

(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
2013 年 7 月 4 日 (04.07.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/099558 A 1

- (51) 国際特許分類：
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) C08G 73/10 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号： PCT/JP20 12/08 1748
- (22) 国際出願日： 2012 年に 7 月 日 (07.12.2012)
- (25) 国際出願の言語： 日本語
- (26) 国際公開の言語： 日本語
- (30) 優先権丁一タ：
特願 2011-283933 2011 年 12 月 26 日 (26.12.2011) JP
- (71) 出願人：三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者 福井 厚史 (FUKUI, Atsushi); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP). 砂野 泰三 (SUNANO, Taizou); 〒5708677 大阪府守口市京阪

本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Osaka (JP).

- (74) 代理人 特許業務法人 宮嶋崎・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F N ヒル Osaka (JP).

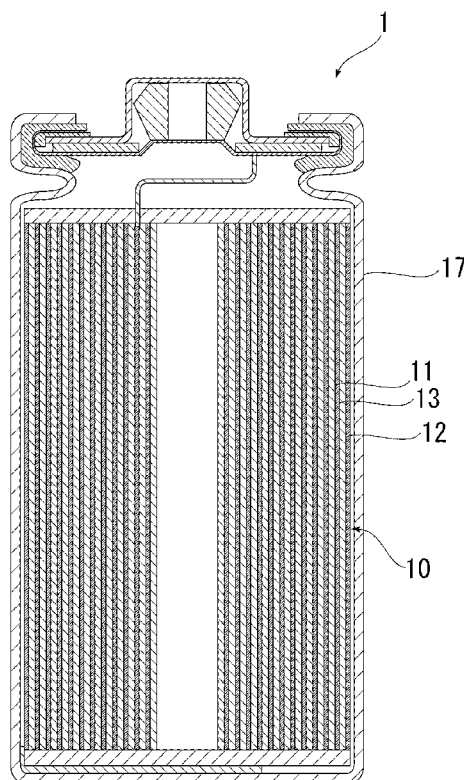
- (81) 指定国 表示のない限り、全ての種類の国内保護が可 (AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

- (84) 指定国 表示のない限り、全ての種類の広域保護が可 (ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称：リチウム二次電池の負極の製造方法、リチウム二次電池の負極及びリチウム二次電池



(57) Abstract: Provided is a method for producing a negative electrode for lithium secondary batteries, said negative electrode capable of providing a lithium secondary battery with high cycle characteristics. A method for producing a negative electrode (11) for a lithium secondary battery (1) comprises a step wherein a derivative of a tetracarboxylic acid compound soluble in an aqueous solvent, a diamine compound soluble in an aqueous solvent, and a polytetrafluoroethylene resin having an average particle diameter of 0.1-0.5 μm are mixed in an aqueous solvent, thereby obtaining a negative electrode binder mixed solution.

(57) 要約：リチウム二次電池に高いサイクル特性を付与することができる、リチウム二次電池の負極の製造方法を提供する。リチウム二次電池 1 の負極 11 の製造方法は、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、水性溶媒に可溶のジアミン化合物と、平均粒子径が 0.1 μm ~ 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを、水性溶媒中で混合して、負極バインダー混合液を得る工程を備える。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

－ 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池の負極の製造方法、リチウム二次電池の負極及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池の負極の製造方法、リチウム二次電池の負極及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、携帯電話、ノートパソコン、PDAなどの電子デバイスには、リチウム二次電池が広く使用されている。リチウム二次電池の負極活物質としては、黒鉛材料が広く使用されている。

[0003] 近年、リチウム二次電池の高エネルギー密度化などを目的として、ケイ素を含む材料を負極活物質とすることが検討されている。しかしながら、ケイ素を含む材料を負極活物質として用いた場合、リチウム二次電池の充放電に伴って負極活物質がリチウムを吸蔵・放出する際に、負極活物質の体積が大きく変化する。このため、負極活物質の微粉化、負極活物質層の負極集電体からの剥離などが生じ、負極の集電性が低下して、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が劣化するという問題がある。

[0004] このような問題を解決する方法として、例えば、密着力の高いバインダーを負極活物質層に含ませることが考えられる。密着力の高いバインダーとしては、ポリイミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（以下、PTFE樹脂ということがある）などを含むものが知られている（例えば、特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-150931号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ポリイミト樹脂は、水に溶けにくいため、一般に、ーメチルー2-ピロリドン (NMP) などの有機溶媒に溶解させて用いられる。一方、PTFE樹脂の粒子は、有機溶媒に溶けにくく、一般に、水中に分散させたディスパージョンとして用いられる。有機溶媒に溶解したポリイミト樹脂と、PTFE樹脂を水中に分散させたPTFEディスパージョンとを混合すると、PTFE樹脂の一次粒子が凝集して沈殿し、PTFE樹脂の一次粒子がポリイミト樹脂に均一性高く分散されないという問題がある。このような問題を解決するために、特許文献1では、さらにテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (以下、FEPということがある) 樹脂粒子をバインダーに加えることが提案されている。

[0007] しかしながら、FEP樹脂などの他の成分をバインダーに加えると、負極活物質層の機械的強度が低下するなどの問題が生じる場合がある。負極活物質層の機械的強度が低下すると、リチウム二次電池のサイクル特性が低くなる場合がある。

[0008] 本発明は、リチウム二次電池に高いサイクル特性を付与することができる、リチウム二次電池の負極の製造方法を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のリチウム二次電池の負極の製造方法は、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、水性溶媒に可溶のジアミン化合物と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを、水性溶媒中で混合して、負極バインダー混合液を得る工程と、負極バインダー混合液と、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子とを混合して、負極合剤スラリーを得る工程と、負極合剤スラリーを負極集電体の表面の上に塗布し、乾燥させて、負極集電体の上に負極合剤層を形成する工程と、負極合剤層を非酸化性雰囲気下で熱処理することにより、テトラカルボン酸化合物の誘導体とジアミン化合物とを脱水縮合反応させてポリイミト樹脂とし、負極活物質粒子、ポリテトラフルオロエチレン樹脂、及びポ

リイミト樹脂を含む負極活物質層が負極集電体の上に形成された負極を得る工程とを備える。

[001 0] なお、本発明において、水性溶媒とは、水を含む溶媒をいう。また、本発明において、PTFE樹脂の平均粒子径は、レーザー光回折法によって粒度分布測定をして得られた累積体積50%径である。

[001 1] 本発明のリチウム二次電池の負極は、負極集電体と負極活物質層とを備える。負極活物質層は、負極集電体の上に配されている。負極活物質層は、負極活物質粒子と、ポリイミト樹脂と、ポリテトラフルオロエチレン樹脂とを有する。負極活物質粒子は、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む。ポリイミト樹脂は、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体及び水性溶媒に可溶のジアミン化合物を脱水縮合反応させて得られたものである。ポリテトラフルオロエチレン樹脂の平均粒子径は、0.1 μm ~ 0.5 μm である。

[001 2] 本発明のリチウム二次電池は、上記の負極と、正極と、非水電解質と、セパレータとを備える。

発明の効果

[001 3] 本発明によれば、リチウム二次電池に高いサイクル特性を付与することができる、リチウム二次電池の負極の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図1は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の略図的断面図である。

[図2] 図2は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の負極の略図的断面図である。

発明を実施するための形態

[001 5] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

[001 6] また、実施形態などにおいて参照する各図面において、実質的に同一の機

能を有する部材は同一の符号で参照することとする。また、実施形態等において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。図面相互間においても、物体の寸法比率などが異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[001 7] 図 1 に示されるように、リチウム二次電池 1 は、電池容器 17 を備えている。本実施形態では、電池容器 17 は、円筒型である。但し、本発明において、電池容器は、円筒型に限定されない。電池容器 17 は、例えば、扁平型、角型であってもよい。

[001 8] 電池容器 17 内には、非水電解質を含浸した電極体 10 が収納されている。

[001 9] 非水電解質は、リチウム塩、非水系溶媒を含む。リチウム塩としては、例えば、 $LiX F_y$ (式中、X は、P、As、Sb、B、Bi、Al または Ga または In であり、X が P、As または Sb のとき y は 6 であり、X が B、Bi、Al または Ga、または In のとき y は 4 である)、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $LiN(C_m F_{2m+1}SO_2)(C_n F_{2n+1}SO_2)$ (式中、m 及び n はそれぞれ独立して 1~4 の整数である)、及びリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $LiC(C_p F_{2p+1}SO_2)(C_q F_{2q+1}SO_2)(C_r F_{2r+1}SO_2)$ (式中、p、q 及び r はそれぞれ独立して 1~4 の整数である)、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、及び $Li_2B_{12}Cl_{12}$ などが挙げられる。リチウム塩としては、これらの中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ などが好ましい。非水電解質は、1 種類のリチウム塩を含んでいてもよいし、複数種類のリチウム塩を含んでいてもよい。

[0020] 非水電解質の非水系溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネートまたは環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などが挙げられる。環状カーボネート及び鎖状カーボネートはフッ素化されていても

よい。環状カーボネートの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、プチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。フッ素化環状カーボネートの具体例としては、例えば、フルオロエチレンカーボネートが挙げられる。鎖状カーボネートの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。なかでも、低粘度且つ低融点でリチウムイオン伝導度の高い非水系溶媒として、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒が好ましく用いられる。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒においては、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）は、体積比で、1：9～5：5の範囲内にあることが好ましい。

[0021] 非水系溶媒は、環状カーボネートと、1，2—ジメタキシエタン、1，2—ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒であってもよい。

[0022] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもできる。イオン性液体のカチオン種、アニオン種は、特に限定されない。低粘度、電気化学的安定性、疎水性の観点から、カチオンとしては、例えばピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンが好ましく用いられる。アニオンとしては、例えばフッ素含有イミド系アニオンを含むイオン性液体が好ましく用いられる。

[0023] また、非水電解質は、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質、 Li 、 Li_3N などの無機固体電解質などであってもよい。

[0024] 電極体10は、負極11と、正極12と、負極11及び正極12の間に配置されているセパレータ13とが巻回されてなる。

[0025] セパレータ13は、負極11と正極12との接触による短絡を抑制でき、かつ非水電解質を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータ13は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピ

レン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

[0026] 図2 に示されるように、負極 11 は、負極集電体 11a と負極活物質層 11b とを備える。

[0027] 負極集電体 11a は、例えば、Cu などの金属や、Cu などの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。負極集電体 11a の厚みは、通常 $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0028] 負極活物質層 11b は、負極集電体 11a の少なくとも一方の表面の上に配されている。負極活物質層 11b は、負極活物質粒子を含む。負極活物質粒子は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む。負極活物質粒子の具体例としては、多結晶ケイ素粉末などが挙げられる。

[0029] 負極活物質粒子のメデイアン径は、 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましく、 $7\ \mu\text{m} \sim 13\ \mu\text{m}$ 程度であることがさらに好ましい。なお、本発明において、負極活物質粒子のメデイアン径は、レーザー光回折法によって粒度分布測定をして得られた累積体積 50 % 径である。

[0030] 負極活物質層 11b 中のケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方の含有量は、70 質量% $\sim$ 97 質量% 程度であることが好ましく、80 質量% $\sim$ 95 質量% 程度であることがより好ましく、85 質量% $\sim$ 90 質量% 程度であることがさらに好ましい。

[0031] 負極活物質層 11b は、負極導電剤を含んでいてもよい。負極活物質層 11b に含まれ得る負極導電剤としては、黒鉛粒子などが挙げられる。負極活物質層 11b 中の導電剤の含有量は、1 質量% $\sim$ 25 質量% 程度であることが好ましく、3 質量% $\sim$ 15 質量% 程度であることがより好ましく、4 質量% $\sim$ 10 質量% 程度であることがさらに好ましい。

[0032] 負極活物質層 11b の厚み (両面合計) は、 $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ 程度であることがより好ましく、2

0 μm ~ 50 μm 程度であることがさらに好ましい。負極活物質層 11b の厚みが 5 μm 以下である場合、集電体に対して負極活物質層の厚みが小さく、電池のエネルギー密度が低下する場合がある。負極活物質層 11b の厚みが 100 μm 以上である場合、充放電時の厚み変化が大きくなり、集電性が低下する場合がある。

[0033] 負極活物質層 11b は、負極バインダーとして、ポリイミド樹脂を含む。

[0034] ポリイミド樹脂は、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体及び水性溶媒に可溶のジアミン化合物を脱水縮合反応させて得られたものである。

[0035] 水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体としては、例えば、水 70 g を含む水性溶媒 100 g 中に、テトラカルボン酸化合物の誘導体が 3 g 以上溶解するものであることが好ましく、5 g 以上溶解するものであることがより好ましい。

[0036] 水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体の具体例としては、テトラカルボン酸化合物またはその二無水物と、1価アルコール類とのエステル化合物が挙げられる。

[0037] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4' -ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 -ベンゼンテトラカルボン酸 1, 2, 4, 5 -二無水物 (別名 ;ピロメリット酸二無水物)、3, 3', 4, 4' -ジフエニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフエニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフエニルメタンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0038] 1価アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチルセロソルプ、プチルセロソルプ、プロピレングリコールエチルエーテル、エチルカルビトールなどの脂肪族アルコール ; ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなどの環状アルコールなどのアル

コール性OH基を1個有する化合物が挙げられる。

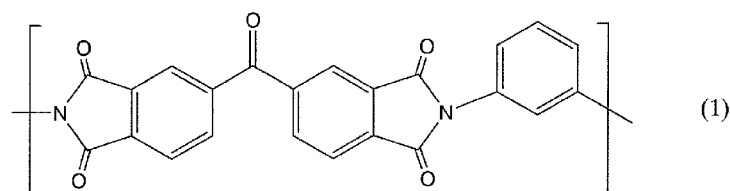
[0039] 水性溶媒に可溶のジアミン化合物としては、例えば、水70gを含む水性溶媒100g中に、ジアミン化合物が2g以上溶解するものであることが好ましく、4g以上溶解するものであることがより好ましい。

[0040] ジアミン化合物としては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジアミノフェニルメタン、2,2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンなどの芳香族ジアミンが挙げられる。

[0041] ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、10000～50000程度であることが好ましく、15000～40000程度であることがより好ましく、20000～35000程度であることがさらに好ましい。負極導電層11bにおいて、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が、10000未満である場合、密着性が低下する場合がある。また、重量平均分子量が50000を超える場合、電極表面の電子伝導性が低下する場合がある。

[0042] ポリイミド樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0043] [化1]



[0044] 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、高い機械的強度有し、かつ、ケイ素及びケイ素合金との高い密着性を有するため好ましい。

[0045] 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂は、例えば

、ベンゾフエノンテトラカルボン酸の誘導体とm-フエニレンジアミンを脱水縮合することにより得られる。

[0046] 負極活物質層 11b 中のポリイミド樹脂の含有量は、1 質量%~25 質量%程度であることが好ましく、3 質量%~20 質量%程度であることがより好ましく、5 質量%~15 質量%程度であることがさらに好ましい。

[0047] 負極活物質層 11b は、負極バインダーとして、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE 樹脂) をさらに含む。

[0048] PTFE 樹脂の平均粒子径は、0.1 μm ~0.5 μm である。PTFE 樹脂の平均粒子径が 0.1 μm ~0.5 μm であることにより、PTFE 樹脂の粒子は、負極活物質層 11b 全体に均一性高く分散され、負極活物質粒子間や、負極活物質粒子と負極集電体 11a との間の接着箇所においては、偏在する。このような接着箇所において、PTFE 樹脂の粒子が偏在することにより、負極活物質粒子間や、負極活物質粒子と負極集電体 11a との間の接着強度が高められる。さらに、PTFE 樹脂が負極活物質粒子や負極集電体 11a の表面を覆う面積を少なくすることができる。このため、負極の電子伝導性が低下することを抑制することができる。PTFE 樹脂の平均粒子径が、0.1 μm 未満である場合や、1 μm を超える場合、負極活物質粒子に比べて、PTFE 樹脂の平均粒子径が小さ過ぎたり、大き過ぎたりする。これらの場合、PTFE 樹脂の粒子が偏在することによる効果が小さくなり、接着強度が低下する場合がある。

[0049] 負極活物質層 11b 中の PTFE 樹脂の含有量は、1 質量%~10 質量%程度であることが好ましく、2 質量%~8 質量%程度であることがより好ましく、3 質量%~7 質量%程度であることがさらに好ましい。

[0050] 負極活物質層 11b におけるポリイミド樹脂と PTFE 樹脂の質量比 (ポリイミド樹脂 : PTFE 樹脂) は、90 : 10~70 : 30 であることが好ましく、85 : 15~75 : 25 であることが好ましい。負極活物質層 11b におけるポリイミド樹脂の質量比が 90 を超える場合、PTFE 樹脂の質量比が小さくなり過ぎる。このため、PTFE 樹脂の粒子が偏在することに

よる効果が低下し、密着性が低下する場合がある。負極活物質層 11b におけるポリイミド樹脂の質量比が 70 を下回る場合、ポリイミド樹脂の質量比が小さくなり過ぎる。この場合、負極活物質層 11b の密着性が低下する場合がある。また、負極バインダー混合液における PTFE 樹脂の占める割合が大きくなり過ぎることによって、負極バインダー混合液中で PTFE 樹脂の粒子が凝集する。よって、負極活物質層 11b 中において、PTFE 樹脂の粒子が一次粒子の状態で均一性高く分散されず、PTFE 樹脂の粒子が偏在することによる効果が小さくなる場合がある。

[0051] また、PTFE 樹脂は、表面張力の低い材料である (PTFE 樹脂の臨界表面張力は、約 18.5 dyne/cm)。このため、PTFE 樹脂は、一般に、非水電解液との濡れ性が低い。よって、負極活物質層 11b における PTFE 樹脂の含有量を調整することにより、負極活物質層 11b の非水電解液への濡れ性、すなわち負極活物質層 11b の保液性を制御することができる。この制御は、非水電解液中にフッ素原子を含ませるか否かによって、さらに精緻な制御ができる。負極活物質層 11b の保液性が高過ぎる場合、正極 12 の相対的な保液性が低下する。このため、正極 12 へのリチウムイオン供給性が低下し、充放電サイクル特性が低下する場合がある。また、負極活物質層 11b の保液性が低過ぎる場合、負極 11 へのリチウムイオン供給性が低下し、充放電サイクル特性が低下する場合がある。

[0052] リチウム二次電池 1 の負極 11 では、負極活物質層 11b が、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体及び水性溶媒に可溶のジアミン化合物を脱水縮合反応させて得られたポリイミド樹脂と、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを有する。これにより、負極活物質層 11b の密着性が高められている。従って、負極活物質層 11b の体積が変化した場合であっても、負極集電体 11a と負極活物質層 11b とが剥離しにくし。よって、リチウム二次電池 1 の充放電サイクル特性を改善することができる。

[0053] 負極 11 は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0054] まず、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、水性溶媒に可溶のジアミン化合物と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂とを、水性溶媒中で混合して、負極バインダー混合液を得る。具体的には、まず、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、水性溶媒に可溶のジアミン化合物とを、水性溶媒中に溶解させて混合溶液を得る。次に、この混合溶液と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂が水中に分散されたPTFEディスパージョンとを混合して、負極バインダー混合液を得る。このとき、テトラカルボン酸化合物の誘導体と、ジアミン化合物とが析出しないようにして、PTFEディスパージョンを滴下する。これにより、負極バインダー混合液中において、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂を均一性高く分散させることができる。負極バインダー混合液中において、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂が均一性高く分散されていることにより、後の工程で得られる負極活物質層11bにおいても、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂が均一性高く分散し、負極活物質層11bの密着性を高めることができる。なお、PTFE樹脂が水中に分散されたPTFEディスパージョンは、テトラフルオロエチレンモノマーを原料とし、PTFE樹脂の平均粒子径が、水中で $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 程度となるように乳化重合法で重合して得られたものである。PTFEディスパージョンは、一般に、安定剤としてポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を2質量%～10質量%程度含む。非イオン系界面活性剤の代わりに、陰イオン系界面活性剤が含まれることもある。

[0055] 水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体、水性溶媒に可溶のジアミン化合物、平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂、及び水性溶媒としては、上述のものが使用できる。なお、水性溶媒に含まれる水以外の溶媒としては、例えば、ニメチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)などの極性溶媒が好ましい。水性溶媒が水と極性溶媒との混合溶媒である場合、PTFEディスパージョンを滴下する

際に、テトラカルボン酸化合物の誘導体と、ジアミン化合物とが析出しにくし。また、PTFE樹脂の一次粒子が凝集することを抑制することができる。極性溶媒としては、NMPが好ましい。

[0056] 次に、負極バインダー混合液と、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子とを混合して、負極合剤スラリーを得る。ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子としては、上述のものが使用できる。

[0057] 次に、負極合剤スラリーを負極集電体 11a の表面の上に塗布し、乾燥させて、負極集電体 11a の上に負極合剤層を形成する。

[0058] 次に、負極集電体 11a の上の負極合剤層を非酸化性雰囲気下で熱処理する。この熱処理により、負極合剤層中のテトラカルボン酸化合物の誘導体とジアミン化合物とを脱水縮合反応させてポリイミド樹脂とする。この熱処理の温度を変化させることにより、テトラカルボン酸化合物の誘導体とジアミン化合物とを脱水縮合反応と、それに続くイミド化反応の進行を制御することができる。この制御により、ポリイミド樹脂の分子量、構造（イミド化率）などを制御することができる。非酸化性雰囲気下での熱処理の温度が、負極活物質層 11b に含まれる、ポリイミド樹脂や PTFE 樹脂などの負極バインダーのガラス転移温度（ T_g ）を超える場合、熱処理時に負極バインダーが可塑性となる。このため、負極集電体 11a と負極活物質層 11b との界面において、負極バインダーが融着する。よって、負極集電体 11a と負極活物質層 11b との間の密着性がさらに高められる。熱処理の温度は、負極活物質層 11b に含まれる負極バインダーの 5% 重量減少開始温度を下回る温度であることが好ましい。熱処理の温度が、負極バインダーの 5% 重量減少開始温度を超える場合、負極バインダーが熱分解して強度が低下し、密着性が低下する場合がある。例えば、PTFE 樹脂の融点は、約 327℃であり、5% 重量減少開始温度は約 550℃である。よって、熱処理の温度は、330℃～350℃程度であることが好ましい。

[0059] 以上のようにして、負極活物質粒子、PTFE 樹脂、及びポリイミド樹脂

を含む負極活物質層 11b が、負極集電体 11a の上に形成された負極 11 を製造することができる。

[0060] 負極 11 の製造方法においては、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、水性溶媒に可溶のジアミン化合物と、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の PTFE 樹脂とを、水性溶媒中で混合して、負極バインダー混合液を得る。このため、ポリイミド樹脂を含む負極活物質層 11b 中に PTFE 樹脂の一次粒子を均一性高く分散させるための他の成分（例えば、FEP 樹脂など）を加えなくても、負極バインダー混合液中において、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の PTFE 樹脂が均一性高く分散される。負極バインダー混合液中において、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の PTFE 樹脂が、均一性高く分散されていることにより、その後に形成される負極活物質層 11b 中においても、平均粒子径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ の PTFE 樹脂が、均一性高く分散される。よって、PTFE 樹脂が負極活物質間や負極集電体 11a との間においては偏在することができ、負極活物質層 11b の密着性を高めることができる。負極活物質層 11b の密着性が高められることにより、リチウム二次電池 1 に高いサイクル特性を付与することができる。

[0061] 正極 12 は、正極集電体と、正極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された正極活物質層とを有する。正極集電体は、例えば、Al などの金属、Al などの金属を含む合金により構成することができる。

[0062] 正極活物質層は、正極活物質を含む。正極活物質層は、正極活物質に加えて、結着剤、導電剤などの適宜の材料を含んでいてもよい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。好ましく用いられる導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

[0063] 正極活物質の種類は、特に限定されない。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましく用いられる。リチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば、コバルト酸リチウム、コバルト-ニッケル-マンガンのリ

チウム複合酸化物、アルミニウム—ニッケル—マンガンのリチウム複合酸化物、アルミニウム—ニッケル—コバルトの複合酸化物などのコバルト及びマンガンの少なくとも1種を含むリチウム複合酸化物などが挙げられる。正極活物質は、1種類のみから構成されていてもよいし、2種類以上により構成されていてもよい。

[0064] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0065] (実施例 1)

負極の作製)

(1) 負極活物質の作製

まず、内温 800℃ の流動層内に多結晶珪素微粒子を導入し、モノシラン (SiH_4) を送入して、粒状の多結晶ケイ素を作製した。次に、この粒状の多結晶ケイ素を、ジェットミルを用いて粉碎した後、分級機にて分級して、メディアン径が約 $10\ \mu\text{m}$ の多結晶ケイ素粉末 (負極活物質) を作製した。多結晶ケイ素粉末のメディアン径は、レーザー光回折法によって粒度分布測定をして得られた累積体積 50% 径である。得られた多結晶ケイ素粉末の結晶子サイズは、粉末 X 線回折のケイ素の (1 1 1) ピークの半値幅を用いた scherre の式による算出で、44 nm であった。

[0066] (2) 負極バインダー混合液の作製

N—メチル—2—ピロリドン (NMP) に、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物を 2 当量のエタノールでエステル化したものと m—フエニレンジアミンとを、モル比で 1 : 1 となるように溶解させた。次に、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物を 2 当量のエタノールでエステル化したものと m—フエニレンジアミンとが析出しないようにして、水を滴下し、混合した。次に、平均粒子径 (一次粒子径) が $0.2\ \mu\text{m}$ の PTFE 樹脂を水に分散させた PTFE ディスパージョンを、ポリイミド樹脂 (後の熱処理において、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物のエステル化物と m—フエニレ

ンジアミンの脱水縮合反応で得られるもの)とPTFE樹脂の質量比(ポリイミド樹脂:PTFE樹脂)が80:20となるようにして滴下、混合し、負極バインダー混合液を作製した。なお、PTFE樹脂の平均粒子径は、レーザー光回折法によって粒度分布測定をして得られた累積体積50%径である。

[0067] (3) 負極合剤スラリーの作製

上記で得られた負極活物質と、負極導電剤として黒鉛粉末(平均粒子径約 $3\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $12.5\text{m}^2/\text{g}$)と、上記で得られた負極バインダー混合液とを、負極活物質と負極導電剤と負極バインダー(ポリイミド樹脂及びPTFE樹脂の合計)の質量比(負極活物質:負極導電剤:負極バインダー)が、88.0:3.7:8.7となるように混合し、負極合剤スラリーとした。

[0068] (4) 負極活物質層の作製

厚さ $12\mu\text{m}$ 、長さ 1000mm 、幅 58mm の銅合金箔(組成:Cuが99.7質量%、○「が0.2質量%、乙「が1質量%)の両面を、表面粗さRa(JIS B 0601—1994)が $0.25\mu\text{m}$ 、平均山間隔S(JIS B 0601—1994)が $0.85\mu\text{m}$ となるように電解銅粗化した負極集電体を用意した。次に、上記で得られた負極合剤スラリーを、この負極集電体の両面に、表裏同じ塗布パターンで、端から未塗布部の長さ 80mm ・幅 58mm 、塗布部の長さ 900mm ・幅 58mm のパターンとなるようにして、 25°C の空気中にて塗布した。次に、 120°C の空気中で乾燥後、 25°C の空気中で圧延して、負極集電体の表面に負極合剤層を形成した。さらに、負極合剤層をアルゴン雰囲気下で 330°C 、10時間熱処理し、負極集電体の表面に負極活物質層を形成した。負極集電体上の負極活物質層の量は $7.3\text{mg}/\text{cm}^2$ (両面合計)、負極活物質層の厚みは $45\mu\text{m}$ (両面合計)であった。以上のようにして負極を作製した。得られた負極の端部にある未塗布部分に、負極集電タブとしてのニッケル板を接続した。

[0069] 上記の熱処理によって、ポリイミド樹脂のモノマー成分であるベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を2当量のエタノールでエステル化したものとm-フェニレンジアミンとから、ポリイミド樹脂が生成したことを確認するために以下の実験を行った。

[0070] 負極バインダー混合液の作製において、PTFEディスパージョンを混合する前のものを、120℃の空气中で乾燥させて溶媒を除去後、後述の負極の熱処理と同様に、アルゴン雰囲気下、330℃で10時間熱処理したものの赤外線（IR）吸収スペクトルを測定した。その結果、1720 cm⁻¹付近にイミド結合由来のピークが検出された。これにより、熱処理によって脱水縮合反応とイミド化反応とが進行してポリイミド樹脂が生成したことを確認した。

[0071] また、負極バインダー混合液の作製において、PTFEディスパージョンを混合する前のものを乾燥後、アルゴン雰囲気下、330℃で10時間熱処理して得られたもののガラス転移温度（T_g）を示差走査熱量測定法（DSC）で測定したところ、290℃であった。

[0072] 正極の作製]

(1) 正極活物質の作製

Li₂CO₃とCoCO₃とを、LiとCoとのモル比が1:1になるようにして乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて800℃で24時間熱処理後に粉碎して、平均粒子径10 μmのLiCoO₂で表されるリチウムコバルト複合酸化物の粉末を得た。得られたリチウムコバルト複合酸化物の粉末のBET比表面積は0.37 m²/gであった。このリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質とした。

[0073] (2) 正極の作製

NMPに、上記のようにして得られた正極活物質と、正極導電剤として炭素材料粉末と、正極バインダーとしてポリフッ化ビニリデンとを、正極活物質と正極導電剤と正極バインダーとの質量比（正極活物質：正極導電剤：正極バインダー）が、95：2.5：2.5となるように加えた後、混練して

、正極合剤スラリーとした。

[0074] この正極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ 、長さ $870\ \text{mm}$ 、幅 $56.5\ \text{mm}$ のアルミニウム箔 (アルミニウムの 1085 材) からなる正極集電体の両面に、表裏同じ塗布パターンとなるように、端から未塗布部の長さ $40\ \text{mm}$ ・幅 $56.5\ \text{mm}$ 、塗布部の長さ $830\ \text{mm}$ ・幅 $56.5\ \text{mm}$ のパターンで 25°C の空気中にて塗布し、 120°C の空気中で乾燥後、 25°C の空気中で圧延した。正極集電体上の正極活物質層の量、及び正極活物質層の厚みは、それぞれ、両面に正極活物質層が形成されている部分で、 $55\ \text{mg}/\text{cm}^2$ (両面合計)、 $147\ \mu\text{m}$ (両面合計) であった。以上のようにして正極を作製した。なお、正極の端部にある未塗布部分には、正極集電タブとしてアルミニウム板を接続した。

[0075] 非水電解液の作製)

アルゴン雰囲気下で、フルオロエチレンカーボネート (FEC) とメチルエチルカーボネート (MEC) を体積比 2 : 8 で混合した溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル/リットル溶解させた。次に、得られた溶液に対して 0.4 質量% の二酸化炭素ガスを溶存させて、非水電解液とした。

[0076] 電極体の作製)

電極体の作製には、上記で得られた正極を 1 枚、上記で得られた負極を 1 枚、厚さ $14\ \mu\text{m}$ 、長さ $1060\ \text{mm}$ 、幅 $60.5\ \text{mm}$ 、突き刺し強度 $340\ \text{g}$ 、空孔率 49% のポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータを 2 枚用いた。正極と負極をセパレータで介して対向させ、正極タブが最内周部、負極タブ共に最外周部となるようにして、円柱型の巻き芯で、渦巻き状に巻回した。次に、巻き芯を引き抜いて、図 1 に示されるような、直径 $17.1\ \text{mm}$ 、高さ $60.5\ \text{mm}$ の円筒型 (渦巻状) の電極体を作製した。

[0077] 電池の作製)

上記で得られた円筒型の電極体及び非水電解液を、 25°C 、1 気圧の CO_2 雰囲気下で SUS 製の円筒型の外装体内に挿入して円筒型電池を作製した。

この円筒型電池は、上部に開口部を有する円筒型の金属外装缶と、正極と負極とをセパレータを介して対向させ渦巻き状に巻回させた電極体と、電極体内に含浸された非水電解液と、上記の金属外装缶の開口部を封口する封口蓋などにより構成されている。円筒型電池においては、封口蓋が正極端子、金属外装缶が負極端子となっている。電極体の上面側に取り付けられている正極集電タブが封口蓋と、下面側に取り付けられている2個の負極集電タブが金属外装缶と接続されている。電極体の上面及び下面は、電極体と金属外装缶とを絶縁するための上部絶縁板及び下部絶縁板で覆われている。封口蓋は、金属外装缶の開口部に絶縁/《ツキングを介してかしめられて固定されている。このように、円筒型電池は、二次電池として充電及び放電が可能な構造となっている。以上のようにして得られた円筒型電池を電池A1とする。

[0078] (比較例1)

実施例1における電池A1の負極バインダー混合液の作製において、NMPにベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物のエステル化物とm-フェニレンジアミンとが溶解したものに、水を混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、電池B1を作製した。

[0079] (比較例2)

電池A1の負極バインダー混合液の作製において用いたPTFEディスパーージョンを凝析させて、平均粒子径(二次粒子径)が $30\mu\text{m}$ のPTFE樹脂の粉末を得た。次に、電池A1の負極バインダー混合液の作製において、平均粒子径(一次粒子径)が $0.2\mu\text{m}$ のPTFEディスパーージョンの代わりに、比較例2で得られたPTFE樹脂の粉末を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、電池B2を作製した。

[0080] (比較例3)

電池A1の負極バインダー混合液の作製において用いたPTFEディスパーージョンを凝析させて、平均粒子径(二次粒子径)が $5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂の粉末を得た。次に、電池A1の負極バインダー混合液の作製において、平均粒子径(一次粒子径)が $0.2\mu\text{m}$ のPTFEディスパーージョンの代わりに

、比較例 3 で得られた P T F E 樹脂の粉末を添加したこと以外は、実施例 1 と同様に、電池 B 3 を作製した。

[0081] (比較例 4)

電池 A 1 の負極バインダー混合液の作製において、P T F E ディスパージョンの代わりに、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物を 2 当量のエタノールでエステル化したものと m-フェニレンジアミンの NMP 溶液 (質量比で 1 : 1) を、実施例 1 で混合した P T F E ディスパージョンと固形分で同量混合したこと以外は、実施例 1 と同様に、電池 B 4 を作製した。

[0082] (実施例 2)

電池 A 1 の負極バインダー混合液の作製において、ポリイミド樹脂 (後の熱処理において、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物のエステル化物と m-フェニレンジアミンの脱水縮合反応で得られるもの) と P T F E 樹脂の質量比が 9 0 : 1 0 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と同様に、電池 A 2 を作製した。

[0083] (実施例 3)

電池 A 1 の負極バインダー混合液の作製において、ポリイミド樹脂 (後の熱処理において、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物のエステル化物と m-フェニレンジアミンの脱水縮合反応で得られるもの) と P T F E 樹脂の質量比が 7 0 : 3 0 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と同様に、電池 A 3 を作製した。

[0084] (実施例 4)

電池 A 1 の負極バインダー混合液の作製において、ポリイミド樹脂 (後の熱処理において、ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物のエステル化物と m-フェニレンジアミンの脱水縮合反応で得られるもの) と P T F E 樹脂の質量比が 6 5 : 3 5 となるようにしたこと以外は、実施例 1 と同様に、電池 A 4 を作製した。

[0085] (実施例 5)

電池 A 1 の負極バインダー混合液の作製において、平均粒子径が 0 . 4 μ

mのPTFE樹脂を水に分散させたPTFEディスパージョンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、電池A5を作製した。

[0086] (実施例6)

電池A1の負極の作製において、負極合剤層の熱処理温度を300℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、電池A6を作製した。

[0087] (実施例7)

電池A1の負極の作製において、負極合剤層の熱処理温度を350℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、電池A7を作製した。

[0088] (実施例8)

電池A1の負極の作製において、負極合剤層の熱処理温度を400℃としたこと以外は、実施例1と同様にして、電池A8を作製した。

[0089] (充放電サイクル特性の評価)

上記のようにして得られた電池A1～A8及び電池B1～B4について、下記の充放電サイクル条件にて充放電サイクル特性を評価した。

[0090] (充放電サイクル条件)

1サイクル目の充電条件：170mAの電流で4時間定電流充電を行った後、680mAの電流で電池電圧が4.25Vとなるまで定電流充電を行い、さらに、4.25Vの電圧で電流値が170mAとなるまで定電圧充電を行った。

[0091] 1サイクル目の放電条件：680mAの電流で電池電圧が3.1Vとなるまで定電流放電を行った。

[0092] 2サイクル目以降の充電条件：1700mAの電流で電池電圧が4.25Vとなるまで定電流充電を行い、さらに、4.25Vの電圧で電流値が60mAとなるまで定電圧充電を行った。

[0093] 2サイクル目以降の放電条件：1700mAの電流で電池電圧が3.1Vとなるまで定電流放電を行った。

[0094] 以下の計算方法で、初期充放電効率、サイクル数を測定した。

[0095] 初期充放電効率：1サイクル目の放電容量/1サイクル目の充電容量×1

0 0

サイクル数 : 2 サイクル目の放電容量に対する容量維持率が 80 % になった
ときのサイクル数

[0096] 電池 A 1 ~ A 8 及び電池 B 1 ~ B 4 の初期充放電効率、サイクル数を表 1
に示す。

[0097]

[表1]

		負極合剤スラリー				熱処理温度 (°C)	充放電サイクル特性	
		PTFEダイスパージョ ンを混合する前の溶 媒	PTFE				初期充放電効率 (%)	サイクル数 (回)
			状態	平均粒子径 (μm)	ポリイミド樹脂とPTFE樹脂の 合計量に対する割合(質量%)			
実施例1	電池A1	水+NMP	DISPERGION	0.2	20	330	81	190
比較例1	電池B1	NMP	DISPERGION	0.2	20	330	—	—
比較例2	電池B2	水+NMP	粉末	30	20	330	—	—
比較例3	電池B3	水+NMP	粉末	5	20	330	76	105
比較例4	電池B4	水+NMP	—	—	—	330	77	130
実施例2	電池A2	水+NMP	DISPERGION	0.2	10	330	80	185
実施例3	電池A3	水+NMP	DISPERGION	0.2	30	330	80	180
実施例4	電池A4	水+NMP	DISPERGION	0.2	35	330	79	170
実施例5	電池A5	水+NMP	DISPERGION	0.4	20	330	81	185
実施例6	電池A6	水+NMP	DISPERGION	0.2	20	300	80	175
実施例7	電池A7	水+NMP	DISPERGION	0.2	20	350	81	190
実施例8	電池A8	水+NMP	DISPERGION	0.2	20	400	79	170

[0098] 実施例と比較例の比較から、負極バインダーとしてポリイミド樹脂と平均粒子径が $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ のPTFE樹脂との混合物を用いて電池A1～A8では、PTFE樹脂の平均粒子径がこの範囲外である電池B2、B3、PTFE樹脂が添加されていない電池B4に比べて、優れた充放電サイクル特性を示していることが分かる。

[0099] なお、比較例1の電池B1では、負極合剤スラリーの作製の際に、PTFE樹脂が凝集し、負極集電体上に負極活物質層を均一性高く形成できなかった。また、負極集電体上に負極活物質層が塗布されなかった箇所もあったため、電池B1の充放電サイクル特性の評価はできなかった。

[0100] 比較例2の電池B2では、負極合剤スラリーの作製の際に、PTFE粉末の平均粒子径が大きく、負極集電体上に負極活物質層を均一性高く形成できなかった。また、負極集電体上に負極活物質層が塗布されなかった箇所もあったため、電池B2の充放電サイクル特性の評価はできなかった。

符号の説明

- [0101] 1…リチウム二次電池
10…電極体
11…負極
11a…負極集電体
11b…負極活物質層
12…正極
13…セパレータ
17…電池容器

請求の範囲

[請求項 1] 水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体と、前記水性溶媒に可溶のジアミン化合物と、平均粒子径が $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを、前記水性溶媒中で混合して、負極/バインダー混合液を得る工程と、

前記負極バインダー混合液と、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子とを混合して、負極合剤スラリーを得る工程と、

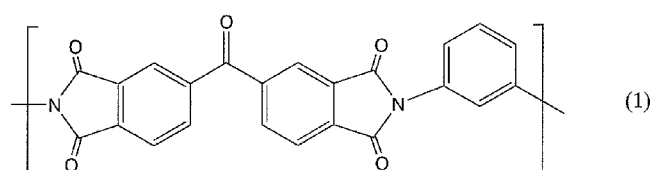
前記負極合剤スラリーを負極集電体の表面の上に塗布し、乾燥させて、前記負極集電体の上に負極合剤層を形成する工程と、

前記負極合剤層を非酸化性雰囲気下で熱処理することにより、前記テトラカルボン酸化合物の誘導体と前記ジアミン化合物とを脱水縮合反応させてポリイミド樹脂とし、前記負極活物質粒子、前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂、及び前記ポリイミド樹脂を含む負極活物質層が前記負極集電体の上に形成された負極を得る工程と、
を備える、リチウム二次電池の負極の製造方法。

[請求項 2] 前記負極バインダー混合液を得る工程において、前記負極活物質層中における前記ポリイミド樹脂と前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂との質量比（ポリイミド樹脂：ポリテトラフルオロエチレン樹脂）が、 $90 : 10 \sim 70 : 30$ となるように、前記テトラカルボン酸化合物の誘導体と、前記ジアミン化合物とを混合する、請求項 1 に記載のリチウム二次電池の負極の製造方法。

[請求項 3] 前記テトラカルボン酸化合物の誘導体と前記ジアミン化合物とを脱水縮合反応させて、下記一般式（1）

[化 1]



で表される繰り返し単位を有するポリイミド樹脂とする、請求項2に記載のリチウム二次電池の負極の製造方法。

[請求項4] 前記テトラカルボン酸化合物の誘導体と前記ジアミン化合物とを脱水縮合反応させて、重量平均分子量が、10000～50000の前記ポリイミド樹脂とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の負極の製造方法。

[請求項5] 前記水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体が、3, 3', 4, 4'—ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ビフエニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5—ベンゼンテトラカルボン酸1, 2, 4, 5—二無水物、3, 3', 4, 4'—ジフエニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'—ジフエニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、及び3, 3', 4, 4'—ジフエニルメタンテトラカルボン酸二無水物のうちの少なくとも一種と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチルセロソルプ、プチルセロソルプ、プロピレングリコールエチルエーテル、エチルカルビトール、ベンジルアルコール、及びシクロヘキサノールのうちの少なくとも一種との、エステル化物を含み、

前記水性溶媒に可溶のジアミン化合物が、m—フェニレンジアミン、p—フェニレンジアミン、3, 3'—ジアミノベンゾフエノン、4, 4'—ジアミノビフエニル、4, 4'—ジアミノジフエニルスルホン、4, 4'—ジアミノジフエニルエーテル、4, 4'—ジアミノジフエニルメタン、2, 2—ビス(4—(4—アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 4—ビス(3—アミノフェノキシ)ベンゼン、及び1, 4—ビス(4—アミノフェノキシ)ベンゼンのうちの少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の負極の製造方法。

[請求項6] 負極集電体と、

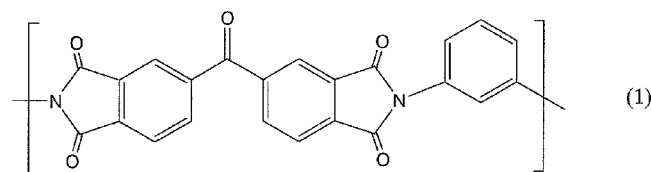
前記負極集電体の上に配されており、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子と、水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体及び前記水性溶媒に可溶のジアミン化合物を脱水縮合反応させて得られたポリイミド樹脂と、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン樹脂とを有する負極活物質層と、

を備える、リチウム二次電池の負極。

[請求項7] 前記負極活物質層における前記ポリイミド樹脂と前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂の質量比（前記ポリイミド樹脂：前記ポリテトラフルオロエチレン樹脂）が、 $90:10\sim70:30$ である、請求項6に記載のリチウム二次電池の負極。

[請求項8] 前記ポリイミド樹脂は、下記一般式（1）

[化2]



で表される繰り返し単位を有する、請求項6または7に記載のリチウム二次電池の負極。

[請求項9] 前記ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、 $10000\sim50000$ である、請求項6～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の負極。

[請求項10] 前記水性溶媒に可溶のテトラカルボン酸化合物の誘導体が、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸1,2,4,5-二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、及び3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物のう

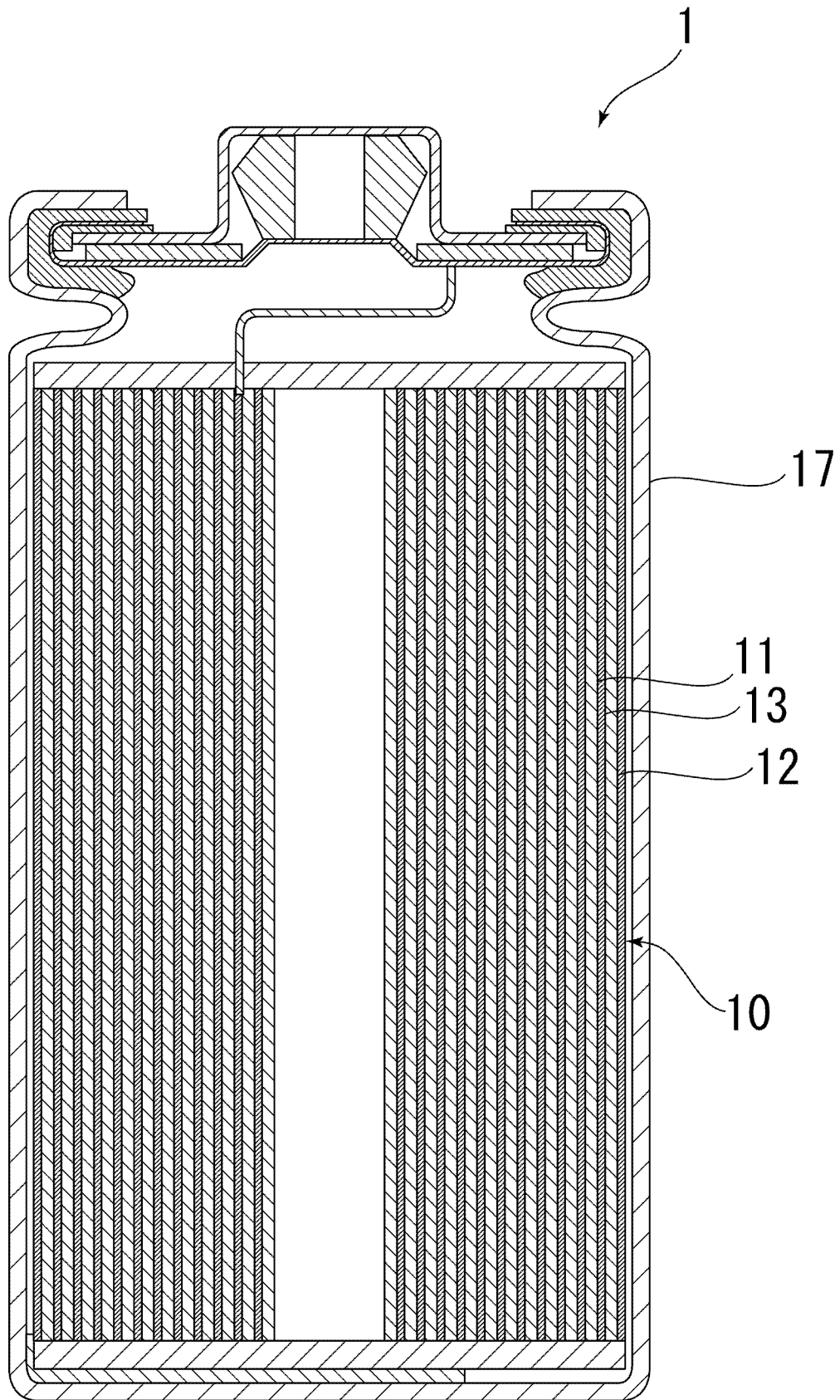
ちの少なくとも一種と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチルセロソルプ、プチルセロソルプ、プロピレングリコールエチルエーテル、エチルカルビトール、ベンジルアルコール、及びシクロヘキサノールのうちの少なくとも一種との、エステル化物を含み、

前記水性溶媒に可溶のジアミン化合物が、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3、3'-ジアミノベンゾフェノン、4、4'-ジアミノビフェニル、4、4'-ジアミノジフェニルスルホン、4、4'-ジアミノフェニルエーテル、4、4'-ジアミノフェニルメタン、2、2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1、4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、及び1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンのうちの少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項6～9のいずれか一項に記載のリチウム二次電池の負極。

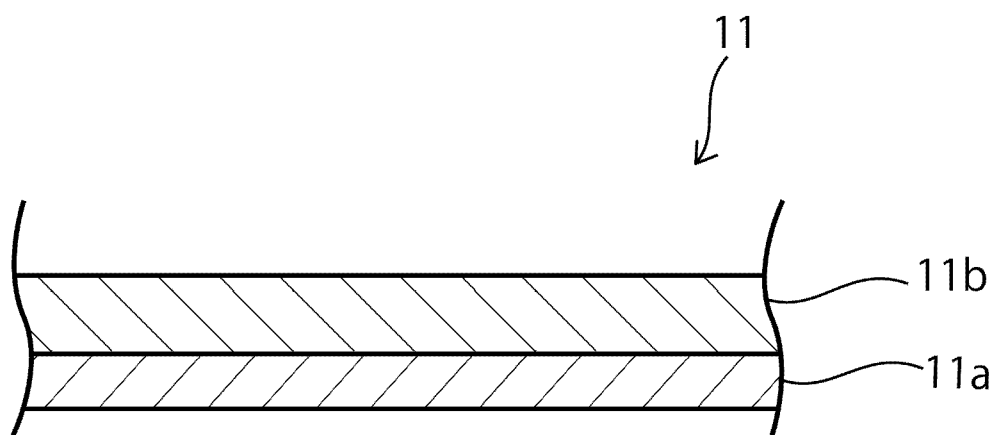
[請求項11]

請求項6～10のいずれか一項に記載の負極と、正極と、非水電解質と、セパレータとを備える、リチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 1395 (2010.01)i, H01M4 / 134 (2010.01)i, H01M4 / 38 (2006.01)i, H01M4 / 62 (2006.01)i, C08G73/10 (2006.01)n, C08L79/08 (2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4 / 1395, H01M4 / 134, H01M4 / 38, H01M4 / 62, C08G73 / 10, C08L79 / 08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-302046 A (I.S.T. CORP.), 24 December 2009 (24.12.2009), example 1 (Family: none)	1-11
A	WO 2011/070610 A1 (I.S.T. CORP.), 16 June 2011 (16.06.2011), example 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-099523 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraphs [0095] to [0104] & US 2009/0087731 A1	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February, 2013 (13.02.13)

Date of mailing of the international search report

26 February, 2013 (26.02.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2012/132396 A1 (I.S.T. CORP.), 04 October 2012 (04.10.2012), example 1 (Family : none)	1-11
P, A	JP 2012-204181 A (I.S.T. CORP.), 22 October 2012 (22.10.2012), example 1 (Family : none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/1395 (2010. 01) i, H01M4/134 (2010. 01) i, H01M4/38 (2006. 01) i, H01M4/62 (2006. 01) i,
C08G73/10 (2006. 01) n, C08L79/08 (2006. 01) n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/1395, H01M4/134, H01M4/38, H01M4/62, C08G73/10, C08L79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 2 -
日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2
日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -
日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

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)
年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-302046 A (株式会社アイ. エス. テイ) 2009. 12. 24, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-11
A	Wo 2011/070610 A1 (I. S. T. CORPORATION) 2011. 06. 16, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-099523 A (三洋電機株式会社) 2009. 05. 07, 【095】〜【104】 & US 2009/0087731 A1	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
IE「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」
I「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)」
IΘ「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IP「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

T「国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの」
IX「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」
IY「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」
I&「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

1 3 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 隆信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

9 4 5 5

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	wo 2012/132396 AI (I. S. T. CORPORATION) 2012. 10. 04, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-11
P, A	JP 2012-204181 A (株式会社アイ. エス. ティ) 2012. 10. 22, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-11