

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-157652

(P2016-157652A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	4 J O 4 3
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/587	
H O 1 M 4/48 (2010.01)	H O 1 M 4/48	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-36094 (P2015-36094)
 (22) 出願日 平成27年2月26日 (2015.2.26)

(71) 出願人 391059399
 株式会社アイ. エス. テイ
 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号
 (74) 代理人 100136319
 弁理士 北原 宏修
 (74) 代理人 100147706
 弁理士 多田 裕司
 (74) 代理人 100148275
 弁理士 山内 聡
 (74) 代理人 100142745
 弁理士 伊藤 世子
 (72) 発明者 藤原 花英
 滋賀県大津市一里山5丁目13番13号
 株式会社アイ. エス. テイ内

最終頁に続く

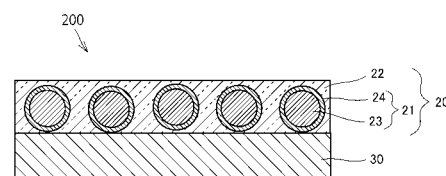
(54) 【発明の名称】 ポリイミドコーティング活物質粒子、電極材料用スラリー、負極、電池、及び、ポリイミドコーティング活物質粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機溶媒の使用量を抑えることができるとともに、電極の充放電サイクルを向上させることのできる活物質粒子、電極材料用スラリー、電池の負極などを提供する。

【解決手段】本発明のポリイミドコーティング活物質粒子(21)は、活物質粒子(23)と、活物質粒子(23)を被覆しているモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層(24)とを備える。本発明の負極(200)は、集電体(30)と、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層(24)で被覆されている負極活物質粒子(21)と、水系バインダ(22)とを含む活物質層(20)とを備える。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粒子と、
前記活物質粒子を被覆しているモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層と、
を備えるポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 2】

前記ポリイミド層の厚さは、0.5 nm以上50 nm以下である請求項 1 に記載のポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のポリイミドコーティング活物質粒子と、水系バインダと
を備える電極材料用スラリー。

10

【請求項 4】

前記水系バインダは、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、または、これらのうちの少なくとも 2 つの混合物である請求項 3 に記載の電極材料用スラリー。

【請求項 5】

導電助剤をさらに含んでいる請求項 3 または 4 に記載の電極材料用スラリー。

【請求項 6】

集電体と、

請求項 3 から 5 の何れか 1 項に記載の電極材料用スラリーを前記集電体上に塗布して形成された活物質層と
を備える負極。

20

【請求項 7】

集電体と、

モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆されている負極活物質粒子と、
水系バインダとを含む活物質層と
を備える負極。

【請求項 8】

正極と、請求項 6 または 7 に記載の負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備える電池。

30

【請求項 9】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備えた電池であって、

前記負極は、

集電体と、

負極活物質粒子及び水系バインダを含む活物質層と

を備え、

バインダとしてポリイミドを用いた活物質層を有する負極を備えた電池の充放電サイクル特性に対する充放電サイクル特性の割合が、43.0%以上である電池。

40

【請求項 10】

活物質粒子に、モノマー型ポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体溶液をコーティングする被覆工程と、

前記モノマー型ポリイミド前駆体でコーティングされた前記活物質粒子を加熱する加熱工程と

を含むポリイミドコーティング活物質粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミドコーティング活物質粒子、電極材料用スラリー、電極（例えば、

50

負極)、及び、電池に関する。さらに本発明は、ポリイミドコーティング活物質粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池を構成する負極には、シリコン粒子などのリチウムと合金化する活物質粒子が含まれている。リチウムと合金化する活物質粒子は、充放電を行うことによって繰り返されるリチウムイオンの吸蔵及び放出に伴って、膨張収縮を繰り返す。活物質粒子が膨張収縮を繰り返すことで、活物質粒子そのものや、活物質層内に含まれるバインダが破壊されてしまい、充放電サイクル特性が低下してしまうという問題がある。

【0003】

そこで、例えば、特許文献1に示すように、活物質層に含まれるバインダとしてポリイミド系樹脂を用いることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-204181号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、ポリイミドは水に対して不溶である。そのため、バインダとしてポリイミド系樹脂を含む負極活物質層を形成するためには、ポリイミド前駆体を有機溶媒に溶かしたポリイミド前駆体溶液を調製する必要がある。そして、ポリイミド前駆体溶液を活物質と混合してスラリーをつくり、そのスラリーを集電体上に塗布し、加熱してポリイミド系樹脂を含む負極活物質層を形成する。一方、昨今、環境への影響を考慮して、電極の製造工程において、有機溶媒の使用をできるだけ少なく抑えたいという要望が高まっている。

【0006】

そこで、本発明では、有機溶媒の使用量を抑えることができるとともに、電極の充放電サイクルを向上させることのできる電極材料（活物質粒子、スラリーなど）を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係るポリイミドコーティング活物質粒子は、活物質粒子と、前記活物質粒子を被覆しているモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層と、を備える。

【0008】

上記のポリイミドコーティング活物質粒子において、前記ポリイミド層の厚さは、0.5nm以上50nm以下であってもよい。

【0009】

本発明に係る電極材料用スラリーは、上述した本発明のポリイミドコーティング活物質粒子と、水系バインダとを備える。

【0010】

上記の電極材料用スラリーにおいて、前記水系バインダは、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、または、これらのうちの少なくとも2つの混合物であってもよい。

【0011】

上記の電極材料用スラリーは、導電助剤をさらに含んでもよい。

【0012】

本発明に係る負極は、集電体と、上述した本発明の電極材料用スラリーを前記集電体上に塗布して形成された活物質層とを備える。

【0013】

本発明の別の局面に係る負極は、集電体と、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆されている負極活物質粒子と、水系バインダとを含む活物質層とを備える。

10

20

30

40

50

【0014】

本発明に係る電池は、正極と、上述の本発明の負極と、前記正極及び負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備える。

【0015】

本発明の別の局面に係る電池は、正極と、負極と、前記正極及び負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備えた電池であって、前記負極は、集電体と、負極活物質粒子及び水系バインダを含む活物質層とを備え、バインダとしてポリイミドを用いた活物質層を有する負極を備えた電池の充放電サイクル特性に対する充放電サイクル特性の割合が、43.0%以上である。

【0016】

本発明に係るポリイミドコーティング活物質粒子の製造方法は、活物質粒子に、モノマー型ポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体溶液をコーティングする被覆工程と、前記モノマー型ポリイミド前駆体でコーティングされた前記活物質粒子を加熱する加熱工程とを含む。

【発明の効果】

【0017】

本発明では、電池の負極の材料となる活物質粒子をモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆したポリイミドコーティング活物質粒子を提供できる。この活物質粒子を用いて電極の負極を形成することで、電池が充放電を繰り返した場合における、サイクル特性の低下を抑えることができる。

【0018】

また、本発明では、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆された活物質粒子と、水系バインダとを含む、電池の電極材料用のスラリーを提供できる。本発明の電極材料用のスラリーによれば、バインダとして環境負荷のより大きな有機溶媒を使用することなく、充放電サイクル特性の低下の程度を小さく抑えた負極を形成することができる。したがって、電極の製造工程において、有機溶媒の使用量を減らすことができる。

【0019】

また、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化させるためには高温で加熱する必要がある。これに対して、本発明では、ポリイミドバインダを用いず、水系バインダを用いることにより、電極の製造過程において、高温での処理をしなくて済むため、高温炉や集電体である銅箔の酸化を防ぐ環境設備が不要になり、設備コストの増加を抑えることができる。

【0020】

さらに本発明では、電池を構成する負極の活物質層が、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆されている負極活物質粒子と、水系バインダとを含んでいる。これにより、充放電サイクルをより向上させた電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係る電極の構成を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る電池の構成を示す断面図である。

【図3】(a)は、実施例1-1のポリイミドコーティング活物質粒子について、オージェ分光装置によって深さ分析を行った結果を示すグラフである。(b)は、実施例1-1のポリイミドコーティング活物質粒子の状態を撮影した画像である。

【図4】(a)は、実施例1-12のポリイミドコーティング活物質粒子について、オージェ分光装置によって深さ分析を行った結果を示すグラフである。(b)は、実施例1-12のポリイミドコーティング活物質粒子の状態を撮影した画像である。

【図5】(a)は、比較例1-5のポリイミドコーティング活物質粒子について、オージェ分光装置によって深さ分析を行った結果を示すグラフである。(b)は、比較例1-5のポリイミドコーティング活物質粒子の状態を撮影した画像である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の一実施形態について説明する。本実施形態では、本発明の具体例として、ポリイミドコーティング活物質粒子を用いて製造される負極、及び、その負極を備えた電池を挙げて説明する。また、本実施形態では、負極などの電極を製造するときに使用される、本発明の電極材料用スラリーの一例について説明する。さらに、本実施形態では、ポリイミドでコーティングされた活物質粒子の製造方法について説明する。

【0023】

〔負極〕

図1には、本発明の一実施形態にかかる負極の断面構成を示す。図1に示すように、本発明の一実施形態にかかる負極200は、活物質層20と、集電体30とを備える。負極200は、リチウム二次電池などに用いられる。活物質層20は、集電体30上に形成される。以下、活物質層20および集電体30について、それぞれ詳しく説明する。

10

【0024】

＜活物質層＞

活物質層20は、ポリイミドコーティング活物質粒子21と、水系バインダ22とを有する。活物質層20の厚さは、例えば、10 μ m以上100 μ m以下の範囲内の厚さとすることができる。但し、本発明は、この厚さに特に限定はされない。

【0025】

ポリイミドコーティング活物質粒子21は、主に、活物質粒子23と、活物質粒子23を被覆しているモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層24から形成されている。このポリイミドコーティング活物質粒子21は、本発明のポリイミドコーティング活物質粒子の一例である。

20

【0026】

水系バインダ22は、活物質層20内において、ポリイミドコーティング活物質粒子21同士を結着させると共に、集電体30と活物質粒子21とを結着させる役目を担っている。本発明の「水系バインダ」には、水溶性のバインダに加え、水中に乳化した状態（エマルションの形態）で分散するバインダも含まれる。本実施形態の負極200の活物質層20を形成する際には、このような水系バインダを使用することで、その溶媒として水溶性のものを使用することができる。これにより、環境に対する負荷が比較的大きな有機溶媒を用いてバインダを作製する必要がなくなる。そして、電極製造に使用される有機溶媒の量を減らすことができる。

30

【0027】

水溶性を有する水系バインダ22の例としては、ポリアクリル酸（PAA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリエチレンオキサイド、あるいは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体又は共重合体などが挙げられる。なお、ポリアクリル酸、不飽和カルボン酸などの酸は、ナトリウムなどの金属との塩を水に溶解させて使用してもよい。

【0028】

エマルションの形態で分散する水系バインダ22の例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンポリマー；スチレンブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、ブタジエンゴム、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステルなどが挙げられる。

40

【0029】

これらの水系バインダは、単独で用いられてもよいし、これらのうちの少なくとも2つを混合して用いられてもよい。

【0030】

50

また、これらのうち、特に、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、または、これらのうちの少なくとも2つの混合物を水系バインダ22として用いることが好ましい。これらの水系バインダを用いることで、ポリイミドコーティング活物質粒子の結着性をより良好にすることができる。

【0031】

活物質層20中の水系バインダ22の含有量は、活物質層20の総質量の1質量%以上50質量%以下であるのが好ましく、1.5質量%以上35質量%以下であるのがより好ましく、2質量%以上25質量%以下であることがさらに好ましい。水系バインダの含有量が1質量%以上50質量%以下であれば、活物質同士や活物質と集電体との接着性が強く、高いサイクル特性を維持することができる。

10

【0032】

水系バインダ22には、導電助剤が含まれていてもよい。導電助剤の例として、導電性フィラーが挙げられる。導電性フィラーとして、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウィスカー、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)等の炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブ、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル、銅等の金属粉又は金属ファイバー、あるいは、導電性を示す酸化物や窒化物などが用いられる。これら導電性フィラーは、単独で用いられてもよいし、組み合わせて用いられてもよい。

20

【0033】

活物質層20は、電極材料用スラリーから形成することができる。電極材料用スラリーの詳細については、後述する。

【0034】

<集電体>

集電体30は、導電性金属箔であることが好ましい。この導電性金属箔は、例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属、または、これらの金属を組み合わせて得られるステンレス等の合金から形成される。

【0035】

集電体30の表面は、活物質層20との結着性を向上させるために、粗面化されていてもよい。集電体30の粗面化は、集電体30の表面に電解銅または電解銅合金を設けることによって行う。

30

【0036】

なお、集電体30の粗面化は、集電体30の表面に粗面化処理を施すことによって行ってもよい。粗面化処理方法としては、例えば、気相成長法、エッチング法、研磨法などが挙げられる。気相成長法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法などが挙げられる。エッチング法としては、物理的エッチング、または化学的エッチングによる方法が挙げられる。研磨法としては、サンドペーパーによる研磨、またはブラスト法による研磨などが挙げられる。

【0037】

〔電極材料用スラリー〕

続いて、負極200を構成する活物質層20を製造するための電極材料用スラリーについて説明する。電極材料用スラリーは、ポリイミドコーティング活物質粒子21と、水系バインダ22とを少なくとも含んでいる。

40

【0038】

<ポリイミドコーティング活物質粒子>

ここでは、先ず、電極材料用スラリー中に含まれるポリイミドコーティング活物質粒子21、及び、その製造方法について説明する。上述したように、ポリイミドコーティング活物質粒子21は、主に、活物質粒子23と、活物質粒子23を被覆しているポリイミド層24とから構成されている。

【0039】

50

活物質粒子 23 の平均粒子径は、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超 $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超 $7\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることがさらに好ましく、 $0\text{ }\mu\text{m}$ 超 $6\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることが最も好ましい。なお、ここにいる平均粒子径は、粒径分布測定装置マイクロトラック MT3100II（日機装株式会社製）を用いてレーザ回折・散乱法により測定される。リチウム二次電池などでは、活物質粒子 23 の平均粒子径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。平均粒子径が小さい活物質粒子 23 を用いると、リチウム二次電池などの充放電反応でのリチウムの吸蔵・放出に伴う活物質粒子 23 の体積の膨張・収縮の絶対量が小さくなる。そのため、充放電反応時の負極 200 内での活物質粒子 23 間の歪みの絶対量も小さくなる。

10

【0040】

活物質粒子 23 の粒度分布は、できる限り狭いことが好ましい。粒度分布の幅が広いと、粒度の大きく異なる活物質粒子 23 間において、リチウムの吸蔵・放出に伴う体積の膨張・収縮の絶対量に大きな差が存在することになる。

【0041】

活物質粒子 23 として、例えば、ケイ素（Si）粒子、ケイ素酸化物（SiO）粒子、ケイ素合金粒子、または、スズ（Sn）、鉛（Pb）、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）などの金属粒子、あるいは、これらの金属酸化物の粒子などが用いられる。

【0042】

活物質粒子 23 としてケイ素酸化物を使用する場合には、Si と O の構成比は、 $\text{Si} : \text{O} = 1 : X$ ($0 < X < 2$) とすることができ、 $\text{Si} : \text{O} = 1 : X$ ($0.7 \leq X \leq 1.5$) とすることが好ましい。

20

【0043】

ケイ素合金を使用する場合には、ケイ素と他の 1 種以上の元素との固溶体、ケイ素と他の 1 種以上の元素との金属間化合物、ケイ素と他の 1 種以上の元素との共晶合金などが用いられる。なお、活物質粒子 23 には、リチウムと合金化する材料からなる粒子が含まれていてもよい。そのような材料として、例えば、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム、およびこれらの合金などが挙げられる。

【0044】

ケイ素合金の作製方法として、例えば、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが用いられる。特に、液体急冷法として、単ロール急冷法、双ロール急冷法、および、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が用いられる。

30

【0045】

なお、活物質粒子 23 は、上述のケイ素（Si）粒子、酸化ケイ素（SiO）粒子、ケイ素合金粒子、スズ（Sn）粒子などを、金属などで被覆したコアシェル型の活物質粒子であってもよい。このコアシェル型の活物質粒子は、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などによって製造される。シェル部分は、集電体 30 を形成する金属と同じ金属で形成されることが好ましい。コアシェル型の活物質粒子と集電体 30 との結合性が大きく向上し、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。なお、シェル部分は、金属に代えて、シランカップリング剤で形成されてもよい。活物質粒子 23 をシランカップリング剤で表面処理すれば、後述するスラリー中に活物質粒子 23 を良好に分散させることができると共に、ポリイミド層 24 に対する活物質粒子 23 の結着性を高めることができる。

40

【0046】

活物質粒子 23 を被覆しているポリイミド層 24 は、モノマー型ポリイミド前駆体から形成される。これにより、ポリイミド層 24 は、多孔質構造を有することになる。ここでいう多孔質構造とは、ポリイミド層 24 が網目状の構造を有し、電子やリチウムイオンの移動をスムーズに行うことができる構造のことを示す。

50

【0047】

このように、本実施形態のポリイミドコーティング活物質粒子21においては、活物質粒子23がポリイミド層24でコーティングされている。そのため、本実施形態のポリイミドコーティング活物質粒子21を用いて負極を形成した場合に、電池の充放電サイクル特性の低下を抑えることができる。これは、活物質粒子23がポリイミド層24でコーティングされていることで、電池が充放電を繰り返した場合における、活物質粒子23の膨張・収縮に伴う活物質粒子23の破壊の程度を抑えることができるからであると推察される。

【0048】

また、ポリイミド層24が多孔質構造を有することで、活物質粒子23を完全に被覆することなく、活物質粒子23の表面を部分的に露出させることができる。これにより、電池の充放電反応において、ポリイミド層24のコーティングが、活物質粒子23に対するリチウムの吸蔵・放出を妨げることを抑制できる。

【0049】

ポリイミド層24の厚さは、0.5nm以上50nm以下であり、1nm以上30nm以下であることが好ましく、3nm以上15nm以下であることがより好ましい。ポリイミド層の厚さが0.5nm以上50nm以下であることで、充放電に伴う活物質の劣化を抑えることができ、且つ、活物質と電解液の間で起こる電子やリチウムイオンの脱挿入がスムーズに行えるため、容量劣化も抑えることができる。

【0050】

ポリイミド層24内に含まれているポリイミド樹脂は、イミド結合を繰り返し単位に含む高分子樹脂である。ポリイミド層24に含まれるポリイミド樹脂は、モノマー型ポリイミド前駆体から形成される。

【0051】

モノマー型ポリイミド前駆体溶液（スラリー）中に含まれるテトラカルボン酸エステル化合物と多価アミン化合物とのモル比は、通常、55：45から45：55の範囲内である。なお、テトラカルボン酸エステル化合物と多価アミン化合物とのモル比は、本発明の趣旨を損なわない限り、上記以外の比に適宜変更可能である。

【0052】

テトラカルボン酸エステル化合物は、芳香族テトラカルボン酸エステル化合物であることが好ましい。また、テトラカルボン酸エステル化合物は、テトラカルボン酸ジエステル化合物であることが好ましい。テトラカルボン酸エステル化合物は、対応するテトラカルボン酸二無水物をアルコールでエステル化することにより極めて簡単に得られる。テトラカルボン酸二無水物のエステル化は、50℃以上150℃以下の温度で行うのが好ましい。

【0053】

テトラカルボン酸エステル化合物を誘導形成するためのテトラカルボン酸二無水物として、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、1,1-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1,1-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、2,2-ビス〔3,4-（ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン二無水物（BPADA）、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、オキシジフタル酸無水物（ODPA）、ビス（

10

20

30

40

50

3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホキシド二無水物、チオジフタル酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4'-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物などが用いられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いられてもよいし、混合されて用いられてもよい。

10

【0054】

テトラカルボン酸エステル化合物を誘導形成するためのアルコールとして、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、シクロヘキサノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フェノール、1-ヒドロキシ-2-プロパノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、1-ヒドロキシ-2-ブタノン、2-フェニルエタノール、1-フェニル-1-ヒドロキシエタン、2-フェノキシエタノールなどが用いられる。さらに、テトラカルボン酸エステル化合物を誘導形成するためのアルコールとして、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセロール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2, 2'-ジヒドロキシジエチルエーテル、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、3, 6-ジオキサオクタ-1, 8-ジオール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコールが用いられる。これらのアルコールは、単独で用いられてもよいし、混合されて用いられてもよい。

20

30

【0055】

上記のテトラカルボン酸二無水物とアルコールとからなるテトラカルボン酸エステル化合物の中でも、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジエステル(BTDA)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)が特に好ましい。なお、テトラカルボン酸エステル化合物は、他の方法、例えばテトラカルボン酸を直接エステル化することによっても製造することができる。

40

【0056】

本発明において、多価アミン化合物は、ジアミン化合物または三価アミン化合物であることが好ましい。また、多価アミン化合物は、芳香族多価アミン化合物であることが好ましい。また、芳香族多価アミン化合物は、芳香族ジアミン化合物または芳香族三価アミン化合物であることが好ましい。

【0057】

ジアミン化合物として、例えば、パラフェニレンジアミン(PPD)、メタフェニレンジアミン(MPDA)、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'

50

、4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)、2,2-ビス-(4-アミノフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(33DDS)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(44DDS)、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(34ODA)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルシラン、4,4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(133APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(134APB)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPSM)、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(BAPS)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、2,2-ビス(3-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンなどが用いられる。これらのジアミン化合物は、単独で用いられてもよいし、混合されて用いられてもよい。

10

【0058】

また、三価アミン化合物として、例えば、2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)、1,3,5-トリアミノベンゼン、1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン、3,4,4'-トリアミノジフェニルエーテル、6-フェニルブテリジン-2,4,7-トリアミン、トリス(4-アミノフェニル)メタノール、メラミン、2',4',4-トリアミノベンズアニリド、2,5,6-トリアミノ-3-メチルピリミジン-4(3H)-オン、1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン、3,3'-ジアミノベンジジンなどが用いられる。なお、これらの中でも、2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)、トリス(4-アミノフェニル)メタノールが好ましい。これらの三価アミン化合物は、単独で用いられてもよいし、混合されて用いられてもよい。また、ジアミン化合物と三価アミン化合物とが混合されて用いられてもよい。

20

【0059】

また、多価アミン化合物は、アニオン性基を有していてもよい。アニオン性基として、例えば、カルボキシル基、硫酸エステル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基などが用いられる。これらのアニオン性基の中でもカルボキシル基が特に好ましい。アニオン性基を有する多価アミン化合物として、例えば、3,4-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸(3,5-DABA)、メタフェニレンジアミン4-スルホン酸などが用いられる。アニオン性基を有する多価アミン化合物を用いることにより、アニオン性基を有するポリイミド層24を形成することができる。

30

【0060】

なお、アニオン性基を有する多価アミン化合物と、アニオン性基を有しない多価アミン化合物とを混合させて用いてもよい。この場合、アニオン性基を有する多価アミン化合物は、全多価アミン化合物の30モル%以上を占めることが好ましく、全多価アミン化合物の40モル%以上を占めることがより好ましく、60モル%以上を占めることがさらに好ましく、80モル%以上を占めることがさらに好ましく、90モル%以上を占めることがさらに好ましく、95モル%以上を占めることがさらに好ましい。

40

【0061】

上記の多価アミン化合物の中でも、メタフェニレンジアミン(MPDA)、または、3,5-ジアミノ安息香酸(3,5-DABA)、2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)が特に好ましい。

【0062】

有機溶媒は、テトラカルボン酸エステル化合物および多価アミン化合物を溶解する。有

50

機溶媒として、例えば、上述のテトラカルボン酸エステルを誘導形成するためのアルコール類が好ましく用いられる。具体的には、アルコール類として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の低級アルコールが好ましく用いられる。なお、有機溶媒には、アルコール類以外にN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、芳香族炭化水素などが添加されていてもよい。

【0063】

モノマー型ポリイミド前駆体溶液（スラリー）には、導電助剤が含まれていてもよい。導電助剤の例として、導電性フィラーが挙げられる。導電性フィラーとしては、例えば、上述の活物質層の説明において挙げたものを使用することができる。

【0064】

ポリイミドコーティング活物質粒子21中のポリイミド層24の含有量は、ポリイミドコーティング活物質粒子21の総質量の1質量%以上50質量%以下であるのが好ましく、5質量%以上30質量%以下であるのがより好ましく、10質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。ポリイミド層の含有量がポリイミドコーティング活物質粒子の総質量の1質量%以上50質量%以下であることによって、充放電に伴う活物質の劣化を防ぐ事ができる。また、ポリイミド層の含有量がポリイミドコーティング活物質粒子の総質量の1質量%以上50質量%以下であることによって、活物質と電解液との間で起こる電子やリチウムイオンの脱挿入がスムーズに行えるため、容量劣化も抑えることができる。

【0065】

上述したポリイミドコーティング活物質粒子21は、活物質粒子23に、モノマー型ポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体溶液をコーティングする被覆工程と、モノマー型ポリイミド前駆体でコーティングされた活物質粒子23を加熱する加熱工程とを含んで製造される。

【0066】

すなわち、ポリイミドコーティング活物質粒子21の製造方法では、先ず、上述した組成を有するモノマー型ポリイミド前駆体溶液（スラリー）を調製し、得られたスラリーを活物質粒子23の表面全体に塗布する。活物質粒子23にスラリーを塗布する方法としては、スラリー中に活物質粒子23を浸漬させた後に引き上げるという方法（ディッピング法）や、流動層装置を用いて装置内で活物質粒子を流動させながらスラリーを噴霧する方法などを採用することができるが、これに限定はされない。

【0067】

その後、スラリーでコーティングされた活物質粒子23を加熱する。この加熱工程では、活物質粒子23の表面を覆っているスラリーが加熱されることで、ポリイミド前駆体のイミド化反応が起こり、例えば、厚さ3nm以上15nm以下のポリイミド層24が形成される。

【0068】

加熱方法として、例えば、通常の恒温炉を使用する方法や、放電プラズマ焼結法、ホットプレス法などが用いられる。モノマー型ポリイミド前駆体溶液からポリイミド層24を形成することで、多孔質構造のポリイミド層24が得られる。

【0069】

加熱温度は、スラリー中のモノマー型ポリイミド前駆体がイミド化し、十分に高分子量体になる温度以上であり、かつ、活物質粒子23の融点以下であることが好ましい。モノマー型ポリイミド前駆体は、主に、テトラカルボン酸ジエステル化合物と多価アミン化合物とからなり、例えば、加熱されることにより高分子量化し、さらにイミド化してポリイミド樹脂となるものである。スラリーの推奨加熱温度は、100℃から400℃までの間の温度である。なお、このスラリーの焼成温度は、150℃から400℃の間の温度であることがより好ましく、200℃から400℃の間の温度であることがさらに好ましい。これは、特に、テトラカルボン酸エステル化合物がBTDAである場合に、熱による活物質粒子23の劣化を防ぎ、ポリイミド樹脂の架橋構造を保つためである。

10

20

30

40

50

【0070】

以上の方法により、ポリイミドコーティング活物質粒子21を製造することができる。続いて、このポリイミドコーティング活物質粒子21を用いて製造される電極材料用スラリーについて説明する。

【0071】

電極材料用スラリーには、上述のポリイミドコーティング活物質粒子21、および、水系バインダ22が少なくとも含まれている。水系バインダ22には、上述の活物質層20の説明において例示したものをを用いることができる。水系バインダ22は、水などの水溶性溶媒に溶解または分散された状態で含まれている。

【0072】

電極材料用スラリーには、導電助剤がさらに含まれていてもよい。導電助剤の例として、導電性フィラーが挙げられる。導電性フィラーとしては、例えば、上述の活物質層の説明において挙げたものを使用することができる。

【0073】

また、電極材料用スラリーには、分散剤などが含有されていてもよい。電極材料用スラリーに添加された分散剤は、スラリー中のポリイミドコーティング活物質粒子21を均一に分散させる。分散剤として、例えば、モノオレイン酸ソルビタン、N，N－ジメチルラウリルアミン、N，N－ジメチルステアリルアミン、N－ヤシアルキル－1，3－ジアミノプロパン等が用いられる。これら分散剤は、単独で用いられてもよいし、組み合わせて用いられてもよい。

【0074】

<電極形成方法>

続いて、上述した電極材料用スラリーを用いて電極（具体的には、負極）を形成する方法について説明する。負極200は、上記の電極材料用スラリーを集電体30に塗布する工程と、電極材料用スラリーが塗布された集電体30を乾燥する工程とから形成される。

【0075】

乾燥する工程では、例えば、80℃以上180℃以下の温度で、電極材料用スラリーが塗布された集電体30を乾燥する。

【0076】

上記の乾燥の工程によって、電極材料用スラリー中に含まれる水系バインダ22は、乾燥し、活物質層20が形成される。水系バインダ22は、活物質層20内において、ポリイミドコーティング活物質粒子（負極活物質粒子）21同士を結着させると共に、集電体30と活物質粒子21とを結着させる役目を担っている。

【0077】

上記の方法によって製造される電極（負極200）では、バインダとして水系バインダを使用しているため、バインダ中に含有される溶媒として水溶性の溶媒を使用することができる。これにより、環境に対する負荷が比較的大きな有機溶媒を用いてバインダを作成する必要がなくなる。そして、電極製造に使用される有機溶媒の量を減らすことができる。

【0078】

また、この電極形成方法では、乾燥工程における加熱温度を、バインダとしてポリイミドを用いた場合と比較して、より低い温度とすることができる。

【0079】

特に、集電体30として銅箔が用いられる場合、その銅箔を200℃超の温度で加熱すると、銅箔が酸化されることで集電体の電気抵抗が増加したり、その強度（抗張力）が低下したりする。しかし、この電極形成方法を利用すれば、集電体30が銅箔とされる場合であっても、その銅箔の酸化による抵抗増加や強度（抗張力）が低下することを抑制することができる。

【0080】

〔ポリイミドコーティングの検出方法〕

10

20

30

40

50

上述の本実施形態にかかる負極において、水系バインダ及びポリイミドコーティング活物質粒子が含まれていることの検証は、例えば、以下のような方法で行うことができる。

【0081】

まず、集電体を含むシート状の負極について、洗浄により電解質媒体を除去する。その後、クロロホルムなどの有機溶媒にシート電極を浸漬する。このとき、水系バインダを用いているシート電極では、水系バインダが有機溶媒に抽出され、ポリイミドコーティング活物質粒子と集電体が有機溶媒中に残存する。有機溶媒中に残存した集電体を取り除いた後、有機溶媒をろ過すると、粉末状の残渣が残る。この粉末状の残渣は、ポリイミドコーティング活物質粒子であると推定される。

【0082】

ここで、仮に、バインダとしてポリイミド系樹脂を使用している負極の場合には、ポリイミド系樹脂はクロロホルムに溶解しないため、粉末状とならない。そのため、バインダとしてポリイミド系樹脂を用いている負極と、本発明の負極とを判別することができる。

【0083】

そして、得られた粉末状の残渣について、例えば、約600℃の温度でガスクロマトグラフ質量分析（熱分解GC/MC）を行い、生成物の組成を検証する。これにより、残渣中のポリイミドの有無を検出することができる。

【0084】

さらに、例えば、後述する実施例2で行ったオージェ電子分光分析を行うことで、残渣中に含まれるポリイミドコーティング活物質粒子中にモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミドが含まれているか否かを検出することができる。

【0085】

〔電池〕

続いて、本発明の一実施形態にかかる電池について説明する。ここでは、本発明の電池の一例として、リチウム二次電池を挙げて説明する。図2には、本実施形態のリチウム二次電池1（以下、単に電池1と呼ぶ）の断面構成を示す。図2に示すように、電池1は、正極100、負極200、及び、正極100と負極200との間に配置されたセパレータ300を備えている。また、図示はしていないが、正極100と負極200との間には、電解質含有媒体が充填されている。さらに、正極100、負極200、及びセパレータ300は、包材（図示せず）によって外装されている。

【0086】

正極100には、公知のリチウム二次電池用の正極などが用いられる。正極100は、活物質層120と、集電体130とを備える。活物質層120は、集電体130上に形成される。活物質層120は、活物質粒子の材料を適宜変更する以外は、上述の負極200の活物質層20と同じ構成が用いられてもよい。正極100用の活物質粒子として、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガニウム酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）などのリチウム含有遷移金属酸化物を用いることができる。

【0087】

負極200には、図1を参照しながら上述した構成を用いることができるため、ここでは説明を省略する。

【0088】

集電体130は、使用する材料を適宜変更する以外は、上述の負極200の集電体30と同じ構成が用いられてもよい。集電体130は、導電性金属箔であることが好ましい。この導電性金属箔は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、チタン等の金属、または、これらの金属を組み合わせて得られるステンレス等の合金から形成される。

【0089】

セパレータ300には、公知のリチウム二次電池用のセパレータが用いられる。具体的には、例えば、ポリイミド樹脂製のセパレータ、ガラス不織布セパレータ、パルプセパレ

10

20

30

40

50

ータ、アラミドセパレータ、ポリプロピレン樹脂製のセパレータ、またはポリアミドイミド樹脂製のセパレータ等が用いられる。

【0090】

電解質含有媒体には、公知のリチウム二次電池用の電解質含有媒体などが用いられる。電解質含有媒体としては、例えば、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、ジメチルエーテル、イソプロピルメチルカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル等の非水系溶媒から選ばれる少なくとも一種を用いるのが好ましい。これらの有機溶媒は、複数種類を混合して使用してもよい。電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等を用いることができる。

10

【0091】

包材は、正極100、負極200、セパレータ300、及び電解質含有媒体を内部に収納する。この包材として、例えば、ポリイミド樹脂フィルム、芳香族ポリアミド樹脂フィルム、ポリアミドイミド樹脂フィルム、ポリアルキレンテレフタレート樹脂フィルム、アルミラミネートフィルム等が用いられる。

【0092】

〔その他の実施形態〕

＜ポリマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド樹脂を含むポリイミド層＞

20

上述した実施形態では、モノマー型ポリイミド前駆体から形成されたポリイミド層を有するポリイミドコーティング活物質粒子について説明した。しかしながら、本発明には、モノマー型ポリイミド前駆体のみからポリイミド層を形成するものだけでなく、ポリマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド樹脂をある程度含むポリイミド層を有するポリイミドコーティング活物質粒子も含まれる。

【0093】

すなわち、ポリイミド層を形成するためのポリイミド前駆体溶液には、モノマー型ポリイミド前駆体に加えて、ポリマー型ポリイミド前駆体が含まれていてもよい。ポリマー型ポリイミド前駆体としては、例えば、ポリアミック酸が挙げられる。ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物と多価アミン化合物とを原料とし、これらを重合させることによって得られる。ポリアミック酸は、例えば、加熱されることによりイミド化してポリイミド樹脂となる。ポリアミック酸から形成されたポリイミド樹脂は、多孔質構造とはならないと考えられている。

30

【0094】

本発明のポリイミドコーティング活物質粒子には、モノマー型ポリイミド前駆体に対するポリマー型ポリイミド前駆体が、質量比で、0%以上70%以下の割合で含まれていてもよく、0%以上50%以下の割合で含まれていることが好ましく、0%以上30%以下の割合で含まれていることがより好ましい。モノマー型ポリイミド前駆体に対するポリマー型ポリイミド前駆体の質量比を、50%以下とすることで、電池の充放電サイクル特性を良好に維持することができる。

40

【0095】

＜電池の他の例＞

上述の実施形態では、電池の負極に含まれる活物質粒子がポリイミド層でコーティングされた構成を有する電池について説明した。しかし、本発明はこの構成に限定されず、以下のような特徴点を有する電池であってもよい。

【0096】

本発明の他の例にかかる電池は、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置されたセパレータと、正極及び負極の間に充填される電解質含有媒体とを備えている。ここで、正極、セパレータ、及び電解質媒体は、上述した電池1を構成する正極100、セパレータ300、及び電解質媒体と同じ構成を用いることができる。

50

【0097】

負極は、集電体と、負極活物質粒子及び水系バインダを含む活物質層とを備えている。この集電体については、上述した集電体30と同じ構成を用いることができる。活物質層に含まれる水系バインダについては、上述の水系バインダ22と同じ構成を用いることができる。活物質層に含まれる負極活物質粒子については、上述したポリイミドコーティング活物質粒子21とは異なり、ポリイミド層24が必ずしも設けられていなくてもよい。

【0098】

しかし、この他の例にかかる電池においては、バインダとしてポリイミドを用いた活物質層を有する負極を備えた電池の充放電サイクル特性に対する充放電サイクル特性の割合が、43.0%以上であるという規定が含まれている。なお、ここで規定される充放電サイ

10

【0099】

充放電サイクル試験は、例えば、充放電速度及びカットオフ電圧を所定値に設定し、充放電サイクルを、例えば20回程度の所定回数行い、1サイクル毎に放電容量を(mAh/g)を計測することによって行うことができる。そして、電池の充放電サイクル特性の指標の一つとして、例えば、第1サイクルの放電容量に対する第20サイクルの放電容量の割合を、維持率(%)として算出する。

【0100】

上記の本発明に係る電池は、この方法で得られた維持率(%)について、水系バインダの代わりにポリイミドをバインダとして用いた活物質層を有する負極を備えた電池の維持率(%)を基準として、その割合を求めたときに、当該割合が、43.0%以上のものである。このような本発明の電池は、バインダとして水系バインダを使用しつつ、ポリイミドのような非水溶性のバインダを用いた場合と遜色のない程度の充放電サイクル特性を得ることができる。

20

【0101】

なお、充放電サイクル試験における充放電速度は、例えば、0.1Cまたは0.2Cとすることができる。本発明の電池において、充放電サイクル特性の割合の基準となるポリイミドをバインダとして使用した電池の充放電サイクル試験は、本発明の電池での充放電サイクル試験と同じ条件で行われる。

30

【0102】

そのため、後述の実施例では、充放電速度を0.1Cとした場合には、維持率(%)の基準値として、充放電速度が0.1Cで測定された参考例1-1の維持率(%)を採用している。また、充放電速度を0.2Cとした場合には、維持率(%)の基準値として、充放電速度が0.1Cで測定された参考例1-2の維持率(%)を採用している。

【0103】

後述の実施例の結果を参照すれば、充放電サイクル試験の充放電速度が0.1Cの場合には、基準値に対する本発明の電池のサイクル特性の割合は、43.0%以上であればよく、45.0%以上であることが好ましく、47.0%以上であることがより好ましく、49.0%以上であることがさらに好ましく、51.0%以上であることが最も好ましい。また、充放電サイクル試験の充放電速度が0.2Cの場合にも、基準値に対する本発明の電池のサイクル特性の割合は、43.0%以上であればよく、45.0%以上であることが好ましく、47.0%以上であることがより好ましく、49.0%以上であることがさらに好ましく、51.0%以上であることが最も好ましい。

40

【0104】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0105】

50

<実施例>

以下、実施例を示して本発明をより詳細に説明する。なお、以下に示される実施例は、例示に過ぎず、本発明を限定するものではない。

〔実施例1〕

(実施例1-1)

<リチウム二次電池の作製>

1. モノマー型ポリイミド前駆体溶液の調製

200 mLの3つ口フラスコに、ポリテトラフルオロエチレン製の攪拌羽を取り付けた攪拌棒を取り付けて合成容器とした。この合成容器に、ポリイミド前駆体溶液の固形分が50.7質量%となるように、38.0 g (0.118 mol)の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)(ダイセル化学工業株式会社製)と、10.9 g (0.236 mol)のエタノール(上野化学工業株式会社製)と、38.4 gのN-メチル-2-ピロリドンとを投入した後、合成容器中の内容物を90℃で加熱しながら1時間攪拌してBTDAジエステル溶液を調製した。

10

【0106】

BTDAジエステル溶液を45℃以下に冷却した後、BTDAジエステル溶液に12.8 g (0.118 mol)のメタフェニレンジアミン(MPDA)(東京化成工業株式会社製)を添加し、再び50℃に加熱しながら1時間攪拌してモノマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0107】

20

2. ポリイミドコーティング活物質粒子の作製

上述のモノマー型ポリイミド前駆体溶液10 gに、一次粒子径34 nmのケッチェンブラック(KB)(ライオン株式会社製)1.24 g、及び、気相法炭素繊維(VGCF)0.31 g(昭和電工株式会社製)、及びN-メチル-2-ピロリドン40 gを添加し、コーティング用のポリイミド前駆体溶液(スラリー)を得た。このスラリーに、メディアン径2.13 µmのケイ素粉末(品名:Sil grain(登録商標)e-Si、エルケム製)24.8 gを添加した。このようにして、ケイ素粉末をスラリー中に浸漬させ、ポリイミドコーティング活物質粒子の中間体を得た。

【0108】

得られたポリイミドコーティング活物質粒子の中間体を、350℃で3時間熱処理(焼成)し、焼結して、ポリイミドコーティング活物質粒子を得た。最終的に得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。

30

【0109】

3. 負極の作製

ポリアクリル酸ナトリウム水溶液(品名:アクリアリック(登録商標)、品番:DL453、分子量:50,000、株式会社日本触媒製)0.1 gに、上述のポリイミドコーティング活物質粒子0.308 gと、ケッチェンブラック(ライオン株式会社製)0.011 gと、水0.34 gを添加した後、乳鉢によりよく混ぜ合わせて、負極材料用スラリーを調製した。実施例1-1で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。

40

【0110】

この負極材料用スラリーを、集電体である圧延銅箔(厚み40 µm)の片面に、乾燥後の厚みが17 µmとなるように塗布した後に乾燥させて負極中間体を作製した。負極中間体をφ11 mmの円形状に切り抜き、真空下、100℃で2時間乾燥して負極を作製した。最終的に得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。

【0111】

4. 対極の作製

対極(正極)は、厚み0.5 mmのリチウム金属箔をφ13 mmの円形状に切り抜いて作製した。

【0112】

50

5. 非水電解液（電解質含有媒体）

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1：1で調合した溶媒に対して LiPF_6 が 1mol/L となるように LiPF_6 を溶解させた非水電解液を用いた。

【0113】

6. リチウムイオン二次電池の作製

上述のようにして作製された負極、対極および非水電解液をCR2032型SUS製コインセル内部に組み込んでリチウムイオン二次電池を作製した。

【0114】

なお、正極と対極とは、ポリプロピレン製セパレータ（厚さ：25 μm ）をガラス繊維布帛で補強したものを介して対向するように配置された。

【0115】

<充放電サイクル試験>

上述のようにして得られたリチウム二次電池の充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、環境温度を25℃とし、充放電速度を0.1Cとし、カットオフ電圧を充電時0.0V、放電時1.5Vとし、充放電サイクルを20回として行い、1サイクル毎に放電容量を(mAh/g)を計測した。そして、維持率(%)として、「第1サイクルの放電容量に対する第20サイクルの放電容量の割合」を求めた。表3では、このようにして求められた維持率(%)について、後述の実施例1-8で得られたリチウム二次電池の維持率(%)を基準値（すなわち、1）と設定し、当該基準値に対する維持率の相対比で示している。

【0116】

表3に示すように、実施例1-8のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例1-1のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.804であった。

【0117】

（実施例1-2）

実施例1-2では、コーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）に添加される導電助剤（ケッチェンブラック及びVGC F）の量を、実施例1-1の2倍にした。すなわち、モノマー型ポリイミド前駆体溶液10gに、一次粒子径34nmのケッチェンブラック（ライオン株式会社製）2.48gと、気相法炭素繊維（VGC F）0.62g（昭和電工株式会社製）とを添加し、コーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）を作製した。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0118】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量%）を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量%）を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-8のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例1-2のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.855であった。

【0119】

（実施例1-3）

実施例1-3では、活物質粒子に対するコーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）の量を実施例1-1の1.66倍にした。モノマー型ポリイミド前駆体溶液16.6gに、一次粒子径34nmのケッチェンブラック（KB）（ライオン株式会社製）1.37g、気相法炭素繊維（VGC F）0.34g（昭和電工株式会社製）、及び、N-メチル-2-ピロリドン40gを添加し、コーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）を得た。このスラリーに、メディアン径2.13 μm のケイ素粉末（品名：Silgra in（登録商標）e-Si、エルケム製）24.8gを添加した。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0120】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1－8 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1－3 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1.049 であった。

【0121】

（実施例 1－4）

実施例 1－4 では、活物質粒子として、実施例 1－1 で使用したケイ素粉末に加えて炭素粉末（純度 98.8％）（伊藤黒鉛株式会社製）を用いた。なお、ケイ素粉末と炭素粉末の質量比は、30：70 であった。また、ケイ素粉末に対してのみ、ポリイミド前駆体溶液（スラリー）によるコーティングを行った。さらに、実施例 1－4 では、負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例 1－1 のポリアクリル酸ナトリウムに代えて、スチレンブタジエンゴム（SBR）とカルボキシメチルセルロース（CMC）の混合物を用いた。SBR と CMC の質量比は、3：2 とした。また、実施例 1－4 には、負極材料スラリー中に導電助剤を添加しなかった。実施例 1－4 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1－1 と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を 0.2 C とした以外は、実施例 1－1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0122】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1－7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1－4 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.963 であった。

【0123】

（実施例 1－5）

実施例 1－5 では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径 5.2 μm の酸化ケイ素（SiO₂）粉末（品名：BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製）を用いた。なお、使用した SiO₂ 粉末における Si と O の構成比は、Si：O＝1：1.05 であった。これ以外については、実施例 1－1 と同様にして電池を作製し、実施例 1－1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0124】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1－7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1－5 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1.051 であった。

【0125】

（実施例 1－6）

実施例 1－6 では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径 5.2 μm の酸化ケイ素（SiO₂）粉末（品名：BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製）を用いた。なお、使用した SiO₂ 粉末における Si と O の構成比は、Si：O＝1：1.05 であった。これ以外については、実施例 1－1 と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を 0.2 C とした以外は、実施例 1－1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0126】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分

10

20

30

40

50

比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1－7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1－6 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.884 であった。

【0127】

（実施例 1－7）

実施例 1－7 では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径 5.2 μm の酸化ケイ素（ SiO_2 ）粉末（品名：BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製）を用いた。なお、使用した SiO_2 粉末における Si と O の構成比は、 $\text{Si}:\text{O}=1:1.05$ であった。また、実施例 1－7 では、負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例 1－1 のポリアクリル酸ナトリウム（分子量：50,000）に代えて、市販のポリアクリル酸ナトリウム（品名：アクリアリック（登録商標）、品番：DL522、分子量：170,000、株式会社日本触媒製）を用いた。これ以外については、実施例 1－4 と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を 0.2 C とした以外は、実施例 1－1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0128】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。

なお、上述したように、本実施例 1－7 で測定されたリチウム二次電池の維持率を、他の実施例及び比較例等のリチウム二次電池の維持率を評価する際の基準値（すなわち、1.000）とした。

【0129】

（実施例 1－8）

実施例 1－8 では、負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例 1－1 のポリアクリル酸ナトリウムに代えて、カルボキシメチルセルロース（CMC）を用いた。さらに、実施例 1－8 では、負極を作製する際に使用する水系バインダ（CMC）及びケッチェンブラックの量を変更した。実施例 1－8 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1－1 と同様にして電池を作製し、実施例 1－1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0130】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1－7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1－8 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.465 であった。

【0131】

（実施例 1－9）

実施例 1－9 では、モノマー型ポリイミド前駆体溶液中に含まれるジアミン化合物として、実施例 1－1 のメタフェニレンジアミン（MPDA）に代えて、3,5-ジアミノ安息香酸（3,5-DABA）を用いた。ポリイミド前駆体溶液の固形分が 27.0 質量％となるように 18.4 g（0.057 mol）の 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）（ダイセル化学工業株式会社製）と、6.30 g（0.140 mol）のエタノール（上野化学工業株式会社製）と、66.65 g の N-メチル-2-ピロリドンとを投入した後、合成容器中の内容物を 90℃ で加熱しながら 1 時間攪拌して BTDA ジエステル溶液を調製した。BTDA ジエステル溶液を 45℃ 以下に冷却した後、BTDA ジエステル溶液に 8.69 g（0.057 mol）の 3,5-ジアミノ安息香酸（3,5-DABA）を添加し、再び 50℃ に加熱しながら 1 時間攪拌してモノマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0132】

また、実施例1-9では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径5.2 μm の酸化ケイ素(SiO)粉末(品名:BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製)を用いた。なお、使用したSiO粉末におけるSiとOの構成比は、Si:O=1:1.05であった。また、負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例1-1のポリアクリル酸ナトリウム(分子量:50,000)に代えて、市販のポリアクリル酸ナトリウム(品名:アクリアリック(登録商標)、品番:DL522、分子量:170,000、株式会社日本触媒製)を用いた。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を0.2Cとした以外は、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

10

【0133】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例1-9のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.925であった。

【0134】

(実施例1-10)

実施例1-10では、モノマー型ポリイミド前駆体溶液中に含まれる多価アミン化合物として、実施例1-1のメタフェニレンジアミン(MPDA)に代えて、2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)を用いた。ポリイミド前駆体溶液の固形分が45.0質量%となるように35.7g(0.111mol)の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)(ダイセル化学工業株式会社製)と、10.22g(0.22mol)のエタノール(上野化学工業株式会社製)と、44.78gのN-メチル-2-ピロリドンとを投入した後、合成容器中の内容物を90℃で加熱しながら1時間攪拌してBTDAジエステル溶液を調製した。BTDAジエステル溶液を45℃以下に冷却した後、BTDAジエステル溶液に9.25g(0.074mol)の2,4,6-トリアミノピリミジン(TAP)を添加し、再び50℃に加熱しながら1時間攪拌してモノマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。

20

30

【0135】

また、実施例1-10では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径5.2 μm の酸化ケイ素(SiO)粉末(品名:BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製)を用いた。なお、使用したSiO粉末におけるSiとOの構成比は、Si:O=1:1.05であった。また、負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例1-1のポリアクリル酸ナトリウム(分子量:50,000)に代えて、市販のポリアクリル酸ナトリウム(品名:アクリアリック(登録商標)、品番:DL522、分子量:170,000、株式会社日本触媒製)を用いた。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を0.2Cとした以外は、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

40

【0136】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例1-10のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1.106であった。

【0137】

(実施例1-11)

実施例1-11では、モノマー型ポリイミド前駆体溶液中に、ポリマー型ポリイミド前

50

駆体を加えた。より具体的には、B T D A と M P D A とを原料とし、これらを重合させて得られたポリアミック酸を用いた。コーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）中に含まれるモノマー型ポリイミド前駆体とポリマー型ポリイミド前駆体との質量比は、7 5 : 2 5 であった。これ以外については、実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 - 1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0 1 3 8】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1 - 7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1 - 1 1 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0 . 6 1 3 であった。

【0 1 3 9】

（実施例 1 - 1 2）

実施例 1 - 1 2 では、モノマー型ポリイミド前駆体溶液中に、ポリマー型ポリイミド前駆体を加えた。より具体的には、B T D A と M P D A とを原料とし、これらを重合させて得られたポリアミック酸を用いた。コーティング用のポリイミド前駆体溶液（スラリー）中に含まれるモノマー型ポリイミド前駆体とポリマー型ポリイミド前駆体との質量比は、5 0 : 5 0 であった。これ以外については、実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 - 1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0 1 4 0】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1 - 7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1 - 1 2 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0 . 5 6 2 であった。

【0 1 4 1】

（実施例 1 - 1 3）

実施例 1 - 1 3 では、活物質粒子として、ケイ素粉末の代わりにメディアン径 5 . 2 μ m の酸化ケイ素（S i O）粉末（品名：B P P o w d e r、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製）を用いた。さらにこの酸化ケイ素粉末に加えて炭素粉末（純度 9 8 . 8 %）（伊藤黒鉛株式会社製）も使用した。なお、酸化ケイ素粉末と炭素粉末の質量比は、3 0 : 7 0 であった。また、酸化ケイ素粉末に対してのみ、ポリイミド前駆体溶液（スラリー）によるコーティングを行った。負極を作製する際に使用する水系バインダとして、実施例 1 - 1 のポリアクリル酸ナトリウムに代えて、カルボキシメチルセルロース（C M C）を用いた。さらに、実施例 1 - 1 3 では、負極を作製する際に使用する水系バインダ（C M C）及びケッチェンブラックの量を変更した。実施例 1 - 1 3 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1 - 1 と同様にして電池を作製し、実施例 1 - 1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0 1 4 2】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比（質量％）を、表 2 に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1 - 7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本実施例 1 - 1 3 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1 . 0 3 4 であった。

【0 1 4 3】

続いて、上記の実施例に対する比較例について説明する。

（比較例 1 - 1）

比較例 1-1 では、実施例 1-1 で作製したポリイミドコーティング活物質粒子の代わりに、ポリイミドコーティングの施されていない活物質粒子を使用して負極を作製した。使用した活物質粒子は、メディアン径 $2.13\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末（品名：Silgrain（登録商標）e-Si、エルケム製）であった。また、比較例 1-1 では、負極を作製する際に使用するケッチェンブラックの量を変更した。比較例 1-1 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1-1 と同様にして電池を作製し、実施例 1-1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0144】

本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1-7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例 1-1 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、 0.089 であった。

【0145】

（比較例 1-2）

比較例 1-2 では、実施例 1-4 で作製したポリイミドコーティング活物質粒子の代わりに、ポリイミドコーティングの施されていない活物質粒子を使用して負極を作製した。使用した活物質粒子は、メディアン径 $2.13\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末（品名：Silgrain（登録商標）e-Si、エルケム製）であった。比較例 1-2 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1-4 と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を $0.2\ \text{C}$ とした

【0146】

本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1-7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例 1-2 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、 0.014 であった。

【0147】

（比較例 1-3）

比較例 1-3 では、比較例 1-1 で使用したポリイミドコーティングの施されていないケイ素粉末の代わりに、酸化ケイ素（SiO）粉末を用いた。なお、使用した SiO 粉末における Si と O の構成比は、 $\text{Si}:\text{O}=1:1.05$ であった。比較例 1-3 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、比較例 1-1 と同様にして電池を作製し、実施例 1-1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0148】

本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1-7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例 1-3 のリチウム二次電池の維持率の相対比は、 0.246 であった。

【0149】

（比較例 1-4）

比較例 1-4 では、実施例 1-8 で作製したポリイミドコーティング活物質粒子の代わりに、ポリイミドコーティングの施されていない活物質粒子を使用して負極を作製した。使用した活物質粒子は、メディアン径 $2.13\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末（品名：Silgrain（登録商標）e-Si、エルケム製）であった。また、比較例 1-4 では、負極を作製する際に使用するケッチェンブラックの量を変更した。比較例 1-4 で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比（質量％）は、表 2 に示すとおりである。これ以外については、実施例 1-1 と同様にして電池を作製し、実施例 1-1 と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0150】

本実施例で得られた負極における各材料の固形分比（質量％）を、表 3 に示す。また、表 3 に示すように、実施例 1-7 のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例 1-4

のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.065であった。

【0151】

(比較例1-5)

比較例1-5では、実施例1-1で作製したポリイミドコーティング活物質粒子の代わりに、ポリマー型のポリイミド前駆体溶液でコーティングを施したポリイミドコーティング活物質粒子を使用して負極を作製した。すなわち、本比較例では、モノマー型ポリイミド前駆体を含むことなく、ポリマー型ポリイミド前駆体溶液のみで活物質粒子をコーティングした。具体的には、BTDAとMPDAとを原料とし、これらを重合させて得られたポリアミック酸を含むポリマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。これを用いて、ポリイミドコーティング活物質粒子を作製した。比較例1-5で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

10

【0152】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例1-5のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.460であった。

【0153】

(比較例1-6)

比較例1-6では、比較例1-5と同様に、ポリマー型のポリイミド前駆体溶液でコーティングを施したポリイミドコーティング活物質粒子を使用して負極を作製した。具体的には、PMDAとODAとを原料とし、これらを重合させて得られたポリアミック酸を含むモノマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。これを用いて、ポリイミドコーティング活物質粒子を作製した。比較例1-6で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

20

【0154】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例1-6のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.136であった。

30

【0155】

(比較例1-7)

比較例1-7では、比較例1-1で使用したポリイミドコーティングの施されていない活物質粒子の代わりに、カーボンコートされた活物質粒子を使用して負極を作製した。具体的には、活物質粒子として、表面にカーボンコートされたメデアン径5.4 μ mの酸化ケイ素(SiO₂)粉末(株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ製、商品名:CC Powder)を使用した。比較例1-7で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

40

【0156】

本実施例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本比較例1-7のリチウム二次電池の維持率の相対比は、0.079であっ

50

た。

【0157】

続いて、負極の材料となるバインダとして、非水溶性のポリイミド樹脂を用いた参考例について説明する。

(参考例1-1)

参考例1-1では、実施例1-1で作製したポリイミドコーティング活物質粒子の代わりに、ポリイミドコーティングの施されていない活物質粒子を使用して負極を作製した。使用した活物質粒子は、メディアン径 $2.13\mu\text{m}$ のケイ素粉末(品名: Sil grain(登録商標) e-Si、エルケム製)であった。

【0158】

参考例1-1では、実施例1-1の「1. モノマー型ポリイミド前駆体溶液の調製」と同様の方法で、モノマー型ポリイミド前駆体溶液を調製した。そして、得られたモノマー型ポリイミド前駆体溶液1gに、上述の活物質粒子1.86g、ケッチェンブラック(ライオン株式会社製)0.093g、及び、気相法炭素繊維(VGCF)0.023g(昭和電工株式会社製)を添加し、負極材料用スラリーを調製した。参考例1-1で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。これ以外については、実施例1-1と同様にして電池を作製し、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0159】

本参考例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本参考例1-1のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1.079であった。

【0160】

(参考例1-2)

参考例1-2では、参考例1-1で使用したポリイミドコーティングの施されていないケイ素粉末の代わりに、メディアン径 $5.2\mu\text{m}$ の酸化ケイ素(SiO)粉末(品名: BP Powder、株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製)を用いた。なお、使用したSiO粉末におけるSiとOの構成比は、Si:O=1:1.05であった。参考例1-2で使用された負極材料用スラリー中の各組成の固形分比(質量%)は、表2に示すとおりである。これ以外については、参考例1-1と同様にして電池を作製した。そして、充放電速度を0.2Cとした以外は、実施例1-1と同様にしてその電池の充放電サイクル特性を測定した。

【0161】

本参考例で得られたポリイミドコーティング活物質粒子における各材料の固形分比(質量%)を、表2に示す。また、本実施例で得られた負極における各材料の固形分比(質量%)を、表3に示す。また、表3に示すように、実施例1-7のリチウム二次電池の維持率に対する、本参考例1-1のリチウム二次電池の維持率の相対比は、1.455であった。

以上の実施例、比較例、及び参考例の結果を、以下の表1から表3に示す。

【0162】

10

20

30

40

【表 1】

実施例No	各材料の種類		
	活物質	活物質粒子のコーティング	電極材料中のバインダ
実施例1-1	Si	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-2	Si	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-3	Si	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-4	Si+C	BTDA/m-PDA(モノマー型)	SBR+CMC
実施例1-5	SiO	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-6	SiO	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-7	SiO	BTDA/m-PDA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL522)
実施例1-8	Si	BTDA/m-PDA(モノマー型)	CMC
実施例1-9	SiO	BTDA/3,5-DABA(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL522)
実施例1-10	SiO	BTDA/TAP(モノマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL522)
実施例1-11	Si	ポリマー型:モノマー型=25:75	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-12	Si	ポリマー型:モノマー型=50:50	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
実施例1-13	SiO+C	BTDA/m-PDA(モノマー型)	CMC
比較例1-1	Si	なし	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
比較例1-2	Si+C	なし	SBR+CMC
比較例1-3	SiO	なし	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
比較例1-4	Si	なし	CMC
比較例1-5	Si	BTDA/m-PDAのポリアミック酸(ポリマー型)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
比較例1-6	Si	PMDA/ODAのポリアミック酸	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
比較例1-7	SiO	カーボンコート(CC Powder)	ポリアクリル酸ナトリウム(品番:DL453)
参考例1-1	Si	なし	BTDA/m-PDA(モノマー型)
参考例1-2	SiO	なし	BTDA/m-PDA(モノマー型)

【0163】

【表 2】

実施例	(コーティングを含む)活物質粒子の固形分比[wt%]				電極材料用スラリーの固形分比[wt%]				
	活物質	導電助剤		被覆用バインダ	活物質 Si/SiO	活物質 C	導電助剤		バインダ
		KB	VGCF				KB	VGCF	
実施例1-1	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-2	75.00	8.00	2.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-3	72.50	4.00	1.00	22.50	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-4	80.00	4.00	1.00	15.00	29.25	68.25	0	0	2.50
実施例1-5	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-6	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-7	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-8	80.00	4.00	1.00	15.00	63.00	0	17.00	0	20.00
実施例1-9	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-10	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-11	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-12	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
実施例1-13	80.00	4.00	1.00	15.00	24.00	56.00	0	0	20.00
比較例1-1	100.00	0	0	0	83.00	0	7.00	0	10.00
比較例1-2	100.00	0	0	0	29.25	68.25	0	0	2.50
比較例1-3	100.00	0	0	0	83.00	0	7.00	0	10.00
比較例1-4	100.00	0	0	0	60.00	0	20.00	0	20.00
比較例1-5	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
比較例1-6	80.00	4.00	1.00	15.00	87.00	0	3.00	0	10.00
比較例1-7	100.00	0	0	0	83.00	0	7.00	0	10.00
参考例1-1	100.00	0	0	0	80.00	0	4.00	1.00	20.00
参考例1-2	100.00	0	0	0	80.00	0	4.00	1.00	15.00

【0164】

【表 3】

実施例	負極中の固形分比 [wt%]					サイクル特性		
	活物質	導電助剤	バインダ	バインダー内訳			試験条件	基準維持率との相対比
				PI	PAA	SBR	CMC	
実施例1-1	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.804
実施例1-2	65.25	11.70	23.05	13.05	10.00	0	0	0.855
実施例1-3	63.08	7.35	29.58	20.48	9.10	0	0	1.049
実施例1-4	91.65	1.46	6.89	4.39	0	1.50	1.00	0.963
実施例1-5	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	1.051
実施例1-6	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.884
実施例1-7	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	1.000
実施例1-8	50.40	20.15	29.45	9.45	0	0	20.00	0.465
実施例1-9	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.925
実施例1-10	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	1.106
実施例1-11	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.613
実施例1-12	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.562
実施例1-13	75.20	1.20	23.60	3.60	0	0	20.00	1.034
比較例1-1	83.00	7.00	10.00	0	10.00	0	0	0.089
比較例1-2	97.50	0	2.50	0	0	1.50	1.00	0.014
比較例1-3	83.00	7.00	10.00	0	10.00	0	0	0.246
比較例1-4	60.00	20.00	20.00	0	0	0	20.00	0.065
比較例1-5	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.460
比較例1-6	69.60	7.35	23.05	13.05	10.00	0	0	0.136
比較例1-7	83.00	7.00	10.00	0	10.00	0	0	0.079
参考例1-1	80.00	5.00	20.00	20.00	0	0	0	1.079
参考例1-2	80.00	5.00	15.00	15.00	0	0	0	1.455

【0165】

(基準値(参考例)に対する充放電サイクル特性の割合の算出)

続いて、上述の実施例及び比較例において測定された充放電サイクル特性の結果に基づいて、ポリイミドをバインダとして用いた活物質層を有する負極を備えた電池の維持率(%)を基準として、維持率の割合を求めた。ここでは、基準となる電池の維持率として、参考例1-1及び参考例1-2の結果を用いた。なお、参考例1-1と同じ充放電速度0.1Cで充放電サイクル試験が行われた実施例及び比較例については、参考例1-1の維持率(%)を基準値として採用して、充放電サイクル特性の割合を算出した。また、参考例1-2と同じ充放電速度0.2Cで充放電サイクル試験が行われた実施例及び比較例については、参考例1-2の維持率(%)を基準値として採用して、充放電サイクル特性の割合を算出した。その結果を表4に示す。

【0166】

【表 4】

実施例	サイクル特性		参考例に対するサイクル特性の割合(%)	
	試験条件 (電流値)	基準維持率 との相対比	充放電速度0.1Cの場合	充放電速度0.2Cの場合
実施例1-1	0.1C	0.804	74.5	—
実施例1-2	0.1C	0.855	79.2	—
実施例1-3	0.1C	1.049	97.2	—
実施例1-4	0.2C	0.963	—	66.2
実施例1-5	0.1C	1.051	97.4	—
実施例1-6	0.2C	0.884	—	60.8
実施例1-7	0.2C	1.000	—	68.7
実施例1-8	0.1C	0.465	43.1	—
実施例1-9	0.2C	0.925	—	63.6
実施例1-10	0.2C	1.106	—	76.0
実施例1-11	0.1C	0.613	56.8	—
実施例1-12	0.1C	0.562	52.1	—
実施例1-13	0.1C	1.034	95.8	—
比較例1-1	0.1C	0.089	8.2	—
比較例1-2	0.2C	0.014	—	1.0
比較例1-3	0.1C	0.246	22.8	—
比較例1-4	0.1C	0.065	6.0	—
比較例1-5	0.1C	0.460	42.6	—
比較例1-6	0.1C	0.136	12.6	—
比較例1-7	0.1C	0.079	7.3	—
参考例1-1	0.1C	1.079	基準値	—
参考例1-2	0.2C	1.455	—	基準値

【0167】

表4に示すように、本実施例の充放電サイクル特性の割合は、何れも基準値に対して43.0%以上となっていた。これに対して、比較例の充放電サイクル特性の割合は、何れも基準値に対して43.0%未満となっていた。

【0168】

以上の実施例の結果より、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆された活物質粒子と、水系バインダとを含んだ負極は、コーティングを施していない活物質粒子（比較例1-1から1-4）と比較して、充放電サイクル特性を向上させることができることが確認された。また、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆された活物質粒子は、ポリマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆された活物質粒子（比較例1-5）と比較して、充放電サイクル特性を向上させることができることが確認された。さらに、モノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層で被覆された活物質粒子を用いれば、水系バインダを用いて負極を作製した場合であっても、電極用のバインダとしてポリイミドを用いた場合（参考例）と比較しても、問題のない程度の充放電サイクル特性を維持できることが確認された。

【0169】

〔実施例2〕

実施例2では、上述の実施例1-1及び1-12、並びに、比較例1-5において作成されたポリイミドコーティング活物質粒子について、オージェ電子分光分析を行い、粒子の表面状態を確認した。

オージェ電子分光分析には、オージェ分光装置PHI-700（アルバック・ファイ株式会社製）を用いた。分析条件は、以下のとおりである。

加速電圧／電流：10kV、10nA

測定エネルギー範囲：30から2000eV

測定ステップ：1.0eV

Arスパッタリング条件：2kV、2mm×2mm領域

スパッタリングレート：7.23nm/分（SiO₂換算）

【0170】

図3には、実施例1-1のポリイミドコーティング活物質粒子についての分析結果を示す。図3(a)は、粒子の深さ分析を行った結果を示すグラフである。図3(b)は、粒子の状態を撮影した画像である。図4には、実施例1-12のポリイミドコーティング活物質粒子についての分析結果を示す。図4(a)は、粒子の深さ分析を行った結果を示すグラフである。図4(b)は、粒子の状態を撮影した画像である。図5には、比較例1-5のポリイミドコーティング活物質粒子についての分析結果を示す。図5(a)は、粒子の深さ分析を行った結果を示すグラフである。図5(b)は、粒子の状態を撮影した画像である。

10

【0171】

これらの結果から、コーティング中のポリマー型ポリイミド前駆体由来成分が増加するにしたがって、表面側において検出されるSi成分が増加することがわかった。この結果から、コーティング中のポリマー型由来成分が増加するほど、表面側に活物質粒子(Si)が露出しやすくなると推察される。

【0172】

また、図3(a)、図4(a)、及び図5(a)のグラフにおいて、各成分の濃度変化が起こらなくなる深さが、活物質粒子を被覆するポリイミド層の厚さであると考えられる。各図の結果より、コーティング中のモノマー型由来成分が増加するほど、ポリイミド層の厚さが増加したと推察される。また、図3(a)及び図4(a)のグラフから、Si成分の濃度変化がなくなった後もC成分が一定濃度存在することがわかった。この結果から、モノマー型由来成分を含むポリイミド層で活物質粒子を被覆すると、活物質粒子(Si)の微細な隙間にモノマー型由来成分が入り込んでいる可能性が考えられる。

20

【0173】

以上の結果より、ポリイミドコーティング活物質粒子中に含まれているモノマー型由来成分とポリマー型由来成分との成分比率によって、オージェ電子分光分析の結果に有意な差が生じることが確認された。

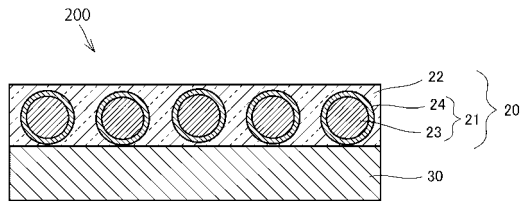
【符号の説明】

【0174】

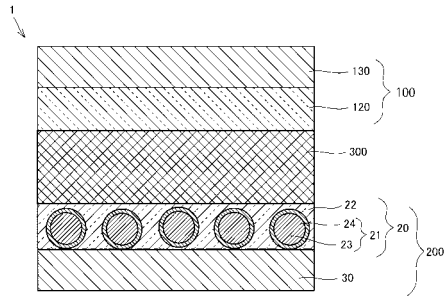
- | | |
|-----|-----------------------------|
| 1 | : 電池 |
| 20 | : 活物質層 |
| 21 | : ポリイミドコーティング活物質粒子（負極活物質粒子） |
| 22 | : 水系バインダ |
| 23 | : 活物質粒子 |
| 24 | : ポリイミド層 |
| 30 | : 集電体 |
| 100 | : 正極 |
| 200 | : 負極 |
| 300 | : セパレータ |

30

【図 1】

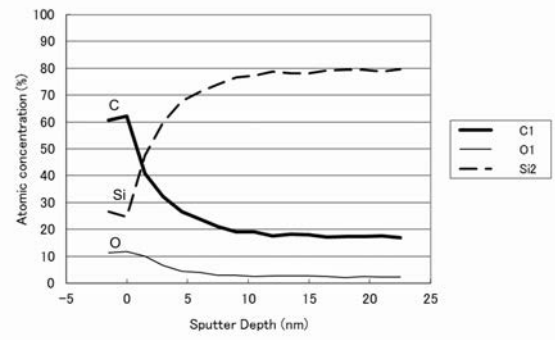


【図 2】

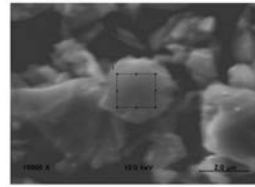


【図 3】

(a)

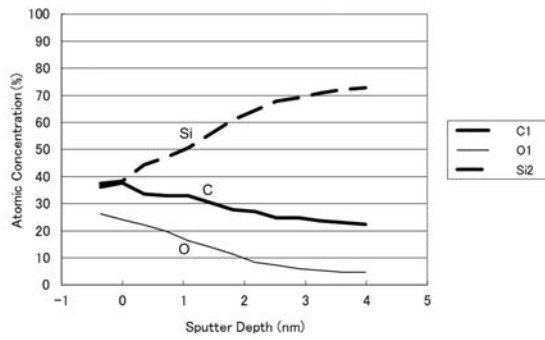


(b)

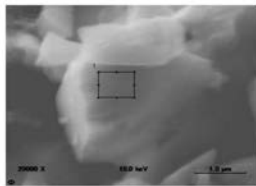


【図 4】

(a)

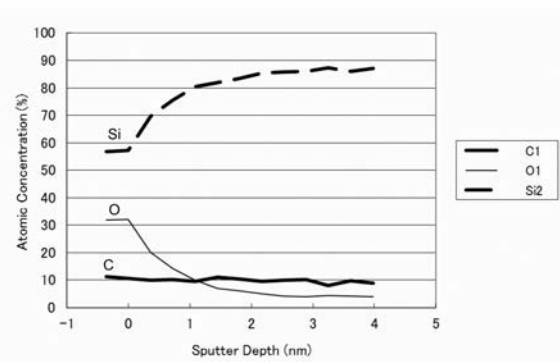


(b)

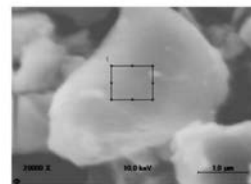


【図 5】

(a)



(b)



【手続補正書】

【提出日】平成28年2月17日(2016.2.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粒子と、

前記活物質粒子を被覆しているモノマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド層と、
を備えるポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 2】

前記ポリイミド層の厚さは、0.5 nm以上50 nm以下である請求項 1 に記載のポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 3】

前記ポリイミド層は、多孔質構造を有している、請求項 1 または 2 に記載のポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 4】

前記モノマー型ポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸エステル化合物と多価アミン化合物とを含む、請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のポリイミドコーティング活物質粒子
。

【請求項 5】

前記ポリイミド層は、ポリマー型ポリイミド前駆体由来のポリイミド樹脂をさらに含む、請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載のポリイミドコーティング活物質粒子。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のポリイミドコーティング活物質粒子と、水系バインダと

を備える電極材料用スラリー。

【請求項 7】

前記水系バインダは、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、または、これらのうちの少なくとも 2 つの混合物である請求項 6 に記載の電極材料用スラリー。

【請求項 8】

導電助剤をさらに含んでいる請求項 6 または 7 に記載の電極材料用スラリー。

【請求項 9】

集電体と、

請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のポリイミドコーティング活物質粒子、及び水系バインダを含む活物質層と

を備える負極。

【請求項 10】

正極と、請求項 9 に記載の負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備える電池。

【請求項 11】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されたセパレータと、前記正極及び前記負極の間に充填される電解質含有媒体とを備えた電池であって、

前記負極は、

集電体と、

負極活物質粒子及び水系バインダを含む活物質層と

を備え、

バインダとしてポリイミドを用いた活物質層を有する負極を備えた電池の充放電サイクル特性に対する充放電サイクル特性の割合が、43.0%以上である電池。

【請求項12】

活物質粒子に、モノマー型ポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体溶液をコーティングする被覆工程と、

前記モノマー型ポリイミド前駆体でコーティングされた前記活物質粒子を加熱する加熱工程と

を含むポリイミドコーティング活物質粒子の製造方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13
C O 8 G	73/10	(2006.01)	C O 8 G	73/10

Fターム(参考) 4J043 PA02 QB25 SA06 SA47 SB01 TA33 TA71 TB01 UA022 UA042
UA121 UA131 UA132 UA262 UB152 VA021 VA061 XA16 YA06 ZA11
ZA41 ZB47
5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 CB11 DA11 EA08 EA10
EA23 EA28 FA02 FA18 HA04 HA16