

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 6 月 2 日(02.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/084548 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08F 8/32 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
C08F 8/40 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
C08F 8/42 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01G 11/38 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080632

(22) 国際出願日: 2015 年 10 月 30 日(30.10.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-238097 2014 年 11 月 25 日(25.11.2014) JP

(71) 出願人: 株式会社 豊田自動織機(KABUSHIKI
KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 杉山 佑介(SUGIYAMA, Yusuke); 〒
4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株
式会社 豊田自動織機 内 Aichi (JP). 近藤 剛
司(KONDO, Takeshi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田
町 2 丁目 1 番地 株式会社 豊田自動織機 内
Aichi (JP). 合田 信弘(GODA, Nobuhiro); 〒4488671
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社
豊田自動織機 内 Aichi (JP). 村瀬 正和
(MURASE, Masakazu); 〒4488671 愛知県刈谷市豊
田町 2 丁目 1 番地 株式会社 豊田自動織機
内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 恩田 誠, 外(ONDA, Makoto et al.); 〒
5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目 1 2 番地 1
Gifu (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMER COMPOUND, INTERMEDIATE COMPOSITION, NEGATIVE ELECTRODE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE, SLURRY FOR NEGATIVE ELECTRODES, METHOD FOR PRODUCING POLYMER COMPOUND, AND METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 高分子化合物、中間組成物、負極電極、蓄電装置、負極電極用スラリー、高分子化合物の製造方法、及び負極電極の製造方法

(57) Abstract: This polymer compound, which is used as a binder for negative electrodes of electricity storage devices, is obtained by condensation of a vinyl polymer that contains a carboxyl group and a third compound that is selected from among aromatic polyfunctional amines, phosphorous acid, phosphorous acid esters, trialkoxysilanes and phosphoric acid.

(57) 要約: 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシルン、及びリン酸から選ばれる第 3 化合物とが縮合してなる。



WO 2016/084548 A1

明 細 書

発明の名称：

高分子化合物、中間組成物、負極電極、蓄電装置、負極電極用スラリー、
高分子化合物の製造方法、及び負極電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物、その高分子化合物の中間組成物、負極電極、蓄電装置、負極電極用スラリー、高分子化合物の製造方法、及び負極電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 二次電池を用いた製品として、携帯電話やノート型パソコン等の携帯機器が、多く利用されている。二次電池は、電気自動車用の大型電源としても、注目されている。

二次電池の電極は、例えば、銅やアルミニウム等の金属材料により形成された集電体と、その集電体上に結着された活物質層とから構成されている。一般に、活物質層は、活物質を集電体に結着させるための電極用バインダーとして、結着剤を含む。近年、電極用バインダーとして、ポリアクリル酸等のカルボキシル基を含有するビニル系ポリマーの利用が試みられている。特許文献1は、ポリアクリル酸リチウム塩やポリアクリル酸ナトリウム塩を含む電極用バインダーを開示する。特許文献2は、ポリアクリル酸とポリエチレンイミンとを含む電極用バインダーを開示する。特許文献3は、ポリアクリル酸とアミン化合物とを含む電極用バインダーを開示する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-080971号公報

特許文献2：特開2009-135103号公報

特許文献3：特開2003-003031号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本研究者らは、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸から選ばれる第3化合物とを縮合してなる高分子化合物が二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして有用であることを見出した。よって、本発明の目的は、蓄電装置の負極用バインダーとして有用な高分子化合物を提供すること、及びその高分子化合物を得るための中間組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、その高分子化合物を負極バインダーとして用いた負極電極、蓄電装置、及び負極電極用スラリーを提供することにある。また、本発明の目的は、その高分子化合物の製造方法、及び負極電極の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

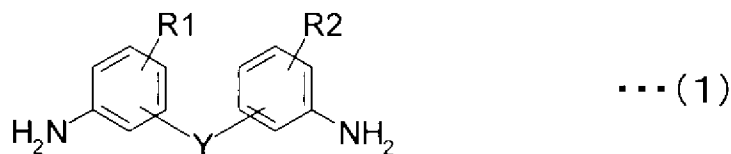
[0005] 上記課題を解決するため、本発明の第一の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物が提供され、高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸から選ばれる第3化合物とが縮合してなる化合物である。

[0006] 上記課題を解決するため、本発明の第二の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物が提供され、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物のカルボキシル基に、リン酸基、リン酸エステル基、トリアルコシキシラン基から選ばれる少なくとも一種が付加されている。

[0007] 上記の高分子化合物において、芳香族多官能アミンは、下記一般式（1）に示す多官能アミンであり、Yは、炭素数1～4の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、R1、R2はそれぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基であることが好ましい。

[0008]

[化1]



上記課題を解決するため、本発明の第三の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の中間組成物が提供される。中間組成物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸から選ばれる第3化合物と、非水溶媒とを含有する。

[0009] 上記課題を解決するため、本発明の第四の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の製造方法が提供される。高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸から選ばれる第3化合物とを縮合させて、製造される。

[0010] 上記の高分子化合物の製造方法において、第3化合物は、亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコシキシランから選ばれる少なくとも一種であり、ビニル系ポリマーと芳香族多官能アミンとを混合した後、さらに第3化合物を混合することが好ましい。

[0011] 上記の高分子化合物の製造方法において、ビニル系ポリマーと芳香族多官能アミンとを混合して40～140℃の温度で加熱した後、さらに第3化合物を混合して150℃～230℃の温度で加熱することが好ましい。

[0012] 上記の高分子化合物の製造方法において、第3化合物は、リン酸であり、ビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、第3化合物とを40～140℃の温度で加熱した後、150℃～230℃の温度で加熱することが好ましい。

[0013] 上記課題を解決するため、本発明の第五の態様によれば、蓄電装置の負極電極が提供される。負極電極は、上記の高分子化合物を含有する負極用バイ

ンダーと、負極活物質とを備え、負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である。

[0014] 上記の負極電極において、負極活物質は、 CaSi_2 から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料、 Si 、及び SiO_v ($0 < v < 2$) から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0015] 上記課題を解決するため、本発明の第六の態様によれば、上記の負極電極と、非水電解質とを備えた蓄電装置が提供される。

上記課題を解決するため、本発明の第七の態様によれば、蓄電装置の負極電極の製造に用いられる負極電極用スラリーが提供される。負極電極用スラリーは、上記の中間組成物と、負極活物質と、溶剤とを含有し、負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である。

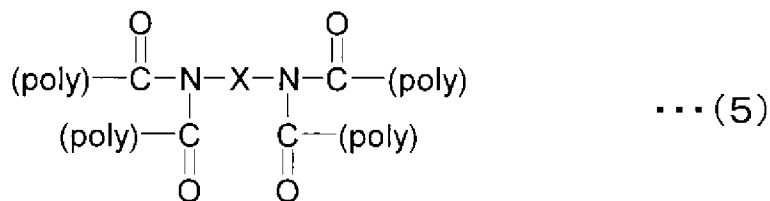
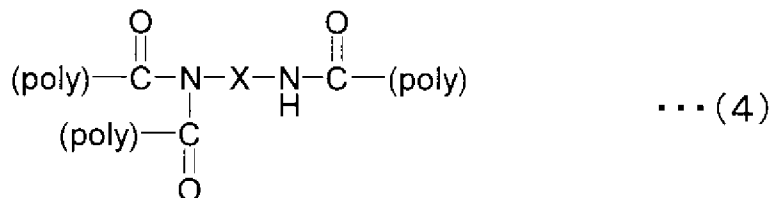
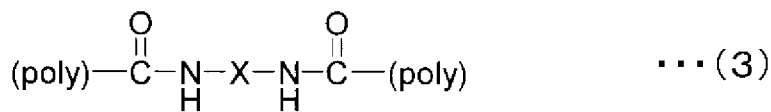
[0016] 上記課題を解決するため、本発明の第八の態様によれば、蓄電装置の負極電極の製造方法であって、上記の負極電極用スラリーを用いて、集電体に対して負極活物質層を形成する方法が提供される。

[0017] 上記の負極電極の製造方法において、負極電極用スラリーは、負極活物質として、 CaSi_2 から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料、 Si 、及び SiO_v ($0 < v < 2$) から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0018] 上記課題を解決するため、本発明の第九の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物が提供される。高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーにより構成される鎖状構造と、鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボン酸側鎖同士を接続する架橋構造とを有し、架橋構造は、下記一般式(3)～(5)から選ばれる少なくとも一種の架橋構造であり、鎖状構造が有するカルボキシル基に、リン酸基、リン酸エステル基、トリアルコシキシラン基から選ばれる少なくとも一種が

付加されている。

[0019] [化2]



上記課題を解決するため、本発明の第十の態様によれば、上記の高分子化合物を含有する負極用バインダーが提供される。

[0020] 上記課題を解決するため、本発明の第十一の態様によれば、蓄電装置の負極電極の製造方法が提供される。この製造方法は、上記の中間組成物と負極活物質とを含有する混合物を用いて、集電体上に負極活物質層を形成する活物質層形成工程と、負極活物質層を熱処理することにより、ビニル系ポリマーと芳香族多官能アミンとを縮合させる縮合工程とを有する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、蓄電装置の特性が向上する。

発明を実施するための形態

[0022] [第1実施形態]

以下、本発明を具体化した第1実施形態を詳細に説明する。

本実施形態の高分子化合物は、(A)カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、(B)芳香族多官能アミンと、(C)第3化合物とが縮合してなる化合物である。

[0023] (A)カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーとしては、例えば、ポ

リアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方と他のビニル系モノマーとの共重合体が挙げられる。他のビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブテン、イソブテン、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の等のビニル基、ビニレン基、又はビニリデン基を有する化合物が挙げられる。これらの他のビニル系モノマーのうちの一つのみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。以下では、(A)カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーについて、単に(A)ビニル系ポリマーと記載する。

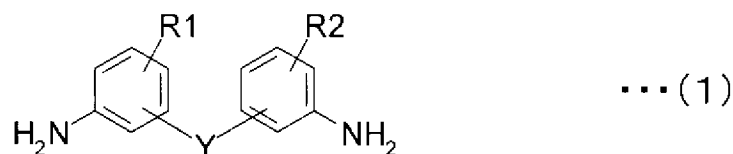
[0024] (A)ビニル系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、10,000～2,000,000の範囲であることが好ましく、25,000～1,800,000の範囲であることがより好ましく、50,000～1,500,000の範囲であることが更に好ましい。

[0025] ここで、ポリアミドイミド等の従来の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合には、高分子化合物の重量平均分子量が低下するにしがって、蓄電装置のサイクル特性が低下する傾向がある。これに対して、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合には、高分子化合物を構成しかつカルボキシル基を含有するビニル系ポリマーの重量平均分子量が低下しても、蓄電装置のサイクル特性が維持される。そのため、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーとして、例えば、250,000以下や100,000以下の低分子量のビニル系ポリマーが好適に用いられる。

[0026] (B)芳香族多官能アミンは、分子構造内にベンゼン環等の芳香環構造を有し、その芳香環に2つ以上のアミノ基が結合した化合物である。(B)芳香族多官能アミンとしては、例えば、下記一般式(1)に示す構造を有する化合物が挙げられる。

[0027]

[化3]



一般式（１）において、Ｙは炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子である。また、各ベンゼン環におけるＹの結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。

[0028] Ｙが直鎖アルキル基及びフェニレン基である場合において、その構造を構成する炭素原子には置換基が結合されてもよい。例えば、直鎖アルキル基を構成する炭素原子に結合される置換基としては、メチル基、エチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、オキシ基が挙げられる。これらの置換基は、一種のみが結合されてもよいし、二種以上が結合されてもよい。また、一つの炭素原子に結合される置換基の数は、一つであってもよいし、二つであってもよい。また、直鎖アルキル基及びフェニレン基を構成する炭素原子に結合される置換基は、アミノ基、又はアミノ基を含む置換基であってもよく、この場合には、３以上のアミノ基を有する多官能アミンとなる。

[0029] 一般式（１）において、Ｒ１，Ｒ２は、それぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。Ｒ１がメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である場合において、Ｒ１の結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。Ｒ２についても同様である。

[0030] 一般式（１）に示す構造を有する化合物の具体例について記載する。

Ｙが直鎖アルキル基である多官能アミンとしては、例えば、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、３，４′－ジアミノジフェニルメタン、４，４′－エチレンジアニリン、４，４′－ジアミノ－３，３′－ジメチルジフェニルメタン、１，１－ビス（４－アミノフェニル）シクロヘキサン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオ

レン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、パラロースアニリンが挙げられる。Yがフェニレン基である多官能アミンとしては、例えば、1, 3, 5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼンが挙げられる。Yが酸素原子である多官能アミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが挙げられる。1, 3, 5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン、及びパラロースアニリンは、3つのアミノ基を有する三官能アミンである。上記の多官能アミンのうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0031] また、一般式(1)に示す構造を有する化合物以外の(B)芳香族多官能アミンとしては、例えば、1, 2-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノトルエン、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレンが挙げられる。上記の芳香族多官能アミンのうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0032] (B)芳香族多官能アミンの配合割合は、(B)芳香族多官能アミンのアミノ基の数に応じて設定される。すなわち、(A)ビニル系ポリマーにおけるカルボキシル基の数が、(B)芳香族多官能アミンにおけるアミノ基の数よりも多くなるように上記配合割合は設定される。換言すると、(B)芳香族多官能アミンにおけるアミノ基1当量に対して、(A)ビニル系ポリマーにおけるカルボキシル基が1当量以上となるように上記配合割合は設定される。(A)ビニル系ポリマーのカルボキシル基の数と(B)芳香族多官能アミンのアミノ基の数との比率(カルボキシル基/アミノ基比率)は、1.5/1~15/1の範囲であることが好ましく、2/1~10/1の範囲であることがより好ましい。

[0033] (C)第3化合物としては、亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコシキシランから選ばれる少なくとも一種が用いられる。亜リン酸エステル

としては、例えば、亜リン酸ジメチル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸トリエチル等の炭素数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有するリン酸アルキルエステルが挙げられる。

[0034] トリアルコキシシランとしては、例えば、一般式 (2) に示す構造を有する化合物が挙げられる。

[0035] [化4]



一般式 (2) において、R 3 ～ R 5 は、それぞれ独立して炭素数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐鎖アルキル基を示す。一般式 (2) に示す構造を有する化合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシランが挙げられる。

[0036] (C) 第 3 化合物の中でも、亜リン酸エステル及びトリアルコキシシランを用いることが好ましい。これらの化合物は、(A) ビニル系ポリマー等の高分子化合物との相溶性に優れている。そのため、(A) ビニル系ポリマーと混和した際に (A) ビニル系ポリマーの凝集が起こり難く、より多くの (C) 第 3 化合物が容易に縮合する。

[0037] (C) 第 3 化合物の配合割合は、モノマー換算における (A) ビニル系ポリマー 1 当量に対して、1 / 100 ～ 1 / 10 当量の範囲であることが好ましい。特に、第 3 化合物が亜リン酸である場合には、(C) 第 3 化合物の配合割合は、モノマー換算における (A) ビニル系ポリマー 1 当量に対して、1 / 100 ～ 1 / 20 当量の範囲であることが好ましく、1 / 75 ～ 1 / 30 当量の範囲であることがより好ましい。第 3 化合物が亜リン酸エステル、又はトリアルコキシシランである場合には、(C) 第 3 化合物の配合割合は、モノマー換算における (A) ビニル系ポリマー 1 当量に対して、1 / 100 ～ 1 / 10 当量の範囲であることが好ましく、1 / 75 ～ 1 / 20 当量の範囲であることがより好ましい。(A) ビニル系ポリマーが共重合体である

場合には、(A) ビニル系ポリマーを構成する全ての構成単位が同一であるとみなした場合のモノマー換算を用いて (C) 第3化合物の配合割合を設定する。

[0038] また、(C) 第3化合物の配合割合は、(A) ビニル系ポリマーのカルボキシル基1当量に対して、 $1/100 \sim 1/5$ 当量の範囲であることが好ましく、 $1/50 \sim 1/10$ 当量の範囲であることがより好ましい。

[0039] (C) 第3化合物の配合割合の増加に従って、活物質や集電体に対する高分子化合物の接着性が向上する傾向がある。一方、第3化合物の配合割合の減少に従って、高分子化合物の柔軟性、強度、又は伸度といった特性が確保されやすくなる傾向がある。(C) 第3化合物の配合割合を上記の範囲に設定することにより、活物質や集電体に対する高分子化合物の接着性が向上すると共に、高分子化合物の柔軟性、強度、又は伸度を確保できる。

[0040] 本実施形態の高分子化合物は、(A) ビニル系ポリマー及び(B) 芳香族多官能アミンを溶媒中で混合する第1混合工程と、第1混合工程にて得られた第1中間組成物に(C) 第3化合物を更に混合する第2混合工程と、第2混合工程にて得られた第2中間組成物を加熱処理する加熱工程とを経ることにより得られる。

[0041] 第1混合工程は、(A) ビニル系ポリマーと(B) 芳香族多官能アミンと溶媒とが混合されてなる第1中間組成物を得る工程である。第1混合工程に用いる溶媒としては、(A) ビニル系ポリマー及び(B) 芳香族多官能アミンが溶解する溶媒を適宜選択して用いることができる。特に、溶解性向上の観点から、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、エタノール、プロパノール等の非水溶媒を用いることが好ましい。

[0042] 第2混合工程は、第1中間組成物に(C) 第3化合物を混合することにより、第1中間組成物に含まれる(A) ビニル系ポリマーのカルボキシル基に(C) 第3化合物を縮合させた第2中間組成物を得る工程である。第2混合工程における縮合反応は、室温にて攪拌することにより進行するが、必要に

応じて、縮合反応の反応速度を高めるために、反応系内に触媒を添加したり、加熱処理してもよい。

[0043] 加熱工程は、第2中間組成物を加熱処理することにより、第2中間組成物に含有される(A)ビニル系ポリマーと(B)芳香族多官能アミンとを縮合させる工程である。加熱工程における加熱温度は、150～230℃の範囲であることが好ましく、180～200℃の範囲であることがより好ましい。加熱温度を高めることによって、カルボキシル基とアミノ基との縮合部として、アミド結合部に加えてイミド結合部が形成されやすくなり、縮合部におけるイミド結合部の比率を高めることができる。また、加熱温度を高めることによって、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合に、二次電池等の蓄電装置の特性(サイクル特性)が高められる傾向がある。

[0044] 第2中間組成物を加熱する際に、アミド結合及びイミド結合を形成する縮合反応を進行させるため、又は縮合反応の反応速度を高めるために、中間組成物に触媒を添加してもよい。上記触媒としては、例えば、カルボジイミド、ジフェニルリン酸アジド、BOP試薬等の脱水触媒が好適に用いられる。

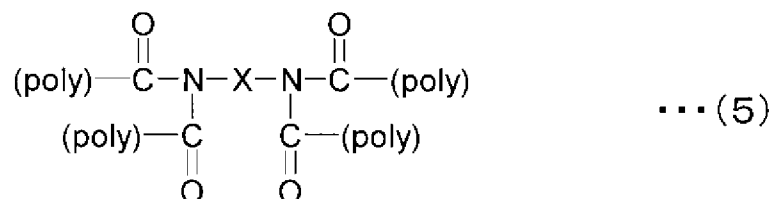
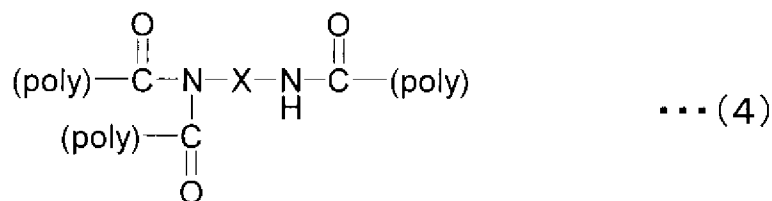
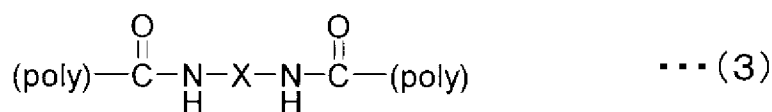
[0045] 加熱工程に供される第2中間組成物は、第1混合工程において予備加熱処理された中間組成物であることが好ましい。予備加熱処理の温度は、40～140℃の範囲であることが好ましく、60～130℃の範囲であることがより好ましい。予備加熱処理により、(A)ビニル系ポリマー及び(B)芳香族多官能アミンが会合して、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が進行しやすい状態が形成される。その結果、加熱工程において、縮合反応が効率的に進行する。予備加熱処理により、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が部分的に進行して、アミド結合部やイミド結合部が形成されてもよい。

[0046] また、予備加熱処理された第2中間組成物を用いる場合、加熱工程は、第2中間組成物に含有される溶媒を除去した状態で行うことが好ましい。この場合には、(A)ビニル系ポリマーと(B)芳香族多官能アミンとの縮合反応が進行しやすくなる。

[0047] そして、加熱工程を経ることにより、(A) ビニル系ポリマーと (B) 芳香族多官能アミンと (C) 第3化合物とが縮合してなる高分子化合物が得られる。この高分子化合物は、(A) ビニル系ポリマーのカルボキシル基と、(B) 芳香族多官能アミンのアミノ基との間にアミド結合及びイミド結合の少なくとも一方が形成されて、(A) ビニル系ポリマー同士が架橋された構造を有していると考えられる。また、(A) ビニル系ポリマーのカルボキシル基と、(C) 第3化合物とが縮合されて、カルボキシル基に (C) 第3化合物に由来する末端構造が形成されている。すなわち、(C) 第3化合物が亜リン酸の場合にはリン酸基、亜リン酸エステルの場合にはリン酸エステル基、トリアルコシキシランの場合にはトリアルコシキシラン基が、(A) ビニル系ポリマーのカルボキシル基に付加されている。

[0048] 換言すると、高分子化合物は、(A) ビニル系ポリマーにより構成される鎖状構造と、その鎖状構造内又は鎖状構造間のカルボン酸側鎖同士を接続する架橋構造とを有し、更にフリーのカルボキシル基の一部に (C) 第3化合物に由来する末端構造を有している。その架橋構造は、下記一般式 (3) ～ (5) から選ばれる少なくとも一種の架橋構造である。

[0049] [化5]

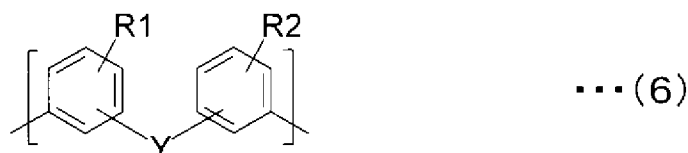


一般式 (3) ～ (5) において、「poly」は、(A) ビニル系ポリマ

一により構成される鎖状構造を示している。イミド構造を有する一般式（４）～（５）において、一つのイミド構造を構成する二つのカルボニル基は、それぞれ異なる鎖状構造に結合されるカルボニル基であってもよいし、同一の鎖状構造に結合されるカルボニル基であってもよい。例えば、イミド構造を構成する二つのカルボニル基が、同一の鎖状構造における隣接する炭素に結合されるカルボニル基である場合、イミド構造としてマレイミド構造が形成される。

[0050] また、一般式（３）～（５）において、 X は、（Ｂ）芳香族多官能アミンに由来する構造であり、例えば、（Ｂ）芳香族多官能アミンが一般式（１）に示す多官能アミンである場合、下記一般式（６）に示す構造となる。

[0051] [化6]



一般式（６）において、 Y は炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子である。また、各ベンゼン環における Y の結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。一般式（６）における Y は、一般式（１）における Y に準じた構造となる。

[0052] 一般式（６）において、 $R1$ 、 $R2$ は、それぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。 $R1$ がメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である場合において、 $R1$ の結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。 $R2$ についても同様である。一般式（５）における $R1$ 、 $R2$ は、一般式（１）における $R1$ 、 $R2$ に準じた構造となる。

[0053] 高分子化合物は、その架橋構造において、アミド結合部及びイミド結合部の両方を有していることが好ましい。つまり、架橋構造として、少なくとも

一般式（３）及び一般式（５）の架橋構造、又は少なくとも一般式（４）の架橋構造を有していることが好ましい。

[0054] 次に、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極を製造する方法の一例について記載する。

まず、負極活物質、負極用バインダー、溶剤を混合してスラリーを調製する。その際、必要に応じて導電助剤等の他の成分を更に混合してもよい。

[0055] 負極活物質としては、二次電池等の蓄電装置の負極活物質として用いられる公知の物質、例えば、炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物を用いることができる。

[0056] 炭素系材料としては、例えば、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料を用いることができ、その具体例としては、難黒鉛化性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭素、カーボンブラック類が挙げられる。

[0057] リチウムと合金化可能な元素としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biが挙げられる。これらのなかでも、Siが特に好ましい。

[0058] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Biから選ばれる元素を有する化合物が挙げられる。これらのなかでも、Siを有する化合物であるシリコン系材料が特に好ましい。

[0059] シリコン系材料としては、例えば、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_V ($0 < V \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO が挙げられる。これらのなかでも、 SiO_V ($0 < V \leq 2$) が特に好ましい。

[0060] また、シリコン系材料として、国際公開2014/080608号に開示される、 CaSi_2 から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料を用いることもできる。上記シリコン材料は、例えば、 CaSi_2 を酸（例えば、塩酸やフッ化水素）で処理して得られる層状ポリシランを、脱カルシウム化（例えば、300～1000℃の加熱処理）して得られるシリコン材料である。負極活物質として、一種類の物質を単独で用いてもよいし、複数の物質を併せて用いてもよい。本実施形態の高分子化合物は、充放電時における膨張収縮の度合いが大きい負極活物質であるシリコン系材料と組み合わせて用いることが特に好ましい。

[0061] 負極活物質として、上記の物質のうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

スラリーに混合される負極用バインダーとしては、上記第2中間組成物が用いられる。以下では、第2中間組成物について単に中間組成物と記載する。

[0062] また、負極用バインダーとして、他の負極用バインダーを併用してもよい。他の負極用バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、変性ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、フェノール樹脂が挙げられる。これらの他の負極用バインダーのうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。他の負極用バインダーを併用する場合には、負極用バインダーの総固形分に対して、中間組成物の固定分が1質量%以上含まれていることが好ましく、10質量%以上含まれていることがより好ましい。

[0063] 負極活物質と負極用バインダーとの質量比における配合割合（負極活物質：負極用バインダー）は、負極活物質及び負極用バインダーの種類に応じて適宜設定することができる。上記配合割合は、例えば、5：3～99：1の

範囲であることが好ましく、3 : 1 ~ 97 : 3の範囲であることがより好ましく、16 : 3 ~ 95 : 5の範囲であることが更に好ましい。

[0064] 溶剤としては、二次電池等の蓄電装置の電極の作製時に用いられる公知の溶剤を、負極活物質及び負極用バインダーの種類に応じて適宜用いることができる。溶剤の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、メタノール、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

[0065] 次に、上記のスラリーを集電体に塗布して、集電体の表面にスラリーからなる負極活物質層を形成する。その後、負極活物質層に含有される溶媒（スラリーの溶剤、及び上記中間組成物に含有される溶媒）を除去して、負極活物質層を乾燥させる。そして、150 ~ 230℃の温度で加熱処理することにより負極活物質層を硬化させる。この加熱処理により、上記中間組成物に含有される（A）ビニル系ポリマーと（B）芳香族多官能アミンとが縮合して、負極活物質層中に本実施形態の高分子化合物が形成される。上記加熱処理は、負極活物質層に溶媒が含まれている状態で行うこともできるが、負極活物質層を乾燥させた状態として行うことがより好ましい。

[0066] 集電体として、二次電池等の蓄電装置の負極用の集電体として用いられる公知の金属材料を用いることができる。集電体に利用できる金属材料としては、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、モリブデン、ステンレスが挙げられる。

[0067] 本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極は、電解質として非水電解質を備える非水系の蓄電装置に好適に用いられる。蓄電装置としては、例えば、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタが挙げられる。また、こうした蓄電装置は、電気自動車及びハイブリッド自動車のモータ駆動用の非水系二次電池や、パソコン、携帯通信機器、家電製品、オフィス機器、産業機器等に利用される非水系二次電池として有用である。

[0068] 次に、本実施形態の効果について記載する。

(1) 本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコシキシランから選ばれる少なくとも一種の第3化合物とが縮合してなる高分子化合物である。また、本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物のカルボキシル基に、リン酸基、リン酸エステル基、トリアルコシキシラン基から選ばれる少なくとも一種が付加されている高分子化合物である。また、本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコシキシラン、から選ばれる第3化合物と、非水溶媒とを含有する中間組成物（第2中間組成物）を、150℃～230℃の温度で熱処理してなる高分子化合物である。

[0069] 本実施形態の高分子化合物は、蓄電装置の負極用バインダーとして有用である。また、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いることにより、蓄電装置の特性（初期効率やサイクル特性）を高めることができる。

[0070] 特に、架橋構造を形成していないカルボキシル基に対して、第3化合物に由来する、リン原子又はケイ素原子を含む末端構造が導入されている。こうした末端構造は、カルボキシル基と比較して、集電体に対する接着性に優れている。すなわち、カルボキシル基を集電体との接着部分とする負極用バインダーにおいては、電解液内にてカルボキシル基がリチウムと結合し、炭酸リチウムとなって負極用バインダーから脱離することがある。こうしたカルボキシル基の脱離は、集電体に対する負極用バインダーの接着性の低下、及び集電体からの負極用バインダーの剥離を招く。これに対して、上記構成においては、カルボキシル基に上記の末端構造が導入されていることにより、カルボキシル基の脱離が抑制される。そのため、負極用バインダーと集電体との接着性を長期的に維持することができ、その結果として、蓄電装置のサイクル特性が向上する。

[0071] また、負極用バインダーとしての本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーからなる鎖状構造の重量平均分子量を低くした場合であっても、蓄電装置のサイクル特性が維持されやすい性質を有している。そのため、鎖状構造部分の短い低分子量の高分子化合物とした場合にも、負極用バインダーとして有効に機能することができる。負極用バインダーとして低分子量の高分子化合物を用いた場合には、より少ない量の溶剤でスラリーを調製することができることから、スラリーの固形分比を大きく設定することができる。スラリーの固形分比を大きくすることにより、負極電極を作製する際における負極活物質層から溶剤を揮発させるための乾燥時間が短縮されて、負極電極の生産性が向上する。したがって、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合には、負極電極の生産性を容易に向上させることができる。

[0072] (2) 芳香族多官能アミンは、上記一般式(1)に示す多官能アミンである。この多官能アミンにおいて、2つのアミノ基は、Y部分により連結された異なる芳香族環に結合されている。そのため、Y部分における回転等の運動が許容されることにより、高分子化合物の伸縮性が向上する。これにより、本実施形態の高分子化合物を用いた負極用バインダーは、リチウム等の吸蔵及び放出に伴う膨張及び収縮による体積変化に対して追従しやすくなる。その結果、蓄電装置の特性が高められる。

[0073] (3) 第3化合物は、亜リン酸、亜リン酸エステル、又はトリアルコキシシランである。これらの化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと芳香族多官能アミンとが会合した状態にある第1中間組成物と相溶する。そのため、第1中間組成物を形成した後に第3化合物を添加して高分子化合物を得ることができ、その結果、高分子化合物における架橋構造を形成していないカルボキシル基に対して選択的に第3化合物由来の構造を導入することができる。これにより、第3化合物に由来する末端構造に基づく接着性が効果的に向上するとともに、蓄電装置のサイクル特性も向上する。

[0074] 亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコキシシランと類似した構造

を有する化合物として、リン酸が挙げられる。しかしながら、上記の第3化合物に代えてリン酸を用いた場合には、第1中間組成物に対する相溶性等の問題から、第1中間組成物を形成した後に第3化合物を添加して高分子化合物を得るという合成経路を採用することができない。そのため、高分子化合物における架橋構造を形成していないカルボキシル基に対して選択的にリン酸由来の構造を導入することは困難である。

[0075] (4) 第3化合物は、亜リン酸エステル、又はトリアルコキシシランである。亜リン酸エステル及びトリアルコキシシランは、高い親水性を示す化合物である亜リン酸と比較して、第1中間組成物との相溶性に特に優れている。そのため、第2混合工程において、亜リン酸の場合には、ビニル系ポリマーが凝集するような高い配合量であっても、リン酸エステル及びトリアルコキシシランの場合には、ビニル系ポリマーを過度に凝集させることなく配合することができる。すなわち、リン酸エステル及びトリアルコキシシランを用いた場合には、亜リン酸を用いた場合と比較して、より多くの第3化合物を配合することが可能である。その結果、高分子化合物のカルボキシル基に対して、第3化合物に由来する末端構造をより多く導入することができる。これにより、第3化合物に由来する末端構造に基づく接着性が更に向上し、蓄電装置のサイクル特性も更に高められる。

[0076] [第2実施形態]

以下、本発明を具体化した第2実施形態を詳細に説明する。

本実施形態の高分子化合物は、(A)カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、(B)芳香族多官能アミンと、(C)第3化合物とが縮合してなる高分子化合物である。

[0077] (A)カルボキシル基を含有するビニル系ポリマー及び(B)芳香族多官能アミンについては、それぞれ第1実施形態と同様である。

(C)第3化合物としては、リン酸が用いられる。

[0078] (C)第3化合物の配合割合は、モノマー換算における(A)ビニル系ポリマー1当量に対して、 $1/100 \sim 1/10$ 当量の範囲であることが好ま

しく、 $1/75 \sim 1/20$ 当量の範囲であることがより好ましい。(A) ビニル系ポリマーが共重合体である場合には、(A) ビニル系ポリマーを構成する全ての構成単位が同一であるとみなした場合のモノマー換算を用いて (C) 第3化合物の配合割合を設定する。

[0079] 本実施形態の高分子化合物は、(A) ビニル系ポリマーと、(B) 芳香族多官能アミンと、(C) 第3化合物とを溶媒中にて混合する混合工程と、混合工程にて得られた中間組成物を加熱処理する加熱工程とを経ることにより得られる。

[0080] 混合工程は、(A) ビニル系ポリマーと、(B) 芳香族多官能アミンと、(C) 第3化合物と、溶媒とが混合されてなる中間組成物を得る工程である。混合工程に用いる溶媒としては、(A) ビニル系ポリマー及び(B) 芳香族多官能アミンが溶解する溶媒を適宜選択して用いることができる。特に、溶解性向上の観点から、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、エタノール、プロパノール等の非水溶媒を用いることが好ましい。

[0081] 加熱工程は、中間組成物を加熱処理することにより、中間組成物に含有される(A) ビニル系ポリマーと(B) 芳香族多官能アミンと(C) 第3化合物とを縮合させる工程である。加熱工程を経ることにより、(A) ビニル系ポリマーと(B) 芳香族多官能アミンと(C) 第3化合物とが縮合してなる高分子化合物が得られる。

[0082] 加熱工程における加熱温度は、 $150 \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。加熱温度を高めることによって、カルボキシル基とアミノ基との縮合部として、アミド結合部に加えてイミド結合部が形成されやすくなり、縮合部におけるイミド結合部の比率を高めることができる。また、加熱温度を高めることによって、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合に、二次電池等の蓄電装置の特性（サイクル特性）が高められる傾向がある。

[0083] 中間組成物を加熱する際に、アミド結合及びイミド結合を形成する縮合反応を進行させるため、又は縮合反応の反応速度を高めるために、中間組成物に触媒を添加してもよい。上記触媒としては、例えば、カルボジイミド、ジフェニルリン酸アジド、BOP試薬等の脱水触媒を好適に用いることができる。

[0084] 加熱工程に供される中間組成物は、混合工程において予備加熱処理された中間組成物であることが好ましい。予備加熱処理の温度は、40～140℃の範囲であることが好ましく、60～130℃の範囲であることがより好ましい。予備加熱処理することにより、(A)ビニル系ポリマー及び(B)芳香族多官能アミンが会合して、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が進行しやすい状態が形成される。その結果、加熱工程において、縮合反応が効率的に進行する。予備加熱処理により、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が部分的に進行して、アミド結合部やイミド結合部が形成されてもよい。

[0085] また、予備加熱処理された中間組成物を用いる場合、加熱工程は、中間組成物に含有される溶媒を除去した状態で行うことが好ましい。この場合には、(A)ビニル系ポリマーと(B)芳香族多官能アミンとの縮合反応が進行しやすくなる。

[0086] 本実施形態の高分子化合物についても、第1実施形態の高分子化合物と同様に、負極用バインダーとして用いて負極電極を製造することができる。また、第1実施形態と同様に、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極は、電解質として非水電解質を備える非水系の蓄電装置に好適に用いられる。

[0087] 次に、本実施形態の効果について記載する。

(5) 本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、リン酸とが縮合してなる高分子化合物である。また、本実施形態の高分子化合物は、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンと、リン酸と、非水溶媒とを含有する中間組成物を、150℃～230℃の温度で熱処理してなる高分子化合物

である。

- [0088] 本実施形態の高分子化合物は、蓄電装置の負極用バインダーとして有用である。また、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いることにより、蓄電装置の特性（初期効率やサイクル特性）を高めることができる。

実施例

- [0089] 以下に、上記実施形態をさらに具体化した実施例について説明する。

<試験 1>

上記第3化合物として、亜リン酸又はトリアルコキシシランを用いた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合における電池特性を評価した。以下では、ポリアクリル酸を「PAA」、N-メチル-2-ピロリドンを「NMP」、ポリアミドイミドを「PAI」と、それぞれ表記する。

- [0090] （実施例1：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+亜リン酸）
重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液6ml（PAAのモノマー換算で9.5mmol）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン0.1g（0.5mmol）をNMP0.4mlに溶解して、アミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15mg（0.18mmol）の亜リン酸を加え、室温にて6時間攪拌することにより、実施例1の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

- [0091] （実施例2：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+トリエトキシシラン）

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液6ml（PAAのモノマー

換算で9.5 mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.1 g (0.5 mmol)をNMP 0.4 mlに溶解して、アミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理(予備加熱処理)を行った。そして、この処理液に20 μl (0.11 mmol)のトリエトキシシランを加え、室温にて12時間攪拌することにより、実施例2の中間組成物(第2中間組成物)をNMP溶液の状態を得た。

[0092] また、参考例として、PAAと、4,4'-ジアミノジフェニルメタンとを縮合してなる高分子化合物を合成した。

(参考例1: PAA + 4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液6 ml (PAAのモノマー換算で9.5 mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.1 g (0.5 mmol)をNMP 0.4 mlに溶解して、アミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、参考例1の中間組成物をNMP溶液の状態を得た。

[0093] 次に、得られた実施例1、2の中間組成物を用いて、各中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。

[0094] (電極シートの作製)

SiO₂ 85質量部、アセチレンブラック5質量部、実施例1、2の中間組成物のNMP溶液10質量部を混合するとともに、この混合物にNMPを加

えてスラリーを調製した。30 μm の電解銅箔（集電体）の表面に、ドクターブレード法を用いてスラリーを膜状に塗布した。そして、スラリー中のNMPを揮発させて除去することにより、電解銅箔上に負極活物質層を形成した。次いで、ロールプレス機を用いて、負極活物質層の厚さが20 μm となるように電解銅箔及び負極活物質層を圧縮することにより、電解銅箔と負極活物質層を強固に密着させて接合した。

[0095] その後、NMPが除去されて乾燥した状態の負極活物質層に対して、真空中（減圧下）にて160℃、2時間、加熱処理することにより、負極活物質層に含まれる中間組成物を縮合反応させるとともに、負極活物質層を加熱して硬化させた。これにより、架橋構造を有する高分子化合物を負極用バインダーとして含有する電極シートを得た。

[0096] また、比較対象として、PAA、PAI（分子構造内にアミド結合部及びイミド結合部を有する高分子化合物）を負極用バインダーとして用いた電極シートを同様に作製した。更に、参考例1の中間組成物を用いて電極シートを同様に作製した。

[0097] （リチウムイオン二次電池の作製）

電極シートを直径11mmの円形に裁断してなる負極電極（評価極）と、厚さ500 μm の金属リチウム箔を直径13mmの円形に裁断してなる正極電極との間にセパレータを挟装して電極体電池とした。電池ケース内に、電極体電池を収容するとともに非水電解質を注入して、電池ケースを密閉することにより、リチウムイオン二次電池を得た。セパレータとしては、ヘキストセラニーズ社製ガラスフィルター及びセルガード社製celgard 2400を用いた。非水電解質としては、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で混合した混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを1Mの濃度となるように溶解した非水電解質を用いた。

[0098] （電池特性の評価）

得られたリチウムイオン電池について、直流電流0.2mAで負極電極における正極電極に対する電圧が0.01Vになるまで放電を行い、放電が終

了してから10分後に、直流電流0.2mAで負極電極における正極電極に対する電圧が1.0Vになるまで充電を行った。このときの放電容量を初期放電容量とするとともに、充電容量を初期充電容量とした。そして、下記式に基づいて初期効率を算出した。その結果を表1に示す。

$$[0099] \quad \text{初期効率 (\%)} = (\text{初期充電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100$$

また、上記の放電及び充電を1サイクルとして規定サイクルの充放電を行い、下記式に基づいてサイクル特性を算出した。その結果を表1に示す。

$$[0100] \quad \text{サイクル特性 (\%)} = (\text{規定サイクル後の充電容量} / \text{初期充電容量}) \times 100$$

[0101] [表1]

試験例	1	2	3	4	5
負極用バインダー	実施例 1	実施例 2	PAI	PAA	参考例 1
初期放電容量 (mAh/g)	1637	1737	1532	1289	1763
初期充電容量 (mAh/g)	1165	1238	1055	964	1263
初期効率 (%)	71.2	71.3	68.9	74.8	71.6
サイクル特性 (%) 20 サイクル	98.5	96.6	90.2	29.5	95.5

表1に示すように、負極用バインダーとして、実施例1、2を用いた試験例1、2においては、初期効率及びサイクル特性が共に高い値を示す結果が得られた。これに対して、負極用バインダーとして、PAI、PAAを用いた試験例3、4においては、初期効率及びサイクル特性の一方が低い値を示す結果が得られた。この結果から、本発明の高分子化合物は、二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして有用であることが確認できた。

[0102] また、負極用バインダーとして、第3化合物を縮合させていない参考例1を用いた試験例5と比較して、実施例1、2を用いた試験例1、2は、高い

サイクル特性を示した。この結果から、負極用バインダーの分子構造内に亜リン酸又はトリエトキシシランを導入することにより、サイクル特性が向上することが確認できた。

[0103] <試験2>

次に、負極活物質として層状ポリシランから形成されたシリコン材料を用いた場合における電池特性を評価した。本試験では、実施例1の中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとして用いた。

[0104] (シリコン材料の作製)

0℃で氷浴したフッ化水素を1質量%の濃度で含有する濃塩酸20mlに、 CaSi_2 5gを加えて1時間攪拌した後、水を加えて更に5分間攪拌した。反応液を濾過して得られた黄色粉体を水及びエタノールで洗浄し、これを減圧乾燥することにより、層状ポリシランを得た。得られた層状ポリシランをアルゴン雰囲気下で500℃に加熱することにより、ポリシランから水素が離脱したシリコン材料を得た。

[0105] (電極シートの作製)

上記シリコン材料70質量部、天然黒鉛15質量部、アセチレンブラック5質量部、実施例1の中間組成物のNMP溶液10質量部を混合するとともに、この混合物にNMPを加えてスラリーを調製した。集電体としての30 μm の電解銅箔の表面に対して、ドクターブレード法を用いてスラリーを膜状に塗布した。そして、スラリー中のNMPを揮発させて除去することにより、電解銅箔上に負極活物質層を形成した。次いで、ロールプレス機を用いて、負極活物質層の厚さが20 μm となるように電解銅箔及び負極活物質層を圧縮することにより、電解銅箔と負極活物質層を強固に密着させて接合した。

[0106] その後、NMPが除去されて乾燥した状態の負極活物質層に対して、真空中(減圧下)にて180℃、2時間、加熱処理することにより、負極活物質層に含まれる中間組成物を縮合反応させるとともに、負極活物質層を加熱して硬化させた。これにより、架橋構造を有する高分子化合物を負極用バイン

ダーとして含有する電極シートを得た。また、実施例のNMP溶液に代えて、PAI、PAAを用いて同様の電極シートを作製した。更に、参考例1の中間組成物を用いて電極シートを同様に作製した。

[0107] (電池特性の評価)

得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表2に示す。リチウムイオン二次電池の作製方法、及びリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、上記の方法と同じである。

[0108] [表2]

試験例	6	7	8	9
負極用バインダー	実施例 1	PAI	PAA	参考例 1
初期放電容量 (mAh/g)	1596	1650	1617	1602
初期充電容量 (mAh/g)	1266	1244	1281	1274
初期効率 (%)	79.3	75.4	79.2	79.5
サイクル特性 (%) 30 サイクル	92.5	84.3	56.1	91.1

表2に示すように、負極用バインダーとして、実施例1を用いた試験例6においては、初期効率及びサイクル特性が共に高い値を示す結果が得られた。これに対して、負極用バインダーとして、PAI、PAAを用いた試験例7、8においては、初期効率及びサイクル特性の一方又は両方が低い値を示す結果が得られた。また、負極用バインダーとして、第3化合物を縮合させていない参考例1を用いた試験例9と比較して、実施例1を用いた試験例6は、高いサイクル特性を示した。この結果から、負極活物質として、層状ポリシランから形成されたシリコン材料を用いた場合においても、本発明の高分子化合物は、二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして有用である。

ことが確認できた。

[0109] <試験3>

次に、上記第3化合物として、亜リン酸エステルを用いた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合における電池特性を評価した。

[0110] (実施例3-1、3-2、3-3：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+亜リン酸トリエチル)

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液6ml (PAAのモノマー換算で9.5mmol) を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン0.1g (0.5mmol) をNMP0.4mlに溶解したアミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15mg (0.09mmol)、30mg (0.18mmol)、又は150mg (0.9mmol) の亜リン酸トリエチルを加え、室温にて6時間攪拌することにより、実施例3-1、3-2、3-3の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

[0111] また、実施例1の中間組成物について、亜リン酸の配合量を異ならせた実施例1-1、1-2の中間組成物（第2中間組成物）を得た。実施例1-1、1-2における亜リン酸の配合量は、表3に示すとおりである。実施例1-1については、上記実施例1と同一の中間組成物である。実施例1-2については、亜リン酸の配合量が異なる点を除いて、実施例1と同様の方法により調製した。

[0112] (電池特性の評価)

得られた実施例3-1、3-2、3-3及び実施例1-1、1-2の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウム

イオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表2に示す。電極シート及びリチウムイオン二次電池の作製方法、並びにリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験2の方法と同じである。

[0113] [表3]

試験例	10	11	12	13	14
負極用バインダー	実施例 3-1	実施例 3-2	実施例 3-3	実施例 1-1	実施例 1-2
第3化合物量 (mmol)	0.09	0.18	0.9	0.18	0.9
初期放電容量 (mAh/g)	1605	1585	1709	1596	1677
初期充電容量 (mAh/g)	1279	1259	1376	1266	1322
初期効率 (%)	79.7	79.4	80.5	79.3	78.8
サイクル特性 (%) 30 サイクル	92.3	92.9	94	92.5	86

表3に示すように、負極用バインダーとして、実施例3-2の高分子化合物を用いた試験例11における初期効率及びサイクル特性は、負極用バインダーとして、同量の実施例1-1を用いた試験例13における初期効率及びサイクル特性と同程度であることが確認できた。この結果から、亜リン酸エステルを用いた高分子化合物についても、二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして同様に有用であることが確認できた。

[0114] また、試験例10～12の結果から、亜リン酸エステルを用いた高分子化合物は、亜リン酸エステルの配合量の増加にともなってサイクル特性が上昇する傾向が確認できた。特に、試験例12の結果に示されるように、亜リン酸エステルの配合量を0.9mmolまで増加させた場合においてもサイクル特性が上昇した。一方、試験例14の結果から、亜リン酸を用いた高分子化合物においては、亜リン酸の配合量を0.9mmolまで増加させると、

サイクル特性が低下した。これらの結果から、亜リン酸よりも亜リン酸エステルの方がより多くのリン酸構造を導入可能であり、多くのリン酸構造が導入された結果、試験例12のサイクル特性が向上していると考えられる。

[0115] <試験4>

次に、上記第3化合物として、リン酸を用いた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合における電池特性を評価した。

[0116] (実施例4：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+リン酸)

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液7ml (PAAのモノマー換算で9.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。この溶液にリン酸15μl (0.15mmol)を加え、室温にて6時間攪拌した。また、別途、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン0.1g (0.5mmol)をNMP0.4mlに溶解して、アミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、実施例4の中間組成物をNMP溶液の状態で得た。

[0117] (電池特性の評価)

得られた実施例4の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表2に示す。電極シート及びリチウムイオン二次電池の作製方法、並びにリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験1の方法と同じである。

[0118]

[表4]

試験例	15	3	4	5
負極用バインダー	実施例 4	PAI	PAA	参考例 1
初期放電容量 (mA h / g)	1544	1532	1289	1763
初期充電容量 (mA h / g)	1073	1055	964	1263
初期効率 (%)	69.5	68.9	74.8	71.6
サイクル特性 (%) 20 サイクル	98.8	90.2	29.5	95.5

表4に示すように、負極用バインダーとして、実施例4を用いた試験例15においては、初期効率及びサイクル特性が共に高い値を示す結果が得られた。これに対して、負極用バインダーとして、PAI、PAAを用いた試験例3、4においては、初期効率及びサイクル特性の一方が低い値を示す結果が得られた。この結果から、本発明の高分子化合物は、二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして有用であることが確認できた。

[0119] また、負極用バインダーとして、第3化合物を縮合させていない参考例1を用いた試験例5と比較して、実施例4を用いた試験例15は、高いサイクル特性を示した。この結果から、負極用バインダーの分子構造内にリン酸を導入することにより、サイクル特性が向上することが確認できた。

[0120] <試験5>

次に、上記第3化合物として亜リン酸を用いた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合において、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーの分子量を異ならせた場合の電池特性の変化について評価した。

[0121] (実施例5：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+亜リン酸)
重量平均分子量10万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA／NMP溶液を調製し、このPAA／NMP溶液7m l (PAAのモノマー換算で9.5mmo l)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別

途、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン0.1 g (0.5 mmol)をNMP 0.4 mlに溶解して、アミン/NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA/NMP溶液を攪拌しながら、PAA/NMP溶液中にアミン/NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15 mg (0.18 mmol)の亜リン酸を加え、室温にて12時間攪拌することにより、実施例5の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

[0122] また、参考例として、PAIを負極用バインダーとして用いた場合において、PAIの分子量を異ならせた場合の電池特性の変化についても評価した。

（参考例2：PAI）

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン2.503 g (10 mmol)を17.5 gのNMPに溶解して、第1のNMP溶液を調製した。また、別途、無水トリメリット酸クロリド1.92 g (10 mmol)を13.4 gのNMPに溶解して、第2のNMP溶液を調製した。不活性ガス雰囲気下にて、第1のNMP溶液に第2のNMP溶液を加え、90℃にて5時間、加熱処理することにより、分子量20,000のPAIのNMP溶液（固形分比12.5質量%）を得た。

[0123] （参考例3：PAI）

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン2.503 g (10 mmol)を11.4 gのNMPに溶解して、第1のNMP溶液を調製した。また、別途、無水トリメリット酸クロリド1.92 g (10 mmol)を8.75 gのNMPに溶解して、第2のNMP溶液を調製した。不活性ガス雰囲気下にて、第1のNMP溶液に第2のNMP溶液を加え、80℃にて3時間、加熱処理することにより、分子量5,000のPAIのNMP溶液（固形分比18質量%）を得た。

[0124] （電池特性の評価）

得られた実施例 5 の中間組成物、及び参考例 2、3 の P A I の N M P 溶液を用いて、電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表 5 に示す。電極シート及びリチウムイオン二次電池の作製方法、並びにリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験 2 の方法と同じである。

[0125] [表5]

試験例	6	16	17	18
負極用バインダー	実施例 1	実施例 5	参考例 2	参考例 3
P A A (P A I) の分子量	800,000	100,000	20,000	5,000
初期放電容量 (m A h / g)	1596	1603	1502	1486
初期充電容量 (m A h / g)	1266	1277	1095	1091
初期効率 (%)	79.3	79.7	72.9	73.4
サイクル特性 (%) 30 サイクル	92.5	92.6	81.1	72.5

表 5 に示すように、実施例を用いた試験例 6、16、17 については、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマー (P A A) の分子量を異ならせた場合においても、電池特性に大きな差は確認されなかった。一方、参考例を用いた試験例 17、18 については、P A I の分子量の低下にともなって、サイクル特性が低下した。この結果から、実施例の中間組成物から得られる高分子化合物は、P A I と比較して分子量の低下にともなう樹脂強度の低下が起こり難いことが示唆される。

[0126] <試験 6>

次に、実施例 1 の中間組成物について、カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと芳香族多官能アミンとの配合割合を異ならせることによって、

カルボキシル基／アミノ基比率を異ならせた場合の電池特性の変化について評価した。

[0127] (実施例 1-1～1-3 : PAA + 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン + 亜リン酸)

実施例 1 の中間組成物について、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの配合量を異ならせて、カルボキシル基／アミノ基比率の異なる実施例 1-1～1-3 の中間組成物を得た。各実施例のカルボキシル基／アミノ基比率は表 6 に示すとおりである。実施例 1-1 については、上記実施例 1 と同一の中間組成物であり、そのカルボキシル基／アミノ基比率は「9.5」である。実施例 1-2～1-3 については、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの配合量が異なる点を除いて、実施例 1 と同様の方法により調製した。

[0128] (電池特性の評価)

得られた実施例 1-1～1-3 の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表 6 に示す。電極シート及びリチウムイオン二次電池の作製方法、並びにリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験 2 の方法と同じである。

[0129]

[表6]

試験例	6	19	20
負極用バインダー	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3
カルボキシル基 ／アミノ基比率	9.5	4.75	2.0
初期放電容量 (mA h / g)	1596	1600	1575
初期充電容量 (mA h / g)	1266	1278	1248
初期効率 (%)	79.3	79.9	79.2
サイクル特性 (%) 30 サイクル	92.5	93.1	92.6

表6に示すように、アミノ基に対するカルボキシル基の比率を異ならせた場合においても、電池特性に大きな差は確認されなかった。

[0130] <試験7>

次に、上記第3化合物として亜リン酸を用いた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合において、芳香族多官能アミンを異ならせた場合の電池特性の変化について評価した。

[0131] (実施例6：PAA+3, 4'-ジアミノジフェニルメタン+亜リン酸)

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA／NMP溶液を調製し、このPAA／NMP溶液6ml（PAAのモノマー換算で9.5mmol）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン0.1g（0.5mmol）をNMP0.4mlに溶解して、アミン／NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA／NMP溶液を攪拌しながら、PAA／NMP溶液中にアミン／NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15mg（0.18mmol）の亜リン酸

を加え、室温にて6時間攪拌することにより、実施例1の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

[0132] （実施例7：PAA+3, 3'-ジアミノジフェニルメタン+亜リン酸）

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA／NMP溶液を調製し、このPAA／NMP溶液6ml（PAAのモノマー換算で9.5mmol）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン0.1g（0.5mmol）をNMP 0.4mlに溶解したアミン／NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA／NMP溶液を攪拌しながら、PAA／NMP溶液中にアミン／NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15mg（0.18mmol）の亜リン酸を加え、室温にて6時間攪拌することにより、実施例1の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

[0133] （実施例8：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル+亜リン酸）

重量平均分子量80万のPAAをNMPに溶解して、10質量%のPAA／NMP溶液を調製し、このPAA／NMP溶液6ml（PAAのモノマー換算で9.5mmol）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル100mg（0.5mmol）をNMP 1mlに溶解したアミン／NMP溶液を調製した。フラスコ内のPAA／NMP溶液を攪拌しながら、PAA／NMP溶液中にアミン／NMP溶液の全量を滴下し、室温にて30分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて3時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に15mg（0.18mmol）の亜リン酸を加え、室温にて6時間攪拌することにより、実施例1の中間組成物（第2中間組成物）をNMP溶液の状態を得た。

[0134] （実施例9：PAA+4, 4'-ジアミノベンゾフェノン+亜リン酸）

重量平均分子量 80 万の PAA を NMP に溶解して、10 質量%の PAA /NMP 溶液を調製し、この PAA /NMP 溶液 6 ml (PAA のモノマー換算で 9.5 mmol) を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン 106 mg (0.5 mmol) を NMP 1 ml に溶解したアミン/NMP 溶液を調製した。フラスコ内の PAA /NMP 溶液を攪拌しながら、PAA /NMP 溶液中にアミン/NMP 溶液の全量を滴下し、室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて 3 時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に 15 mg (0.18 mmol) の亜リン酸を加え、室温にて 6 時間攪拌することにより、実施例 1 の中間組成物（第 2 中間組成物）を NMP 溶液の状態を得た。

[0135] （実施例 10 : PAA + パラロースアニリン + 亜リン酸）

重量平均分子量 80 万の PAA を NMP に溶解して、10 質量%の PAA /NMP 溶液を調製し、この PAA /NMP 溶液 6 ml (PAA のモノマー換算で 9.5 mmol) を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、パラロースアニリン 153 mg (0.5 mmol) を NMP 2 ml に溶解したアミン/NMP 溶液を調製した。フラスコ内の PAA /NMP 溶液を攪拌しながら、PAA /NMP 溶液中にアミン/NMP 溶液の全量を滴下し、室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて 3 時間、加熱処理（予備加熱処理）を行った。そして、この処理液に 15 mg (0.18 mmol) の亜リン酸を加え、室温にて 6 時間攪拌することにより、実施例 1 の中間組成物（第 2 中間組成物）を NMP 溶液の状態を得た。

[0136] （実施例 11 : PAA + 4, 4'-メチレンビス（2-エチル-6-メチルアニリン） + 亜リン酸）

重量平均分子量 80 万の PAA を NMP に溶解して、10 質量%の PAA /NMP 溶液を調製し、この PAA /NMP 溶液 6 ml (PAA のモノマー換算で 9.5 mmol) を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別

途、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン) 141 mg (0.5 mmol) を NMP 2 ml に溶解したアミン/NMP 溶液を調製した。フラスコ内の PAA/NMP 溶液を攪拌しながら、PAA/NMP 溶液中にアミン/NMP 溶液の全量を滴下し、室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて 3 時間、加熱処理(予備加熱処理)を行った。そして、この処理液に 15 mg (0.18 mmol) の亜リン酸を加え、室温にて 6 時間攪拌することにより、実施例 1 の中間組成物(第 2 中間組成物)を NMP 溶液の状態を得た。

[0137] (実施例 12: PAA + 2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン + 亜リン酸)

重量平均分子量 80 万の PAA を NMP に溶解して、10 質量%の PAA/NMP 溶液を調製し、この PAA/NMP 溶液 6 ml (PAA のモノマー換算で 9.5 mmol) を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。また、別途、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン 167 mg (0.5 mmol) を NMP 2 ml に溶解したアミン/NMP 溶液を調製した。フラスコ内の PAA/NMP 溶液を攪拌しながら、PAA/NMP 溶液中にアミン/NMP 溶液の全量を滴下し、室温にて 30 分間攪拌を続けた。その後、ディーン・スターク装置を用いて、130℃にて 3 時間、加熱処理(予備加熱処理)を行った。そして、この処理液に 15 mg (0.18 mmol) の亜リン酸を加え、室温にて 6 時間攪拌することにより、実施例 1 の中間組成物(第 2 中間組成物)を NMP 溶液の状態を得た。

[0138] (電池特性の評価)

得られた実施例 6 ~ 12 の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。また、得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。その結果を表 7 及び表 8 に示す。電極シート及びリチウムイオン二次電池の作製方法、並びにリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験 2 の方法と同じである。

[0139] [表7]

試験例	6	21	22	23
負極用バインダー	実施例 1	実施例 6	実施例 7	実施例 8
初期放電容量 (mA h / g)	1596	1599	1591	1601
初期充電容量 (mA h / g)	1266	1264	1263	1271
初期効率 (%)	79.3	79.1	79.4	79.4
サイクル特性 (%) 30 サイクル	92.5	92.0	92.2	93.0

[0140] [表8]

試験例	6	24	25	26
負極用バインダー	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
初期放電容量 (mA h / g)	1544	1512	1495	1501
初期充電容量 (mA h / g)	1222	1201	1171	1182
初期効率 (%)	79.2	79.4	78.3	78.75
サイクル特性 (%) 30 サイクル	91.1	93.2	90.9	91.6

表 7 及び表 8 に示すように、芳香族多官能アミンを異ならせた場合においても、電池特性に大きな差は確認されなかった。

請求の範囲

[請求項1] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、

前記高分子化合物は、

カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、

芳香族多官能アミンと、

亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸から選ばれる第3化合物とが縮合してなる化合物であることを特徴とする高分子化合物。

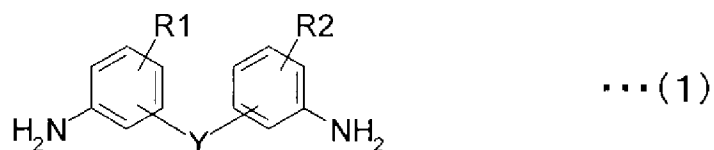
[請求項2] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、

カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、芳香族多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物のカルボキシル基に、リン酸基、リン酸エステル基、トリアルコシキシラン基から選ばれる少なくとも一種が付加されていることを特徴とする高分子化合物。

[請求項3] 前記芳香族多官能アミンは、下記一般式（1）に示す多官能アミンであり、

Yは、炭素数1～4の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、R1、R2はそれぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の高分子化合物。

[化1]



[請求項4] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の中間組成物であって、

カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、

芳香族多官能アミンと、
亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸
から選ばれる第3化合物と、
非水溶媒と
を含有することを特徴とする中間組成物。

[請求項5] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の製造方法であって、
カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーと、
芳香族多官能アミンと、
亜リン酸、亜リン酸エステル、トリアルコシキシラン、及びリン酸
から選ばれる第3化合物とを縮合させることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

[請求項6] 前記第3化合物は、亜リン酸、亜リン酸エステル、及びトリアルコシキシランから選ばれる少なくとも一種であり、
前記ビニル系ポリマーと前記芳香族多官能アミンとを混合した後、
さらに前記第3化合物を混合することを特徴とする請求項5に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項7] 前記ビニル系ポリマーと前記芳香族多官能アミンとを混合して40～140℃の温度で加熱した後、さらに前記第3化合物を混合して150℃～230℃の温度で加熱することを特徴とする請求項6に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項8] 前記第3化合物は、リン酸であり、
前記ビニル系ポリマーと、前記芳香族多官能アミンと、前記第3化合物とを40～140℃の温度で加熱した後、150℃～230℃の温度で加熱することを特徴とする請求項6に記載の高分子化合物の製造方法。

[請求項9] 蓄電装置の負極電極であって、
請求項1～3のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する負極

用バインダーと、負極活物質とを備え、

前記負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする負極電極。

[請求項10] 前記負極活物質は、 CaSi_2 から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料、 Si 、及び SiO_v ($0 < v < 2$) から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項9に記載の負極電極。

[請求項11] 請求項9又は請求項10に記載の負極電極と、非水電解質とを備えることを特徴とする蓄電装置。

[請求項12] 蓄電装置の負極電極の製造に用いられる負極電極用スラリーであって、

請求項4に記載の中間組成物と、負極活物質と、溶剤とを含有し、

前記負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする負極電極用スラリー。

[請求項13] 蓄電装置の負極電極の製造方法であって、

請求項12に記載の負極電極用スラリーを用いて、集電体に対して負極活物質層を形成することを特徴とする負極電極の製造方法。

[請求項14] 前記負極電極用スラリーは、前記負極活物質として、 CaSi_2 から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料、 Si 、及び SiO_v ($0 < v < 2$) から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項13に記載の負極電極の製造方法。

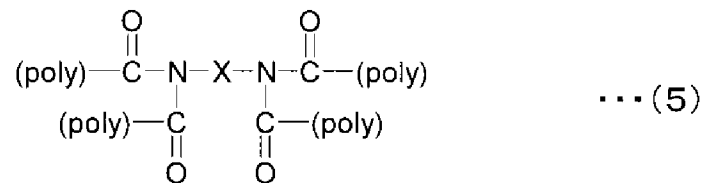
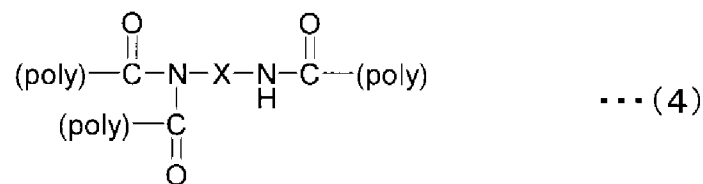
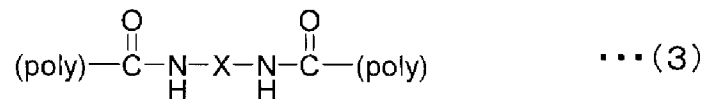
[請求項15] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、

カルボキシル基を含有するビニル系ポリマーにより構成される鎖状構造と、

前記鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボン酸側鎖同士を接続する架橋構造とを有し、

前記架橋構造は、下記一般式（３）～（５）から選ばれる少なくとも一種の架橋構造であり、前記鎖状構造が有するカルボキシル基に、リン酸基、リン酸エステル基、トリアルコシキシラン基から選ばれる少なくとも一種が付加されていることを特徴とする高分子化合物。

[化2]



[請求項16] 請求項１～３、１５のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する負極用バインダー。

[請求項17] 蓄電装置の負極電極の製造方法であって、
前記中間組成物と負極活物質とを含有する混合物を用いて、集電体上に負極活物質層を形成する活物質層形成工程と、
前記負極活物質層を熱処理することにより、前記ビニル系ポリマーと前記芳香族多官能アミンとを縮合させる縮合工程と
を有する負極電極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/62(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, C08F8/40(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/62, C08F8/32, C08F8/40, C08F8/42, H01G11/06, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/38, H01M4/48 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-008667 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claim 1 (Family: none)	1-17
A	JP 2013-012357 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claim 1 (Family: none)	1-17
A	JP 2012-104406 A (Toyo Kagaku Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), claim 1 (Family: none)	1-17
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 January 2016 (07.01.16)		Date of mailing of the international search report 19 January 2016 (19.01.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080632

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01M4/48(2010.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C08F8/32(2006.01)i, C08F8/40(2006.01)i, C08F8/42(2006.01)i,
H01G11/06(2013.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i,
H01M4/134(2010.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/62, C08F8/32, C08F8/40, C08F8/42, H01G11/06, H01G11/38, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134,
H01M4/38, H01M4/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-008667 A（日本ゼオン株式会社）2013.01.10, 請求項1（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2013-012357 A（日本ゼオン株式会社）2013.01.17, 請求項1（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2012-104406 A（東洋化学株式会社）2012.05.31, 請求項1（ファミリーなし）	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.2016

国際調査報告の発送日

19.01.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤樫 祐樹

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3438