

(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
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140276 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
C08G 73/10 (2006.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01G 11/30 (2013.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01G 11/86 (2013.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001286
- (22) 国際出願日: 2023年1月18日(18.01.2023)
- (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 2022-007980 2022年1月21日(21.01.2022) JP
特願 2022-105139 2022年6月29日(29.06.2022) JP
- (71) 出願人: U B E 株式会社(UBE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1
9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 森本 佳祐 (MORIMOTO Keisuke);
〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番
地の 9 6 U B E 株式会社内 Yamaguchi (JP).
飯泉 暢 (IIZUMI Nobu); 〒7558633 山口県宇部
市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 U B E 株
式会社内 Yamaguchi (JP). 井上 翔平 (INOUE
Shohei); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9
7 8 番地の 9 6 U B E 株式会社内 Yamaguchi
(JP). 本間 壮輔 (HONMA Sousuke); 〒7558633
山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
U B E 株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博 (ITO Katsuhiko); 〒1030006
東京都中央区日本橋富沢町 5 - 4 ゲ
ンベエビル 8階 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, 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:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYIMIDE BINDER PRECURSOR COMPOSITION, AND POWER STORAGE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: ポリイミドバイнда前駆体組成物、およびそれを用いた蓄電デバイス

(57) Abstract: Provided is a polyimide binder from which a high-capacity power storage device, which has a small irreversible capacity and a high initial charge-discharge efficiency and is lightweight, can be obtained. This polyimide binder precursor composition is a polyimide binder precursor composition for a power storage device electrode, and includes a reaction product of a tetracarboxylic acid component and a diamine component, and a solvent. A polyimide binder obtained from said polyimide binder precursor composition has an irreversible capacity of at most 1,200 mAh/g.

(57) 要約: 不可逆容量が小さく初期充放電効率が高く、軽量で高容量の蓄電デバイスを得ることができるポリイミドバイндаが提供される。ポリイミドバイнда前駆体組成物は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応物、および溶媒を含む、蓄電デバイス電極用のポリイミドバイнда前駆体組成物であって、このポリイミドバイнда前駆体組成物から得られるポリイミドバイндаの不可逆容量が1200mAh/g以下である。



WO 2023/140276 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミドバイнда前駆体組成物、およびそれを用いた蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイス用のポリイミド系バイндаに関し、詳細には、ポリイミドバイнда前駆体組成物、電極合剤ペースト、負極活物質層、負極シート及び蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、高いエネルギー密度を有し、高容量であるため、移動情報端末の駆動電源などとして広く利用されている。近年では、電気・ハイブリッド自動車、無人飛行機器等への搭載など産業用途への応用が検討されており、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスのさらなる高容量化が進められている。高容量化の一例として、負極については、単位体積あたりのリチウム吸蔵量の多いケイ素やスズ、或いはこれらを含む合金を用いて、充放電容量を増大させる検討が行われている。

[0003] しかし、ケイ素やスズ、或いはこれらを含む合金のような充放電容量の大きな電極活物質は、充放電に伴って非常に大きな体積変化を起こすことが知られている。そのため、これら電極活物質を用いてポリフッ化ビニリデンやゴム系の樹脂など汎用のバイндаで負極活物質層を形成すると、その負極活物質層は、電極活物質の体積変化によって、層の破壊または集電体と負極活物質層との界面剥離などが発生し、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスのサイクル特性が低下するという問題が生じていた。

[0004] こうした問題に対して、繰り返し充放電時の体積変化によるサイクル特性の低下を改善する手法として、ポリイミド系バイндаを使用することが提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] 一方、特許文献4（US2006/0099506号公報）はポリイミド系バイндаを使用したときに、大きな不可逆容量が観察されることを指摘し

ている。特許文献4では、不可逆容量を低減する解決策として具体的には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-オキシジアニリンから得られるポリイミド系バインダにおいて、テトラカルボン酸二無水物の一部または全部を、鎖状脂肪族テトラカルボン酸二無水物である1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物に置き換えることを提案している。

[0006] また、特許文献5（特開2019-3873号公報）では、ケイ素系負極活物質を含む負極活物質層において、引張弾性率が3.0GPa以上であり、かつ、リチウムイオンに対する反応性が1200mAh/g以下であるイミド基含有高分子化合物を含むバインダを使用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2013/035806号
特許文献2：国際公開第2017/022796号
特許文献3：国際公開第2018/174299号
特許文献4：US2006/0099506号公報
特許文献5：特開2019-3873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 発明者らが検討したところ、バインダ自体が不可逆容量を有する場合、初回充電時にバインダにもLiが取り込まれ、且つ放電時に放出されないLiがバインダ中に残ると考えられるため、負極活物質の理論容量以上のLiが必要になることが想定される。そのため、バインダ自体の不可逆容量が大きいほど、正極により多くのLiを積まなければならない、電池全体の重量が増大することが懸念される。こうした懸念を払拭するために、より小さな不可逆容量を有するポリイミド系バインダの開発が求められる。上記のとおり特許文献4は、不可逆容量の低減を目的としているが、低減の程度が不十分で

あり、組成的な検討がなされていない。また、特許文献5は、リチウムイオンに対する反応性がサイクル特性と関連があることが示唆されているが、初期の不可逆容量を測定したものではない。初期効率への影響を正しく評価するためには、バイнда自体の充放電容量を評価しその差である不可逆容量を把握する必要がある。またポリイミドの構造についての言及もほとんどなく、詳細を把握することができない。

[0009] また、リチウムイオンキャパシタでいえば、バイндаの不可逆容量が大きい場合、プレドープに必要なリチウムイオンが多くなり、プレドープ処理時間等が大きく変化することが想定される。

[0010] 本発明は前記課題を解決するものであって、不可逆容量が小さいポリイミドバイндаおよびその前駆体組成物を提供することを目的とする。また、本発明のポリイミドバイндаを使用することで、初期充放電効率が高いリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスを提供することができる。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下の各項に関する。

1. テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応物、および溶媒を含む、蓄電デバイス電極用のポリイミドバイнда前駆体組成物であって、

このポリイミドバイнда前駆体組成物から得られるポリイミドバイндаの不可逆容量が1200mAh/g以下である、ポリイミドバイнда前駆体組成物。

[0012] 2. 前記ポリイミドバイнда前駆体組成物が、50モル%以上の脂環式テトラカルボン酸二無水物を含有するテトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応物、および溶媒を含む、上記項1に記載のポリイミドバイнда前駆体組成物。

[0013] 3. 前記ジアミン成分が、50モル%以上の芳香族ジアミン化合物を含有する、上記項1または2に記載のポリイミドバイнда前駆体組成物。

[0014] 4. 上記項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドバイнда前駆体組成物と、ケイ素含有物質および/または黒鉛を含む活物質を含有する、蓄電

デバイス用負極合剤ペースト。

- [0015] 5. (a) ケイ素含有物質および／または黒鉛を含む活物質、および上記項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドバイнда前駆体組成物中に含まれるポリイミド前駆体の加熱生成物であって、前記活物質を結着しているポリイミドバイндаを含有する負極活物質層、および
- (b) 集電体を備える蓄電デバイス用負極。

- [0016] 6. 上記項5に記載の蓄電デバイス用負極を備える、蓄電デバイス。

- [0017] 7. 上記項4に記載の負極合剤ペーストを、集電体上に流延または塗布する工程、
- 塗布された負極合剤ペーストの層を加熱処理し、負極活物質層を形成する工程を有する、蓄電デバイス用負極の製造方法。

- [0018] 8. 上記項7の負極の製造方法を1工程として有する、蓄電デバイスの製造方法

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、不可逆容量が小さいポリイミドバイндаおよびその前駆体組成物を提供することができる。また、本発明のポリイミドバイндаを使用することで、初期充放電効率が高いリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスを提供できる。このポリイミドバイндаを例えば負極バイндаとして用いると、不可逆容量を補填する正極側の活物質量を低減することができ、その結果、軽量で高容量の蓄電デバイスを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明におけるポリイミドバイнда自体の不可逆容量算出方法を示す一態様の図である。

発明を実施するための形態

- [0021] 本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物は、テトラカルボン酸成分とジ

アミン成分との反応物、および溶媒を含む。ポリイミドバイнда前駆体組成物中のテトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応物は、以下に説明するようなポリイミド前駆体である。また、本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物を、例えば活物質等の粒子とともに加熱処理して溶媒を除去し、必要に応じてイミド化反応させることによって、活物質等の粒子を結着するポリイミドバイндаに転換できる。従って、本発明において「(本発明の)ポリイミドバイнда」は、本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物から得られるバイндаであって、例えば電極中において活物質等の粒子を結着している物質である。

[0022] 本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物から得られるポリイミドバイндаは、 1200mAh/g 以下の不可逆容量を有する。不可逆容量は、好ましくは 1100mAh/g 以下、より好ましくは 1000mAh/g 以下、さらにより好ましくは 900mAh/g 以下、さらにより好ましくは 800mAh/g 以下である。

[0023] ポリイミドバイндаの不可逆容量は、次のようにして決定することができる。

(1) ポリイミドバイнда前駆体組成物と負極活物質を異なる比率で混合し、複数の評価用合剤ペーストを製造する。評価用合剤ペーストを使用して、ポリイミドバイндаの含有割合の異なる複数の評価用負極を製造する。

(2) 例えば金属リチウムを対極として、評価用負極の初期充電容量および初期放電容量を測定し、活物質層の充電容量 (mAh/g) と放電容量 (mAh/g) の差を評価用負極の不可逆容量 (mAh/g) とする。ここで、単位質量あたりの充電容量および放電容量は、活物質とバイндаの合計質量をベースにして算出する。

(3) 評価用負極の不可逆容量 (mAh/g) を、ポリイミドバイндаの含有割合 (質量%) に対してプロットし検量線を作製する。ポリイミドバイндаの含有割合が100%の評価用負極の不可逆容量を、「ポリイミドバイндаの不可逆容量」とする。

[0024] 評価用負極を製造するための負極活物質は、ケイ素系材料である必要はなく、それよりも容量の小さい黒鉛類を使用することが好ましい。また、対極としては、対極の不可逆容量の影響を排除するため、金属リチウムが好ましい。

[0025] ポリイミドバインダは機械的特性に優れることも好ましい。機械的特性に優れるバインダは、電極活物質としてケイ素系などの大きな体積変化を起こす物質を用いた場合でも、充放電に伴う膨張収縮に耐えることができるため、活物質の脱落等を防止し、サイクル特性に優れていることが知られている。

ポリイミドバインダの機械的特性は、ポリイミドバインダ前駆体組成物から形成したポリイミドフィルムを使用して測定することができる。

代表的な機械的特性は弾性率であって、好ましくは1.0 GPa以上、より好ましくは2.0 GPa以上、さらにより好ましくは2.5 GPa以上である。また伸び率（破断点伸度）が大きいことも好ましく、具体的には好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上、さらにより好ましくは50%以上、さらにより好ましくは60%以上、さらにより好ましくは70%以上である。破断エネルギーについては、好ましくは40 MJ/m³以上、より好ましくは50 MJ/m³以上、さらにより好ましくは60 MJ/m³以上である。

特に、弾性率、伸び率（破断点伸度）および破断エネルギーのすべてが「好ましい」範囲を同時に満たすことが好ましい。

[0026] 次にポリイミドバインダ前駆体組成物の成分および製造方法について説明する。

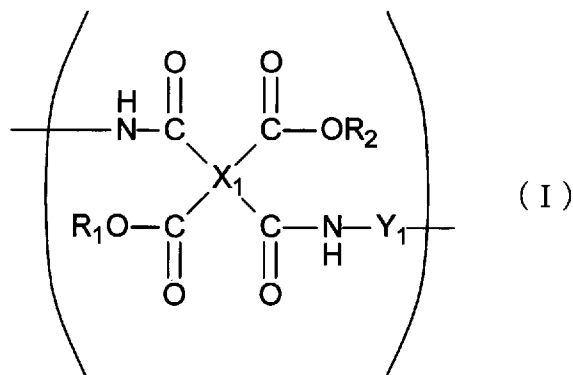
[0027] <テトラカルボン酸成分とジアミン成分の反応物>

本明細書において、テトラカルボン酸成分は、ポリイミドを製造する原料として使用されるテトラカルボン酸、テトラカルボン酸二無水物、その他テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を含む。特に限定されるわけで

はないが、製造上、テトラカルボン酸二無水物を使用することが簡便であり、主としてテトラカルボン酸成分としてテトラカルボン酸二無水物を用いた例を説明する。また、ジアミン成分は、ポリイミドを製造する原料として使用される、アミノ基（ $-NH_2$ ）を2個有するジアミン化合物である。

[0028] ここで、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応物は、通常、ポリイミド前駆体と呼ばれ、代表的には繰り返し単位が下記一般式（I）で表されるポリアミック酸（およびその誘導体）を含有するが、さらにイミド化が進んだ構造であってもよい。式中、 X_1 はテトラカルボン酸成分に由来し、 Y_1 はジアミン成分に由来する。

[0029] [化1]



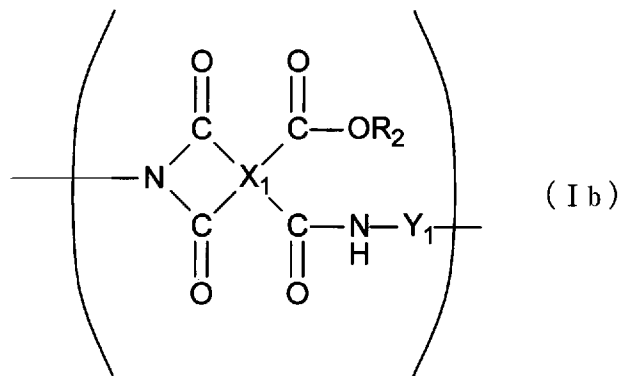
（一般式 I 中、 X_1 は4価の脂肪族基または芳香族基であり、 Y_1 は2価の脂肪族基または芳香族基であり、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基または炭素数3～9のアルキルシリル基である。

）

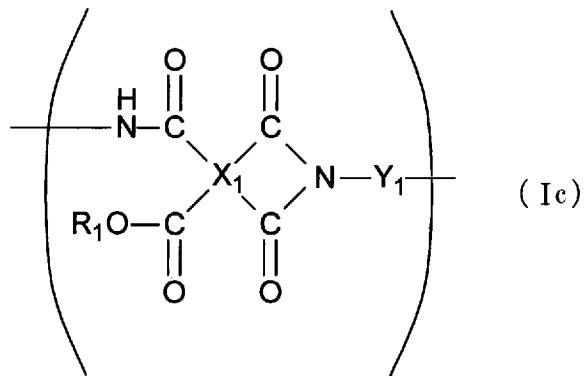
[0030] 一般式（I）がさらにイミド化された繰り返し単位とは、一般式（I）に存在する2つのアミド結合の1つまたは2つがイミド結合に転換した構造であり、具体的には、次の一般式（I b）、（I c）および（I d）：

[0031]

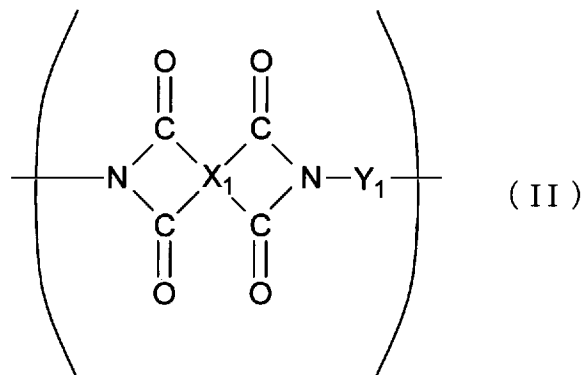
[化2]



[0032] [化3]



[0033] [化4]



で示される。

[0034] ポリイミド前駆体中の繰り返し単位のすべてが一般式 (I) である場合はイミド化率 0% であり、繰り返し単位のすべてが一般式 (I b) および/ま

たは (1c) である場合はイミド化率 50% であり、繰り返し単位のすべてが一般式 (11) であればイミド化率 100% (即ちポリイミド) である。ポリイミド前駆体のイミド化率は 0~100% のどの範囲でもよい。本出願においてはイミド化率 100% であっても、ポリイミドバイнда前駆体組成物中に存在するものはポリイミド前駆体というものとする。

[0035] 好ましい 1 形態では式 (1) の繰り返し単位を含み、例えばイミド化率が 0~50%、1 例として 0~30%、さらには 0~20% となるように、式 (1)、(1b) および/または (1c)、および式 (11) から選択される繰り返し単位を含むことができる。また異なる 1 形態では、式 (11) の繰り返し単位を含み、例えばイミド化率が 50% 超~100% となるように上記各式から選択される繰り返し単位を含むことができる。

[0036] テトラカルボン酸成分として、脂肪族テトラカルボン酸二無水物または芳香族テトラカルボン酸二無水物が使用される。脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましく、例えば、脂環式基である X_1 に直接 4 つのカルボキシル基が結合したテトラカルボン酸の二無水物が好ましい。環式テトラカルボン酸二無水物を用いることにより、ポリイミドバイндаの不可逆容量低減による蓄電デバイスの高容量化と、機械的強度との両立を達成することができる。

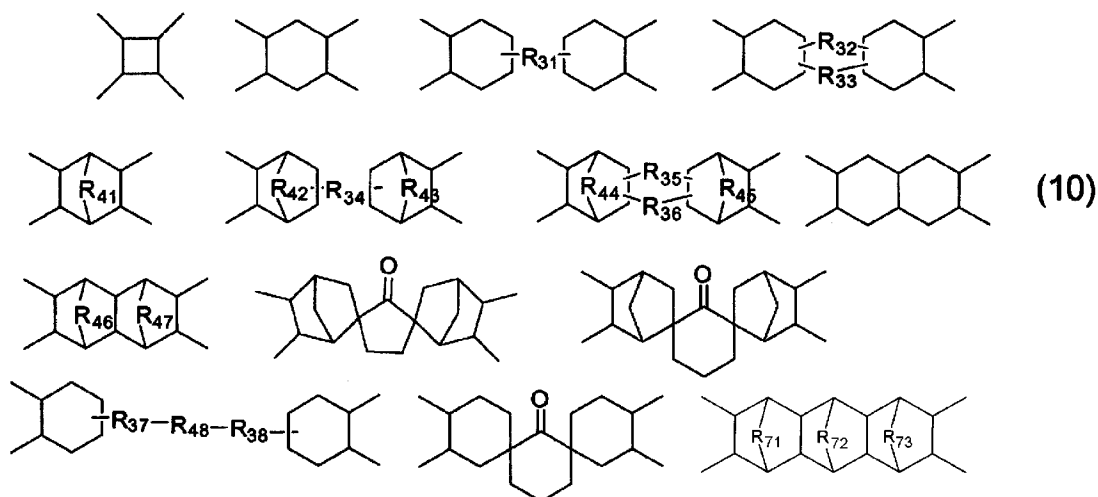
[0037] 本発明の好ましい 1 形態において、全テトラカルボン酸成分中、脂環式テトラカルボン酸二無水物の割合は 50 モル% 以上であり、より好ましくは 60 モル% 以上、さらにより好ましくは 70 モル% 以上、さらにより好ましくは 80 モル% 以上 (100 モル% を含む) である。残りのテトラカルボン酸成分は芳香族テトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。

[0038] ポリイミド前駆体が、脂環式テトラカルボン酸二無水物とその他のテトラカルボン酸二無水物 (好ましくは芳香族テトラカルボン酸二無水物) を含むテトラカルボン酸成分を用いて得られる場合、共重合体であっても、ブロック (共) 重合体であっても、ホモポリマーのブレンドであっても、また共重合体とホモポリマーのブレンドでもその形態は問わない。共重合体は、1 分

子中に脂環式基である X_1 と芳香族基である X_1 を有するものであり、ブロック（共）重合体は、脂環式基である X_1 の繰返し単位からなるブロックと芳香族基である X_1 の繰返し単位からなるブロックとが反応して1分子が形成されているものであり、ホモポリマーのブレンドは、脂環式基である X_1 のみを有するポリマーと、芳香族基である X_1 のみを有するポリマーのブレンドである。

[0039] 脂環式テトラカルボン酸二無水物について説明すると、脂環式基である X_1 として、炭素数が4～40の脂環構造を有する4価の基が好ましく、少なくとも一つの脂肪族4～12員環、より好ましくは脂肪族4員環または脂肪族6員環を有することがより好ましい。好ましい脂肪族4員環または脂肪族6員環を有する4価の基としては、下記のもの挙げられる。

[0040] [化5]



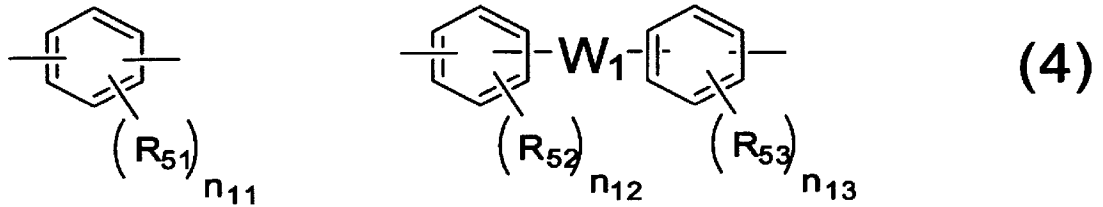
(式中、 $R_{31} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に直接結合、または、2価の有機基である。 $R_{41} \sim R_{47}$ 、および $R_{71} \sim R_{73}$ は、それぞれ独立に式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。 R_{48} は芳香環もしくは脂環構造を含む有機基である。)

[0041] R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} としては、具体的には、直接結合、芳香環もしくは脂環構造を含む有機基、炭素数1～6の脂肪

族炭化水素基、または、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合が挙げられる。

[0042] $R_{31} \sim R_{38}$ または R_{48} として芳香環を含む有機基の例としては、例えば、下記のもの挙げられる。

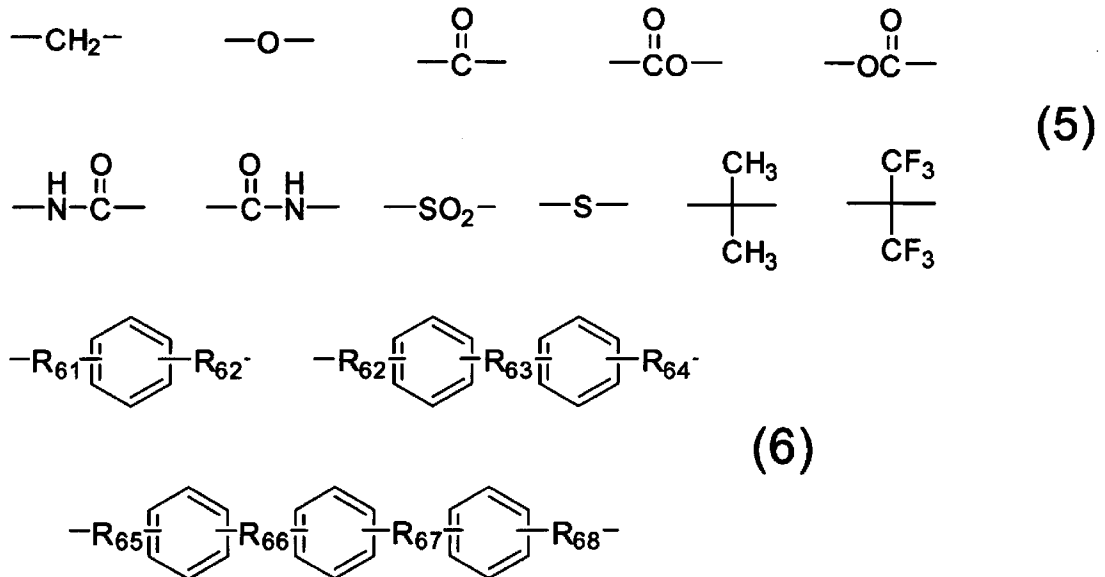
[0043] [化6]



(式中、 W_1 は直接結合、または、2価の有機基であり、 $n_{11} \sim n_{13}$ は、それぞれ独立に0~4の整数を表し、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシル基、またはトリフルオロメチル基である。)

[0044] W_1 としては、具体的には、直接結合、下記の式(5)で表される2価の基、下記の式(6)で表される2価の基が挙げられる。

[0045] [化7]

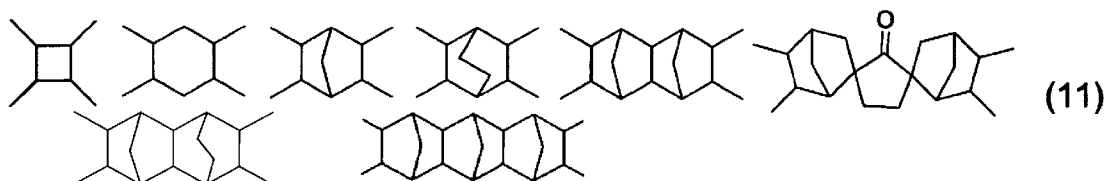


(式(6)中の $R_{61} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に直接結合または前記式(5)

で表される2価の基のいずれかを表す。)

[0046] 脂環構造を有する4価の基としては、下記のものが特に好ましい。

[0047] [化8]

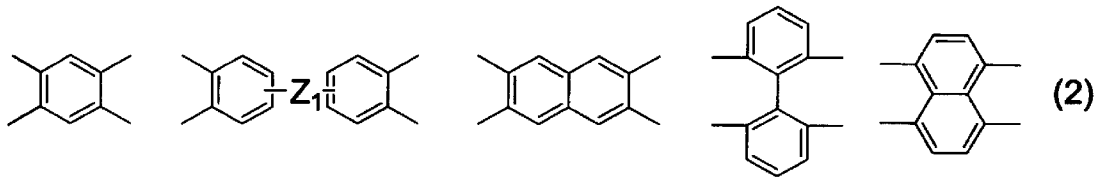


[0048] 脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等の単環の脂環式テトラカルボン酸二無水物、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-2, 3, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-(プロパン-2, 2-ジイル)ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-オキシビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-スルホニルビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-(ジメチルシランジイル)ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-(テトラフルオロプロパン-2, 2-ジイル)ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物)、オクタヒドロペンタレン-1, 3, 4, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、6-(カルボキシメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5-トリカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクター-5-エン-2, 3, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.2.0^{2,5}]デカン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.

2, 02, 5] デカー7-エン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、9-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 02, 5] ノナン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物、(4 arH, 8 acH)-デカヒドロ-1t, 4t : 5c, 8c-ジメタノナフタレン-2c, 3c, 6c, 7c-テトラカルボン酸二無水物、(4 arH, 8 acH)-デカヒドロ-1t, 4t : 5c, 8c-ジメタノナフタレン-2t, 3t, 6c, 7c-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロ-1, 4-エタノ-5, 8-メタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、テトラデカヒドロ-1, 4 : 5, 8 : 9, 10-トリメタノアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物等の二以上の環を有する脂環式テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせで使用することもできる。

[0049] 芳香族テトラカルボン酸二無水物は、好ましくは2~3個の芳香族環を有する。芳香族基である X_1 として次の構造を有する化合物が挙げられる。

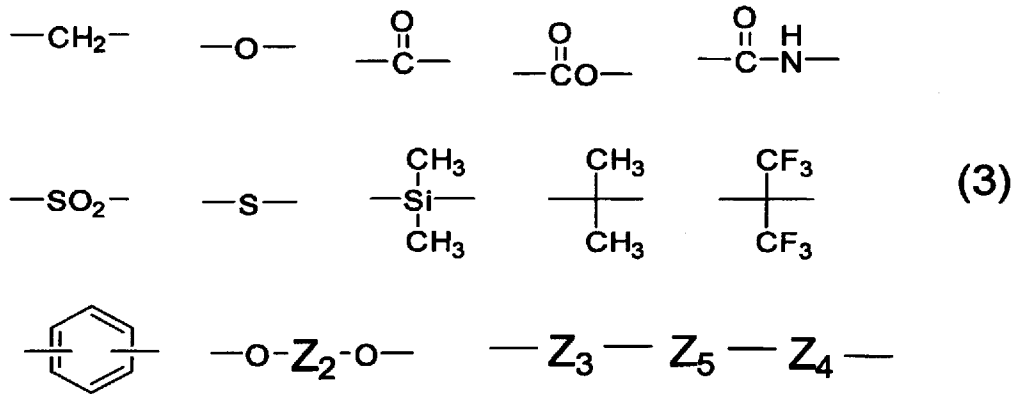
[0050] [化9]



(式中、Z1は直接結合、または、下記の2価の基：

[0051]

[化10]



のいずれかである。ただし、式中のZ₂は、2価の有機基、Z₃、Z₄はそれぞれ独立にアミド結合、エステル結合、カルボニル結合であり、Z₅は芳香環を含む有機基である。)

[0052] Z₂としては、具体的には、炭素数2～24の脂肪族炭化水素基、炭素数6～24の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0053] Z₅としては、具体的には、炭素数6～24の芳香族炭化水素基が挙げられる。

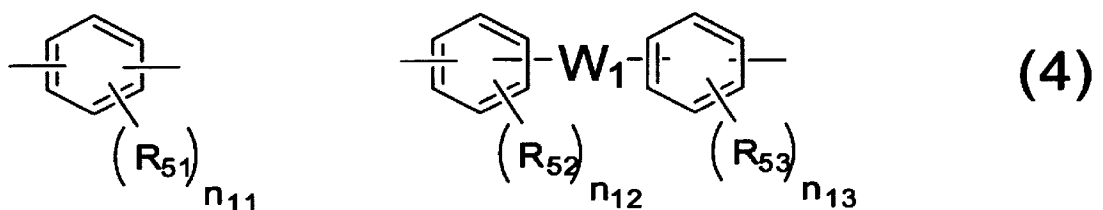
[0054] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、m-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物などのハロゲン無置換の芳香族テトラカルボン酸二無水物；4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、3, 3' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、5, 5' - [2, 2, 2-トリフルオロ-1-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]エチリデン] ジフタル酸無水物、5, 5' - [2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-(トリフルオロメチ

ル) ピロピリデン] ジフタル酸無水物、1H-ジフロ [3, 4-b : 3', 4' - i] キサンテン-1, 3, 7, 9 (11H) -テトロン、5, 5' -オキシビス [4, 6, 7-トリフルオロ-ピロメリット酸無水物]、3, 6-ビス (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、4- (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物、1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物などのハロゲン置換されたテトラカルボン酸二無水物などを好適に挙げることができる。これらは1種または2種以上使用してもよい。

[0055] ジアミン成分として、芳香族ジアミン化合物または脂肪族ジアミン化合物が使用される。本発明の好ましい一実施形態において、全ジアミン成分中、芳香族ジアミン化合物の割合が50モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上、さらにより好ましくは70モル%以上、さらにより好ましくは80モル%以上 (100モル%を含む) である。残りのジアミン成分は脂肪族ジアミン化合物、好ましくは脂環構造を有するジアミン化合物である。また、異なる一実施形態においては、ジアミン成分は、脂肪族ジアミン化合物、好ましくは脂環式ジアミン化合物を、全ジアミン成分中、50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、さらにより好ましくは70モル%以上、さらにより好ましくは80モル%以上 (100モル%を含む) の割合で含有してもよい。

[0056] 芳香族ジアミン化合物について説明すると、芳香族基である Y_1 として、例えば下記のもの挙げられる。

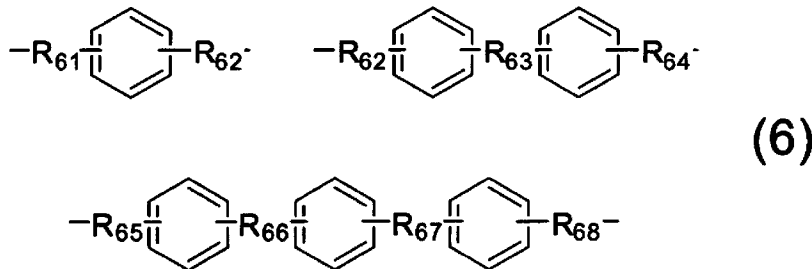
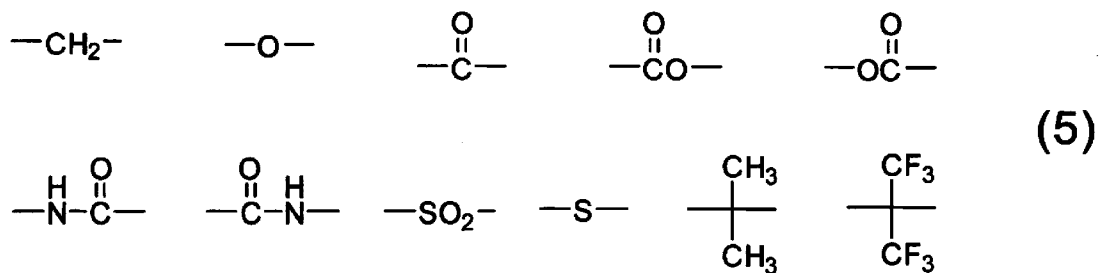
[0057] [化11]



(式中、 W_1 は直接結合、または、2価の有機基であり、 $n_{11} \sim n_{13}$ は、それぞれ独立に0～4の整数を表し、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシル基、またはトリフルオロメチル基である。)

[0058] W_1 としては、具体的には、直接結合、下記の式(5)で表される2価の基、下記の式(6)で表される2価の基が挙げられる。

[0059] [化12]



(式(6)中の $R_{61} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に直接結合または前記式(5)で表される2価の基のいずれかを表す。)

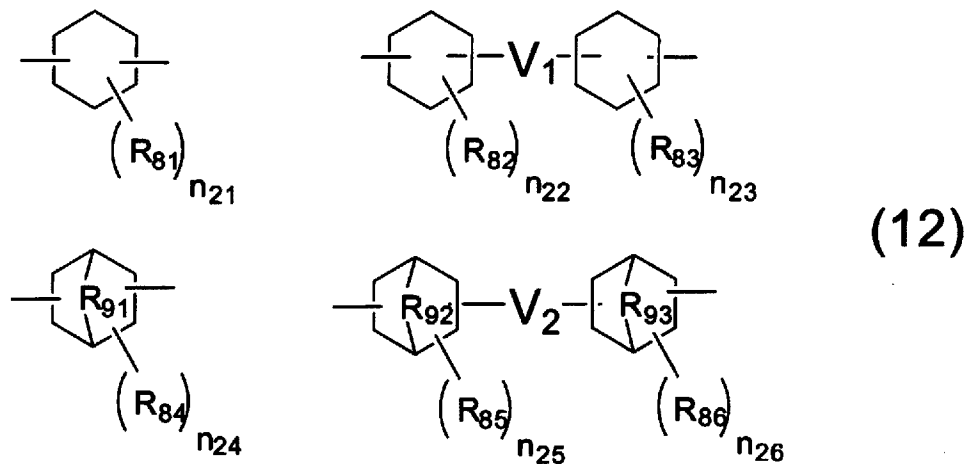
[0060] Y_1 が芳香族環を有する2価の基である一般式(1)の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、3,3'-ジヒドロキシー-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、m-トリジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノベンズアニリド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、N,N'-p-フェニレンビス(p-アミノベンズアミド)、4

ーアミノフェノキシー4ージアミノベンゾエート、ビス(4ーアミノフェニル)テレフタレート、ビフェニルー4, 4'ージカルボン酸ビス(4ーアミノフェニル)エステル、pーフェニレンビス(pーアミノベンゾエート)、ビス(4ーアミノフェニル)ー[1, 1'ービフェニル]ー4, 4'ージカルボキシレート、[1, 1'ービフェニル]ー4, 4'ージイルビス(4ーアミノベンゾエート)、4, 4'ーオキシジアニリン(別名4, 4'ージアミノジフェニルエーテル)、3, 4'ーオキシジアニリン、3, 3'ーオキシジアニリン、pーメチレンビス(フェニレンジアミン)、1, 3ービス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3ービス(3ーアミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4ービス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'ービス(4ーアミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'ービス(3ーアミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2ービス(4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2ービス(4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2ービス(4ーアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4ーアミノフェニル)スルホン、3, 3'ービス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'ービス((アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2'ービス(3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4ー(4ーアミノフェノキシ)ジフェニル)スルホン、ビス(4ー(3ーアミノフェノキシ)ジフェニル)スルホン、オクタフルオロベンジジン、3, 3'ージメトキシー4, 4'ージアミノビフェニル、3, 3'ージクロロー4, 4'ージアミノビフェニル、3, 3'ージフルオロー4, 4'ージアミノビフェニル、2, 4ービス(4ーアミノアニリノ)ー6ーアミノー1, 3, 5ートリアジン、2, 4ービス(4ーアミノアニリノ)ー6ーメチルアミノー1, 3, 5ートリアジン、2, 4ービス(4ーアミノアニリノ)ー6ーエチルアミノー1, 3, 5ートリアジン、2, 4ービス(4ーアミノアニリノ)ー6ーアニリノー1, 3, 5ートリアジンが挙げられる。Y₁がフッ素原子を含有する芳香族環を有する2価の基である一般式(1)の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、例えば、

2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。加えて好ましいジアミン化合物として、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-((9H-フルオレン-9, 9-ジイル)ビス([1, 1'-ビフェニル]-5, 2-ジイル))ビス(オキシ)ジアミン、[1, 1':4', 1''-ターフェニル]-4, 4''-ジアミン、4, 4'-([1, 1'-ビナフタレン]-2, 2'-ジイル)ビス(オキシ)ジアミンが挙げられる。ジアミン成分は、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。

[0061] 脂環構造を有するジアミン化合物について説明すると、脂環構造を有する基である Y_1 として、例えば下記のもの挙げられる。

[0062] [化13]



(式中、 V_1 、 V_2 は、それぞれ独立に直接結合、または、2価の有機基であり、 $n_{21} \sim n_{26}$ は、それぞれ独立に0~4の整数を表し、 $R_{81} \sim R_{86}$ は、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシル基、またはトリフルオロメチル基であり、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{93} は、それぞれ

独立に 式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ で表される基よりなる群から選択される1種である。)

[0063] V_1 、 V_2 としては、具体的には、直接結合および前記の式(5)で表される2価の基が挙げられる。

[0064] Y_1 が脂環構造を有する2価の基である一般式(1)の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、例えば、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-メチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-エチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-n-プロピルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-イソプロピルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-n-ブチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-イソブチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-sec-ブチルシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-tert-ブチルシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロブタン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノピシクロヘプタン、ジアミノメチルピシクロヘプタン、ジアミノオキシピシクロヘプタン、ジアミノメチルオキシピシクロヘプタン、イソホロンジアミン、ジアミノトリシクロデカン、ジアミノメチルトリシクロデカン、ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノシクロヘキシル)イソプロピリデン、6,6'-ビス(3-アミノフェノキシ)-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、6,6'-ビス(4-アミノフェノキシ)-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンが挙げられる。ジアミン成分は、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0065] <溶媒>

溶媒としては、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル等の安息香酸エステル類等の非極性溶媒(比誘電率が6以下の溶媒)、水、メタノール、エタノール、アセトン、N

、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミド、1,2-ジメトキシメタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1,4-ジオキサソラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、m-クレゾール、フェノール、γ-ブチロラクトン等の極性溶媒(比誘電率が6超の溶媒)、これら溶媒の混合物等が好ましく、水、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトンが特に好ましい。

[0066] <ポリイミドバイнда前駆体組成物>

本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応溶媒中で反応させて得られる。この反応溶媒は上で挙げた溶媒であってよく、好ましくは反応溶媒がそのままポリイミドバイнда前駆体組成物に含有される。

[0067] この反応は、テトラカルボン酸成分(テトラカルボン酸二無水物)とジアミン成分とを略等モル用い、例えば25℃以上、100℃以下、好ましくは80℃以下の比較的低温で行なわれる。限定するものではないが、通常、反応温度は25℃~100℃、好ましくは25℃~80℃、より好ましくは30℃~80℃であり、反応時間は例えば0.1~72時間程度、好ましくは2~60時間程度である。反応は、空気雰囲気下でも行うことができるが、通常は不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素ガス雰囲気下で好適に行われる。

[0068] また、テトラカルボン酸成分(テトラカルボン酸二無水物)とジアミン成分とを略等モルとは、具体的にはモル比[テトラカルボン酸成分/ジアミン成分]で0.90~1.10程度、好ましくは0.95~1.05程度であ

る。

[0069] ポリイミドバイнда前駆体組成物の固形分濃度（ポリイミド換算のポリイミド前駆体濃度）は、好ましくは5質量%超～45質量%、より好ましくは10質量%超～40質量%、さらに好ましくは10質量%超～30質量%である。固形分濃度が5質量%より低いと組成物の粘度が低くなりすぎ、45質量%より高いと組成物の流動性がなくなることがある。テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応液をそのままポリイミドバイнда前駆体組成物として使用してもよく、必要により濃縮したり、希釈したりして濃度を調整してもよい。

[0070] 溶液粘度（ポリイミドバイнда前駆体組成物の粘度）は、30℃における溶液粘度が、好ましくは1000 Pa・sec以下、より好ましくは500 Pa・sec以下、さらに好ましくは300 Pa・sec以下、特に好ましくは200 Pa・sec以下である。溶液粘度が1000 Pa・sec以下であると、電極活物質粉末の混合や集電体上への均一な塗布が容易となり好ましい。

[0071] ポリイミドバイнда前駆体組成物には、次の<電極合剤ペースト>の項で説明する、電極活物質以外の添加剤を予め含有させておいてもよい。これより後、リチウムイオン二次電池を例にして詳細を説明する。

[0072] <電極合剤ペースト>

本発明の実施態様の一つである電極合剤ペーストは、ポリイミドバイнда前駆体組成物、電極活物質、必要により追加した溶媒を含む組成物である。

[0073] 本発明の電極合剤ペーストで使用する電極活物質は、公知のものを好適に用いることができる。本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物は負極および正極のどちらでも使用することができる。従って電極活物質は、負極活物質および正極活物質のどちらでもよい。通常、負極の方が、本発明のポリイミドバイнда前駆体組成物を使用する効果が大きい。この場合、電極活物質は負極活物質を含む。電極活物質としては、たとえば、リチウム含有金属複合酸化物、炭素粉末、ケイ素粉末、スズ粉末、またはケイ素若しくはスズ

を含む合金粉末が好ましい。電極合剤ペースト中の電極活物質の量は、特に限定されず、所望の容量に応じて適宜決定すればよい。通常、電極活物質の量は、ポリイミドバインダ前駆体組成物中の固形分（ポリイミド換算質量）に対して、質量基準で好ましくは0.1倍以上、より好ましくは1倍以上、さらにより好ましくは5倍以上、さらにより好ましくは10倍以上である。これらの範囲であると、負極活物質層中で活性な部分が多くなるので、電極として十分に機能させることができる。一方、電極活物質が集電体に十分に結着されて脱落を効果的に防止するために、電極活物質の量はポリイミドバインダ前駆体組成物中の固形分に対して通常1000倍以下が好ましい。

[0074] リチウムイオン二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、及びリチウムを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料〔易黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛等〕、スズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、又は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のチタン酸リチウム化合物等を一種単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。本発明においては、負極活物質として、少なくともスズ（単体）、スズ化合物、ケイ素（単体）、又はケイ素化合物等のケイ素含有物質（以下の説明で、ケイ素含有負極活物質またはケイ素含有活物質と記載することもある）を含むことが好ましい。特に、ケイ素（単体）、又はケイ素化合物等のケイ素含有物質は、黒鉛に比べ理論容量が極めて大きい反面、充電時の電極活物質自身の体積膨張率も極めて大きい。

[0075] 本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物を用いたリチウムイオン二次電池は、体積膨張に伴う電極活物質の劣化が抑制され、サイクル特性等の使用時の特性のみならず、高温保存後の低温特性やガス発生等の広い温度範囲での特性に優れる。

[0076] ケイ素含有活物質の種類は、特に限定されないが、たとえば、ケイ素（単体）、ケイ素化合物、ケイ素の部分置換体、ケイ素化合物の部分置換体、ケイ素化合物の固溶体等が挙げられる。ケイ素化合物の具体例としては、Si

O_x ($0.05 < x < 1.95$) で表されるケイ素酸化物、式： SiC_y ($0 < y < 1$) で表されるケイ素炭化物、式： SiN_z ($0 < z < 4/3$) で表されるケイ素窒化物、ケイ素と異種元素Mとの合金であるケイ素合金等が好適に挙げられる。ケイ素合金において、異種元素M1としては、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Zn、Ge、In、Sn及びTiよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素が好適に挙げられる。

[0077] また、ケイ素の部分置換体は、ケイ素（単体）及びケイ素化合物に含まれるケイ素の一部を異種元素M2で置換した化合物である。異種元素M2の具体例としては、たとえば、B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N及びSn等が好適に挙げられる。これらのケイ素含有物質の中でも、ケイ素（単体）、ケイ素酸化物、又はケイ素合金が好ましく、ケイ素（単体）又はケイ素酸化物が更に好ましい。

[0078] ケイ素含有活物質の量としては、負極合剤中の正味のケイ素の質量として、高容量化のため、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が更に好ましく、サイクル特性向上の観点から、95質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましく、45質量%以下が更に好ましい。

[0079] 電極合剤ペーストで使用する溶媒は、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル等の安息香酸エステル類等の非極性溶媒、水、メタノール、エタノール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミド、1,2-ジメトキシメタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエト

キシ) エチル] エーテル、1, 4-ジオキサソラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、*m*-クレゾール、フェノール、 γ -ブチロラクトンが好ましく、水、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトンが特に好ましい。

[0080] 溶媒は、ポリイミドバインダ前駆体組成物中の溶媒をそのまま使用するか、必要により濃縮したり、または追加で溶媒を添加したりして、塗布に適切な濃度することができる。

[0081] 本発明の電極合剤ペーストにおいて、水溶媒系にする場合には、ピリジン類化合物、イミダゾール化合物を含有することが好ましい。これにより、得られるポリイミドの電解液に対する膨潤度をより小さくし、伸び率（破断点伸度）及び破断エネルギーをより大きくすることができる。また、負極活物質層を得るための加熱処理温度を低く抑えることができる。ピリジン類化合物は、化学構造中にピリジン骨格を有する化合物のことであり、たとえば、ピリジン、3-ピリジノール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、6-tert-ブチルキノリン、アクリジン、6-キノリンカルボン酸、3, 4-チジン、ピリダジン、などを好適に挙げることができる。これらピリジン類化合物は、1種または2種以上使用しても差し支えない。イミダゾール化合物としては、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、1-メチル-4-エチルイミダゾールなどを挙げることができる。用いるイミダゾール類は一種であっても、複数種の混合物であってもよい。

[0082] ピリジン類化合物の配合量は、限定するものではないが、ポリイミド前駆体（特にはポリアミック酸）の繰り返し単位1モルに対して、好ましくは0.05~2.0モル当量、より好ましくは0.1~1.0モル当量である。添加量がこの範囲外では、水溶媒系とすることが難しい場合がある。イミダゾール化合物の配合量は、限定するものではないが、ポリアミック酸のミック酸繰り返し単位1モルに対して、1.6モル当量以上、より好ましくは

2. 0モル当量以上、さらに好ましくは2. 4モル当量以上である。

[0083] 本発明の電極合剤ペーストには、必要に応じて、公知の添加剤を配合することができる。たとえば、負極導電剤、塩基、界面活性剤、粘度調整剤、導電補助剤、シランカップリング剤、ポリイミド系以外のバインダなど本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。

[0084] 負極導電剤は、化学変化を起こさない電子導電材料であれば特に制限はないが、銅、ニッケル、チタン、又はアルミニウム等の金属粉末や炭素材料等を用いることが好ましい。導電剤や負極活物質として用いられる炭素材料としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックから選ばれる一種以上のカーボンブラック；カーボンナノチューブ、カーボンファイバー等の繊維状炭素粉末が好適に挙げられる。

[0085] また、負極導電剤として、グラファイトとカーボンブラック、グラファイトと繊維状炭素粉末、又はカーボンブラックと繊維状炭素粉末のように適宜混合して用いることがより好ましい。特に、繊維状炭素粉末を使用すると、導電性を確保するため、比表面積の大きな導電剤の使用が少なくて済むという効果を有するので好ましい。炭素材料は、導電剤や負極活物質として用いられるが、該炭素材料の負極合剤への添加量は、1～90質量%が好ましく、10～70質量%が更に好ましい。

[0086] 負極導電剤として炭素材料を、ケイ素含有負極活物質と混合して使用する場合、ケイ素含有負極活物質と炭素材料との比率は、炭素材料との混合による電子伝導性向上効果に基づくサイクル改善の観点から、負極合剤中のケイ素含有負極活物質正味のケイ素の全質量に対して、炭素材料が、10質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、ケイ素含有負極活物質と混合する炭素材料の比率が多すぎると、負極合剤層中のケイ素含有負極活物質量が低下し、高容量化の効果が小さくなる虞があることから、炭素材料の全質量に対して、ケイ素含有負極活物質の正味

のケイ素の質量は、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることが更に好ましい。また、前記の導電剤は、ケイ素含有活物質と予め混合し適宜熱処理することにより、複合化されたものであるとより好ましい。

[0087] 黒鉛を使用する場合、黒鉛の格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm(ナノメータ)以下、特に0.335~0.337nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが更に好ましい。特に複数の扁平状の黒鉛質微粒子が互いに非平行に集合又は結合した塊状構造を有する人造黒鉛粒子や、圧縮力、摩擦力、剪断力等の機械的作用を繰り返し与え、鱗片状天然黒鉛を球形化处理した粒子を用いることが好ましい。

[0088] 負極の集電体を除く部分の密度を 1.5 g/cm^3 以上の密度に加圧成形したときの負極シートのX線回折測定から得られる黒鉛結晶の(110)面のピーク強度 $I(110)$ と(004)面のピーク強度 $I(004)$ の比 $I(110)/I(004)$ が0.01以上となると一段と広い温度範囲での電気化学特性が向上するので好ましく、0.05以上となることがより好ましく、0.1以上となることが更に好ましい。また、過度に処理し過ぎて結晶性が低下し電池の放電容量が低下する場合がありますので、ピーク強度の比 $I(110)/I(004)$ の上限は0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。

[0089] また、高結晶性の炭素材料(コア材)はコア材よりも低結晶性の炭素材料によって被膜されていると、広い温度範囲での電気化学特性が一段と良好となるので好ましい。被覆の炭素材料の結晶性は、TEMにより確認することができる。高結晶性の炭素材料を使用すると、充電時において非水電解液と反応し、界面抵抗の増加によって高温保存後の低温特性やガス発生等の広い温度範囲でのリチウムイオン二次電池の特性を低下させる傾向があるが、本発明に係るポリイミドバインダ前駆体組成物を用いた場合にはリチウムイオン二次電池の特性が良好となる。

[0090] 負極用合剤ペーストには、本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物を用

いる。その他のバインダを95質量%以下の量、好ましくは45質量%以下の量で併用することもできる。

[0091] 本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物以外のバインダとしては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリアクリロニトリル、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、エチレンプロピレンジエンゴム、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル、フッ素ゴム、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウムが挙げられる。

[0092] また、本発明の電極合剤ペーストは、さらに、固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、たとえば、ペロブスカイト型結晶の $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、ガーネット型結晶の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、NASICON型結晶の $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、アモルファスの $\text{LiPON}(\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46})$ などの酸化物系固体電解質、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系などの硫化物系固体電解質が挙げられる。

[0093] 本発明の電極合剤ペーストは、前記した成分を公知の製造方法を適用し、添加、攪拌、混合等することによって、均一な組成物として製造することができる。たとえば、ポリイミド系バインダと溶媒とを混合した溶液もしくは分散液を製造した後に、各種添加剤を添加混合することで、電極合剤ペーストを製造してもよい。

[0094] <負極活物質層、負極シート>

本発明の負極合剤ペーストを、導電性の集電体上に流延又は塗布して、流延または塗布し、加熱処理して溶媒を除去すること、必要に応じてイミド化反応させることにより、集電体上に負極活物質層を有する負極（負極シート）を形成することができる。負極シートを形成するプロセス中に、ロールプレス機を用いて目的の電極密度になるまでプレスを行うことも好ましい。集電体は公知のものを使用することができる。

[0095] ポリイミドバインダ前駆体組成物中に存在するポリイミド前駆体は、加熱

処理によってポリイミドバインダに転換され、活物質および導電剤等の粒子を、互いに結着すると同時に集電体に結着する。加熱処理によって溶媒が除去され、またポリイミド前駆体のイミド化が進み、電解液等の溶媒に対する溶解性が低下して耐溶剤性が向上する。加熱処理は、例えば80℃～450℃で実施することができる。イミド化を進めるには、最高温度が好ましくは180℃～450℃、より好ましくは200℃～450℃、例えば250℃～380℃以上となるように加熱することが好ましい。200℃以下（または未満）、特に180℃以下（または未満）の温度範囲では主として溶媒が進行する。従って、主として溶媒を除去する段階と主としてイミド化を進める段階を分けて、80℃～200℃（または180℃）で加熱する工程1と200℃以上（または180℃以上）の温度で加熱する工程2に分けて、段階的にまたは連続的に加熱処理を行ってもよい。実際上は、工程1の高温側ではイミド化が進行することがあり、また工程1での溶媒除去の程度により工程2でも脱溶媒も生じる。

[0096] 工程1と工程2の時間はプロセスの簡便性および目的のイミド化率などを考慮して適宜決めることができる。工程1の時間は、0秒（工程1無しの場合）であってもよいが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上であり、好ましくは5時間以下、より好ましくは2時間以下であり、一方、工程2の時間は好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上であり、好ましくは24時間以下、より好ましくは12時間以下である。

[0097] ポリイミドバインダ前駆体組成物中に存在するポリイミド前駆体のイミド化率が高い場合、例えばイミド化率が70%以上、好ましくは80%以上（90%以上であっても、100%であってもよい）である場合、加熱処理として主として溶媒を除去する上記工程1のみでよい場合がある。但し、溶媒除去を確実にするためおよび／またはイミド化率を高めるために、上記工程2も実施してもよい。

[0098] 本発明の負極活物質層の厚みは、用途や所望する容量に応じて適宜決定すればよい。限定されるものではないが、たとえば、0.1 μm～500 μm

の範囲で用いることが好ましい。より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、より好ましくは $300\ \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0099] <正極活物質>

リチウム二次電池用正極活物質としては、コバルト、マンガン及びニッケルから選ばれる一種以上を含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

このようなリチウム複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、及び $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ から選ばれる一種以上が挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように併用してもよい。

[0100] また、過充電時の安全性やサイクル特性を向上したり、 $4.3\ \text{V}$ 以上の充電電位での使用を可能にするために、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換してもよい。例えば、コバルト、マンガン、ニッケルの一部を Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、 Cu 、 Bi 、 Mo 、 La 等の少なくとも一種以上の元素で置換したり、 O の一部を S や F で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物を被覆することもできる。

これらの中では、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 のような満充電状態における正極の充電電位が Li 基準で $4.3\ \text{V}$ 以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (但し、 M は Sn 、 Mg 、 Fe 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Cr 、 V 、 Ga 、 Zn 、及び Cu から選ばれる一種以上の元素、 $0.001 \leq x \leq 0.05$)等の異種元素置換リチウムコバルト酸化物、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_0$

Li_2O_2 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ 、又は Li_2MnO_3 と LiMO_2 （Mは、Co、Ni、Mn、又はFe等の遷移金属）との固溶体のようなリチウム原子以外の全金属元素中にニッケル原子及びマンガン原子が占める割合が50原子%以上100原子%以下のリチウム複合金属酸化物等、4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。高充電電圧で動作するリチウム複合金属酸化物を使用すると、充電時における電解液との反応により広い温度範囲で使用した場合におけるリチウムイオン二次電池の特性が低下しやすいが、本発明に係るポリイミドバイнда前駆体組成物を用いるとこれらのリチウムイオン二次電池の特性の低下を抑制することができる。

[0101] 更に、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。特に鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる一種以上を含むリチウム含有オリビン型リン酸塩が好ましい。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、及び LiMnPO_4 から選ばれる一種以上が好適に挙げられる。

これらのリチウム含有オリビン型リン酸塩の一部は他元素で置換してもよく、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンの一部をCo、Mn、Ni、Mg、Al、B、Ti、V、Nb、Cu、Zn、Mo、Ca、Sr、W、及びZr等から選ばれる一種以上の元素で置換したり、又はこれらの他元素を含有する化合物や炭素材料で被覆することもできる。これらの中では、 LiFePO_4 又は LiMnPO_4 が好ましい。

また、リチウム含有オリビン型リン酸塩は、例えば前記の正極活物質と混合して用いることもできる。

[0102] <正極導電剤>

正極の導電剤は、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に制限はない。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、及びサーマルブラックから選ばれる一種以上のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー等の繊維状

炭素粉末が好適に挙げられる。また、グラファイトとカーボンブラック、グラファイトと繊維状炭素粉末、又はカーボンブラックと繊維状炭素粉末の様に適宜混合して用いることがより好ましい。導電剤の正極合剤への添加量は、1～10質量%が好ましく、特に2～5質量%が好ましい。

[0103] <正極バインダ>

正極用合剤ペーストには、本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物を用いることができるが、その他のバインダとして、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンとブタジエンの共重合体（SBR）、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体（NBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、又はエチレンプロピレンジエンターポリマーを用いることもできる。

また、本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物とその他のバインダを併用することもできるが、その際の好ましい態様は、〔負極バインダ〕に記載の態様と同様である。

[0104] <正極シート>

正極シートは、正極バインダ、正極活物質、並びに適宜導電剤等の任意の成分を混合した電極合剤ペーストを集電体上に流延又は塗布して活物質層を形成して得られるものである。

[0105] <リチウムイオン二次電池>

本発明の実施形態の一つであるリチウムイオン二次電池は、前記した負極（負極シート）を含むものであり、正極（正極シート）、電解液、その他、セパレータ等の必要によって備える構成については、リチウムイオン二次電池に必要な公知の構成を採用することができる。また、このリチウムイオン二次電池は、電解質としてゲル電解質を使用したリチウムポリマー電池、または酸化物系、硫化物系等の無機固体電解質を使用した全固体電池であってもよい。

[0106] <その他の蓄電デバイス>

本発明のポリイミドバインダは、リチウムイオン二次電池の他にも、リチ

ウムイオン二次電池と類する機構を有する他の蓄電デバイス、例えば、リチウムイオンキャパシタ、などに使用することもできる。

実施例

[0107] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0108] 以下の例で使用した化合物の略号について説明する。

<テトラカルボン酸類>

H”-PMDA：シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物（椅子型異性体）

H’-PMDA：シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物（舟型異性体）

CBDA：1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

CpODA：ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2’’-ノルボルナン5, 5’’, 6, 6’'-テトラカルボン酸二無水物

DNDAXX：(4arH, 8acH)-デカヒドロ-1t, 4t:5c, 8c-ジメタノナフタレン-2t, 3t, 6c, 7c-テトラカルボン酸二無水物

BTA：ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物

H-sBPDA：[1, 1’-ビ(シクロヘキサン)]-3, 3’, 4, 4’-テトラカルボン酸二無水物

PPHT：(オクタヒドロ-1, 3-ジオキソ-5-イソベンゾフランカルボン酸) 1, 4-フェレンジアミド

PMDA：ピロメリット酸二無水物

s-BPDA：3, 3’, 4, 4’-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

[0109] <ジアミン類>

ODA：4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル

PPD : p-フェニレンジアミン

TPE-R : 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

BAPP : 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

MBAA : ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン

DABAN : 4,4'-ジアミノベンズアニリド

DATP : 4,4''-ジアミノ-p-テルフェニル

[0110] <その他>

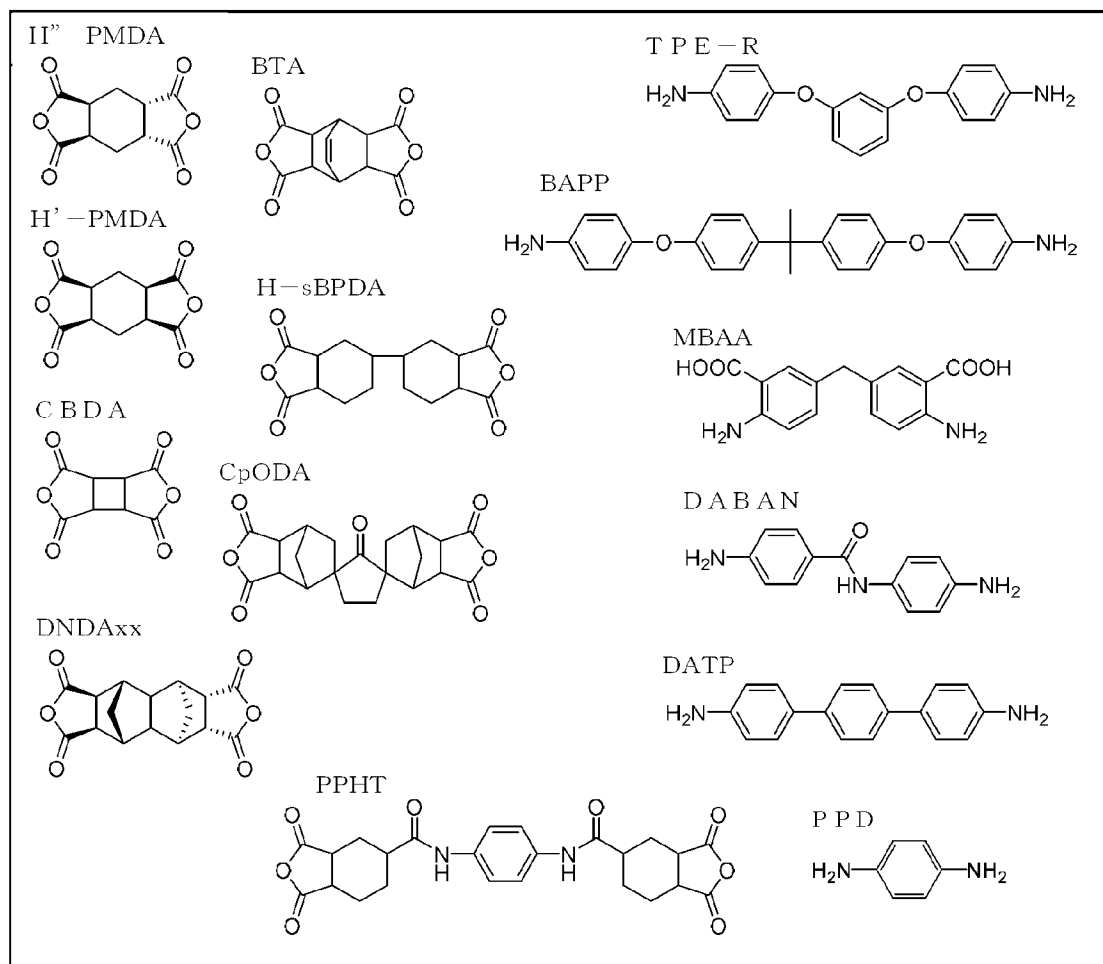
EC : エチレンカーボネート

DEC : ジエチルカーボネート

VC : ビニレンカーボネート

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

[0111] [表1]



[0112] <ポリイミドバインダの不可逆容量の算出>

(A1) 評価用負極の作製

負極活物質として黒鉛 (MAG-D ; 塊状人造黒鉛、昭和電工マテリアルズ社製、平均粒子径 $20 \mu\text{m}$) と、ポリイミドバインダ前駆体組成物 (実施例・比較例) とを、固形分比で $92 : 8$ 及び $95 : 5$ 及び $97 : 3$ (質量%) になるように配合し、スラリー濃度が約 50 質量%になるように NMP を加えて混合することで負極合剤ペーストを調製した。

[0113] 負極合剤ペーストを集電体であるニッケルメッキ鋼箔 (厚み $10 \mu\text{m}$) 上に塗布し、 110°C のホットプレート上で3分間事前乾燥を行った。その後ロールプレスし、電熱炉に入れてアルゴンフロー下、 360°C で1.5時間熱処理をすることで、評価用負極 ($2 \text{mAh} / \text{cm}^2$) を作製した。

[0114] (A2) 評価用電池の作製

上記 (1) で得られた評価用負極を用い、下記の構成で評価用電池を作製した。

- ・セル形状 : 2032 型コインセル
- ・対極 : リチウム箔 (金属リチウム)
- ・電解液 : $1 \text{M LiPF}_6 / \text{EC} : \text{DEC} = 1 : 1$ (体積%) V

C1 質量%添加

- ・セパレータ

[0115] (A3) 電池評価

以下の条件で充放電を実施した。

- ・測定温度 : 30°C
- ・充放電範囲 : $0.001 \sim 2.0 \text{V}$

(但し、最初の充電は自然電位 (約 3V) から 0.001V になるまでの範囲で行う)

- ・充放電電流値 : 0.02C

充電容量と放電容量 (mAh / g) は、活物質層全体の重量 (活物質の重量とバインダの重量の合計) をベースにして算出し、1回目の充電容量と1

回目の1 Vまでの放電容量の差を不可逆容量として算出した。尚、ここでは「評価用負極」にLiが吸蔵されることを「充電」、「評価用負極」からLiが放出されることを放電とする。

[0116] (A4) ポリイミドバイнда自体の不可逆容量算出

図1に示すように、上記(A3)で算出した電池の不可逆容量を、ポリイミドバイнда添加量(質量%)に対してプロットし、検量線を作成した。得られた検量線において、バイнда添加量100%における不可逆容量をポリイミド自体の不可逆容量とする。

[0117] <ポリイミドバイндаを使用したケイ素単体系負極の評価>

(B1) ケイ素単体系負極の作製

負極活物質としてケイ素(エルケム社製 平均粒子径 $3\mu\text{m}$)、ポリイミドバイнда前駆体組成物(実施例・比較例)および導電助剤(DENKA社製アセチレンブラック)を固形分比で60:30:10(質量%)で混合し、負極合剤ペーストを調製した。負極合材ペーストを集電体であるニッケルメッキ鋼箔(厚み $10\mu\text{m}$)上に塗布し、 110°C で3分間事前乾燥を行った。その後ロールプレスし、電熱炉に入れてアルゴンフロー下、 360°C で1.5時間熱処理をすることで、負極($3\text{mAh}/\text{cm}^2$)を作製した。

[0118] (B2) ケイ素単体系負極を用いた電池評価

上記(A2)と同様に電池を作製し、以下の条件で充放電を実施した。

- ・測定温度： 30°C
- ・充放電範囲： $0.001\sim 1.0\text{V}$

(但し、最初の充電は自然電位(約 3V)から 0.001V になるまでの範囲で行う)

- ・充放電電流値： 0.1C

(B3) 初期充放電効率

初期充放電効率は、次の式で求めた。

初期充放電効率 = (1回目の1 Vまでの放電容量) / (1回目の充電容量) $\times 100\%$

[0119] <ポリイミドバイндаの機械的特性の評価>

ポリイミドバイнда前駆体組成物（実施例・比較例）を、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布し、80℃で10分間乾燥後、窒素雰囲気下で120℃で30分、150℃で10分、200℃で10分、250℃で10分、および350℃で10分（昇温速度は5℃/分）の熱処理を行って厚さ10μmのフィルムを得た。得られたフィルムを幅10mm、長さ200mmの短冊状に切り出して試験サンプルを作製した。

試験サンプルを、チャック間距離が100mmに設定された引張試験機にセットし、速度50mm/分でサンプルを引張り、得られる応力-歪み曲線から弾性率、伸び率（破断点伸度）、破断エネルギーを算出した。測定環境は室温・大気中である。

[0120] <ポリイミドバイнда前駆体組成物の製造実施例、比較例>

〔組成物P1-1〕

反応容器中にNMP 160gを加え、容器内を窒素で置換した状態で50℃の状態とした。ここにODA 23.5916gを投入して溶解させた後、H²-PMDAを段階的に計26.3424g（対ジアミンのモル比1）、NMP40gとともに加え、50℃にて一晩攪拌してポリイミドバイнда前駆体組成物P1-1を得た。

粘度 49P

[0121] 〔組成物P1-2～P1-12〕

表2に示すテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを使用して、組成物P1-1と同様に反応させてポリイミドバイнда前駆体組成物P1-2～P1-12を得た。粘度および濃度を表2に示す。

[0122] 〔組成物P1-10'〕（ポリイミド溶液型組成物）

組成物P1-10と同じモノマー組成からイミド化を進めてポリイミド溶液型のポリイミドバイнда前駆体組成物を製造した。まず、反応容器中にNMP 160gを加え、容器内を窒素で置換した状態で50℃の状態とした。ここにBAPP 32.3399gを投入して溶解させた後、反応浴の温

度を70℃まで上昇させ、H”-PMDAを段階的に計17.6601g（対ジアミンのモル比1）をNMP40gとともに加えた。70℃にて30分攪拌した後、170℃にて3時間攪拌してイミド化させることによってポリイミドバイнда前駆体組成物P1-10'を得た。粘度および濃度を表2に示す。

[0123]〔組成物P1-13～P1-14〕（共重合ポリイミド前駆体）

テトラカルボン酸成分として表2に示す2種類のテトラカルボン酸二無水物を使用し、同様に表2に示すジアミンを使用して、組成物P1-1と同様に反応させてポリイミドバイнда前駆体組成物P1-13、P1-14を得た。粘度および濃度を表2に示す。尚、テトラカルボン酸成分およびジアミン成分として2種以上の化合物を使用した組成物については、モノマーの後の（ ）内にモル比を示した。

[0124]〔組成物P1-15～P1-18〕

表2に示すテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを使用して、組成物P1-1と同様に反応させてポリイミドバイнда前駆体組成物P1-15～P1-18を得た。

[0125]〔組成物P1-MIX〕（ポリイミド前駆体のブレンド）

表2に示すように、2種類のポリイミドバイнда前駆体組成物をブレンドして、ポリイミドバイнда前駆体組成物P1-MIXを得た。粘度および濃度を表2に示す。表2中、（ ）内に混合割合をモル比（総モノマー単位数の比）で示した。

[0126]〔組成物P1-19～P1-23〕

表2に示すテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを使用して、組成物P1-1と同様に反応させてポリイミドバイнда前駆体組成物P1-19～P1-23を得た。粘度および濃度を表2に示す。

[0127]

[表2]

表 2

	テトラカルボン酸二無水物/ジアミン	テトラカルボン酸成分/ ジアミン比	粘度	重合時濃度 wt%
PI-1	H"-PMDA/ODA	1	49 P	20
PI-2	H'-PMDA/ODA	1	2 P	20
PI-3	CBDA/ODA	1	6 P	20
PI-4	CpODA/ODA	0.99	75 P	20
PI-5	DNDAxx/ODA	0.99	80 P	20
PI-6	BTA/ODA	1	0.1 P	10
PI-7	H-sBPDA/ODA	1	52 P	12
PI-8	PPHT/ODA	1	6 P	20
PI-9	H"-PMDA/TPE-R	1	66 P	20
PI-10	H"-PMDA/BAPP	1	62 P	20
PI-10'	H"-PMDA/BAPPのPI溶液	1	2 P	20
PI-11	H"-PMDA/MBAA	1	1 P	20
PI-12	H"-PMDA/DABAN	0.99	69 P	20
PI-13	H"-PMDA(8)/s-BPDA(2)//ODA	1	75 P	20
PI-14	H"-PMDA(2)/s-BPDA(8)//ODA	1	110 P	20
PI-19	H"-PMDA//ODA(2)/DABAN(8)	1	18 P	18
PI-20	H"-PMDA//ODA(8)/DABAN(2)	0.99	7 P	18
PI-21	CBDA//TPE-R(3)/ODA(7)	0.99	26 P	14
PI-22	CBDA//TPE-R(5)/PPD(5)	0.99	43 P	14
PI-23	CBDA//BAPP	1	50 P	17
PI-15	s-BPDA/ODA	1	51 P	20
PI-16	s-BPDA(5)/ODPA(5)//ODA(7)/PPD(3)	1	55 P	33
PI-17	PMDA/ODA	0.99	48 P	14
PI-18	s-BPDA/DATP	0.98	20 P	14
PI-MIX	PI-1(7)+ PI-15 (3) ブレンド	1	50 P	20

[0128] <ポリイミドバインダの評価結果>

製造されたポリイミドバインダ前駆体組成物を使用して、<ポリイミドバインダの不可逆容量の算出>に従って評価用電池を作製し、電池評価を行って検量線を作成し、ポリイミドバインダの不可逆容量を算出した。結果を表3に示す。

[0129] <ポリイミドバインダを使用したケイ素単体系負極の評価結果>

製造されたポリイミドバインダ前駆体組成物を使用して、<ポリイミドバインダを使用したケイ素単体系負極の評価>に従って、負極活物質としてケイ素を用いた負極を作製し、電池を作製し、初期充放電効率を評価した。結果を表3に示す。

[0130]

[表3]

表3

実施例	バインダ前駆体組成物	モノマー組成	バインダ不可逆容量 mAh/g	Si負極セル評価
				初期充放電効率 %
実施例1	PI-1	H"-PMDA//ODA	405	86.5
実施例2	PI-2	H'-PMDA//ODA	188	-
実施例3	PI-3	CBDA//ODA	509	85.5
実施例4	PI-4	CpODA//ODA	44	-
実施例5	PI-5	DNDaxx//ODA	108	-
実施例6	PI-6	BTA//ODA	110	-
実施例7	PI-7	H-sBPDA//ODA	97	-
実施例8	PI-8	PPHT//ODA	211	80.7
実施例9	PI-9	H"-PMDA//TPE-R	667	81.5
実施例10	PI-10	H"-PMDA//BAPP	31	-
実施例11	PI-10'	H"-PMDA//BAPP (PI溶液)	8	-
実施例12	PI-11	H"-PMDA//MBAA	1063	-
実施例13	PI-12	H"-PMDA//DABAN	756	84.1
実施例14	PI-13	H"-PMDA(8)/s-BPDA(2)//ODA	1108	82.1
実施例15	PI-MIX	PI-1(7)+PI-15(3)ブレンド	1090	81.6
実施例16	PI-19	H"-PMDA//ODA(2)/DABAN(8)	828	84.1
実施例17	PI-20	H"-PMDA//ODA(8)/DABAN(2)	911	87.0
実施例18	PI-21	CBDA//TPE-R(3)/ODA(7)	557	-
実施例19	PI-22	CBDA//TPE-R(5)/PPD(5)	581	85.1
実施例20	PI-23	CBDA//BAPP	105	-
比較例1	PI-14	H"-PMDA(2)/s-BPDA(8)//ODA	1373	77.4
比較例2	PI-15	s-BPDA//ODA	1482	78.2
比較例3	PI-16	s-BPDA(5)/ODPA(5)//ODA(7)/PPD(3)	1488	78.2
比較例4	PI-17	PMDA/ODA	1483	-
比較例5	PI-18	s-BPDA/DATP	1431	-

[0131] 表3から、ポリイミドバインダの不可逆容量が1200mAh/g以下であると、ケイ素単体を負極活物質として用いた電池の初期充放電効率が80%以上となることがわかった。従って、本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物を使用すると、リチウムイオン二次電池の高容量化を図ることができる。

[0132] <ポリイミドバインダの機械的特性の評価結果>

製造されたポリイミドバインダ前駆体組成物を使用して、<ポリイミドバインダの機械的特性の評価>に従って、バインダの機械的特性（弾性率、伸び率（破断点伸度）、破断エネルギー）を測定した。結果を表4に示す。この結果から、本発明のポリイミドバインダ前駆体組成物から得られるポリイミドバインダは機械的特性に優れており、バインダとしての機能を十分に果

たすことができることが示された。

[0133] [表4]

表4

実施例	バインダ前駆体組成物	モノマー組成	弾性率	伸び率 (破断点伸度)	破断エネルギー
			GPa	%	MJ/m ³
実施例1	PI-1	H"-PMDA//ODA	3	119	134
実施例3	PI-3	CBDA//ODA	3.4	50	65
実施例8	PI-8	PPHT//ODA	1.3	100	76
実施例9	PI-9	H"-PMDA//TPE-R	2.5	167	162
実施例10	PI-10	H"-PMDA//BAPP	2.2	155	163
実施例11	PI-10'	H"-PMDA//BAPP (PI溶液)	2.2	155	163
実施例13	PI-12	H"-PMDA//DABAN	4.4	38	56
実施例14	PI-13	H"-PMDA(8)/s-BPDA(2)//ODA	2.4	107	124
実施例16	PI-19	H"-PMDA//ODA(2)/DABAN(8)	3.8	49	68
実施例17	PI-20	H"-PMDA//ODA(8)/DABAN(2)	2.9	87	112
実施例18	PI-21	CBDA//TPE-R(3)/ODA(7)	3.8	65	93
実施例19	PI-22	CBDA//TPE-R(5)/PPD(5)	4.6	95	136
実施例20	PI-23	CBDA//BAPP	2.5	131	129

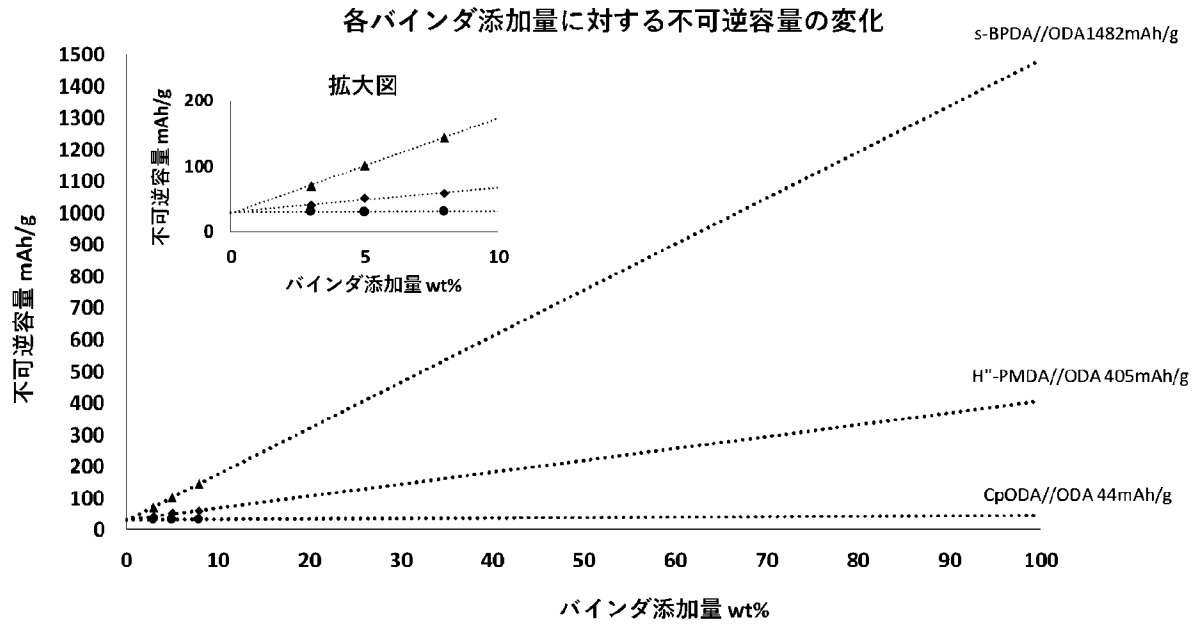
産業上の利用可能性

[0134] 本発明は、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスの電極バインダとして好適に適用することができる。

を有する、蓄電デバイス用負極の製造方法。

[請求項8] 請求項7の負極の製造方法を1工程として有する、蓄電デバイスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>H01M 4/62(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i</p> <p>FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 E; H01M4/134; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/1395; H01M4/139; H01M4/1393; C08G73/10; H01G11/86; H01G11/30; H01M4/38 Z; H01M4/587</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M4/62; C08G73/10; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1393; H01M4/1395; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2023</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2023</p>		
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	WO 2021/053800 A1 (WINGO TECH CO LTD) 25 March 2021 (2021-03-25) claims, paragraphs [0081]-[0096]	1-8
A	WO 2021/153147 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 August 2021 (2021-08-05) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2020/157953 A1 (WINGO TECH CO LTD) 06 August 2020 (2020-08-06) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2014/208704 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 31 December 2014 (2014-12-31) entire text, all drawings	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 March 2023		04 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/001286

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/053800	A1	25 March 2021	(Family: none)	
WO	2021/153147	A1	05 August 2021	CN 115052930	A
				all	
WO	2020/157953	A1	06 August 2020	US 2022/0162445	A1
				all	
				EP 3919548	A1
				KR 10-2020-0096405	A
				CN 111770951	A
				JP 6690057	B1
WO	2014/208704	A1	31 December 2014	US 2016/0137787	A1
				all	
				KR 10-2016-0024979	A
				CN 105492496	A
				JP 2018-172685	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/62(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 E; H01M4/134; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/1395; H01M4/139; H01M4/1393; C08G73/10; H01G11/86; H01G11/30; H01M4/38 Z; H01M4/587</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/62; C08G73/10; H01G11/30; H01G11/86; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/139; H01M4/1393; H01M4/1395; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/053800 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 請求の範囲, [0081]-[0096]</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/153147 A1 (東レ株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 全文、全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/157953 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 全文、全図</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014/208704 A1 (宇部興産株式会社) 31.12.2014 (2014 - 12 - 31) 全文、全図</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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</p>			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	WO 2021/053800 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 請求の範囲, [0081]-[0096]	1-8	A	WO 2021/153147 A1 (東レ株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 全文、全図	1-8	A	WO 2020/157953 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 全文、全図	1-8	A	WO 2014/208704 A1 (宇部興産株式会社) 31.12.2014 (2014 - 12 - 31) 全文、全図	1-8
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	WO 2021/053800 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 25.03.2021 (2021 - 03 - 25) 請求の範囲, [0081]-[0096]	1-8															
A	WO 2021/153147 A1 (東レ株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) 全文、全図	1-8															
A	WO 2020/157953 A1 (ウィンゴーテクノロジー株式会社) 06.08.2020 (2020 - 08 - 06) 全文、全図	1-8															
A	WO 2014/208704 A1 (宇部興産株式会社) 31.12.2014 (2014 - 12 - 31) 全文、全図	1-8															
国際調査を完了した日	22.03.2023	国際調査報告の発送日	04.04.2023														
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）	式部 玲 4X 6111 電話番号 03-3581-1101 内線 3435														

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2023/001286

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/053800 A1	25.03.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/153147 A1	05.08.2021	CN 115052930 A ALL	
WO 2020/157953 A1	06.08.2020	US 2022/0162445 A1 ALL EP 3919548 A1 KR 10-2020-0096405 A CN 111770951 A JP 6690057 B1	
WO 2014/208704 A1	31.12.2014	US 2016/0137787 A1 ALL KR 10-2016-0024979 A CN 105492496 A JP 2018-172685 A	