

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-147144

(P2017-147144A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-28984 (P2016-28984)
(22) 出願日 平成28年2月18日 (2016.2.18)

(71) 出願人 000003218
株式会社豊田自動織機
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(74) 代理人 100105957
弁理士 恩田 誠
(74) 代理人 100068755
弁理士 恩田 博宣
(72) 発明者 中川 雄太
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
(72) 発明者 杉山 佑介
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
Fターム(参考) 5E078 AA15 AB06 BA26 BA42 BA73

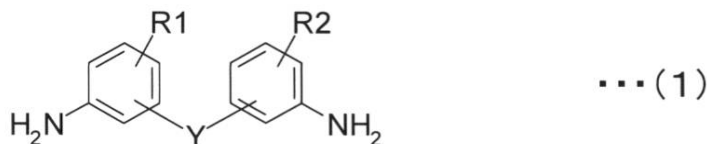
最終頁に続く

(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) 【要約】

【課題】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。

【解決手段】本実施形態の高分子化合物は、ポリアクリル酸と、下記一般式(1)に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンとが縮合してなる化合物であって、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有する。



(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。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

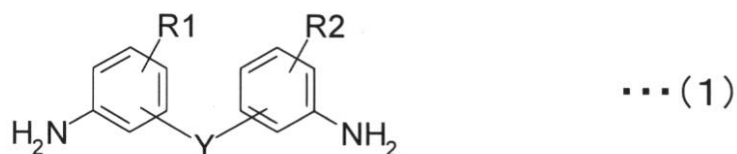
【請求項 1】

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、

ポリアクリル酸と、下記一般式（１）に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンとが縮合してなり、

前記ポリアクリル酸により構成される鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有することを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



10

（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。）

【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、

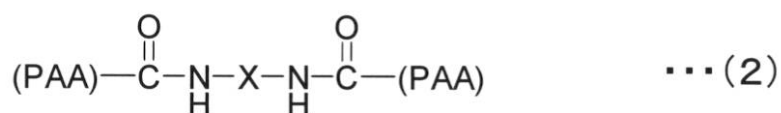
ポリアクリル酸により構成される鎖状構造と、前記鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボキシル基同士を接続する架橋構造とを有し、

20

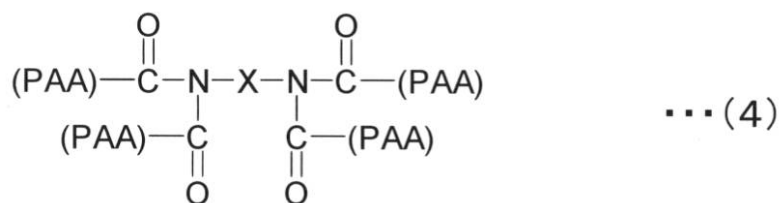
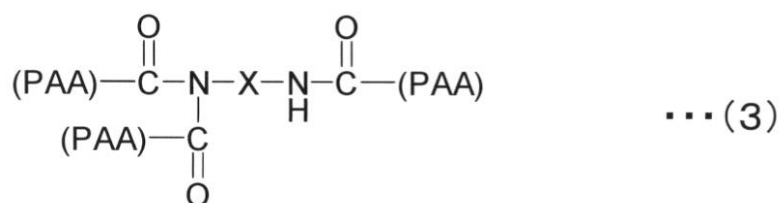
前記架橋構造は、下記一般式（２）～（４）から選ばれる少なくとも一種の架橋構造であり、

前記鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有することを特徴とする高分子化合物。

【化 2】



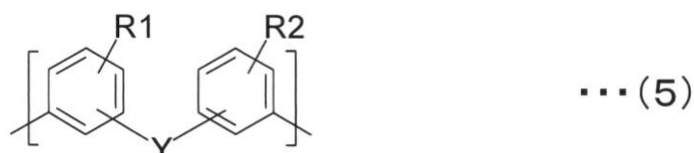
30



40

（ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造を示し、Ｘは、下記一般式（５）に示す構造である。）

【化 3】



（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，Ｒ

50

2はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。)

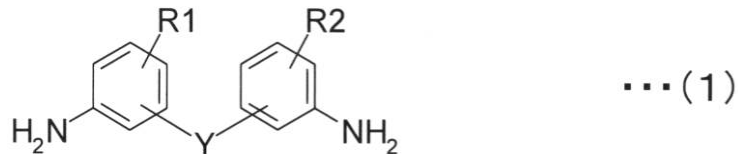
【請求項3】

前記フリーのカルボキシル基に対する前記芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基の割合が0.001～0.15の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の高分子化合物。

【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、ポリアクリル酸と、下記一般式(1)に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンと、非水溶媒とを含有し、液状をなすことを特徴とする中間組成物。

【化4】

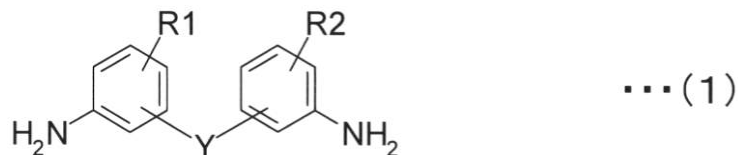


(Yは、炭素数1～4の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、R1、R2はそれぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。)

【請求項5】

請求項2又は請求項3に記載の高分子化合物の製造方法であって、ポリアクリル酸と、下記一般式(1)に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンとを、150～230℃で加熱することを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【化5】



(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。)

【請求項6】

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7】

前記負極活物質は、CaSi₂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6に記載の負極電極。

【請求項8】

請求項7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9】

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、

前記負極活物質として、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

10

20

30

40

50

種を含有することを特徴とする負極電極用スラリー。

【請求項 10】

蓄電装置の負極電極の製造方法であって、

請求項 9 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 11】

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 10 に記載の負極電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【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は増加の一途を辿っており、携帯電話やノート型パソコン等の携帯機器には二次電池が多用されている。また、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。

20

【0003】

ところで、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。そして、活物質層には、活物質を集電体に結着させるための電極用バインダー（結着剤）が含まれることが一般的である。近年、この電極用バインダーとして、安価な高分子化合物であるポリアクリル酸を利用する試みがなされている。例えば、特許文献 1 には、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が開示されている。特許文献 2 には、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が開示されている。特許文献 3 には、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が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【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】

【0005】

本研究者らによる鋭意研究の結果、ポリアクリル酸と、特定の分子構造を有する多官能アミンと、芳香族モノアミン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ことに基づいてなされたものである。

40

【0006】

この発明の目的は、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、その高分子化合物を得るための中間組成物、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、並びに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】

【0007】

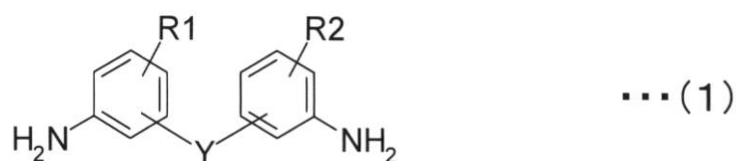
請求項 1 に記載の発明は、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物

50

であって、ポリアクリル酸と、下記一般式（１）に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンとが縮合してなり、前記ポリアクリル酸により構成される鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有することを特徴とする。

【０００８】

【化１】



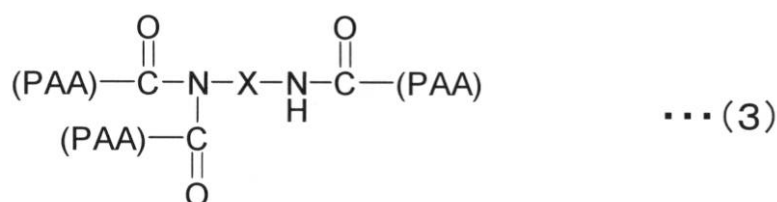
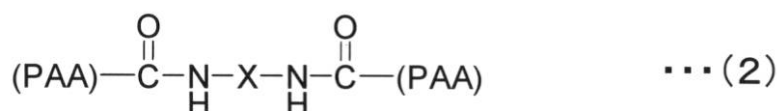
10

（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。）

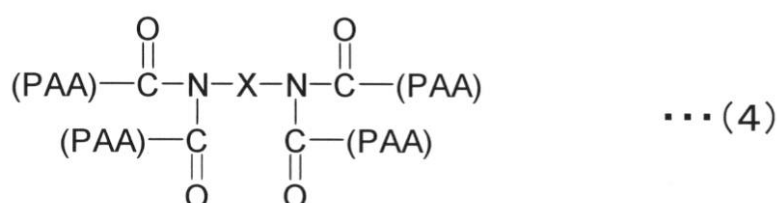
請求項２に記載の発明は、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造と、前記鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボキシル基同士を接続する架橋構造とを有し、前記架橋構造は、下記一般式（２）～（４）から選ばれる少なくとも一種の架橋構造であり、前記鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有することを特徴とする。

【０００９】

【化２】



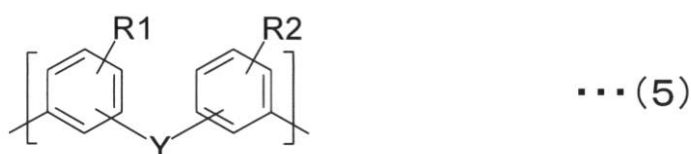
30



（ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造を示し、Ｘは、下記一般式（５）に示す構造である。）

【００１０】

【化３】



（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、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。）

請求項３に記載の発明は、請求項２に記載の高分子化合物において、前記フリーのカル

50

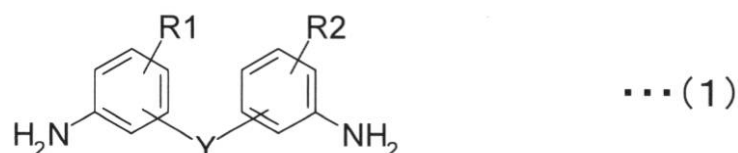
ボキシル基に対する前記芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基の割合が 0.001～0.15 の範囲であることを特徴とする。

【0011】

請求項 4 に記載の発明は、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の中間組成物であって、ポリアクリル酸と、下記一般式 (1) に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンと、非水溶媒とを含有し、液状をなすことを特徴とする。

【0012】

【化 4】



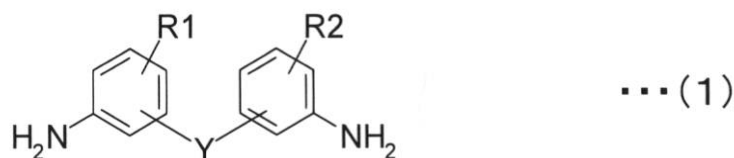
10

(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。)

請求項 5 に記載の発明は、請求項 2 又は請求項 3 に記載の高分子化合物の製造方法であって、ポリアクリル酸と、下記一般式 (1) に示す多官能アミンと、芳香族モノアミンとを、150～230℃で加熱することを特徴とする。

【0013】

【化 5】



20

(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。)

請求項 6 に記載の発明は、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。

30

【0014】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載の負極電極において、前記負極活物質は、CaSi₂ 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。

【0015】

請求項 8 に記載の発明の蓄電装置は、請求項 7 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。

40

請求項 9 に記載の発明は、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、前記負極活物質として、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を含有することを特徴とする。

【0016】

請求項 10 に記載の発明は、蓄電装置の負極電極の製造方法であって、請求項 9 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。

50

【0017】

請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の負極電極の製造方法において、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。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、蓄電装置の特性を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を具体化した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) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノアミンとが縮合してなる化合物である。

【0020】

(A) ポリアクリル酸は、アクリル酸からなるホモポリマーである。ポリアクリル酸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。

【0021】

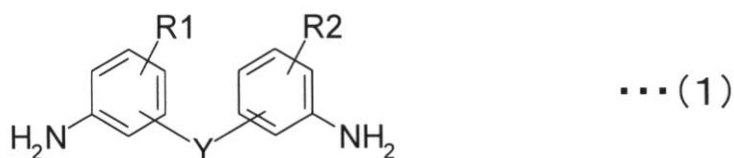
ここで、ポリアミドイミド等の従来の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合には、高分子化合物の重量平均分子量が低下するにしがって、蓄電装置のサイクル特性が低下する傾向がある。これに対して、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合には、高分子化合物を構成するポリアクリル酸の重量平均分子量が低下しても、蓄電装置のサイクル特性が維持される。そのため、(A) ポリアクリル酸として、例えば、250,000以下や100,000以下の低分子量のポリアクリル酸が好適に用いられる。

【0022】

(B) 多官能アミンは、下記一般式(1)に示す構造を有する化合物である。

【0023】

【化6】



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。

【0024】

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。

【0025】

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、

10

20

30

40

50

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。

【0026】

(B) 多官能アミン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)、パラローズアニリンが挙げられる。

10

【0027】

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、及びパラローズアニリンは、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。

20

【0028】

(C) 芳香族モノアミンは、芳香環構造を有する芳香族化合物に、弱塩基を示すアミノ基が結合された芳香族化合物であり、(A) ポリアクリル酸のカルボキシル基と縮合可能なアミノ基を一つのみ有している。

【0029】

芳香環構造としては、例えば、4員環～8員環の単環式の構造や、複数(例えば、2～3)の4員環～8員環が組み合わされた多環式の環状構造が挙げられる。芳香環構造は、炭素からなる環構造であってもよいし、炭素以外の元素を含む複素環構造であってもよい。また、(C) 芳香族モノアミンは、一級アミンであってもよいし、二級アミンであってもよい。

30

【0030】

(C) 芳香族モノアミンの具体例としては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、2-アミノアントラセン、1-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン、1-アミノピレン、2-アミノピレン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、3-ブロモアニリン、4-ブロモアニリン、2-ヨードアニリン、3-ヨードアニリン、4-ヨードアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、4-アミノトリフェニルアミン、2, 3-ジフルオロアニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、2, 5-ジフルオロアニリン、2, 6-ジフルオロアニリン、3, 4-ジフルオロアニリン、3, 5-フルオロアニリン、2, 3-ジクロロアニリン、2, 4-ジクロロアニリン、2, 5-ジクロロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、3, 4-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 3-ジブロモアニリン、2, 4-ジブロモアニリン、2, 5-ジブロモアニリン、2, 6-ジブロモアニリン、3, 4-ジブロモアニリン、3, 5-ジブロモアニリン、2, 3-ジヨードアニリン、2, 4-ジヨードアニリン、2, 5-ジヨードアニリン、2, 6-ジヨードアニリン、3, 4-ジヨードアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、2, 3-ジメチルアニリン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、2, 3, 5-トリフルオロアニリン、2, 3, 6-トリフルオロアニリン、2,

40

50

4, 5-トリフルオロアニリン、3, 4, 5-トリフルオロアニリン、2, 4, 6-トリクロロアニリン、2, 3, 4-トリクロロアニリン、2, 3, 5-トリクロロアニリン、2, 3, 6-トリクロロアニリン、2, 4, 5-トリクロロアニリン、3, 4, 5-トリクロロアニリン、2, 4, 6-トリプロモアニリン、2, 3, 4-トリプロモアニリン、2, 3, 5-トリプロモアニリン、2, 3, 6-トリプロモアニリン、2, 4, 5-トリプロモアニリン、3, 4, 5-トリプロモアニリン、2, 4, 6-トリヨードアニリン、2, 3, 4-トリヨードアニリン、2, 3, 5-トリヨードアニリン、2, 3, 6-トリヨードアニリン、2, 4, 5-トリヨードアニリン、3, 4, 5-トリヨードアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、2, 3, 4-トリメチルアニリン、2, 3, 5-トリメチルアニリン、2, 3, 6-トリメチルアニリン、2, 4, 5-トリメチルアニリン、3, 4, 5-トリメチルアニリン、N, N-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-アニシジン、3-アニシジン、4-アニシジン、2-アミノベンゼンチオール、3-アミノベンゼンチオール、4-アミノベンゼンチオール、2-アミノベンゾニトリル、3-アミノベンゾニトリル、4-アミノベンゾニトリルが挙げられる。上記の芳香族モノアミン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。

10

【0031】

(A) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノアミンとの配合割合は、(A) ポリアクリル酸に由来するカルボキシル基の総数「a」と、(B) 多官能アミンに由来するアミノ基の総数「b」と、(C) 芳香族モノアミン由来するアミノ基の総数「c」とが以下の関係式1を満たす配合割合に設定される。そして、好ましくは、更に以下の関係式2及び関係式3を満たす配合割合に設定される。

20

【0032】

関係式1： $a > b + c$

関係式2： $a/b = 1.5/1 \sim 15/1$ （より好ましくは、 $2/1 \sim 10/1$ ）

関係式3： $c/(a-b-c) = 0.001/1 \sim 0.15/1$ （より好ましくは、 $0.01/1 \sim 0.1/1$ ）

関係式1を満たすことにより、(A) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノアミンとが縮合してなる高分子化合物において、フリーのカルボキシル基が残存するように上記の配合割合が設定される。関係式2及び関係式3を満たすことにより、当該高分子化合物において、フリーのカルボキシル基と (C) 芳香族モノアミンが付加されたカルボキシル基とが特定の比率で存在するように上記の配合割合が設定される。

30

【0033】

本実施形態の高分子化合物は、(A) ポリアクリル酸、(B) 多官能アミン、及び (C) 芳香族モノアミンを溶媒中で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。

【0034】

混合工程は、(A) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノアミンと溶媒とが混合されてなる液状の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) ポリアクリル酸、(B) 多官能アミン、及び (C) 芳香族モノ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。

40

【0035】

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) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノ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、(A) ポリアクリル酸と、(B) 多官能アミン及び (C) 芳香族モノアミンとの間にアミド結合部やイミド結合部を効率的に形成する観点から、 $150 \sim 230^\circ\text{C}$ 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

50

り好ましい。また、この加熱温度を高めると、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。

【0036】

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、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカルボジイミド、塩酸1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、ジフェニルリン酸アジド、BOP試薬等の脱水縮合触媒を有効に用いることができる。これらの触媒を添加した場合には、アミド結合及びイミド結合をより低温で形成できるため、高分子化合物の製造効率が高められる。

10

【0037】

加熱工程に供される中間組成物は、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、中間組成物に含有される（A）ポリアクリル酸、（B）多官能アミン、及び（C）芳香族モノアミンが会合して、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。

20

【0038】

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）ポリアクリル酸と（B）多官能アミン及び（C）芳香族モノアミンとの縮合反応が進行しやすくなる。

【0039】

そして、加熱工程を経ることにより、（A）ポリアクリル酸と（B）多官能アミンと（C）芳香族モノアミン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）ポリアクリル酸のカルボキシル基と、（B）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）ポリアクリル酸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）ポリアクリル酸のカルボキシル基と、（C）芳香族モノアミン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、芳香族モノアミンが付加されたカルボキシル基を有していると考えられる。

30

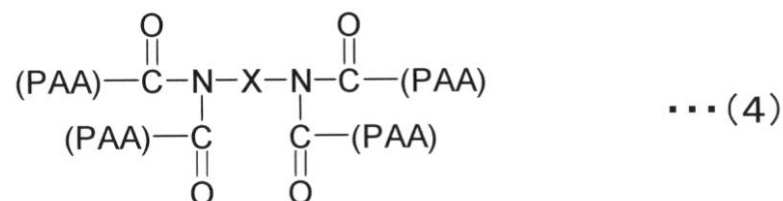
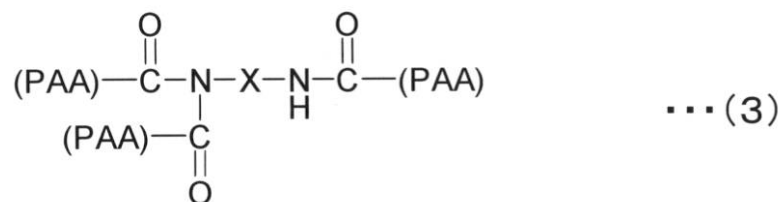
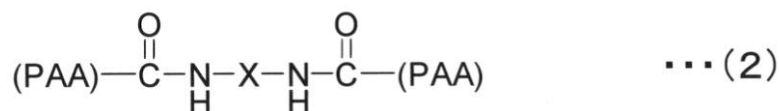
【0040】

つまり、高分子化合物は、ポリアクリル酸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キシル基同士を接続する架橋構造とを有する。そして、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造には、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とが存在し、架橋構造は、下記一般式（2）～（4）から選ばれる少なくとも一種の架橋構造である。なお、高分子化合物の鎖状構造において、フリーのカルボキシル基に対する芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基の割合（芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基／フリーのカルボキシル基）は、0.001～0.15の範囲であることが好ましい。

40

【0041】

【化 7】



10

一般式（２）～（４）において、PAAは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造を示している。また、Xは、下記一般式（５）に示す構造である。イミド構造を有する一般式（３）～（４）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キシル基が、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。

20

【００４２】

【化 8】



30

一般式（５）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（５）におけるYは、一般式（１）におけるYに準じた構造となる。

【００４３】

一般式（５）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、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。

40

【００４４】

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

【００４５】

また、本実施形態の高分子化合物は、第２の架橋構造を更に有する高分子化合物であってもよい。

例えば、第２の架橋構造を更に有する高分子化合物として、（Ａ）ポリアクリル酸と（

50

B) 一般式(1)で示される多官能アミンと、その他の多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物であってもよい。この場合、一般式(1)で示される多官能アミン由来の架橋構造に加えて、その他の多官能アミン由来の第2の架橋構造を更に有する高分子化合物となる。この第2の架橋構造を付加することにより、高分子化合物の強度や柔軟性等の物性を調整することができる。

【0046】

その他の多官能アミンとしては、例えば、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、2-アミノアニリン(1, 2-フェニレンジアミン)、3-アミノアニリン(1, 3-フェニレンジアミン)、4-アミノアニリン(1, 4-フェニレンジアミン)、2, 4-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、1, 3-ジイミノイソインドリンが挙げられる。

10

【0047】

その他の多官能アミンの配合割合は、(B)一般式(1)で示される多官能アミン10質量部に対して1質量部以下であることが好ましい。上記割合とすることにより、高分子化合物の強度や柔軟性等の物性が大きく変化して負極バインダーに適さなくなることを抑制できる。

【0048】

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。

20

【0049】

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。

【0050】

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。

30

【0051】

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。

【0052】

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。

【0053】

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。

40

【0054】

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

50

得られるシリコン材料である。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。なお、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用いてもよい。

【0055】

スラリーに混合される負極用バインダーとしては、上記中間組成物が用いられる。

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。

10

【0056】

これらの他の負極用バインダーのうち、一種のみを併用してもよいし、二種以上を併用してもよい。なお、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、中間組成物の固形分が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。

【0057】

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。また、負極活物質が国際公開2014/080608号に開示される上記シリコン材料である場合には、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、3：1～7.5：1の範囲であることが好ましく、4：1～5：1の範囲であることがより好ましい。

20

【0058】

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。

30

【0059】

導電助剤としては、二次電池等の蓄電装置の負極電極に用いられる公知の導電助剤を用いることができる。導電助剤の具体例としては、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック等が挙げられる。これらの導電助剤のうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0060】

なお、スラリー中に導電助剤を含有させる場合には、導電助剤と共に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤の具体例としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、トリアジン化合物等が挙げられる。これらの分散剤のうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

40

【0061】

次いで、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処理するとともに、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）ポリアクリル酸と（B）多官能アミン及び（C）芳香族モノ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。なお、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。

50

【0062】

乾燥処理及び加熱処理の具体的方法としては、例えば、常圧下又は減圧下において、熱風、赤外線、マイクロ波、高周波等の熱源を用いて加熱する方法が挙げられる。加熱処理を行う際には、負極活物質層側から加熱するよりも集電体側から加熱することが好ましい。また、乾燥処理は、高温で素早く加熱するよりも、低温でゆっくりと加熱することが好ましく、加熱処理は、低温でゆっくり加熱するよりも、高温で素早く加熱することが好ましい。このように加熱することにより、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。

【0063】

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。

【0064】

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有効に用いることができる。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。

【0065】

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、(A) ポリアクリル酸と (B) 多官能アミンと (C) 芳香族モノアミンとが縮合してなる化合物であって、(A) ポリアクリル酸により構成される鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有する。また、本実施形態の高分子化合物は、ポリアクリル酸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キシル基同士を接続する架橋構造とを有し、架橋構造は、上記一般式(2)～(4)から選ばれる少なくとも一種の架橋構造である。鎖状構造は、フリーのカルボキシル基と、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基とを有する。

【0066】

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。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。

【0067】

特に、本実施形態の高分子化合物は、蓄電装置のサイクル特性を向上させる効果に優れている。すなわち、ポリアクリル酸やポリアクリル酸の誘導体からなる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、負極電極の作製時に行われる加熱処理等によって、鎖状構造が有するカルボキシル基同士が脱水縮合し、酸無水物構造による架橋構造が形成されることがある。酸無水物構造による架橋構造は、その長さが短いことから、当該架橋構造が過剰に形成されると、鎖状構造同士が密に接近した状態となって、高分子化合物が剛直化し、高分子化合物の柔軟性が損なわれてしまう。

【0068】

こうした問題に対して、本実施形態の高分子化合物では、鎖状構造が有するカルボキシル基の一部を、芳香族モノアミンによりキャップされた構造として、酸無水物構造を形成できない側鎖としている。これにより、酸無水物構造を形成可能なカルボキシル基の数が少なくなり、酸無水物構造による架橋構造が過剰に形成されることが抑制される。加えて、カルボキシル基に結合された芳香族モノアミンが有する芳香環構造は、鎖状構造同士が接近することに対する大きな立体障害となる。そのため、本実施形態の高分子化合物は、鎖状構造同士が接近し難い性質を有しており、こうした性質によっても、酸無水物構造に

よる架橋構造が過剰に形成されることが抑制される。

【0069】

このように、本実施形態の高分子化合物は、酸無水物構造による架橋構造の過剰な形成が抑制されることによって、その柔軟性が確保されている。これにより、負極用バインダーとして用いた場合に、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する追従性に優れたものとなる。また、酸無水物構造による架橋構造の過剰な形成が抑制されることによって、高分子化合物の網目構造が過剰に密になることが抑制されて、高分子化合物の内部をリチウム等が通過しやすくなる。これらの結果、蓄電装置のサイクル特性が高められる。

【0070】

(2) 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、ポリアクリル酸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、負極電極を作成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、負極電極の生産性の向上を図ることが容易である。

【0071】

(3) 上記一般式(5)に示す、架橋構造の部分構造において、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。

上記構成によれば、架橋構造内に運動が可能な部分構造を有するため、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。

【実施例】

【0072】

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＞

ポリアクリル酸と特定の分子構造を有する多官能アミンと芳香族モノアミンとを縮合してなる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蓄電装置の電池特性を評価した。また、比較対象として、ポリアクリル酸と特定の分子構造を有する多官能アミンとを縮合してなる高分子化合物、ポリアクリル酸と特定の分子構造を有する多官能アミンと非芳香族モノアミンとを縮合してなる高分子化合物、ポリアクリル酸と芳香族モノアミンとを縮合してなる高分子化合物、又はポリアクリル酸を負極用バインダーとして用いた場合における蓄電装置の電池特性を評価した。

【0073】

なお、以下では、ポリアクリル酸を「PAA」、N-メチル-2-ピロリドン「NMP」と、それぞれ表記する。

(実施例1：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+4-アミノフェノール)

重量平均分子量25万のPAAをNMPに溶解させて、15質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液12.7g(PAAのモノマー換算で26.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの50質量%NMP溶液1.05g(2.64mmol)と、4-アミノフェノールの50質量%NMP溶液0.144g(0.66mmol)とを加えて、室温にて30分間攪拌した。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて2時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、実施例1の中間組成物をNMP溶液の状態で得た。

【0074】

(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25万のPAAをNMPに溶解させて、15質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液12.7g(PAAのモノマー換算で26.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの50質量%NMP溶液1.05g(2.64mmol)を加えて、室温にて30分間攪拌した。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて2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。

【0075】

(参考例2：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+モルホリン)

重量平均分子量25万のPAAをNMPに溶解させて、15質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液12.7g(PAAのモノマー換算で26.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの50質量%NMP溶液1.05g(2.64mmol)と、モルホリンの50質量%NMP溶液0.04g(0.66mmol)とを加えて、室温にて30分間攪拌した。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて2時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、参考例2の中間組成物をNMP溶液の状態を得た。

【0076】

(参考例3：PAA+4, 4'-ジアミノジフェニルメタン+ベンジルアミン)

重量平均分子量25万のPAAをNMPに溶解させて、15質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液12.7g(PAAのモノマー換算で26.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの50質量%NMP溶液1.05g(2.64mmol)と、ベンジルアミンの50質量%NMP溶液0.141g(0.66mmol)とを加えて、室温にて30分間攪拌した。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて2時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、参考例3の中間組成物をNMP溶液の状態を得た。

【0077】

(参考例4：PAA+4-アミノフェノール)

重量平均分子量25万のPAAをNMPに溶解させて、15質量%のPAA/NMP溶液を調製し、このPAA/NMP溶液12.7g(PAAのモノマー換算で26.5mmol)を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に4-アミノフェノールの50質量%NMP溶液1.15g(5.28mmol)とを加えて、室温にて30分間攪拌した。その後、ディーン・スターク装置を用いて、110℃にて2時間、加熱処理(予備加熱処理)することにより、参考例4の中間組成物をNMP溶液の状態を得た。

【0078】

(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。

【0079】

(電極シートの作製)

上記シリコン材料72.5質量部、アセチレンブラック13.5質量部、実施例1の中間組成物のNMP溶液14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30μm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20μm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

10

20

30

40

50

により、電解銅箔と負極活物質層を強固に密着接合させた。

【0080】

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時間の加熱処理を行うことにより、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。

【0081】

また、実施例1のNMP溶液に代えて、PAA、各参考例の中間組成物を用いて同様の電極シートを作製した。

（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500μm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。なお、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celgard2400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させた非水電解質を用いた。

【0082】

（電池特性の評価）

得られたリチウムイオン二次電池について、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。

【0083】

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

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。

【0084】

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

【0085】

【表1】

試験例	1	2	3	4	5	6
負極用バインダー	実施例1	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	PAA
多官能アミン	有	有	有	有	無	無
モノアミン	芳香族	—	非芳香族	非芳香族	芳香族	—
初期放電容量 (mAh/g)	1700	1705	1720	1777	1520	1811
初期効率(%)	83	83	83.4	82.5	71.8	83.2
サイクル特性(%) 50サイクル	78.2	73.6	66.3	70.8	19.5	28.9

表1に示すように、PAAを負極用バインダーとして用いた試験例6、及び多官能アミンを縮合させていない高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例5と比較して、多官能アミンを縮合させた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例1～4においては、サイクル特性の評価が高くなることが確認できた。この結果から、多官能ア

ミンにより形成される架橋構造の存在がサイクル特性に大きな影響を与えていることが示唆される。

【0086】

そして、多官能アミンを縮合させて架橋構造を形成した高分子化合物のなかでも、芳香族モノアミンを縮合させた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例1は、芳香族モノアミンを縮合させていない高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例2と比較して、サイクル特性の評価が高くなることが確認できた。一方、非芳香族モノアミンを縮合させた高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例3及び試験例4は、芳香族モノアミンを縮合させていない高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例2と比較して、サイクル特性の評価が低くなることが確認できた。

10

【0087】

この結果から、具体的なメカニズムは不明であるが、多官能アミンを縮合させて架橋構造を形成した高分子化合物における、モノアミンの縮合によるサイクル特性の向上効果は、非芳香族モノアミンを縮合させた場合には得られない、芳香族モノアミンを縮合させた場合に特有の効果であることが示唆される。

【0088】

<試験2>

実施例1及び参考例1の電極シートについて、特定の充電状態（15%、85%）における充電時及び放電時の各電気抵抗を測定した。

【0089】

20

（リチウムイオン二次電池の作製）

$\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ で表される正極岩塩構造のリチウム含有金属酸化物94質量部、アセチレンブラック3質量部、ポリフッ化ビニリデン3質量部をNMPに分散させ、スラリーを調製した。集電体としての $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の表面に対して、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、アルミ箔上に正極活物質層を形成した。次いで、ロールプレス機を用いて、正極活物質層の厚さが $60\mu\text{m}$ となるようにアルミ箔及び正極活物質層を圧縮することにより、アルミ箔と正極活物質層を強固に密着接合させた。その後、NMPが除去されて乾燥した状態の正極活物質層に対して、真空中（減圧下）にて 120°C 、6時間の加熱処理を行うことにより、正極用の電極シートを得た。

30

【0090】

次いで、厚み $20\mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンフィルムからなるセパレータを、上記の正極用の電極シートと、実施例1又は参考例1の負極用の電極シートとにより挟持させて、極板群とした。そして、ラミネートフィルムからなるとともに一辺が開放された袋状のフィルム部材の内部に、上記の極板群を位置させるとともに非水電解質を注入した。非水電解質としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比3：4：3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させた非水電解質を用いた。その後、フィルム部材の開放された一辺を封止することにより、フィルム部材内に、極板群及び非水電解質が気密に密閉されたリチウムイオン二次電池を得た。

40

【0091】

（電気抵抗の測定）

得られたリチウムイオン二次電池を 0.33C 相当の電流でSOC100%として4.5Vまで充電した。充電後、10分間静置し、 0.33C 相当の電流でSOC0%として2.5Vまで放電した。その後、SOC85%として4.2Vまで1C相当の電流で充電を行うとともに、その際の電気抵抗（充電時の電気抵抗85%）を測定した。さらに、10分間静置し、1C相当の電流で放電を行うとともに、その際の電気抵抗（放電時の電気抵抗85%）を測定した。また、充電電圧をSOC15%、2.8Vとして、充放電時の電気抵抗15%を同様に測定した。それらの結果を表2に示す。

【0092】

50

【表 2】

試験例		7	8
負極用バインダー		実施例 1	参考例 1
多官能アミン		有	有
モノアミン		芳香族	—
充電時の 電気抵抗 (Ω)	15%	7.38	8.66
	85%	3.78	4.64
放電時の 電気抵抗 (Ω)	15%	4.70	5.31
	85%	3.74	4.66

10

表 2 に示すように、芳香族モノアミンを縮合させていない参考例 1 の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例 8 と比較して、芳香族モノアミンを縮合させた実施例 1 の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例 7 では、各電圧での充放電時の電気抵抗が減少することが確認できた。この結果から、試験 1 において確認された、芳香族モノアミンを縮合させ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得られるサイクル特性の向上効果は、電気抵抗が減少することに起因すると考えられる。

【0093】

20

<試験 3>

PAA と特定の分子構造を有する多官能アミンと芳香族モノアミンとを縮合してなる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、芳香族モノアミンの配合割合を異ならせた場合における蓄電装置の電池特性の変化について評価した。

【0094】

(実施例 1-1 ~ 1-4 : PAA + 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン + 4-アミノフェノール)

実施例 1 の中間組成物について、4-アミノフェノール（芳香族モノアミン）の配合量を異ならせて、実施例 1-1 ~ 1-4 の中間組成物を得た。各実施例における 4-アミノフェノールの配合量は、表 3 における芳香族モノアミンの欄に示すとおりである。実施例 1-1 ~ 1-4 については、4-アミノフェノール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。なお、実施例 1-3 は、実施例 1 と同一の中間組成物である。

30

【0095】

(電池特性の評価)

実施例 1-1 ~ 1-4 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バインダーとする電極シートを作製した。電極シートの作製方法は、試験 1 の方法と同じである。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 3 に示す。なお、リチウムイオン二次電池の作成方法、及びリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験 1 の方法と同じである。

40

【0096】

また、表 3 において、「a」は、PAA に由来するカルボキシル基の総数（PAA のモノマー換算のモル数）であり、「b」は、多官能アミンに由来するアミノ基の総数（多官能アミンのモル数 × 多官能アミンのアミノ基の数（2））であり、「c」は、芳香族モノアミン由来するアミノ基の総数（芳香族モノアミンのモル数）である。

【0097】

【表 3】

試験例	9	10	11	12
負極用バインダー	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4
PAA (mmol)	26.5	26.5	26.5	26.5
多官能アミン (mmol)	2.64	2.64	2.64	2.64
芳香族モノアミン (mmol)	0.07	0.25	0.66	1.0
a / b	5/1	5/1	5/1	5/1
c / (a - b - c)	0.003/1	0.012/1	0.032/1	0.049/1
初期放電容量 (mAh / g)	1699	1711	1700	1678
初期効率 (%)	82.8	83.1	83	82.5
サイクル特性 (%) 50 サイクル	73.7	76.9	78.2	75.6

10

20

表 3 に示すように、試験例 9 ～ 11 の結果から、芳香族モノアミンの配合割合が増加するにしたがってサイクル特性が向上する傾向が確認できた。また、試験例 11 ～ 12 の結果から、ある範囲を超えると、芳香族モノアミンの配合割合が増加するにしたがって、芳香族モノアミンによるサイクル特性の向上効果が小さくなる傾向が確認できた。これらの結果から、芳香族モノアミンの配合割合には、サイクル特性の向上効果の観点において、より好適な範囲が存在することが示唆される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i> 4/48 (2010.01)	H O 1 M 4/48	
<i>H O 1 M</i> 4/139 (2010.01)	H O 1 M 4/139	
<i>H O 1 M</i> 4/1393 (2010.01)	H O 1 M 4/1393	
<i>H O 1 M</i> 4/1395 (2010.01)	H O 1 M 4/1395	
<i>H O 1 G</i> 11/38 (2013.01)	H O 1 G 11/38	
<i>H O 1 G</i> 11/06 (2013.01)	H O 1 G 11/06	

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA17 CA08 CA09 CB01 CB02 CB07
CB08 CB09 CB11 DA11 EA08 EA10 EA23 EA24 FA02 HA02