



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I692902 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：105124760

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/139 (2010.01)**H01M4/133 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M4/36 (2006.01)**H01M4/62 (2006.01)*

(30)優先權：2015/08/04 日本

2015-154573

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：西浦克典 NISHIURA, KATSUNORI (JP)；猿山雅亮 SARUYAMA, MASAKI (JP)；

坂田佳廣 SAKATA, YOSHIHIRO (JP)；大西仁志 ONISHI, HITOSHI (JP)；江田

昭 EDA, AKIRA (JP)；房楠 FANG, NAN (CN)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

JP 2014-078416A

WO 2015/046304A1

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 57 頁

(54)名稱

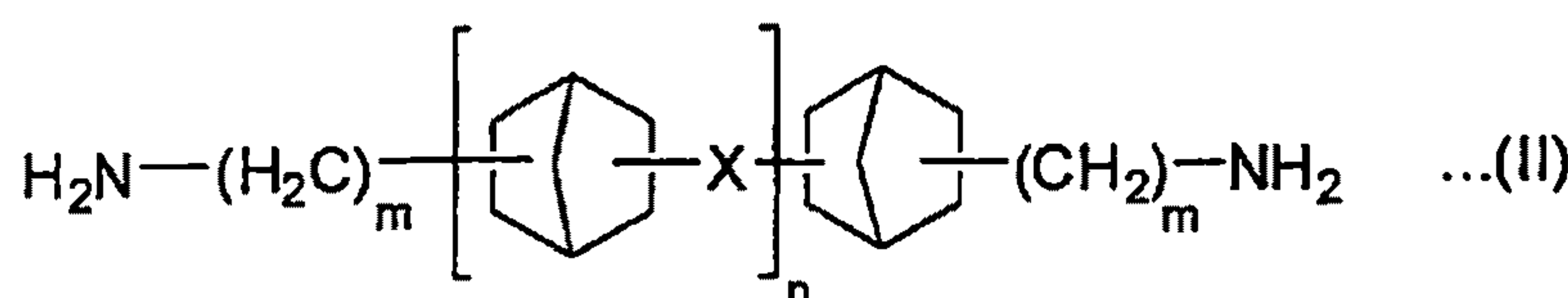
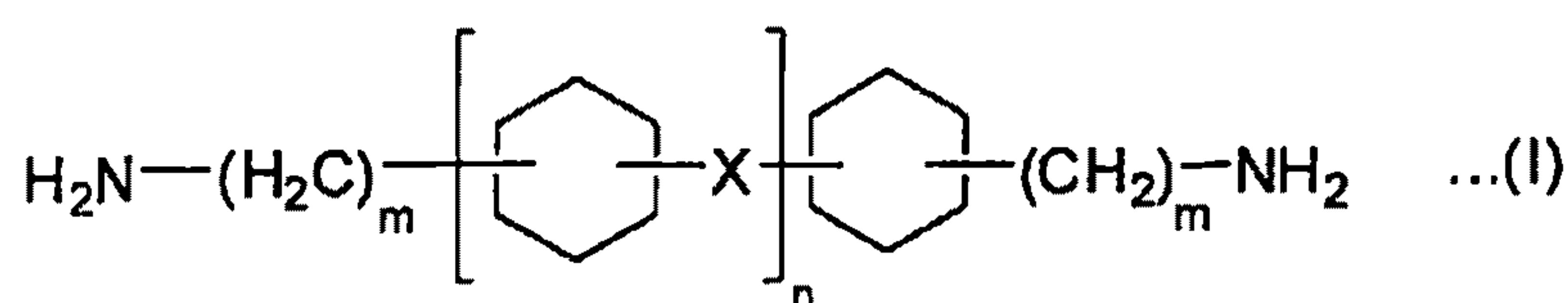
鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏、鋰離子二次電池用之負極、鋰離子二次電池用之負極之製造方法及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種混合材糊膏，其係用於製造不易發生因體積變化所造成之循環劣化、且不易發生因充電時之聚醯亞胺還原所造成之初次充放電效率降低的鋰離子二次電池用負極。

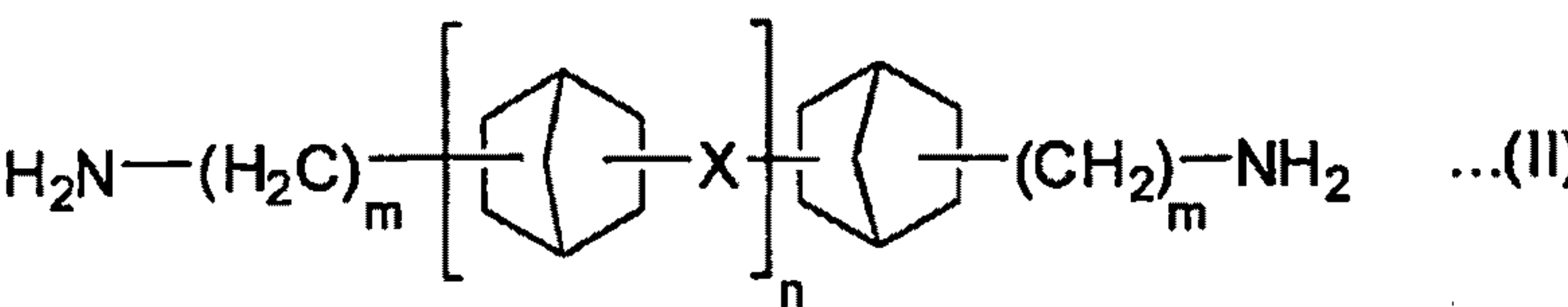
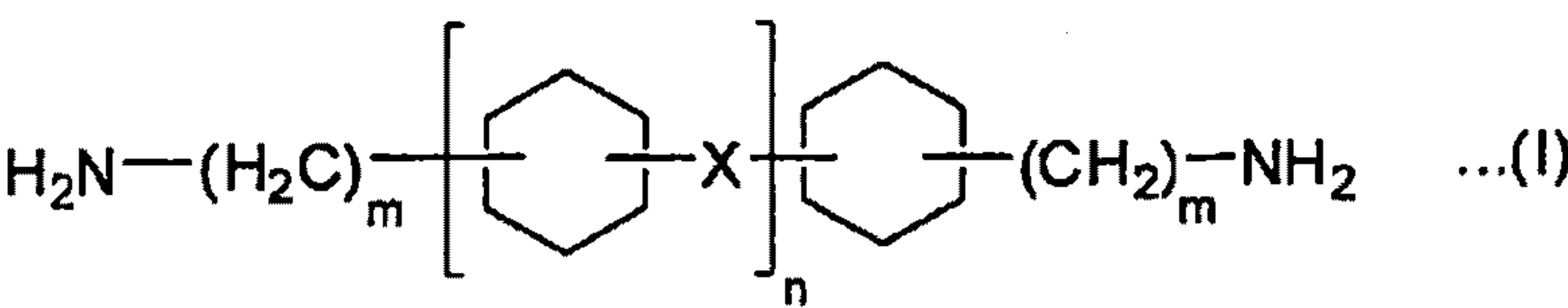
為了解決上述目的，本發明係藉由一種鋰離子二次電池負極用混合材糊膏，其含有黏結劑樹脂用組成物與負極活性物質；上述黏結劑樹脂用組成物係含有由二胺化合物與四羧酸二酐所得之聚醯胺酸及/或對應之聚醯亞胺，且上述二胺化合物係含有由下述一般式(I)或(II)所示之二胺；上述負極活性物質係含有由 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物及碳粒子。

[化 1]



特徵化學式：

[化 1]



I692902

發明摘要

※ 申請案號：105124760

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

※ 申請日：105/08/04

※ I P C 分類：H01M 4/1393 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

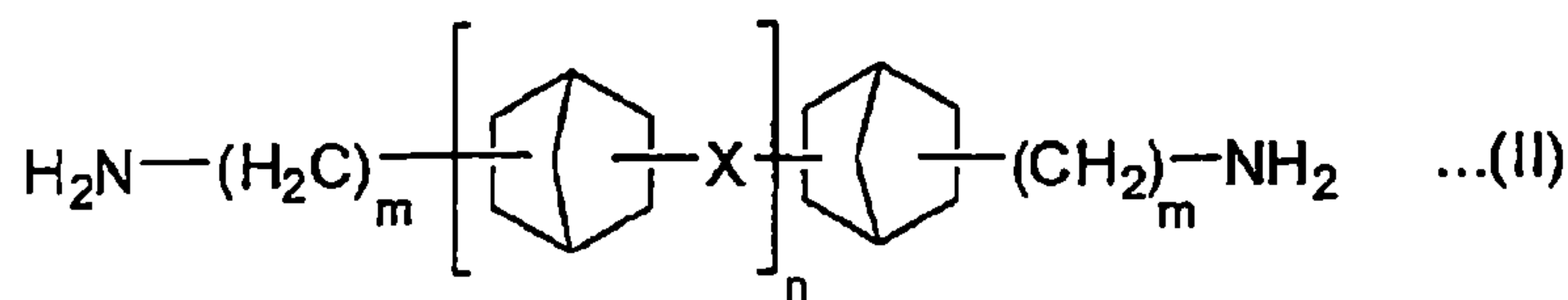
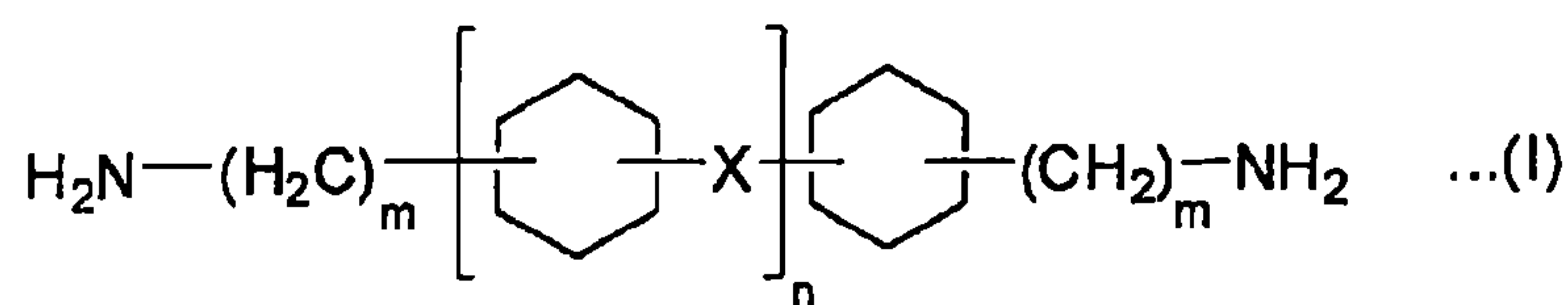
鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏、鋰離子二次電池用之負極、鋰離子二次電池用之負極之製造方法及鋰離子二次電池

【中文】

本發明之目的在於提供一種混合材糊膏，其係用於製造不易發生因體積變化所造成之循環劣化、且不易發生因充電時之聚醯亞胺還原所造成之初次充放電效率降低的鋰離子二次電池用負極。

為了解決上述目的，本發明係藉由一種鋰離子二次電池負極用混合材糊膏，其含有黏結劑樹脂用組成物與負極活性物質；上述黏結劑樹脂用組成物係含有由二胺化合物與四羧酸二酐所得之聚醯胺酸及/或對應之聚醯亞胺，且上述二胺化合物係含有由下述一般式(I)或(II)所示之二胺；上述負極活性物質係含有由 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物及碳粒子。

[化 1]



【英文】

【代表圖】

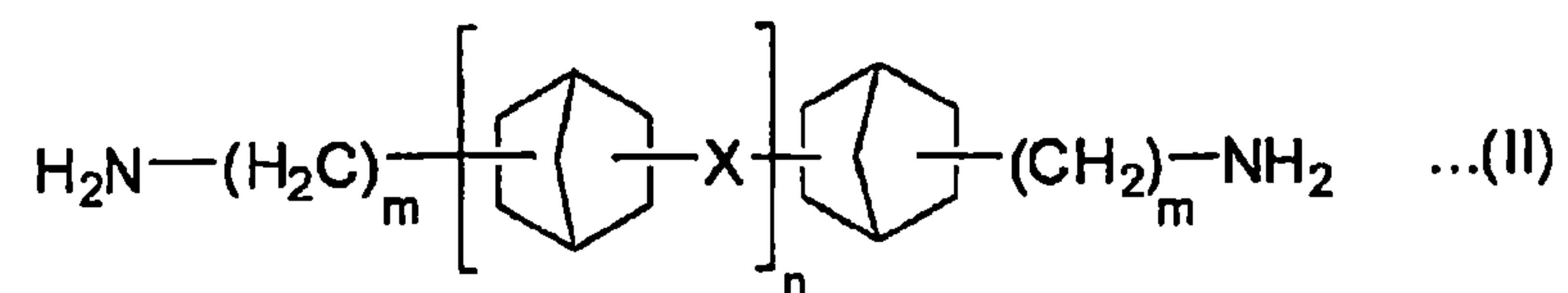
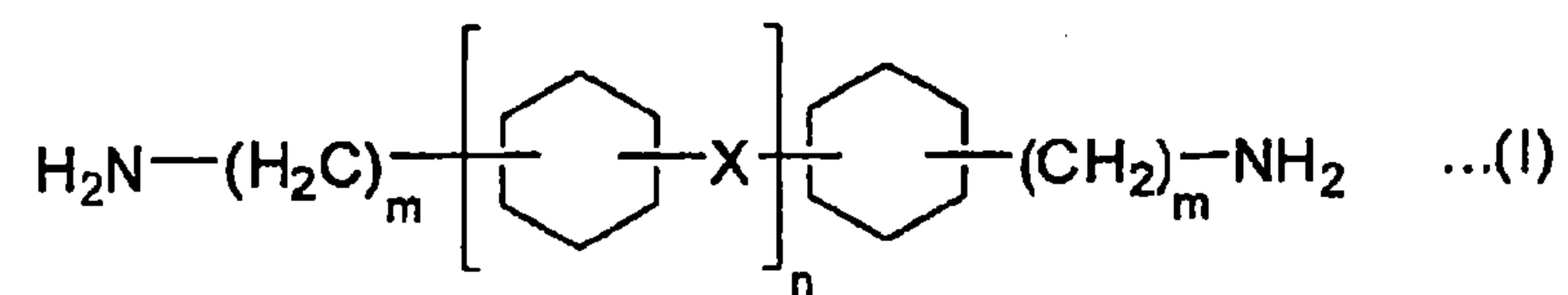
【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[化 1]



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏、鋰離子二次電池用之負極、鋰離子二次電池用之負極之製造方法及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏、鋰離子二次電池用負極、鋰離子二次電池用負極之製造方法及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】近年來，電子機器之小型化與輕量化進展，作為其電源係期盼能量密度高之二次電池。所謂二次電池，係可充放電之電池，正極活性物質與負極活性物質經由電解質進行化學反應，將藉此所產生之化學能量重複利用作為電能量。此種二次電池中，鋰離子二次電池已作為具有高能量密度者而實用化。鋰離子二次電池之正極活性物質中，主要使用鋰鈷複合氧化物等之含鋰金屬複合氧化物；負極活性物質中，主要使用碳材料。

【0003】又，鋰離子二次電池等之二次電池中，作為用於將活性物質固定於集電體之黏結劑，大多使用聚偏二氟乙烯(以下簡稱為「PVDF」)。

【0004】作為鋰離子二次電池之負極活性物質，具有大幅超越碳材料之理論容量的充放電容量、下一世代的負極活性物質正進行開發中。尤其是使用了矽原子或錫原子等的負極活性物質，由於具有較大之充放電容量，故期待其實用化。然而，矽原子或錫原子由於隨著鋰離子之吸藏、釋出的體積變化非常大，故此等之負極活性

物質隨著充放電循環的膨脹、收縮程度較大。因此，在使用矽原子或錫原子等作為負極活性物質、並使用習知之 PVdf 等作為黏結劑的情況，由於上述活性物質粒子之膨脹及收縮，有活性物質粒子發生微粉化、或由黏結劑脫離等情形。此微粉化及脫離係容易造成電池的循環劣化。又，尚要求在對鋰離子二次電池之黏結劑依短時間進行充放電時，可對應因急遽之離子移動所造成之電池發熱的高耐熱性。因此，提案有將機械強度與耐熱性優越之聚醯亞胺使用於黏結劑的電極(參照專利文獻 1~8)。

【0005】然而，習知之以聚醯亞胺作為黏結劑的鋰離子二次電池，雖然循環特性及耐熱性優越，但有初次充放電效率低的缺點(專利文獻 9)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本專利特開平 10-312791 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2011-40326 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2010-238562 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-86480 號公報

[專利文獻 5]國際公開第 2010/150513 號公報

[專利文獻 6]國際公開第 2011/040308 號公報

[專利文獻 7]日本專利特開 2011-142068 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2011-216320 號公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2011-60676 號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻 1]J. Mater. Chem, 2010, 20, 5404-5410.

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 再者，習知之以聚醯亞胺黏結劑作為黏結劑的鋰離子二次電池之初次充放電效率低的原因，可認為係充電時之聚醯亞胺被還原所致(非專利文獻 1)。

【0009】 本發明之目的在於提供一種混合材糊膏，係用於製造於鋰離子二次電池用負極中，不易發生因充電時之聚醯亞胺還原所造成之初次充放電效率降低的負極，並提供具有此種特性之負極、以及具有此種負極的鋰離子二次電池。

(解決問題之技術手段)

【0010】 本發明之第一係關於以下所示之鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏。

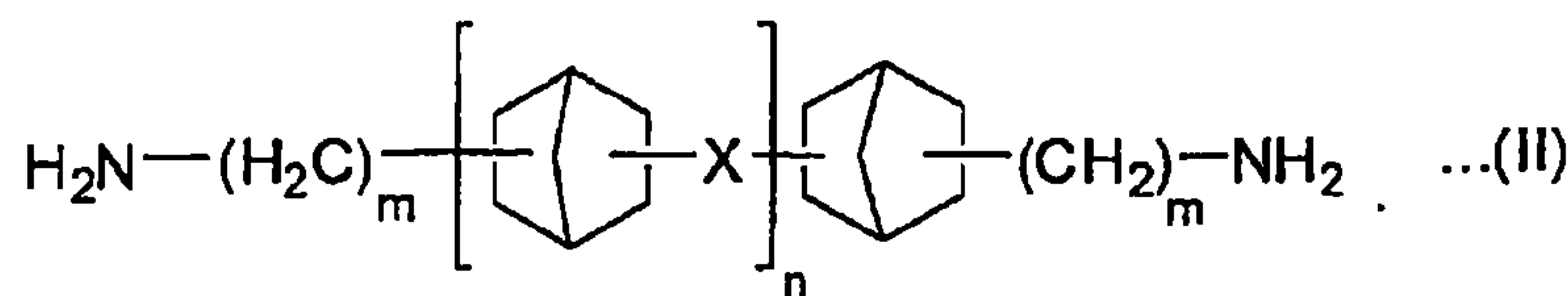
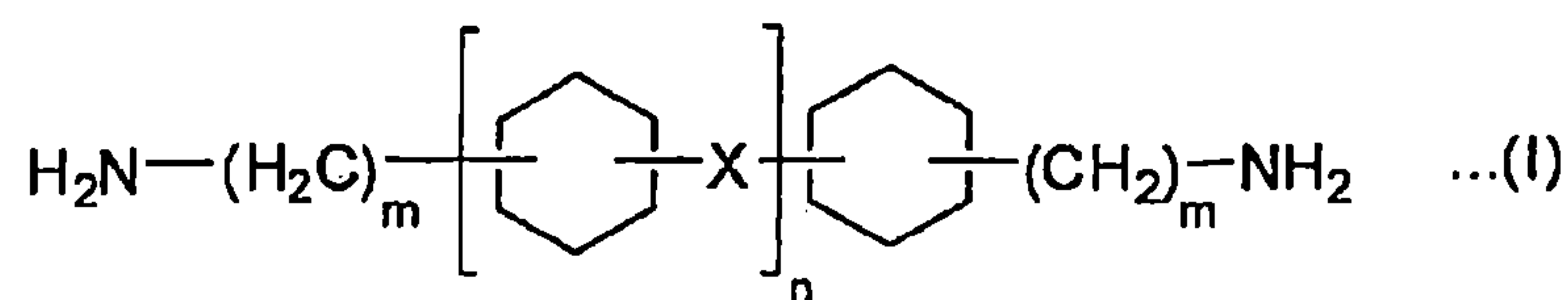
[1]一種混合材糊膏，係鋰離子二次電池之負極用者，其含有黏結劑樹脂用組成物與負極活性物質；

上述黏結劑樹脂用組成物係含有：具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位的聚醯胺酸；或具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位的聚醯亞胺；

上述來自二胺化合物之構成單位係含有來自下述一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位；

上述負極活性物質係含有由 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物及碳粒子；

[化 1]



(一般式(I)或(II)中，

n 及 2 個 m 分別獨立為 0 或 1；

-X-為選自由直接鍵結、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-所組成群之二價基。)

[2]如[1]記載之混合材糊膏，其中，上述負極活性物質中之上述矽氧化物之調配量，係相對於上述矽氧化物與上述碳粒子之質量合計，為 5 質量%以上且 70 質量%以下。

[3]如[1]或[2]記載之混合材糊膏，其中，上述來自四羧酸二酐之構成單位係含有來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。

[4]如[1]~[3]中任一項記載之混合材糊膏，其中，上述黏結劑樹脂用組成物係進一步含有鹼金屬離子。

【0011】本發明之第二係關於以下所示之鋰離子二次電池用之負極。

[5]一種負極，係鋰離子二次電池用者，

其含有集電體與負極活性物質層之積層體；

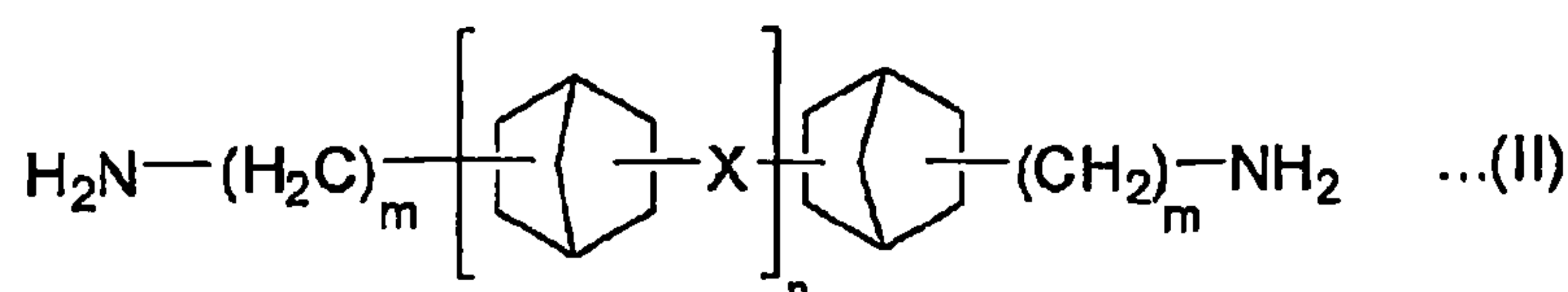
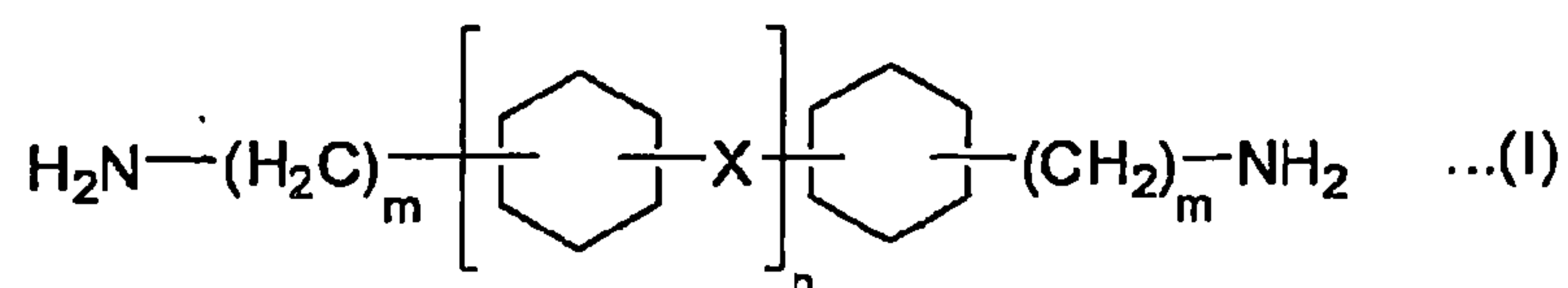
上述負極活性物質層係含有黏結劑樹脂及負極活性物質；

上述黏結劑樹脂係含有聚醯亞胺，該聚醯亞胺具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位聚醯亞胺；

上述來自二胺化合物之構成單位係含有來自下述一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位；

上述負極活性物質係含有由 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 所示之矽氧化物及碳粒子；

[化 2]



(一般式(I)或(II)中，

n 及 2 個 m 分別獨立為 0 或 1；

-X-為選自由直接鍵結、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-所組成群之二價基。)

[6]如[5]記載之負極，其中，上述負極活性物質中之上述矽氧化物之調配量，係相對於上述矽氧化物與上述碳粒子之質量合計，為 5 質量%以上且 70 質量%以下。

[7]如[5]或[6]記載之負極，其中，上述黏結劑樹脂中，上述來自四羧酸二酐之構成單位係含有來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。

【0012】本發明之第三係關於以下所示之鋰離子二次電池用之負極之製造方法。

[8]一種鋰離子二次電池用之負極之製造方法，係包括：將[1]~[4]中任一項記載之混合材糊膏塗佈於集電體上之步驟；與對上述塗佈有混合材糊膏之集電體進行加熱處理之步驟。

[9]如[8]記載之負極之製造方法，其中，上述加熱處理之步驟

中之加熱處理溫度為 200℃ 以上且 350℃ 以下。

【0013】本發明之第四係關於以下所示之鋰離子二次電池。

[10]一種鋰離子二次電池，係具備可吸藏、釋出鋰離子之正極及負極，以及電解質者；

上述負極係[5]~[7]中任一項記載之負極。

(對照先前技術之功效)

【0014】根據本發明，可提供用於製造在鋰離子二次電池用負極中，不易發生因充電時之聚醯亞胺還原所造成之初次充放電效率降低的負極的混合材糊膏，並可提供具有此種特性的負極、及具有此種負極的鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0015】以下針對本發明之用於獲得負極的混合材糊膏、此種負極、及具備此種負極之鋰離子二次電池進行詳細說明。

【0016】

1. 鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏

本發明之鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏，係含有黏結劑樹脂用組成物與負極活性物質。上述混合材糊膏亦可進一步含有溶媒及導電助劑等其他物質。

【0017】

1-1. 黏結劑樹脂用組成物

上述鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏所含有的黏結劑樹脂用組成物，係含有屬於聚醯亞胺或其前驅物的聚醯胺酸。黏結

劑樹脂用組成物亦可含有上述聚醯胺酸或聚醯亞胺以外的樹脂 再者，黏結劑樹脂用組成物亦可含有鹼金屬離子。

【0018】

1-1-1. 聚醯胺酸或聚醯亞胺

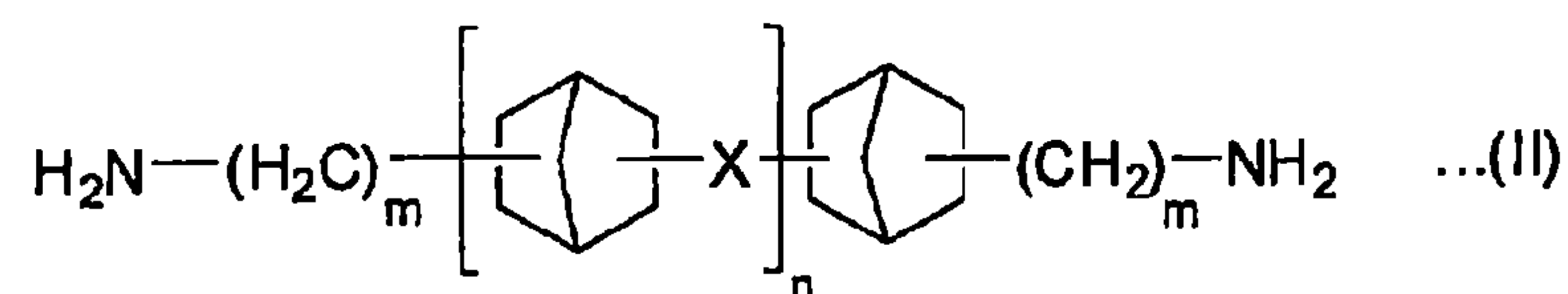
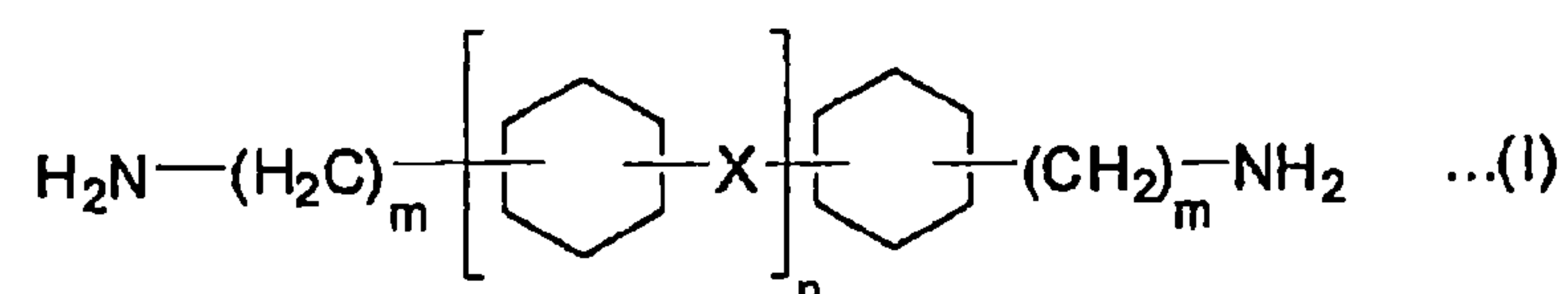
黏結劑樹脂用組成物中所含之聚醯胺酸或聚醯亞胺，係含有來自二胺化合物之構成單位、與來自四羧酸二酐之構成單位。

【0019】

1-1-1-1. 來自二胺化合物之構成單位

上述聚醯胺酸或聚醯亞胺、來自二胺化合物之構成單位，係來自以下一般式(I)或一般式(II)所示之二胺化合物的構成單位。

[化 3]



【0020】一般式(I)及(II)中， n 及 2 個 m 分別獨立為 0 或 1；-X- 為選自由直接鍵結、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-所組成群之二價基。又，本發明中所謂「直接鍵結」係定義為環己烷環彼此、或構成降萘烷環之碳元素彼此直接共價鍵結的鍵結形態。

【0021】若 2 個 m 之一者或兩者為 1，則由其所得之聚醯亞胺之柔軟性容易提高。因此，於鋰離子二次電池之電極中，容易使活性物質更確實地黏結。

【0022】一般式(I)所示之二胺，較佳為環己烷二胺($m=n=0$)、

或雙胺基甲基環己烷($m=1$ 、 $n=0$)，更佳為雙胺基甲基環己烷，再更佳為 1,4-雙胺基甲基環己烷。

【0023】一般式(II)所示之二胺，較佳為降萆烷二胺($m=n=0$)、或雙胺基甲基降萆烷($m=1$ 、 $n=0$)，更佳為雙胺基甲基降萆烷，再更佳為 2,5-雙胺基甲基降萆烷或 2,6-雙胺基甲基降萆烷。

【0024】在一般式(I)或(II)所示之二胺具有幾何異構物(反式物與順式物等)時，可為任一種異構物，且其異構物比並無特別限定。

【0025】聚醯胺酸或聚醯亞胺中，來自一般式(I)或一般式(II)所示之二胺化合物的構成單位的比例，係相對於來自二胺化合物之所有構成單位之總莫耳，通常為 20 莫耳%~100 莫耳%、較佳為 50 莫耳%~100 莫耳%、更佳為 70 莫耳%~100 莫耳%。

【0026】若來自一般式(I)或一般式(II)所示之二胺化合物的構成單位的比例變多，則聚醯亞胺對於鋰或與鋰經合金化之活性物質的耐還原性提高。因此，除了提高電池之初次充放電效率之外，電極中之活性物質作為黏結劑的耐久性亦提高。

【0027】聚醯胺酸或聚醯亞胺亦可含有來自一般式(I)或一般式(II)所示之二胺化合物以外之二胺化合物(以下簡稱為「其他二胺化合物」)的構成單位。聚醯胺酸或聚醯亞胺所具有之來自二胺化合物的所有構成單位中，來自其他二胺化合物之構成單位的比例通常為未滿 80 莫耳%、較佳為未滿 50 莫耳%、更佳為未滿 30 莫耳%。

【0028】其他二胺化合物之第一例為具有苯環之二胺。於具有苯環之二胺的例子中，包含以下<1>~<6>。

【0029】<1>對苯二胺、間苯二胺、對萘二胺、間萘二胺等之

具有 1 個苯環的二胺；

【0030】 <2>3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-二(3-胺苯基)丙烷、2,2-二(4-胺苯基)丙烷、2-(3-胺苯基)-2-(4-胺苯基)丙烷、2,2-二(3-胺苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-二(4-胺苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2-(3-胺苯基)-2-(4-胺苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1-二(3-胺苯基)-1-苯乙烷、1,1-二(4-胺苯基)-1-苯乙烷、1-(3-胺苯基)-1-(4-胺苯基)-1-苯乙烷等之具有 2 個苯環的二胺；

【0031】 <3>1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯甲酰基)苯、1,3-雙(4-胺基苯甲酰基)苯、1,4-雙(3-胺基苯甲酰基)苯、1,4-雙(4-胺基苯甲酰基)苯、1,3-雙(3-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、1,4-雙(3-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、1,4-雙(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯、1,3-雙(3-胺基- α,α -二(三氟甲基)苄基)苯、1,3-雙(4-胺基- α,α -二(三氟甲基)苄基)苯、1,4-雙(3-胺基- α,α -二(三氟甲基)苄基)苯、1,4-雙(4-胺基- α,α -二(三氟甲基)苄基)苯、2,6-雙(3-胺基苯氧基)苯脒、2,6-雙(3-胺基苯氧基)吡啶等之具有 3 個苯環的二胺；

【0032】 <4>4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、

雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]碲、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]碲、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等之具有 4 個苯環的二胺；

【0033】 <5>1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯等之具有 5 個苯環的二胺；

【0034】 <6>4,4'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基碲、4,4'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]二苯基碲等之具有 6 個苯環的二胺。

【0035】 其他二胺化合物之第二例，包括 3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮等之具有芳香族取代基的二胺。

【0036】 其他二胺化合物之第三例，包括 6,6'-雙(3-胺基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺聯茛、6,6'-雙(4-胺基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺聯茛等之具有螺聯茛環的二胺。

【0037】 其他二胺化合物之第四例，包含 1,3-雙(3-胺丙基)四

甲基二矽氧烷、1,3-雙(4-胺丁基)四甲基二矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺丙基)聚二甲基矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺丁基)聚二甲基矽氧烷等之矽氧烷二胺類。

【0038】其他二胺化合物之第五例，包含雙(胺甲基)醚、雙(2-胺乙基)醚、雙(3-胺丙基)醚、雙[(2-胺基甲氧基)乙基]醚、雙[2-(2-胺基乙氧基)乙基]醚、雙[2-(3-胺基丙氧基)乙基]醚、1,2-雙(胺基甲氧基)乙烷、1,2-雙(2-胺基乙氧基)乙烷、1,2-雙[2-(胺基甲氧基)乙氧基]乙烷、1,2-雙[2-(2-胺基乙氧基)乙氧基]乙烷、乙二醇雙(3-胺丙基)醚、二乙二醇雙(3-胺丙基)醚、三乙二醇雙(3-胺丙基)醚等之乙二醇二胺類。

【0039】其他二胺化合物之第六例，包括乙二胺、1,3-二胺丙烷、1,4-二胺丁烷、1,5-二胺戊烷、1,6-二胺己烷、1,7-二胺庚烷、1,8-二胺辛烷、1,9-二胺壬烷、1,10-二胺癸烷、1,11-二胺十一烷、1,12-二胺十二烷等之伸烷二胺類。

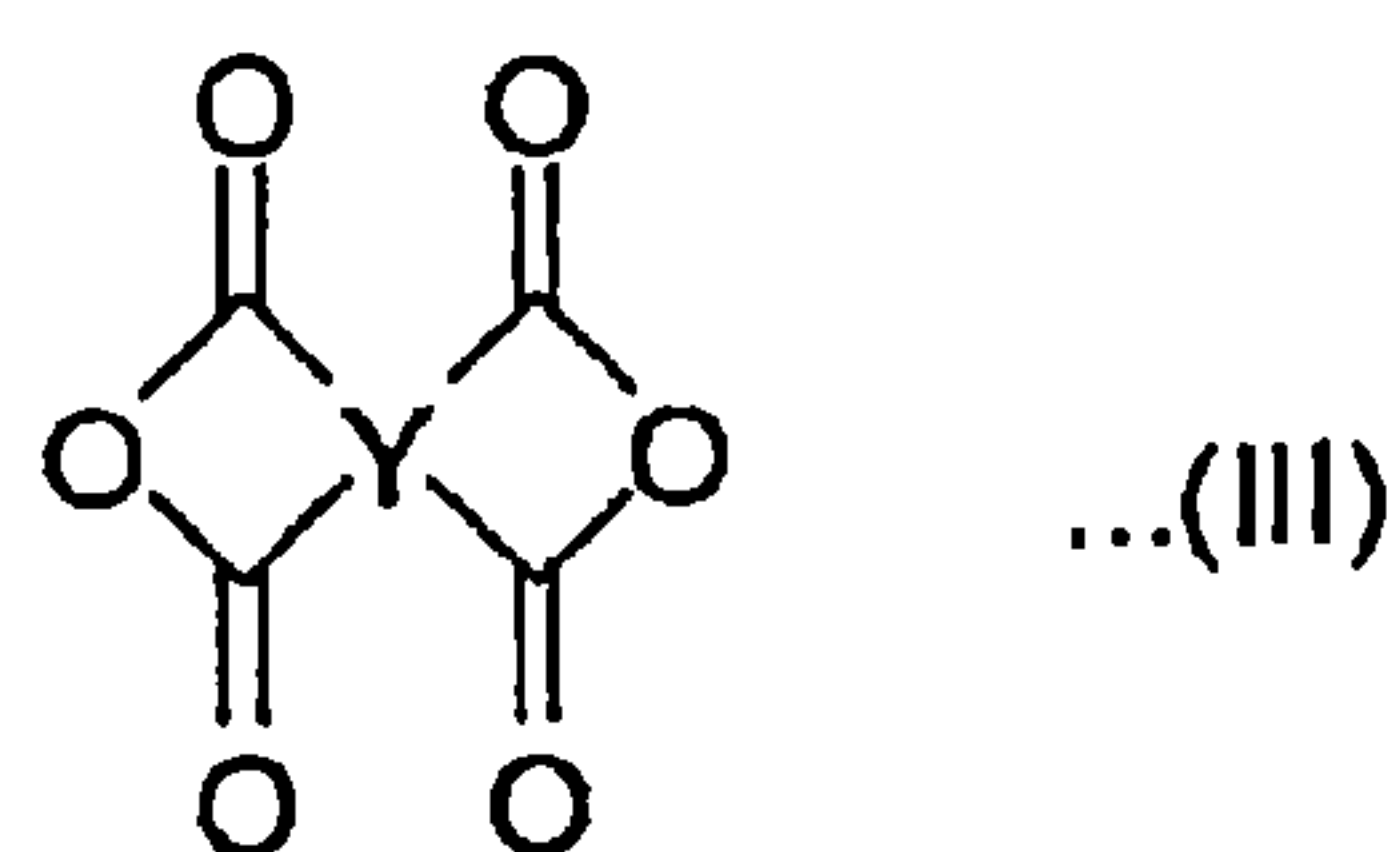
【0040】其他二胺化合物之第七例，包括環丁烷二胺、二胺氧基雙環庚烷、二胺甲基氧基雙環庚烷(含有氧雜降萘烷二胺)、異佛爾酮二胺、二胺基三環癸烷、二胺甲基三環癸烷、雙(胺基環己基)異亞丙基等之上述一般式(I)或(II)所示之二胺以外的脂環族二胺類等。

【0041】

1-1-1-2. 來自四羧酸二酐之構成單位

來自四羧酸二酐之構成單位並無特別限制，例如下述一般式(III)所示般，可為來自具有碳數 4~27 之 4 價有機取代基 Y 的四羧酸二酐的構成單位。

[化 4]



【0042】有機取代基 Y 可為單環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、或芳香族基直接或經由連結基而互相連結的非縮合多環式芳香族基等，有時較佳為非縮合多環式芳香族基。有機取代基 Y 之碳數較佳為 6~27。

【0043】一般式(III)所示之四羧酸二酐並無特別限定，若可製造聚醯胺酸或聚醯亞胺即可。四羧酸二酐可為例如芳香族四羧酸二酐或脂環族四羧酸二酐。

【0044】芳香族四羧酸二酐之例子，包括焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砜二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)聯苯二酐、2,2-雙[(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)硫醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砜二酐、1,3-雙(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(2,3-二羧基苯氧基)苯二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,3-

雙(3,4-二羧基苯甲醯基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯甲醯基)苯二酐、1,3-雙(2,3-二羧基苯甲醯基)苯二酐、1,4-雙(2,3-二羧基苯甲醯基)苯二酐、4,4'-異酞醯基二酞酸酐重氮基二苯甲烷-3,3',4,4'-四羧酸二酐、重氮基二苯甲烷-2,2',3,3'-四羧酸二酐、2,3,6,7-9-氧硫吡啶四羧酸二酐、2,3,6,7-噻醯四羧酸二酐、2,3,6,7-吡酮四羧酸二酐、乙烯四羧酸二酐等。

【0045】在四羧酸二酐含有苯環等芳香環的情況，芳香環上之氫原子之一部分或全部亦可由選自氟基、甲基、甲氧基、三氟甲基、及三氟甲氧基等的基所取代。又，在四羧酸二酐含有苯環等芳香環的情況，視目的芳香環上之氫原子之一部分或全部亦可由選自乙炔基、苯并環丁烯-4'-基、乙烯基、烯丙基、氰基、異氰酸酯基、氨基及異丙烯基等的成為交聯點的基或具有此等基的取代基所取代。四羧酸二酐較佳係在不損及成形加工性的範圍內，亦可於主鏈骨架中具有伸乙烯基、亞乙烯基及亞乙炔基等之成為交聯點的基。

【0046】尚且，四羧酸二酐之一部分亦可為偏苯三甲酸酐類、六羧酸三酐類或八羧酸四酐類。

【0047】此種四羧酸二酐可單獨使用，或可組合二種以上使用。

【0048】聚醯胺酸或聚醯亞胺係於上述四羧酸二酐中，較佳為含有來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。又，相對於構成聚醯胺酸或聚醯亞胺之四羧酸二酐的總莫耳量，較佳係含有 50 莫耳%以上之來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。

【0049】

1-1-1-3. 聚醯胺酸或聚醯亞胺之物性

聚醯胺酸或聚醯亞胺的重量平均分子量較佳為 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ 。若重量平均分子量未滿 1.0×10^3 ，則有將黏結劑樹脂用組成物硬化而得之黏結劑的機械強度降低的情形。若重量平均分子量超過 5.0×10^5 ，則有塗佈變得困難的情形。聚醯亞胺或屬於其前驅物之聚醯胺酸的重量平均分子量，可藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 測定。

【0050】聚醯胺酸或聚醯亞胺的對數黏度，係由例如負極混合材糊膏的分散性或塗佈性等觀點而言，較佳為 0.2~3.0dL/g 之範圍，更佳為 0.3~2.0dL/g 之範圍。

【0051】聚醯胺酸或聚醯亞胺之對數黏度可依以下方法測定。亦即，將含有聚醯胺酸或聚醯亞胺之黏結劑樹脂用組成物，稀釋為濃度 0.5g/ dL (溶媒為 NMP)。將此稀釋液依 35℃、使用 LAUDA 公司製自動動態黏度測定裝置 PVS，測定流下時間(T1)。對數黏度係使用對照之 NMP 之流下時間(T0)，由下式算出。

$$\text{對數黏度 [dL/g]} = \{\ln(T1/T0)\} / 0.5$$

【0052】

1-1-1-4. 聚醯胺酸或聚醯亞胺之含有比率

聚醯胺酸或聚醯亞胺相對於黏結劑樹脂用組成物整體的含有比率，較佳為 50 質量%以上、更佳為 70 質量%以上、再更佳為 90 質量%以上。藉由將上述聚醯胺酸或聚醯亞胺之含有比率設為一定以上，於使用該黏結劑樹脂用組成物所得的負極活性物質層中容易獲得良好的黏著性與耐還原性。上述聚醯胺酸或聚醯亞胺的含有比率的上限可為 100 質量%。

【0053】

1-1-1-5. 聚醯胺酸或聚醯亞胺之製造

聚醯胺酸係將上述一般式(I)或一般式(II)所示二胺化合物、與四羧酸二酐，於以下記載之溶劑存在下進行反應而獲得。二胺化合物及四羧酸二酐均可單獨使用，亦可組合二種以上。此時，亦可使上述其他二胺化合物含於溶劑中，同時進行反應。四羧酸二酐較佳係含有一般式(III)所示之四羧酸二酐，但亦可為此以外的四羧酸二酐。

【0054】聚醯亞胺係將上述聚醯胺酸依 150℃~230℃ 進行加熱，使其進行脫水縮合反應而獲得。脫水縮合反應可於酸、三級胺類、酐等習知公知之觸媒存在下或不存在下、加熱下進行。

【0055】作為溶劑，較佳為非質子性極性溶媒，更佳為非質子性醯胺系溶媒。非質子性醯胺系溶媒的例子，包括 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基己內醯胺、六甲基磷醯胺、四亞甲基砒、二甲基亞砒、間甲酚、苯酚、對氯苯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二甘二甲醚、三甘二甲醚、四甘二甲醚、二噁烷、 γ -丁內酯、二氧雜環戊烷、環己酮、環戊酮、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、二溴甲烷、三溴甲烷、1,2-二溴乙烷、1,1,2-三溴乙烷等。此等溶媒可單獨使用，亦可組合二種以上。

【0056】此等溶媒以外，視需要亦可使其他溶媒共存。其他溶媒之例子包括苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,4-三甲基苯、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰氯甲苯、間氯甲苯、對氯甲苯、鄰溴甲苯、間溴甲苯、對溴甲苯、氯苯、溴苯、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及正丁醇等。

【0057】作為用於依上述方法製造聚醯亞胺的觸媒，較佳為三級胺類，具體而言可舉例如三甲基胺、三乙基胺(TEA)、三丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、三乙二胺、N-甲基吡咯啉、N-乙基吡咯啉、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉等，可使用由此等選擇之至少一種觸媒。觸媒之使用量係為了依少量即成為儘可能短的反應時間，較佳係相對於四羧酸二酐成分為 0.1~100 莫耳%、更佳係 1~10 莫耳%。

【0058】較佳係將四羧酸二酐之填裝量(M1)與二胺化合物之填裝量(M2)的比率設為 $M1 : M2 = 0.90 : 1.00 \sim 1.10 : 1.00$ 。M1 : M2 更佳為 $0.92 : 1.00 \sim 1.08 : 1.00$ 、再更佳為 $0.95 : 1.00 \sim 1.05 : 1.00$ 。

【0059】尚且，聚醯亞胺亦可依藉由其他方法，例如藉由與上述一般式(I)或(II)所示二胺化合物對應之二異氰酸酯化合物、以及上述一般式(III)所示四羧酸二酐的一段法進行製造。

【0060】又，上述聚醯胺酸亦可相對於聚醯胺酸之總量 100 質量份，含有胺丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、三甲氧基乙烷基矽烷、三甲氧基環氧丙氧基矽烷等之矽烷偶合劑、三吡啶系化合物、啡啶系化合物、三唑系化合物等 0.1~20 質量份。藉由含有此等，可進一步提高與活性物質或集電體間的接黏性。

【0061】

1-1-2. 其他樹脂

黏結劑樹脂用組成物亦可進一步含有上述聚醯胺酸或聚醯亞胺以外的樹脂。上述聚醯胺酸或聚醯亞胺以外的樹脂，若為可與上述聚醯胺酸或上述聚醯亞胺相溶則無特別限定，但較佳係不溶解於屬於電解液主成分之碳酸酯的樹脂。黏結劑樹脂用組成物係藉由進

一步含有上述聚醯胺酸或聚醯亞胺以外的樹脂，而更加提高電池之初次充放電效率。由此種觀點而言，黏結劑樹脂用組成物較佳係進一步含有聚乙烯基吡咯啉酮、聚丙烯醯胺、聚醯胺、或聚醯胺醯亞胺。在黏結劑樹脂用組成物含有聚醯胺或聚醯胺醯亞胺時，由更加提高初次充放電效率的觀點而言，上述聚醯胺或聚醯胺醯亞胺較佳係具有脂環構造。

【0062】

1-1-3. 鹼金屬離子

鹼金屬離子係為了分散於聚醯胺酸或聚醯亞胺中，而作為例如(單)羧酸之鹽而添加。

【0063】藉由於黏結劑樹脂用組成物中含有鹼金屬離子，則鋰離子對於由上述黏結劑樹脂用組成物硬化而成之黏結劑樹脂的穿透性提高。因此，若將含有鹼金屬離子之本發明之黏結劑樹脂用組成物使用作為鋰離子電池負極之負極活性物質的黏結劑樹脂，則可降低負極內之電阻。尤其是由於本發明之由黏結劑樹脂用組成物硬化而成的黏結劑樹脂係以聚醯亞胺作為主成分，故有電阻變高之情形。因此，較佳係與鹼金屬離子組合以抑制電阻上升。

【0064】黏結劑樹脂用組成物所含之鹼金屬離子的含量，較佳係相對於上述四羧酸二酐 100 莫耳%為 4~20 莫耳%。

【0065】

1-2. 負極活性物質

上述鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏所含有的負極活性物質，係含有 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物及碳粒子。又，矽氧化物之表面亦可由碳被膜被覆。

【0066】

1-2-1. $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 所示之矽氧化物

本發明中， $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 通常為表示以二氧化矽(SiO_2)與金屬矽(Si)作為原料而得的非晶質之矽氧化物之總稱的一般式。 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 中，若 x 未滿 0.5，則因 Si 相所佔比率變高而充放電時之體積變化過大，有鋰離子二次電池之循環特性降低的情形。又，若 x 超過 1.5，則 Si 相之比率降低而有能量密度降低的情形。更佳之 x 範圍為 $0.7 \leq x \leq 1.2$ 。

【0067】上述矽氧化物之粒徑 D_{50} 一般係較小為較佳，但若過小，則有形成負極時因凝集而粗大化的情形。 D_{50} 係指於藉雷射繞射分析法所得之粒度分佈測定中，體積分佈的累積值相當於 50% 的粒徑。亦即， D_{50} 係指依體積基準所測定的中值粒徑。通常，上述矽氧化物之 D_{50} 為 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ ，更佳為 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 的範圍。如後述，本發明中，上述矽氧化物之 D_{50} 較佳係在調製負極用混合材糊膏時，滿足與同時使用之特定碳粒子之 D_{50} 間的特定關係。又，上述矽氧化物亦可使用具有所需 D_{50} 的市售矽氧化物。

【0068】負極用混合材糊膏中之上述矽氧化物的調配量，係在將屬於負極活性物質之上述矽氧化物之質量與後述碳粒子之質量的合計設為 100 質量%時，上述矽氧化物之調配比例為 5 質量%~70 質量%、較佳為 5 質量%~60 質量%、更佳為 10 質量%~50 質量%的量。又，在如後述般矽氧化物之表面由碳被膜被覆的情況，上述矽氧化物之質量係設為矽氧化物之質量與碳被膜之質量的合計。相較於僅使用矽氧化物作為負極活性物質的鋰離子二次電池，使用此種調配比例之負極活性物質的鋰離子二次電池由於可抑制以活性物

質之體積變化為起因的負極容量劣化，故可抑制因活性物質/黏結劑間之剝離所造成的電阻增大，可作成具有良好循環特性的鋰離子二次電池。

【0069】

1-2-2. 被覆上述矽氧化物之表面的碳被膜

上述矽氧化物之表面亦可由碳被膜被覆。藉由碳被膜被覆上述矽氧化物之表面，可於含有負極活性物質之負極混合材層中良好地形成導電網絡，可提升電池之負荷特性。作為對上述矽氧化物之表面被覆碳被膜的方法，可舉例如在有機物氣體及/或蒸氣的環境氣體下，依溫度 800℃ 以上且 1300℃ 以下進行熱 CVD 處理的方法。在熱 CVD 法的情況，碳被膜之量係相對於上述矽氧化物，可依通常為 3~20 質量%、較佳為 3~15 質量%、更佳為 4~10 質量%之方式形成碳被膜。藉由將碳被膜量設為 20 質量%以下，由於可使負極混合材糊膏中之上述矽氧化物相對提高，故可維持高容量。藉由將碳被膜量設為 3 質量%以上，可使上述矽氧化物之電子傳導性充足，可使電池容量充足。又，此熱 CVD 處理之時間，係依與被覆碳量間之關係而適當設定。又，上述矽氧化物係藉由此處理之熱作用而變化(不均化)為矽-矽氧化物系複合體。

【0070】更具體地說明。對粉末狀之上述矽氧化物，使用於惰性氣體氣流下依 800℃ 以上且 1300℃ 以下經加熱的反應裝置，於含有烴系氣體之環境氣體下，依 600℃ 以上且 1300℃ 以下、較佳為 700℃ 以上、更佳為 800℃ 以上、特佳為 900℃ 以上且 1200℃ 以下的溫度進行加熱，藉此進行碳被覆處理。一般而言，處理溫度較高時雜質的殘存較少，且可形成含有高導電性碳的碳被膜。

【0071】本發明中，作為烴系氣體，尤其是在非氧化性環境氣體下，適合選擇於上述熱處理溫度進行熱分解而可生成碳(石墨)者。作為此種烴系氣體，可舉例如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、異丁烷、己烷、環己烷等之烴；苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙基苯、二苯基甲烷、萘、酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、薰草烯、吡啶、蔥、菲等之芳香族烴。

【0072】進行此熱 CVD 處理的裝置，若使用具有用於在非氧化性環境氣體下對非處理物進行加熱之機構的反應裝置即可，並無特別限定。可配合目的適當選擇例如可進行連續法、分次法之處理者，具體而言有流動層反應爐、旋轉爐、直立型移動層反應爐、隧道爐、批次爐、旋窯等。

【0073】

1-2-3. 碳粒子

碳粒子並無特別限制。具體例可舉例如天然石墨、人造石墨、難石墨化性碳(硬碳)、易石墨化性碳(軟碳)、中間相碳微球、由石墨粒子與存在於其表面之碳質層所構成的粒子(亦即碳被覆石墨)、或使碳纖維附著於石墨粒子而成的粒子等。

【0074】碳粒子之粒徑 D_{50} 並無特別限制，通常為 $1\mu\text{m}$ 以上。 D_{50} 係指於藉雷射繞射分析法所得之粒度分佈測定中，體積分佈的累積值相當於 50%的粒徑、亦即依體積基準所測定的中值粒徑。又，碳粒子之粒徑 D_{50} 較佳係矽氧化物之粒徑 D_{50} 的 1.0~8.0 倍、更佳係 1.5~6.5 倍、再更佳係超過 2 倍且未滿 6.0 倍。藉由將碳粒子之粒徑 D_{50} 設為與上述矽氧化物之粒徑 D_{50} 相同粒徑以上，則伴隨充放電循環之負極混合材層的體積變化變小，不易發生負極混合材

層的剝離等。另一方面，若上述比為 8.0 倍以下，則碳粒子之比表面積不致過度提高，不易發生因電解液之分解反應所造成的容量降低。

【0075】尚且，碳粒子之形狀可為球狀、略球狀、扁平狀等任一種形狀，本發明中係以高寬比未滿 10 之粒子作為碳粒子。

【0076】根據本發明人等之見解，於黏結劑樹脂中含有具有來自上述一般式(I)或一般式(II)所示之二胺化合物的構成單位的聚醯亞胺，且於負極活性物質中含有上述矽氧化物及碳粒子的電池，係初次充放電效率不易降低。

【0077】負極混合材層中之碳粒子的量，係在將矽氧化物與碳粒子之合計質量設為 100 質量%時，較佳為超過 30 質量%且 95 質量%以下，更佳為 40~95 體積%，再更佳為 50~90 質量%。

【0078】碳粒子較佳係上述含有石墨材料之一次粒子集合或結合而成的二次凝集體。此時，碳粒子之一次粒子形狀較理想為扁平狀。若使用具有此種形狀之碳粒子，由於充放電循環後仍保持良好的導電性，故可抑制電極電阻增大、延長鋰離子二次電池之循環壽命。作為由扁平狀之一次粒子所構成的碳粒子的例子，可舉例如 MAG(註冊商標)等。

【0079】碳粒子之藉氮氣吸附法所測定的總細孔容積通常滿足 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{g}$ 之範圍，較佳係滿足 $1.5 \times 10^{-2} \sim 9.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 之範圍，更佳係滿足 $2.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 之範圍。碳粒子之藉氮氣吸附法所測定的平均細孔直徑通常滿足 20~50nm 之範圍，較佳係滿足 25~40nm 之範圍，更佳係滿足 25~35nm 之範圍。藉由使碳粒子之總細孔容積(v)及平均細孔直徑(d)

之至少一者滿足上述範圍，由於電解液容易滲透至活性物質中，故保持良好的離子導電性。藉此，抑制電極電阻、提升電池之充放電容量及負荷特性。再者，由於具有細孔，故當充電時上述矽氧化物發生體積膨脹時，藉由碳粒子於內部的彈性變形而吸收上述矽氧化物之體積膨脹份，可抑制電極的膨起。因此，可抑制因上述矽氧化物之體積變化而活性物質/黏結劑間之剝離所造成的電阻增大，顯示良好的循環特性。

【0080】

1-3. 溶媒

上述鋰離子二次電池之負極用混合材糊膏可含有溶媒。溶媒若為可使鋰離子二次電池用之黏結劑樹脂用組成物與活性物質等均勻溶解或分散者則無特別限制。溶劑較佳為非質子性極性溶媒，更佳為非質子性醯胺系溶媒。非質子性醯胺系溶媒的例子，包括 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。此等溶媒可單獨使用，亦可組合二種以上。

【0081】此等溶媒以外，視需要亦可使其他溶媒共存。其他溶媒之例子包括苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲基苯、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰氯甲苯、間氯甲苯、對氯甲苯、鄰溴甲苯、間溴甲苯、對溴甲苯、氯苯、溴苯、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及正丁醇等。

【0082】鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏中之溶媒量，係考慮混合材糊膏之黏度等而適當設定。上述溶媒量係相對於混合材糊膏所含之固形份 100 質量份，較佳為調配 50~900 質量份、

更佳為 65~500 質量份。

【0083】

1-4. 導電助劑

上述鋰離子二次電池之負極用的混合材糊膏可含有導電助劑。負極活性物質係藉由點接觸而彼此導通。因此，有負極活性物質間之導通性未充分提高的情形。導電助劑具有使起因於負極活性物質之粒子彼此之點接觸的高電阻降低的機能。

【0084】導電助劑可為碳材料。碳材料並無特別限制，可為人造石墨、天然石墨等之石墨(graphite)；碳纖維(碳奈米管、氣相成長碳纖維等)；或於各種熱分解條件下之有機物之熱分解物等。碳材料可分別單獨使用一種，亦可組合 2 種以上使用。

【0085】有機物之熱分解物的例子，包括石炭系焦炭、石炭系焦炭、石炭系瀝青之碳化物、石油系瀝青之碳化物及將上述瀝青進行氧化處理後的碳化物，針狀焦炭、瀝青焦炭、酚樹脂及結晶纖維素等之碳化物，以及將此等之碳化物經部分石墨化的碳素材，爐黑、乙炔黑、以及瀝青系碳纖維等。

【0086】此等之中，導電助劑較佳為石墨，特佳是對由各種原料所得之易石墨化性瀝青施行高溫熱處理所製造的人造石墨、精製天然石墨、或對此等石墨施行了各種表面處理者。

【0087】鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏中，亦可含有氧化錫等之金屬氧化物、硫化物或氮化物、鋰單體或鋰鋁合金等之鋰合金等。此等之中，可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。又，亦可與上述碳材料組合使用。

【0088】鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏中，導電助劑

相對於固形份總量(質量)的含量(質量比)較佳為 0.01 質量%以上、更佳為 0.05 質量%以上、再更佳為 0.1 質量%以上。且，通常較佳為 20 質量%以下、更佳為 10 質量%以下。

【0089】

1-5. 鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏的製造

鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏係將鋰離子二次電池之黏結劑樹脂用組成物或含有其之清漆、負極活性物質、視需要之導電助劑、溶劑等混合，予以攪拌或混練而可製造。作為各原料之混合方法，可舉例如以下 2 種方法，但並不限定於此。

【0090】

i)對鋰離子二次電池用之黏結劑樹脂用組成物或含有其之清漆，加入負極活性物質及溶媒而作成電極混合材糊膏。

ii)對鋰離子二次電池用之黏結劑樹脂用組成物或含有其之清漆，添加負極活性物質並混練。對所得混練物加入溶媒並攪拌而作成電極混合材糊膏。

【0091】上述攪拌若為使用了攪拌翼等之通常攪拌，或使用了自轉・公轉混合器等的攪拌即可。混練操作可使用混練機等。

【0092】

2. 鋰離子二次電池用之負極

本發明之鋰離子二次電池用之負極係集電體與負極活性物質層之積層體。鋰離子二次電池用之負極亦可為片狀電極。

【0093】

2-1. 負極活性物質層

負極活性物質層係上述鋰離子二次電池用電極混合材糊膏的

硬化物。亦即，其含有上述負極活性物質、與將其黏著之黏結劑樹脂，亦可進一步含有其他成分(導電助劑等)。上述黏結劑樹脂係含有將上述黏結劑樹脂用組成物之聚醯胺酸或聚醯亞胺藉加熱而硬化的聚醯亞胺。

【0094】上述聚醯胺酸或聚醯亞胺中，來自上述一般式(I)或(II)所示脂環式二胺化合物之構成單位的比例，係相對於來自二胺化合物之所有構成單位的總莫耳，通常為 20 莫耳%~100 莫耳%、較佳為 50 莫耳%~100 莫耳%、更佳為 70 莫耳%~100 莫耳%。

【0095】負極活性物質層之厚度並無特別限制，例如較佳為 5 μm 以上、更佳為 10 μm 以上。且，較佳係設為 200 μm 以下、更佳為 100 μm 以下、再更佳為 75 μm 以下。若負極活性物質層過薄，則由於與活性物質之粒徑間的平衡而缺乏作為電極之實用性。另一方面，若厚度過厚，則有不易獲得對高密度之電流值的充分之 Li 吸藏、釋出機能的情形。

【0096】相對於構成負極活性物質層之所有成分的質量，黏結劑樹脂(質量)之比例通常為 0.1 質量%以上、較佳為 1 質量%以上、更佳為 5 質量%以上。且，通常為 80 質量%以下、較佳為 60 質量%以下、更佳為 40 質量%以下、特佳為 20 質量%以下。若黏結劑樹脂之比例過低，則無法充分保持負極活性物質而負極之機械強度不足，有使循環特性等電池性能惡化之虞。另一方面，若黏結劑樹脂之比例過高，有導致電池容量或導電性降低之虞。

【0097】尚且，鋰離子二次電池用電極混合材糊膏進行硬化時，溶媒以外之物質不致由反應系統喪失。因此，上述鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏中溶媒以外的物質之量的比率，係對應

至負極活性物質中各種物質之量的比率；負極活性物質中各種物質之量的比率，係對應至鋰離子二次電池用電極混合材糊膏中溶媒以外之物質之量的比率。此時，關於聚醯胺酸及聚醯亞胺，可將反應前之各種材料之量的合計視為反應後之聚醯亞胺之量。

【0098】負極活性物質之表面亦可藉由矽烷偶合劑等進行處理。對負極活性物質表面進行處理之矽烷偶合劑，較佳係具有胺基或環氧基。含胺基之矽烷偶合劑的具體例，包括 3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -(2-胺乙基)胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -(2-胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基甲基二乙氧基矽烷、3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等。含環氧基之矽烷偶合劑的具體例，包括 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等。

【0099】對負極活性物質之表面進行處理之矽烷偶合劑的量，係相對於負極活性物質 100 質量份，較佳為 0.05~10 質量份。

【0100】負極活性物質層中，負極活性物質較佳係經由矽烷偶合劑，與上述黏結劑樹脂所含有之聚醯亞胺呈化學鍵結，更佳係負極活性物質被上述聚醯亞胺所被覆。上述聚醯亞胺由於耐還原性高，故即使接觸負極活性物質亦不易被電分解。因此，藉由以上述聚醯亞胺被覆負極活性物質，可抑制黏結劑樹脂之電分解，提高初次充放電效率。

【0101】負極活性物質是否經由矽烷偶合劑而與聚醯亞胺呈化學鍵結，可藉由對存在於負極活性物質層之矽烷偶合劑之反應殘

基進行檢測而確認。矽烷偶合劑之反應殘基的檢測，可藉由 X 射線光電子分光法等進行。

【0102】

2-2. 集電體

負極的集電體的材質，可為矽及/或矽合金、錫及其合金、矽-銅合金、銅、鎳、不銹鋼、鍍鎳鋼等金屬材料，或碳布(carbon cloth)、碳紙(carbon paper)等碳材料等。

【0103】負極的集電體形狀係在金屬材料的情況，可為金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、金屬薄膜等；在碳材料的情況，可為碳板、碳薄膜、碳圓柱等。集電體的厚度並無特別的限制，例如通常為 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、較佳為 $9\sim 20\mu\text{m}$ 。

【0104】

2-3. 鋰離子二次電池用之負極之製造方法

負極係藉由將上述負極混合材糊膏塗佈於集電體，使其加熱硬化作成負極活性物質層而獲得。

【0105】負極混合材糊膏的塗佈，可藉由例如網版印刷、輥塗佈、狹縫式塗佈等方法進行。藉由將負極混合材糊膏塗佈為圖案狀，可形成網狀之活性物質層。

【0106】負極混合材糊膏的加熱硬化，通常可於大氣壓下進行，但亦可於加壓下、或真空下進行。又，加熱乾燥時之環境氣體並無特別限制，通常較佳係在空氣、氮、氬、氖或氫等環境氣體下進行，更佳係於屬於惰性氣體之氮或氬環境氣體下進行。

【0107】又，將含有聚醯胺酸之樹脂用組成物用於黏結劑的負極混合材糊膏於加熱硬化之加熱溫度，通常藉由依 $150^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 進

行熱處理 1 分鐘~24 小時，進行屬於聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸對聚醯亞胺的閉環反應，可得到具可靠性的負極。較佳係依 200℃~350℃ 進行 5 分鐘~20 小時。另一方面，將含有聚醯亞胺之樹脂用組成物用於黏結劑的負極混合材糊膏於加熱硬化之加熱溫度，通常藉由依 100℃~250℃ 進行熱處理 1 分鐘~24 小時，可得到具可靠性的負極。較佳係依 120℃~200℃ 進行 5 分鐘~20 小時。

【0108】

3. 鋰離子二次電池

本發明之鋰離子二次電池的基本構成，係與習知公知之鋰離子二次電池相同。通常之鋰離子二次電池係具備可吸藏、釋出鋰離子之一對電極(負極與正極)、隔件、及電解質。

【0109】

3-1. 負極

本發明之鋰離子二次電池中的負極，係上述負極。

【0110】

3-2. 正極

正極可作成集電極、與正極活性物質層所積層之積層體。作為正極之集電體的材質，通常使用鋁、不銹鋼、鍍鎳、鈦、鈹等之金屬材料，或碳布、碳紙等碳材料。其中，較佳係金屬材料、特佳係鋁。作為集電體之形狀，在金屬材料的情況，可列舉金屬箔、金屬圓柱、金屬線圈、金屬板、金屬薄膜、多孔金屬、衝床金屬、發泡金屬(foam metal)等；在碳材料的情況，可為碳板、碳薄膜、碳圓柱等。其中，因為金屬薄膜目前已被使用於工業化製品，故較佳。又，薄膜亦可適當形成為網狀。

【0111】在正極集電體為薄膜的情況，其厚度可為任意，通常為 $1\mu\text{m}$ 以上、較佳為 $3\mu\text{m}$ 以上、更佳為 $5\mu\text{m}$ 以上。且，通常為 100mm 以下、較佳為 1mm 以下、更佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。若較薄於上述範圍，則有作為集電體所必需之強度不足之虞；另一方面，若較厚於上述範圍，則有損及處理性之虞。

【0112】正極活性物質若為可吸藏、釋出鋰之材料則無特別限定，可為通常用於鋰離子二次電池的正極活性物質。具體而言，可舉例如：鋰-錳複合氧化物(LiMn_2O_4 等)、鋰-鎳複合氧化物(LiNiO_2 等)、鋰-鈷複合氧化物(LiCoO_2 等)、鋰-鐵複合氧化物(LiFeO_2 等)、鋰-鎳-錳複合氧化物($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物、鋰-過渡金屬磷酸化合物(LiFePO_4 等)、及鋰-過渡金屬硫酸化合物($\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)等。

【0113】此等正極活性物質可單獨使用亦可複數混合使用。正極活性物質層中之正極活性物質的含有比例通常為 10 質量%以上、較佳為 30 質量%以上、更佳為 50 質量%以上。且，通常為 99.9 質量%以下、較佳為 99 質量%以下。

【0114】黏著正極活性物質之黏結劑，可為由上述黏結劑樹脂用組成物所得之黏結劑樹脂，但亦可任意選擇使用公知之黏結劑樹脂。公知之黏著劑樹脂之例子係包括矽酸鹽、水玻璃等之無機化合物，或鐵氟龍(註冊商標)、聚偏二氟乙烯、不具有不飽和鍵之高分子等。此等高分子之重量平均分子量的下限通常為 1 萬、較佳為 10 萬，上限通常為 300 萬、較佳為 100 萬。

【0115】相對於構成正極活性物質層之所有成分的質量，黏結劑樹脂(質量)之比例通常為 0.1 質量%以上、較佳為 1 質量%以上、

更佳為 5 質量%以上。且，通常為 80 質量%以下、較佳為 60 質量%以下、更佳為 40 質量%以下、特佳為 10 質量%以下。若黏結劑樹脂之比例過低，則無法充分保持正極活性物質而正極之機械強度不足，有使循環特性等電池性能惡化之虞。另一方面，若黏結劑樹脂之比例過高，有導致電池容量或導電性降低之虞。

【0116】於正極活性物質層中，為了提升電極之導電性，亦可含有導電材。導電材若為可對活性物質適量混合而賦予導電性者則無特別限制，通常可舉例如乙炔黑、碳黑、石墨等碳粉末，各種金屬之纖維、粉末、箔等。

【0117】正極活性物質層的厚度通常為 10~200 μm 左右。

【0118】正極係將正極活性物質及含有上述黏結劑樹脂之黏結劑樹脂用組成物，於集電體上進行成膜而獲得。

【0119】正極活性物質層通常係將正極材料、黏結劑樹脂、進一步視需要之導電材及增黏劑等，依乾式混合而作成片狀，並將其壓黏於正極集電體。又，藉由將此等材料溶解或分散於液體媒體中而作成糊膏狀，塗佈於正極集電體並乾燥而製作。藉由糊膏對正極集電體的塗佈、乾燥而得的正極活性物質層，係為了提高正極活性物質之填充密度，故較佳係藉由輥壓製器等進行密壓化。

【0120】用於形成糊膏之液體媒體，若為可使正極活性物質、黏結劑樹脂、以及視需要所使用之導電材及增黏劑溶解或分散的溶媒，則其種類並無特別限制。液體媒體可為水系溶媒或有機系溶媒之任一種。

【0121】作為水系溶媒之例子，可舉例如水、醇等；有機系溶媒之例子可舉例如 N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基

乙醯胺、甲基乙基酮、環己酮、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲胺基丙胺、環氧乙烷、四氫呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二甲基醚、二甲基乙醯胺、六甲基磷醯胺、二甲基亞碲、苯、二甲苯、喹啉、吡啶、甲基萘、己烷等。尤其在使用水系溶媒的情況，與增黏劑一併添加分散劑，使用 SBR 等之乳膠進行糊料化。尚且，此等溶媒可單獨使用 1 種，亦可依任意組合及比率併用 2 種以上。

【0122】

3-3. 隔件

於正極與負極之間，通常配置有隔件。藉此可防止電極間之短路。

【0123】隔件通常係多孔膜或不織布等多孔性體。隔件的空孔率係配合電子或離子的穿透性、隔件素材等而適當設定，一般而言較理想為 30~80%。

【0124】隔件可使用例如具有優異離子穿透性的微多孔性薄膜、玻璃纖維片、不織布、織布等。又，由耐有機溶劑性與疏水性的觀點而言，隔件的材料可使用聚丙烯、聚乙烯、聚苯硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚甲基戊烯、聚醯胺、聚醯亞胺等。該等可單獨使用、亦可 2 種以上組合使用。

【0125】通常係使用廉價之聚丙烯，但在對鋰離子二次電池賦予耐回焊性的情況，其中，較佳係使用熱變形溫度為 230℃ 以上之聚苯硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯胺、聚醯亞胺等。

【0126】隔件的厚度為例如 10~300 μm 。

【0127】

3-4. 電解質

鋰離子二次電池之電解質可為使鋰鹽溶解於非水系溶媒之非水系電解液。又，可為於此非水系電解液中添加有機高分子化合物等，作成凝膠狀、橡膠狀、固體片狀者等。

【0128】非水系電解液係包括鋰鹽與非水系溶媒。鋰鹽可由公知之鋰鹽中適當選擇使用。例如 LiCl 、 LiBr 等之鹵化物； LiBrO_4 、 LiClO_4 等之過鹵酸鹽； LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等之無機氟化物鹽；雙(草酸硼酸鹽)鋰 LiBC_4O_8 等之無機鋰鹽； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等之過氟烷磺酸鹽；三氟磺醯亞胺鋰 $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi})$ 等之過氟烷磺酸醯亞胺鹽；等之含氟有機鋰鹽等。鋰鹽可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。非水系電解液中之鋰鹽的濃度，通常為 0.5M 以上且 2.0M 以下的範圍。

【0129】非水系溶媒之例子可舉例如：碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、碳酸伸丁酯(BC)、碳酸伸乙烯酯(VC)等之環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸二丙基酯(DPC)等之鏈狀碳酸酯類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等之脂肪族羧酸酯類； γ -丁內酯等之 γ -內酯類；1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)等之鏈狀醚類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之環狀醚類；二甲基亞砷、1,3-二氧五環烷、甲醯胺、乙醯胺、二甲基甲醯胺、二氧五環烷、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基單甘二甲醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧五環烷衍生物、環丁砜、甲基環丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸伸丙酯衍生物、四氫呋喃衍生物、乙基醚、1,3-丙烷磺內酯、苯甲醚、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、丁基二甘二甲醚、甲基四甘二甲醚等之非質子性

有機溶媒；此等可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

【0130】另外，藉由使電解液含有有機高分子化合物，亦可作成凝膠狀、橡膠狀、或固體片狀之電解質。此種有機高分子化合物的具體例，可舉例如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等之聚醚系高分子化合物；聚醚系高分子化合物的交聯體高分子；聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛等之乙烯醇系高分子化合物；乙烯醇系高分子化合物之不溶化物；聚表氯醇；聚磷腈；聚矽氧烷；聚乙烷基吡咯啉酮、聚亞乙烷基碳酸酯、聚丙烯腈等之乙烷基系高分子化合物；聚(ω -甲氧基寡聚氧乙烯甲基丙烯酸酯)、聚(ω -甲氧基寡聚氧乙烯甲基丙烯酸酯-co-甲基丙烯酸甲酯)、聚(六氟丙烯-偏二氟乙烯)等之聚合物共聚合體等。

【0131】電解液亦可進一步含有被膜形成劑。作為被膜形成劑之具體例，包括碳酸仲乙烯酯、乙烷基碳酸仲乙酯、乙烷基碳酸乙酯、甲基苯基碳酸酯等之碳酸酯化合物，碳酸氟仲乙酯、碳酸二氟仲乙酯、碳酸三氟甲基仲乙酯、雙(三氟甲基)碳酸仲乙酯、1-氟乙基碳酸甲酯、1-氟碳酸乙基乙酯、氟甲基碳酸甲酯、雙(1-氟乙基)碳酸酯、雙(氟甲基)碳酸酯、2-氟碳酸乙基乙酯、雙(2-氟乙基)碳酸酯、1,1,1-三氟丙烷-2-基碳酸甲酯、1,1,1-三氟丙烷-2-基碳酸乙酯、2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯、雙(1,1,1-三氟丙烷-2-基)碳酸酯、雙(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯、3,3,3-三氟丙基碳酸乙基酯、雙(3,3,3-三氟丙基)碳酸酯等之氟系碳酸酯化合物，硫化乙烯、硫化丙烯等之硫化烯烴；1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯等之磺內酯化合物；順丁烯二酸酐、琥珀酸酐等之酸酐等。

【0132】在於電解液中含有被膜形成劑的情況，其含量係相對

於電解液之構成成分全量(質量)，將被膜形成劑設為通常 10 質量%以下，其中較佳為 8 質量%以下、更佳為 5 質量%以下、特佳為 2 質量%以下。若被膜形成劑之含量過多，有鋰離子二次電池之初期不可逆電容量之增加或低溫特性、效率特性之降低等，對於其他電池特性造成不良影響的情形。

【0133】

3-5. 鋰離子二次電池之形態

本發明之鋰離子二次電池的形態並無特別的限制。鋰離子二次電池之形態例可舉例如：將片材電極及隔件形成為螺旋狀的圓柱型、組合顆粒電極與隔板的翻面結構(inside-out structure)圓柱型、由顆粒電極及隔板積層的硬幣型等。又，藉由將該等形態的電池收容於任意外裝箱殼中，亦可形成硬幣型、圓筒型、方型等任意形狀。

【0134】鋰離子二次電池的組裝順序亦無特別的限制，只要配合電池之構造而依適當順序組裝即可。列舉一例，在外裝箱殼上放置負極，並在其上設置電解液與隔板，再依與負極呈相對向之方式放置正極，與襯墊、封口板一起緊箝而可形成電池。

[實施例]

【0135】以下，針對本發明參照實施例進行詳細說明，惟本發明範圍並不因該等實施例而受限定。

【0136】本實施例及比較例所使用之化合物的簡稱係以下所示。

14BAC：1,4-雙胺甲基環己烷

NBDA：降萘烷二胺

mBP：4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯

pPD：對苯二胺

DMAc：二甲基乙醯胺

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

BPDA：3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐

PVP：聚乙炔基吡咯啉酮

PMDA：焦蜜石酸二酐

【0137】本實施例所使用之特性的測定方法係以下所示。

【0138】

<固形份濃度>

將試料溶液(其質量設為 w_1)於熱風乾燥機中依 250°C 加熱處理 60 分鐘，測定加熱處理後之質量(此質量設為 w_2)。固形份濃度[質量%]係藉下式算出。

$$\text{固形份濃度[質量\%]} = (w_2/w_1) \times 100$$

【0139】

<對數黏度>

將試料溶液根據固形份濃度稀釋為濃度 0.5g/dL (溶媒為 NMP)。將此稀釋液依 35°C 、使用 LAUDA 公司製自動動態黏度測定裝置 PVS，測定流下時間(T_1)。對數黏度係使用對照之 NMP 之流下時間(T_0)，由下式算出。

$$\text{對數黏度[dL/g]} = \{\ln(T_1/T_0)\}/0.5$$

【0140】

<負極之初次充放電效率>

負極之初次充放電效率係使用硬幣型電池進行評價。電極係使用各實施例及比較例所製作之直徑 $14.5\text{mm } \phi$ 的負極、與直徑

15mm ϕ 之由 Li 箔所構成的正極。電解液係使用於碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯之混合溶媒(體積比 1 : 1 混合)中依 1mol/l 之濃度溶解了 LiPF_6 者。隔件係使用直徑 16mm ϕ 、膜厚 25 μm 的聚丙烯多孔質膜。

【0141】將此等電池於 25℃ 放置 24 小時後，依測定溫度 25℃ 以 0.05C 進行定電流放電直到成為 0.05V 為止，其後進行定電壓放電直到成為 0.01C 為止。接著，以 0.05C、CC 模式進行定電流充電直到成為 1.2V 為止。將該充放電時之放電容量作為對負極之 Li 插入時容量，將充電容量作為 Li 脫離時容量。然後，藉以下式算出初次充放電效率。

【0142】

$$\text{初次充放電效率(\%)} = B/A * 100$$

A : Li 插入時容量(mAh/g)

B : Li 脫離時容量(mAh/g)

【0143】

<放電容量維持率>

<正極之製作>

於 93 質量份的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中，添加使 3 質量份的聚偏二氟乙烯溶解於 NMP 的溶液、以及 4 質量份的導電助劑(電化學製、DENKA BLACK)，並混合，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練，而獲得正極混合材糊膏。將該糊膏在厚度 20 μm 鋁箔上，依乾燥後的正極混合材質量成為每單位面積 22mg/cm² 的方式均勻塗佈，經乾燥而形成正極混合材層。對所形成之正極混合材層利用輥壓製機施行常溫壓製而獲得正極。

【0144】

<電池之製作>

為施行含有上述負極之電池的電池特性評價，而製作硬幣型電池。電極係使用直徑 14.5mm ϕ 的負極、與直徑 13mm ϕ 的正極。電解液係使用在碳酸仲乙酯與碳酸甲基乙酯的混合溶媒(體積比 3 : 7 混合)中，依 1mol/l 濃度溶解了 LiPF_6 者。隔件係使用直徑 16mm ϕ 、膜厚 25 μm 的聚丙烯多孔質膜。

【0145】將上述硬幣型電池於 25℃ 放置 24 小時後，依測定溫度 25℃ 以 0.05C 進行充電直到成為 4.2V 為止，進而依 4.2V 定電壓充電直到電流值成為 0.01C 為止。其後，依 0.05C 放電至 2.3V。

【0146】於第 2 循環之後，依 1C 充電至成為 4.2V，再依 4.2V 定電壓充電至電流值成為 0.2C 為止。其後，依 1C 放電至 2.3V。依上述條件進行充放電循環試驗，由下式 2 算出 100 循環時之放電容量維持率。

【0147】[數 1]

放電容量維持率(%)=

$$100 \text{ 循環時之放電容量} / 10 \text{ 循環時之放電容量} \times 100$$

【0148】

(合成例 1)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，加入 14BAC15.7g(0.110 莫耳)、與作為有機溶媒之 DMAc198g 並攪拌。14BAC 之順 / 反比為 9/91。於其中裝入粉狀之 BPDA32.4g(0.110 莫耳)，於將反應容器保持為 120℃ 之油浴中浸浴 5 分鐘。BPDA 裝入後，於約 3 分鐘發生鹽析出。其後，確認其迅

速再溶解的情況。卸除油浴後，再於室溫攪拌 18 小時，得到黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆(聚醯胺酸清漆)。所獲得之黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆係固形份濃度為 18 質量%、對數黏度為 0.94dL/g。

【0149】

(合成例 2)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，加入 NBDA18.5g(0.12 莫耳)、與作為有機溶媒之 NMP155g 並攪拌。於其中裝入粉狀之 BPDA35.3g(0.12 莫耳)，再加入 NMP67g，於將反應容器保持為 80℃ 之油浴中浸浴 5 分鐘。於約 30 秒發生鹽析出，其後，確認其迅速再溶解的情況。卸除油浴後，再於室溫攪拌 18 小時，得到黏結劑樹脂用組成物 2 之清漆。所獲得之黏結劑樹脂用組成物 2 之清漆係固形份濃度為 18 質量%、對數黏度為 0.47dL/g。

【0150】

(合成例 3)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，裝入 32.44g(0.3 莫耳)之 pPD、36.84g 之 mBP(0.1 莫耳)、與作為溶媒之 532.7g 之 NMP，將溶液溫度升溫為 50℃ 並攪拌直到 pPD 及 mBP 溶解。使溶液溫度降低為室溫後，歷時約 30 分鐘投入 115.33g(0.392 莫耳)之 BPDA，再添加 228.3g 之 NMP，攪拌 20 小時，而獲得黏著劑樹脂用組成物 3 之清漆。所獲得之黏著劑樹脂用組成物 3 之清漆係固形份濃度為 18 質量%、對數黏度為 0.89dL/g。

【0151】

(合成例 4)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，加入 14BAC11.73g(0.0825 莫耳)、與作為有機溶媒之 NMP225g 並攪拌。14BAC 之順/反比為 9/91。於其中裝入粉狀之 BPDA32.4g(0.110 莫耳)，於將反應容器保持為 120℃ 之油浴中浸浴 5 分鐘。BPDA 裝入後，於約 3 分鐘發生鹽析出。其後，確認其迅速再溶解的情況。卸除油浴後，使系統內溫度降低至室溫附近後，歷時 10 分鐘投入 10.13g 之 mBP(0.0275 莫耳)，再於室溫攪拌 18 小時，得到黏結劑樹脂用組成物 4 之清漆(聚醯胺酸清漆)。所獲得之黏結劑樹脂用組成物 4 之清漆係固形份濃度為 18 質量%、對數黏度為 1.2 dL/g。

【0152】

(合成例 5)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，加入 14BAC7.82g(0.0550 莫耳)、與作為有機溶媒之 NMP223g 並攪拌。14BAC 之順/反比為 9/91。於其中裝入粉狀之 BPDA32.4g(0.110 莫耳)，於將反應容器保持為 120℃ 之油浴中浸浴 5 分鐘。BPDA 裝入後，於約 3 分鐘發生鹽析出。其後，確認其迅速再溶解的情況。卸除油浴、使系統內溫度降低至室溫附近後，歷時 10 分鐘投入 20.26g 之 mBP(0.0550 莫耳)，再於室溫攪拌 18 小時，得到黏結劑樹脂用組成物 5 之清漆(聚醯胺酸清漆)。所獲得之黏結劑樹脂用組成物 5 之清漆係固形份濃度為 18 質量%、對數黏度為 1.0dL/g。

【0153】

(合成例 6)

在具備有溫度計、攪拌機、氮導入管、滴下漏斗的 5 口分離燒瓶中，裝入 PMDA32.7g(0.15 莫耳)、與 NMP90g，於氮氣流下，依室溫攪拌。於其中歷時 60 分鐘緩慢滴下 NBDA23.1g(0.15 莫耳)及 NMP40g 之混合溶液。其後升溫至 60℃，再攪拌 10 小時，得到黏結劑樹脂用組成物 6 之清漆(聚醯胺酸清漆)。所獲得之黏結劑樹脂用組成物 6 之清漆係固形份濃度為 27 質量%、對數黏度為 0.70 dL /g。

【0154】

(合成例 7)

於 NMP92g 中，一邊攪拌、一邊逐次少量添加 PVP18g，藉此調製 18 質量%之 PVP 溶液。於合成例 1 所調製之黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆 40g 中，加入上述 18 質量%之 PVP 溶液 10g 並攪拌，得到黏結劑樹脂用組成物 7 之清漆。黏結劑樹脂用組成物 7 之清漆係固形份濃度為 18 質量%。

【0155】

[實施例 1]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0156】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20μm)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱

處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0157】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率、與放電容量維持率。

【0158】

[實施例 2]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 2 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 30：70。

【0159】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $3.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0160】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0161】

[實施例 3]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆、與 3 質量份

的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 60：40。

【0162】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μ m)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 2.0mg/cm²。

【0163】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0164】

[實施例 4]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 4 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0165】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μ m)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱

處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $4.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0166】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0167】

[實施例 5]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 5 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0168】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $4.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0169】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0170】

[實施例 6]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 6 之清漆、與 3 質量份的

導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0171】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μm)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4.1mg/cm²。

【0172】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率與放電容量維持率。

【0173】

[實施例 7]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 7 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0174】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μm)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱

處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $4.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0175】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率與放電容量維持率。

【0176】

[比較例 1]

將 5 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 3 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 20：80。

【0177】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0178】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0179】

[比較例 2]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 3 之清漆、與 3 質量份

的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 30：70。

【0180】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μ m)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 3.7mg/cm²。

【0181】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0182】

[比較例 3]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 3 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之質量比率設為 60：40。

【0183】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度：20 μ m)，於氮環境氣體下，依 300℃、10 分鐘進行熱

處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $2.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0184】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0185】

[比較例 4]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064) 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。

【0186】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0187】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0188】

[比較例 5]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 1 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲

得之糊膏中添加 Si 活性物質(山石金屬製、平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 之金屬矽粉)87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。

【0189】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0190】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。結果示於表 1。

【0191】

[比較例 6]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 3 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064) 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。

【0192】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $1.42\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0193】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。

【0194】

[比較例 7]

將 10 質量份含有黏結劑樹脂用組成物 3 之清漆、與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加 Si 活性物質(山石金屬製、平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 之金屬矽粉)87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。

【0195】將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的銅箔(厚度： $20\mu\text{m}$)，於氮環境氣體下，依 300°C 、10 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0196】使用所得負極製作硬幣型電池，評價初次充放電效率。結果示於表 1。

【0197】尚且，表中依「SiO」表示之矽氧化物(信越化學工業製，KSC-1064)係平均粒徑(D_{50})為 $5\mu\text{m}$ 、具有碳被膜的矽氧化物。表中依「Si」表示之 Si 活性物質(山石金屬製)係平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 、不具有碳被膜的金屬矽粉。

【0198】表中依「MAGD」表示之碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)係平均粒徑(D_{50})為 $20\mu\text{m}$ 、總細孔容量為 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔直徑為 29nm 的碳粒子。

【0199】表中依「VGCF」表示之導電助劑(昭和電工製，VGCF-H)係纖維徑為 150nm 、高寬比為 10 以上的導電助劑。

【0200】表中，「矽氧化物之比例」係將上述矽氧化物之質量與碳粒子之質量的合計設為 100 質量%時，上述矽氧化物之質量的

比例(質量%)。表中，「一般式(I)或(II)所示之二胺的比例」係將來自二胺化合物之所有構成單位的合計設為 100 莫耳%時，來自上述一般式(I)或(II)所示之脂環式二胺化合物之構成單位的比例(莫耳%)。表中，「黏結劑之比例」係將負極混合材糊膏之所有材料之質量合計設為 100 質量%時，黏結劑樹脂用組成物之質量的比例(質量%)。

【0201】 [表 1]

	負極活性物質			導電助劑	黏結劑				其他樹脂	黏結劑 之比例 (%)	初次充放 電效率 (%)
	矽氧化物	碳粒子	矽氧化物 之比例(%)		聚醯亞胺或聚醯胺酸			四羧酸二酐			
					一般式(I)或(II) 所示之二胺	其他二胺	一般式(I)或(II)所示 之二胺的比例(%)				
實施例 1	SiO	MAGD	20.0	VGCF	14BAC	—	100.0	BPDA	—	5.0	82.7
實施例 2	SiO	MAGD	30.0	VGCF	NBDA	—	100.0	BPDA	—	10.0	75.0
實施例 3	SiO	MAGD	60.0	VGCF	14BAC	—	100.0	BPDA	—	10.0	75.1
實施例 4	SiO	MAGD	20.0	VGCF	14BAC	mBP	75.0	BPDA	—	5.0	81.5
實施例 5	SiO	MAGD	20.0	VGCF	14BAC	mBP	50.0	BPDA	—	5.0	80.8
實施例 6	SiO	MAGD	20.0	VGCF	NBDA	—	100.0	PMDA	—	5.0	82.0
實施例 7	SiO	MAGD	20.0	VGCF	14BAC	—	100.0	PMDA	PVP	5.0	83.3
比較例 1	SiO	MAGD	20.0	VGCF	—	pPD/mBP	0.0	BPDA	—	5.0	78.7
比較例 2	SiO	MAGD	30.0	VGCF	—	pPD/mBP	0.0	BPDA	—	10.0	73.6
比較例 3	SiO	MAGD	60.0	VGCF	—	pPD/mBP	0.0	BPDA	—	10.0	72.8
比較例 4	SiO	—	—	VGCF	14BAC	—	100.0	BPDA	—	10.0	72.4
比較例 5	Si	—	—	VGCF	14BAC	—	100.0	BPDA	—	10.0	76.3
比較例 6	SiO	—	—	VGCF	—	pPD/mBP	0.0	BPDA	—	10.0	74.6
比較例 7	Si	—	—	VGCF	—	pPD/mBP	0.0	BPDA	—	10.0	79.8

【0202】實施例 1~7 係均為高容量之鋰離子二次電池。具有含有包含來自一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位的聚醯亞胺之黏結劑的實施例 1~7，係矽氧化物之比例相同，且相較於不具有含上述聚醯亞胺之黏結劑的比較例 1~3，其初次充放電效率提升。又，比較例 4、5 儘管具有含有包含來自一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位的聚醯亞胺之黏結劑，相較於使用同種活性物質、且不具有含有包含來自一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位的聚醯亞胺之黏結劑的比較例 6、7，其初次充放電效率並未提升。

【0203】針對實施例 1、6，於對極使用上述記載之正極製作硬幣型電池，評價 100 循環時之放電容量維持率。相對於使用了在上述四羧酸二酐中含有 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐的實施例 1 記載之負極的硬幣型電池的放電容量維持率為 90%，使用了在上述四羧酸二酐中含有焦蜜石酸二酐的實施例 6 之負極的硬幣型電池的放電容量維持率為 81%。

【0204】本申請案係根據 2015 年 8 月 4 日所申請之日本專利特願 2015-154573 號主張優先權的申請案，該申請案之申請專利範圍及說明書記載之內容係全部援用於本案說明書中。

(產業上之可利用性)

【0205】本發明之鋰離子二次電池之負極用之混合材糊膏，係可用於製造鋰離子二次電池之負極。

【0206】

【符號說明】

無

申請專利範圍

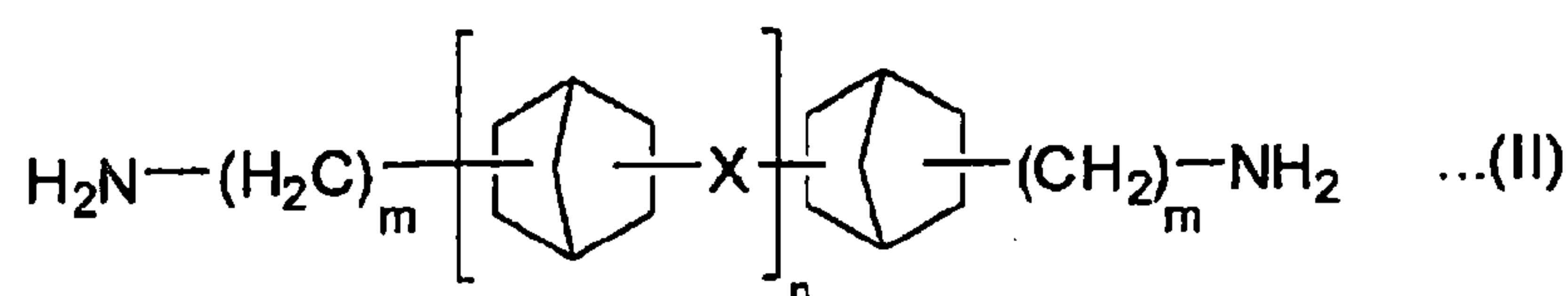
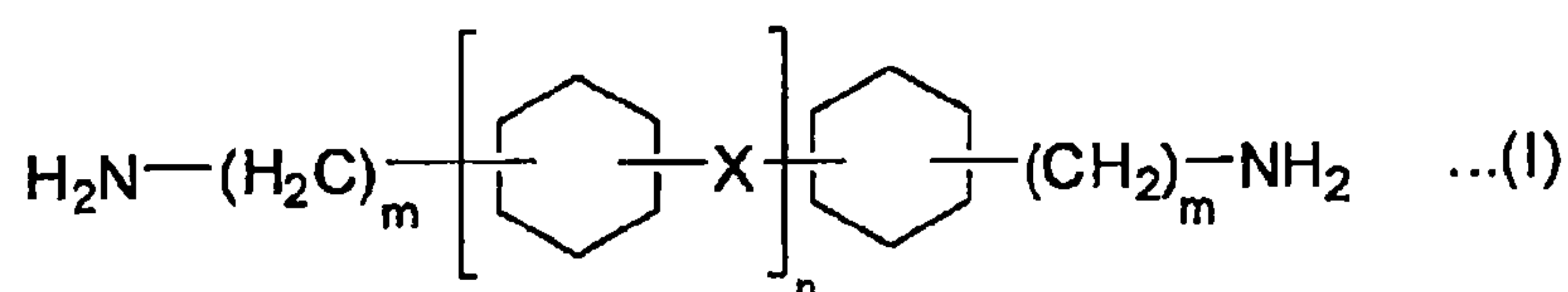
1. 一種混合材糊膏，係鋰離子二次電池之負極用者，其含有黏結劑樹脂用組成物與負極活性物質；

上述黏結劑樹脂用組成物係含有：具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位的聚醯胺酸；或具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位的聚醯亞胺；

上述來自二胺化合物之構成單位係含有來自下述一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位；且來自一般式(I)或一般式(II)所示二胺化合物之構成單位的比例，係相對於來自二胺化合物之所有構成單位之總莫耳，為 20 莫耳%~100 莫耳%；

上述負極活性物質係含有由 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 所示之矽氧化物及碳粒子；

[化 1]



(一般式(I)或(II)中，

n 及 2 個 m 分別獨立為 0 或 1；

-X-為選自由直接鍵結、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-所組成群之二價基)。

2. 如請求項 1 之混合材糊膏，其中，上述負極活性物質中之上述矽氧化物之調配量，係相對於上述矽氧化物與上述碳粒子之質量合

計，為 5 質量%以上且 70 質量%以下。

3. 如請求項 1 或 2 之混合材糊膏，其中，上述來自四羧酸二酐之構成單位係含有來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。

4. 如請求項 1 或 2 之混合材糊膏，其中，上述黏結劑樹脂用組成物係進一步含有鹼金屬離子。

5. 一種負極，係鋰離子二次電池用者，

其含有集電體與負極活性物質層之積層體；

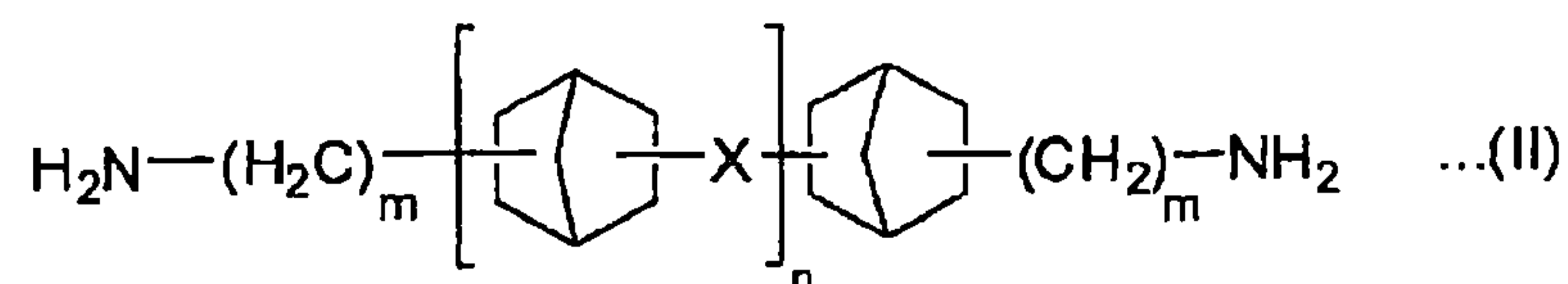
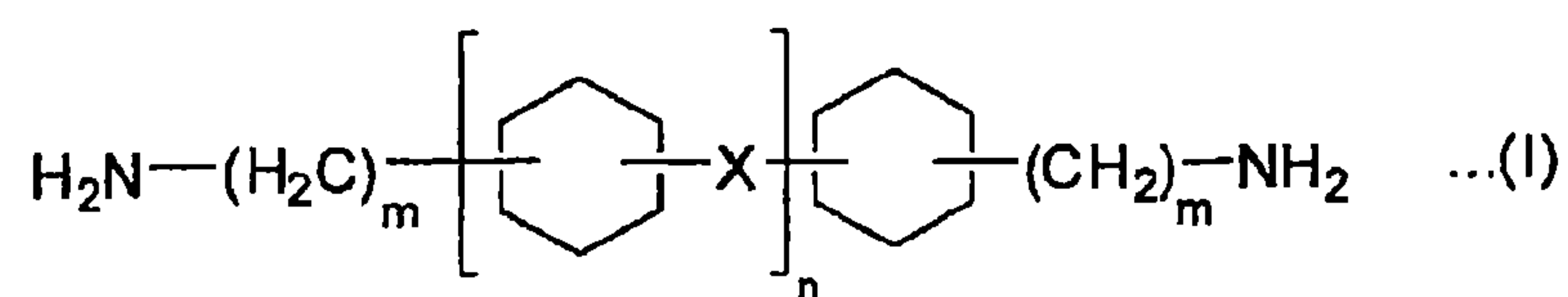
上述負極活性物質層係含有黏結劑樹脂及負極活性物質；

上述黏結劑樹脂係含有聚醯亞胺，該聚醯亞胺具有來自二胺化合物之構成單位及來自四羧酸二酐之構成單位；

上述來自二胺化合物之構成單位係含有來自下述一般式(I)或(II)所示二胺化合物之構成單位；且來自一般式(I)或一般式(II)所示二胺化合物之構成單位的比例，係相對於來自二胺化合物之所有構成單位之總莫耳，為 20 莫耳%~100 莫耳%；

上述負極活性物質係含有由 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 所示之矽氧化物及碳粒子；

[化 2]



(一般式(I)或(II)中，

n 及 2 個 m 分別獨立為 0 或 1；

-X-為選自由直接鍵結、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-CH₂-所組成群之二價基)。

6. 如請求項 5 之負極，其中，上述負極活性物質中之上述矽氧化物之調配量，係相對於上述矽氧化物與上述碳粒子之質量合計，為 5 質量%以上且 70 質量%以下。

7. 如請求項 5 或 6 之負極，其中，上述黏結劑樹脂中之上述來自四羧酸二酐之構成單位，係含有來自 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐之構成單位。

8. 一種鋰離子二次電池用之負極之製造方法，係包括：將請求項 1 或 2 之混合材糊膏塗佈於集電體上之步驟；與對上述塗佈有混合材糊膏之集電體進行加熱處理之步驟。

9. 如請求項 8 之負極之製造方法，其中，上述加熱處理之步驟中之加熱處理溫度為 200℃ 以上且 350℃ 以下。

10. 一種鋰離子二次電池，係具備可吸藏、釋出鋰離子之正極及負極，以及電解質者；

上述負極係請求項 5 或 6 之負極。