.

KEY WORDS Polyoxamide / Synthesis / Adhesive Properties / Lithium Ion Battery / Binder Application /

(Received February 1, 2019; Accepted March 16, 2019; Advance Publication May 14, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 349—355 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan