

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/031595 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/139 (2010.01) *H01G 11/38* (2013.01)
C08G 69/30 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)
C08K 5/18 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/027251

(22) 国際出願日: 2019年7月10日(10.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-152098 2018年8月10日(10.08.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田自動
織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JI-

DOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市
豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).

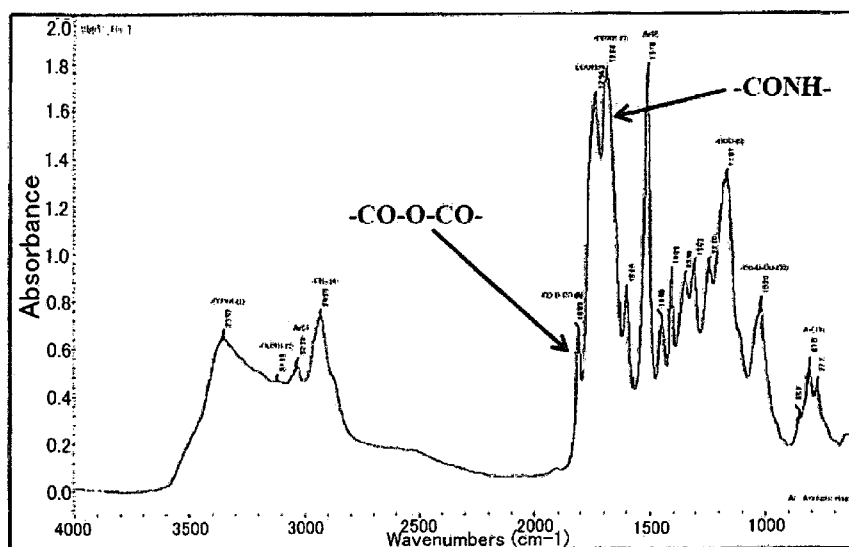
(72) 発明者: 近藤 剛司(KONDO, Takeshi); 〒4488671
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式
会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 田崎 智之
(TASAKI, Tomoyuki); 〒4488671 愛知県刈谷市
豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内
Aichi (JP). 小▲柳▼津 圭吾(OYAIZU, Keigo);
〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU
INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋
市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 負極の製造方法

[図4]



(57) Abstract: According to the present invention, a step for producing a negative electrode is shortened by using a compound obtained by condensation of poly(acrylic acid) and a polyfunctional amine. This method for producing a negative electrode containing a compound obtained by condensation of poly(acrylic acid) and a polyfunctional amine represented by general formula (1) is characterized by: including a) a step for causing a radical polymerization initiator to act in a solution obtained by dissolving acrylic acid in an organic solvent, thereby synthesizing poly(acrylic acid), b) a step for

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

mixing the poly(acrylic acid) and the polyfunctional amine represented by general formula (1) in the organic solvent so as to produce a mixed solution, c) a step for mixing the mixed solution with a negative electrode active substance so as to produce a composition for forming a negative electrode active substance layer, d) a step for coating the composition for forming a negative electrode active substance layer on a current collector so as to produce a negative electrode precursor, and e) a step for heating the negative electrode precursor so as to promote a condensation reaction between the poly(acrylic acid) and the polyfunctional amine represented by general formula (1); and step a) and step b) being carried out in the same reaction vessel.

(57) 要約: ポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物を用いて負極を製造する工程を短縮する。ポリアクリル酸及び下記一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物を含有する負極の製造方法であって、a) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程、b) 前記ポリアクリル酸と下記一般式(1)の多官能アミンを前記有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程、c) 前記混合溶液と負極活物質を混合して、負極活物質層形成用組成物を製造する工程、d) 前記負極活物質層形成用組成物を集電体に塗布して、負極前駆体を製造する工程、e) 前記負極前駆体を加熱して、前記ポリアクリル酸と下記一般式(1)の多官能アミンの縮合反応を進行させる工程、を有し、前記a)工程及び前記b)工程を同じ反応容器で行うことを特徴とする負極の製造方法。

明 細 書

発明の名称：負極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池などの蓄電装置に用いられる負極の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、二次電池等の蓄電装置は、主な構成要素として、正極、負極及び電解液を備える。そして、負極には、集電体と、充放電に関与する負極活物質が具備されている。産業界からは蓄電装置の高容量化が求められており、その対応として、各種の技術が検討されている。その具体的な技術の一つとしては、蓄電装置の負極活物質として、リチウムなどの電荷担体の吸蔵能力が高いSiを含有するSi含有負極活物質を採用する技術が知られている。

[0003] Si含有負極活物質は、充放電時に膨張及び収縮することが知られているため、Si含有負極活物質を具備する負極においては、Si含有負極活物質に適した結着剤を採用するのが好ましいといえる。

[0004] 特許文献1には、ポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物が、Si含有負極活物質を具備する負極用結着剤として優れていることが記載されている。同文献には、ポリアクリル酸と4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが縮合してなる化合物を負極用結着剤として用いたリチウムイオン二次電池が、ポリアミドイミドを負極用結着剤として用いたリチウムイオン二次電池よりも、電池特性に優れていたことが、具体的な試験結果と共に記載されている。

[0005] そして、特許文献1には、ポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物を含有する負極が、以下の製造方法で得られたことが具体的に記載されている（実施例1を参照。）。

[0006] ポリアクリル酸をN-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリアクリル酸溶液を製造する

↓

多官能アミンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解した多官能アミン溶液を製造する

↓

ポリアクリル酸溶液及び多官能アミン溶液を混合し、130℃の条件下、ポリアクリル酸と多官能アミンを含有する中間組成物のN-メチル-2-ピロリドン溶液を製造する

↓

中間組成物のN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状の負極活物質層形成用組成物を製造する

↓

負極集電体に負極活物質層形成用組成物を塗布し、N-メチル-2-ピロリドンを除去する

↓

160℃、3時間加熱処理することで、中間組成物を縮合反応させて架橋構造を有する高分子を形成し、負極を製造する

[0007] また、ポリアクリル酸は、アクリル酸モノマーを水溶液中でラジカル重合させることで製造するのが一般的である。実際に、特許文献2～5には、アクリル酸モノマーを水溶媒中でラジカル重合させるポリアクリル酸の製造方法が具体的に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2016/063882号

特許文献2：特開昭64-38403号公報

特許文献3：特開平5-86125号公報

特許文献4：特開平11-315115号公報

特許文献5：特開2004-210878号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上述のとおり、ポリアクリル酸はアクリル酸モノマーを水溶媒中でラジカル重合させることで製造するのが一般的であるため、ポリアクリル酸は水溶媒の溶液として製造される。
- [0010] 他方、特許文献1に記載のポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物を製造する場合には、多官能アミンが水に対して難溶性であるため、ポリアクリル酸と多官能アミンの溶解溶媒として、有機溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンを採用している。そのため、特許文献1に記載のポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物を製造する場合には、溶媒として水を用いたポリアクリル酸の水溶液から水を除去してポリアクリル酸を乾燥した上で、ポリアクリル酸をN-メチル-2-ピロリドンに溶解する必要があった。
- [0011] しかしながら、作業効率や費用の点からみて、製造工程は短い方が好ましい。
- [0012] 本発明はかかる事情に鑑みて為されたものであり、ポリアクリル酸と多官能アミンが縮合してなる化合物を用いて負極を製造する工程を短縮することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者は、アクリル酸モノマーを水溶媒中でラジカル重合させてポリアクリル酸を製造するのではなく、アクリル酸モノマーを有機溶媒中でラジカル重合させてポリアクリル酸を製造することを想起した。さらに、本発明者は、ポリアクリル酸の製造工程と、ポリアクリル酸と多官能アミンの混合工程を、One-Portで実施することを想起した。

そして、実際に、アクリル酸モノマーを有機溶媒中でラジカル重合させてポリアクリル酸を製造したところ、アクリル酸モノマーを水溶媒中でラジカル重合させる製造方法と比較して、化学構造の変性が抑制されていること等を見出した。

かかる知見に基づき、本発明者は本発明を完成させた。

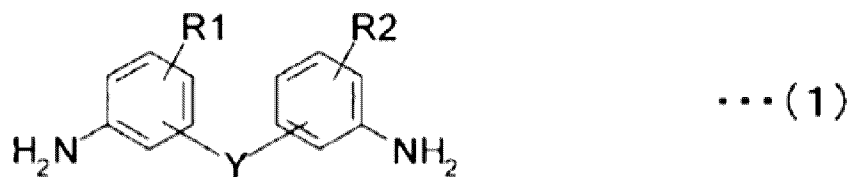
[0014] 本発明の負極用結着剤の製造方法は、

a) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程、

b) 前記ポリアクリル酸と下記一般式(1)の多官能アミンを前記有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程、を有し、

前記a)工程及び前記b)工程を同じ反応容器で行うことを特徴とする。

[0015] [化1]



[0016] 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。

[0017] 本発明の負極の製造方法は、ポリアクリル酸及び下記一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物を含有する負極の製造方法であって、

a) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程、

b) 前記ポリアクリル酸と下記一般式(1)の多官能アミンを前記有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程、

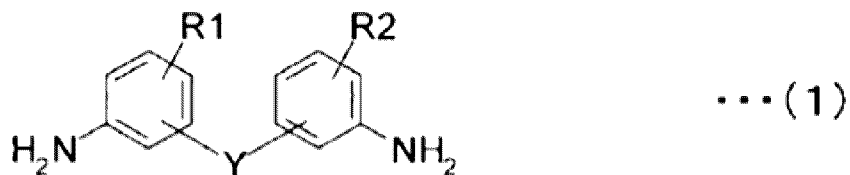
c) 前記混合溶液と負極活物質を混合して、負極活物質層形成用組成物を製造する工程、

d) 前記負極活物質層形成用組成物を集電体に塗布して、負極前駆体を製造する工程、

e) 前記負極前駆体を加熱して、前記ポリアクリル酸と下記一般式(1)の多官能アミンの縮合反応を進行させる工程、を有し、

前記a)工程及び前記b)工程を同じ反応容器で行うことを特徴とする。

[0018] [化2]



[0019] 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。

発明の効果

[0020] 本発明の負極用結着剤の製造方法及び本発明の負極の製造方法は、化学構造の変性が抑制されているポリアクリル酸を合成できることに加えて、製造工程を短縮することができるので、品質面及びコスト面に優れた負極用結着剤及び負極を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例1のa)工程で製造されたポリアクリル酸の¹H-NMRチャートである。

[図2]比較例1で使用した市販のポリアクリル酸の¹H-NMRチャートである。

[図3]参考評価例6における、30℃の時点での赤外吸収スペクトルである。

[図4]参考評価例6における、250℃の時点での赤外吸収スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明を実施するための形態を説明する。なお、特に断らない限り、本明細書に記載された数値範囲「a～b」は、下限a及び上限bをその範囲に含む。そして、これらの上限値及び下限値、ならびに実施例中に列記した数値も含めてそれらを任意に組み合わせることで数値範囲を構成し得る。さらに、これらの数値範囲内から任意に選択した数値を、新たな上限や下限の数値とすることができる。

[0023] a) 工程について説明する。

a) 工程は、アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程である。

[0024] 有機溶媒は、アクリル酸、ポリアクリル酸及び一般式(1)の多官能アミンが溶解可能なものであれば限定されない。

[0025] 具体的な有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、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、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンを例示できる。

[0026] 本発明の負極の製造方法のc)工程において、有機溶媒を含有する負極活物質層形成用組成物を製造することから、有機溶媒としては、負極活物質層形成用組成物の溶剤として汎用されているN-メチル-2-ピロリドンを採用するのが好ましい。

[0027] アクリル酸に対する有機溶媒の配合比としては、質量比で1~20の範囲内が好ましく、1.5~10の範囲内がより好ましく、2~5の範囲内がさらに好ましい。

[0028] ラジカル重合開始剤は、a)工程で用いる有機溶媒に溶解可能なものであれば限定されない。

具体的なラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ化合物、並びに、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミ

ルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物を挙げることができる。

[0029] アクリル酸に対するラジカル重合開始剤の配合比は、モル比で0.0001~0.1の範囲内が好ましく、0.001~0.05の範囲内がより好ましく、0.003~0.01の範囲内がさらに好ましい。

[0030] a) 工程の反応温度としては、ラジカル重合開始剤が分解する温度であればよい。例えば、60~90℃、60~80℃の範囲を例示できる。a) 工程の反応時間としては、反応溶液からアクリル酸が消失した時点の時間とすればよい。例えば、0.5~5時間、1~3時間を例示できる。

[0031] a) 工程は、不活性ガス雰囲気下で実施するのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンを例示できる。

[0032] a) 工程で合成されるポリアクリル酸の分子量は、アクリル酸に対する有機溶媒の配合比、アクリル酸に対するラジカル重合開始剤の配合比、及び、a) 工程の反応温度を適切に調整することで制御できる。

[0033] ポリアクリル酸の重量平均分子量としては、5000~1000000の範囲内が好ましく、10000~500000の範囲内がより好ましく、20000~300000の範囲内がさらに好ましく、30000~200000の範囲内がさらにより好ましく、40000~100000の範囲内が特に好ましい。

ポリアクリル酸の重量平均分子量が高いほど、結着力が高くなる傾向にあるが、溶剤に溶解した場合の粘度が高くなる。

[0034] また、ポリアクリル酸の数平均分子量としては、5000~500000の範囲内が好ましく、7000~300000の範囲内がより好ましく、9000~200000の範囲内がさらに好ましく、10000~100000の範囲内がさらにより好ましく、10000~50000の範囲内が特に

好ましい。

[0035] ポリアクリル酸の数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比である M_w/M_n としては、1～5 の範囲内が好ましく、1～4 の範囲内がより好ましく、1～3.5 の範囲内がさらに好ましく、1～3 の範囲内がさらに好ましい。

[0036] 次に、b) 工程について説明する。b) 工程は、a) 工程で合成されたポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンを有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程である。そして、a) 工程及び b) 工程は、同じ反応容器を用いて実施される。すなわち、a 工程及び b) 工程は、One-Pot 合成法である。One-Pot 合成法を採用することで、従来の製造方法よりも、製造工程が短縮される。

[0037] ポリアクリル酸に対する一般式 (1) の多官能アミンの添加量としては、アクリル酸モノマーと一般式 (1) の多官能アミンのモル比として、2 : 1～50 : 1 が好ましく、4 : 1～30 : 1 がより好ましく、7 : 1～25 : 1 がさらに好ましく、10 : 1～20 : 1 が特に好ましい。

アクリル酸モノマーに対する一般式 (1) の多官能アミンのモル比が過小であれば、蓄電装置の容量を好適に維持することが困難になる場合がある。アクリル酸モノマーに対する一般式 (1) の多官能アミンのモル比が過大であれば、結着性が低下する場合がある。

[0038] 一般式 (1) で表される多官能アミンは、特許文献 1 に記載された多官能アミンであり、水に難溶性であって、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機溶剤に可溶性である。

[0039] 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、又は酸素原子であり、 R^1 、 R^2 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。

[0040] 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、オキソ基が挙げられる。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。一つの炭素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い。

[0041] 一般式(1)で表される多官能アミンの具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、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'-エチレンジアニン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、パラロースアニリン、1, 3, 5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼンが挙げられる。

[0042] b) 工程は、加熱条件で実施するのが好ましい。加熱に因り、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体の形成を促進できる。加熱温度の範囲としては、50~150℃、60~130℃、70~100℃、80~90℃を例示できる。

ここで、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体とは、ポリアクリル酸のカルボキシル基と一般式(1)の多官能アミンのアミノ基がイオン結合している状態のものを意味するが、一部のカルボキシル基とアミノ基が結合してアミド結合を形成していてもよい。

[0043] 一般式(1)の多官能アミンは、有機溶媒に溶解した上でa)工程で得られたポリアクリル酸溶液に添加されてもよい。また、一般式(1)の多官能アミンは、ポリアクリル酸合成前のa)工程における有機溶媒にあらかじめ溶解しておいてもよい。

[0044] 加熱条件を加えた好適なa)工程及びb)工程として、下記a-1)工程

及び下記 b-1) 工程、又は、下記 a-2) 工程及び下記 b-2) を例示できる。

[0045] a-1) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程

b-1) 前記 a-1) 工程後の反応溶液に前記多官能アミンを添加して加熱し、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体を含有する混合溶液を製造する工程

[0046] a-2) アクリル酸及び前記多官能アミンを有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程

b-2) 前記 a-2) 工程後の反応溶液を加熱して、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体を含有する混合溶液を製造する工程

[0047] b) 工程を経て得られた混合溶液が、本発明の負極用結着剤の一態様である。

[0048] 次に、c) 工程について説明する。c) 工程は、b) 工程で得られた混合溶液と負極活物質を混合して、負極活物質層形成用組成物を製造する工程である。

[0049] 負極活物質層形成用組成物は、構成成分を混合することで製造される。負極活物質層形成用組成物には、導電助剤やその他の添加剤を配合してもよい。

負極活物質層形成用組成物の全体に対して、有機溶媒の量は、20～80質量%が好ましく、45～75質量%がより好ましい。

[0050] 次に、d) 工程について説明する。d) 工程は、負極活物質層形成用組成物を集電体に塗布して、負極前駆体を製造する工程である。

[0051] d) 工程における塗布方法としては、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの方法を例示できる。

[0052] 塗布後には、負極活物質層形成用組成物から有機溶媒を除去することを目

的とする、加熱乾燥工程や、負極をプレスして負極活物質層の密度を適切なものとするプレス工程を実施してもよい。加熱乾燥工程及びプレス工程は、常圧下で実施されてもよいし、減圧下で実施されてもよい。

[0053] 加熱乾燥工程は、 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で行われるのが好ましく、 $70\sim140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で行われるのがより好ましく、 $90\sim130^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内で行われるのがさらに好ましい。加熱乾燥工程で有機溶媒を十分に留去しておくことで、次のe)工程における所要時間を短縮可能となる。ただし、加熱乾燥工程の温度を、 150°C を超える温度とすることは、好ましいとはいえない。その理由は、d)工程は大気下で実施されることが想定されており、d)工程の一部として実施される加熱乾燥工程において 150°C を超える温度とすることで、集電体などが酸化して、その強度が低下するおそれがあるためである。

[0054] e)工程について説明する。

e)工程は、負極前駆体を加熱して、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンの縮合反応を進行させる工程である。e)工程においては、上述の縮合反応が進行し得る程度の加熱を施せばよい。そのため、e)工程の加熱の態様は特に限定されないが、負極前駆体に波長 $4\sim8\mu\text{m}$ の光を照射して、e)工程を実施するのが好ましい。

[0055] 波長 $4\sim8\mu\text{m}$ の光は、 H_2O や炭素-酸素二重結合を有する官能基が特異的に吸収する波長領域の光である。 H_2O が特異的に吸収する光の波長領域が概ね $5.5\sim7\mu\text{m}$ であること、及び、カルボキシル基の炭素-酸素二重結合が特異的に吸収する光の波長領域が概ね $5.5\sim7\mu\text{m}$ であることを鑑みると、e)工程で照射する光の波長は $5.5\sim7\mu\text{m}$ が好ましいといえる。

[0056] 波長 $4\sim8\mu\text{m}$ の光は、ポリアクリル酸のカルボキシル基に対する一般式(1)の多官能アミンのアミノ基に因る求核脱水反応を促進させると考えられる。そして、その結果、一般式(1)の多官能アミンによるポリアクリル酸の鎖の架橋形成が促進されることが考えられる。

[0057] 波長 $4\sim8\mu\text{m}$ の光は赤外線に該当するため、負極前駆体に波長 $4\sim8\mu$

mの光を照射することで、必然的に、加熱状態となる。波長4～8 μm の光の出力の程度は、e)工程における温度状態で把握することができる。波長4～8 μm の光の出力が高いほど、e)工程における温度は高くなるし、所望の求核脱水反応が迅速に進行するといえる。

[0058] e)工程における温度としては、170～250℃が好ましく、180～220℃がより好ましく、190～210℃がさらに好ましい。

e)工程における温度が低すぎると、所望の反応が十分に進行しないおそれがある。e)工程における温度が高すぎると、ポリアクリル酸の鎖のカルボキシル基同士の脱水反応が過剰に進行すること、すなわち酸無水物の構造が過剰に生じることで、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物の結着剤としての機能が低下するおそれがある。また、e)工程における温度が過剰に高すぎると、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物が分解するおそれもある。

[0059] ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物においては、赤外分光法で測定した際に、アミド基のカルボニルに由来するピークの強度が、酸無水物のカルボニルに由来するピークの強度よりも大きいものが好ましいといえる。

なお、ポリアクリル酸や一般式(1)の多官能アミンは、それぞれ、有機溶媒に可溶であるが、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物は、基本的に、有機溶媒に難溶性となる。

[0060] e)工程において、負極前駆体の任意の箇所に波長4～8 μm の光を照射する時間としては、0.5～10分が好ましく、1～5分がより好ましく、1.5～4分が特に好ましい。例えば、e)工程における温度が200℃の場合、e)工程における光照射時間は3分程度で十分である。

e)工程における照射時間が短すぎると、所望の反応が十分に進行しないおそれがある。e)工程における照射時間が長すぎると、エネルギーの無駄になるとともに、不都合な副反応が生じるおそれがある。

[0061] また、波長4～8 μm の光は、負極活物質層の厚み程度であれば、透過し

得るので、負極活物質層の内部側に存在するポリアクリル酸と一般式（１）の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体、又は、ポリアクリル酸及び一般式（１）の多官能アミンに対しても、波長４～８μmの光が届くと考えられる。そうすると、負極活物質層の表面だけではなく、内部でも、所望の反応を促進させることが可能と考えられる。

[0062] e) 工程は、不都合な酸化を抑制するために、不活性ガス雰囲気下で実施されるのが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンを例示できる。また、光照射後に、負極をプレスして負極活物質層の密度を適切なものとするプレス工程を実施してもよい。

[0063] e) 工程においては、ロール状の負極前駆体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極が巻取られるロール巻取り部と、前記ロール巻出し部及び前記ロール巻取り部の間に配置されている波長４～８μmの光を照射する照射部と、を具備する装置を用いるのが、負極の大量生産に好都合である。

当該装置を用いることで、平坦な集電体上に平坦な負極活物質層が存在するとの、製造バラツキが生じ難い条件下で負極を製造できるため、e) 工程後の負極の性状は均一化される。また、均一な条件での光照射が容易であり、光照射時間の設定も容易であることから、負極の性能バラツキが生じ難い。さらに、生産能力の増大や、省人化にも適応可能である。

[0064] 本発明の負極は、具体的には、集電体、並びに、集電体の表面に、ポリアクリル酸と一般式（１）の多官能アミンが縮合してなる化合物及び負極活物質を含有する負極活物質層を備える。本発明の負極において、ポリアクリル酸と一般式（１）の多官能アミンが縮合してなる化合物は結着剤として機能する。

[0065] 集電体は、リチウムイオン二次電池などの二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子伝導体をいう。集電体の材料は、使用する活物質に適した電圧に耐え得る金属であれば特に制限はない。集電体の材料としては、銀、銅、金、アルミニウム、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、クロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。集電体の表面を公知の方法で処理したものを集電体として用いても良い。

[0066] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状、メッシュなどの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0067] 負極活物質層の厚みとしては、 $1 \sim 200\ \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 150\ \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 100\ \mu\text{m}$ を例示できる。

[0068] 負極活物質層は、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物、並びに、リチウムイオンなどの電荷担体を吸蔵及び放出し得る負極活物質、さらに必要に応じて他の結着剤及び導電助剤などの添加剤を含む。負極活物質層には、負極活物質が負極活物質層全体の質量に対して、 $60 \sim 95$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $70 \sim 90$ 質量%で含まれるのがより好ましい。また、負極活物質層には、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物が負極活物質層全体の質量に対して、 $1 \sim 20$ 質量%で含まれるのが好ましく、 $5 \sim 15$ 質量%で含まれるのがより好ましい。

[0069] 負極活物質としては、電荷担体を吸蔵及び放出し得る材料が使用可能である。したがって、リチウムイオンなどの電荷担体を吸蔵及び放出可能である単体、合金又は化合物であれば特に限定はない。たとえば、負極活物質としてLiや、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫などの14族元素、アルミニウム、インジウムなどの13族元素、亜鉛、カドミウムなどの12族元素、アンチモン、ビスマスなどの15族元素、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、銀、金などの11族元素をそれぞれ単体で採用すればよい。合金又は化合物の具体例としては、Ag-Sn合金、Cu-Sn合金、C

o-Sn合金等の錫系材料、各種黒鉛などの炭素系材料、ケイ素単体と二酸化ケイ素に不均化する SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$)などのケイ素系材料、ケイ素単体若しくはケイ素系材料と炭素系材料を組み合わせた複合体が挙げられる。また、負極活物質として、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 等の酸化物、又は、 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)で表される窒化物を採用しても良い。負極活物質として、これらのものの一種以上を使用することができる。

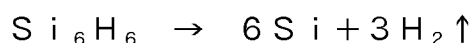
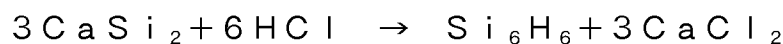
[0070] 高容量化の可能性の点から、好ましい負極活物質として、黒鉛、Si含有材料、Sn含有材料を挙げることができる。また、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物の結着剤としての好適な特性を鑑みると、充放電時に膨張及び収縮の程度が大きいSi含有負極活物質が特に好ましい。

[0071] Si含有負極活物質の具体例として、Si単体や、Si相とケイ素酸化物相との2相に不均化された又は未不均化状態の SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$)を例示できる。 x の範囲は $0.5 \leq x \leq 1.5$ であるのがより好ましく、 $0.7 \leq x \leq 1.2$ であるのがさらに好ましい。

[0072] Si含有負極活物質の具体例として、国際公開第2014/080608号などに開示されるシリコン材料(以下、単に「シリコン材料」という。)を挙げることができる。

[0073] シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するものである。シリコン材料は、例えば、 CaSi_2 と酸とを反応させてポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成する工程、さらに、当該層状シリコン化合物を 300°C 以上で加熱して水素を離脱させる工程を経て製造されるものである。

[0074] シリコン材料の製造方法を、酸として塩化水素を用いた場合の理想的な反応式で示すと以下のとおりとなる。



[0075] ただし、ポリシランである Si_6H_6 を合成する上段の反応では、副生物や不純物除去の観点から、通常、反応溶媒として水が用いられる。そして、 Si_6H_6 は水と反応し得るため、上段の反応を含む層状シリコン化合物を合成する工程において、層状シリコン化合物が Si_6H_6 のみを含むものとして製造されることはほとんどなく、層状シリコン化合物は $\text{Si}_6\text{H}_s(\text{OH})_t\text{X}_u$ (X は酸のアニオン由来の元素若しくは基、 $s+t+u=6$ 、 $0<s<6$ 、 $0<t<6$ 、 $0<u<6$) で表されるものとして製造される。なお、上記の化学式においては、残存し得る Ca などの不可避不純物については、考慮していない。そして、当該層状シリコン化合物を加熱して得られるシリコン材料も、酸素や酸のアニオン由来の元素を含む。

[0076] 既述のとおり、シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有する。リチウムイオン等の電荷担体が効率的に吸蔵及び放出されるためには、板状シリコン体は厚さが $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内のものが好ましく、 $20\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内のものがより好ましい。板状シリコン体の長手方向の長さは、 $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内が好ましい。また、板状シリコン体は、(長手方向の長さ) / (厚さ) が $2 \sim 1000$ の範囲内であるのが好ましい。板状シリコン体の積層構造は走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。また、この積層構造は、原料の CaSi_2 における Si 層の名残りであると考えられる。

[0077] シリコン材料には、アモルファスシリコン及び／又はシリコン結晶子が含まれるのが好ましい。特に、上記板状シリコン体において、アモルファスシリコンをマトリックスとし、シリコン結晶子が当該マトリックス中に点在している状態が好ましい。シリコン結晶子のサイズは、 $0.5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ の範囲内が好ましく、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内がより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内がさらに好ましく、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の範囲内が特に好ましい。なお、シリコン結晶子のサイズは、シリコン材料に対して X 線回折測定を行い、得られた X 線回折チャートの $\text{Si}(111)$ 面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。

- [0078] シリコン材料に含まれる板状シリコン体、アモルファスシリコン及びシリコン結晶子の存在量や大きさは、主に加熱温度や加熱時間に左右される。加熱温度は、 400°C ～ 900°C の範囲内が好ましく、 500°C ～ 800°C の範囲内がより好ましい。
- [0079] Si含有負極活物質は、炭素で被覆されたものが好ましい。炭素被覆により、Si含有負極活物質の導電性が向上する。
- [0080] Si含有負極活物質は、粒子の集合体である粉末状のものが好ましい。Si含有負極活物質の平均粒子径は、 $1\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、 $2\sim 20\mu\text{m}$ の範囲内がより好ましい。なお、本明細書における平均粒子径とは、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で試料を測定した場合における D_{50} を意味する。
- [0081] 他の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸等のアクリル系樹脂、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体を例示することができる。
- [0082] 導電助剤は、負極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、負極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、負極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber）、および各種金属粒子などが例示される。カーボンブラックとしては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラックなどが例示される。これらの導電助剤を単独又は二種以上組み合わせて負極活物質層に添加することができる。
- [0083] 負極活物質層中の導電助剤の配合割合は、 $1\sim 20$ 質量％が好ましく、 $3\sim 15$ 質量％がより好ましく、 $5\sim 13$ 質量％がさらに好ましい。また、負

極活物質及び導電助剤の質量比は、 $99:1 \sim 85:15$ が好ましく、 $97:3 \sim 90:10$ がより好ましく、 $95:5 \sim 92:8$ がさらに好ましく、 $94:6 \sim 93:7$ が特に好ましい。

[0084] 本発明の負極は、蓄電装置の負極として使用することができる。

蓄電装置としては、一次電池、二次電池、キャパシタを例示できる。以下、蓄電装置の代表例であるリチウムイオン二次電池についての説明を通じて、本発明の負極を備える本発明の蓄電装置の説明をする。

[0085] 以下、本発明の負極を備えるリチウムイオン二次電池を、本発明のリチウムイオン二次電池という。

本発明のリチウムイオン二次電池の一態様は、本発明の負極、正極、並びに、セパレータ及び電解液、又は、固体電解質を具備する。

正極は、集電体と集電体の表面に形成された正極活物質層とを具備する。

[0086] 正極の集電体としては、負極で説明したものを適宜適切に選択すればよい。

[0087] 正極の電位をリチウム基準で4 V以上とする場合には、正極用集電体としてアルミニウムを採用するのが好ましい。

[0088] 具体的には、正極用集電体として、アルミニウム又はアルミニウム合金からなるものを用いるのが好ましい。ここでアルミニウムは、純アルミニウムを指し、純度99.0%以上のアルミニウムを純アルミニウムと称する。純アルミニウムに種々の元素を添加して合金としたものをアルミニウム合金と称する。アルミニウム合金としては、Al-Cu系、Al-Mn系、Al-Fe系、Al-Si系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系が挙げられる。

[0089] また、アルミニウム又はアルミニウム合金として、具体的には、例えばJIS A1085、A1N30等のA1000系合金（純アルミニウム系）、JIS A3003、A3004等のA3000系合金（Al-Mn系）、JIS A8079、A8021等のA8000系合金（Al-Fe系）が挙げられる。

[0090] 正極活物質層は、リチウムイオンなどの電荷担体を吸蔵及び放出し得る正極活物質、並びに必要に応じて結着剤及び導電助剤を含む。正極活物質層には、正極活物質が正極活物質層全体の質量に対して、60～99質量%で含まれるのが好ましく、70～95質量%で含まれるのがより好ましい。

[0091] 正極活物質としては、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2$, $b+c+d+e=1$, $0 \leq e < 1$, DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Al、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$)、又は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2$, $b+c+d+e=1$, $0 \leq e < 1$, DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、Laから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$)、で表されるリチウム複合金属酸化物、 Li_2MnO_3 を挙げることができる。また、正極活物質として、 LiMn_2O_4 等のスピネル構造の金属酸化物、スピネル構造の金属酸化物と層状化合物の混合物で構成される固溶体、 LiMPO_4 、 LiMVO_4 又は Li_2MSiO_4 （式中のMはCo、Ni、Mn、Feのうちの少なくとも一種から選択される）などで表されるポリアニオン系化合物を挙げることができる。さらに、正極活物質として、 LiFePO_4F などの LiMPO_4F （Mは遷移金属）で表されるタボライト系化合物、 LiFeBO_3 などの LiMBO_3 （Mは遷移金属）で表されるボレート系化合物を挙げることができる。正極活物質として用いられるいずれの金属酸化物も上記の組成式を基本組成とすればよく、基本組成に含まれる金属元素を他の金属元素で置換したものも使用可能である。また、正極活物質として、電荷担体（例えば充放電に寄与するリチウムイオン）を含まないものを用いても良い。例えば、硫黄単体、硫黄と炭素を複合化した化合物、 TiS_2 などの金属硫化物、 V_2O_5 、 MnO_2 などの酸化物、ポリアニオン及びアントラキノン並びにこれら芳香族を化学構造に含む化合物、共役二

酢酸系有機物などの共役系材料、その他公知の材料を用いることもできる。さらに、ニトロキシド、ニトロニルニトロキシド、ガルビノキシル、フェノキシルなどの安定なラジカルを有する化合物を正極活物質として採用してもよい。リチウム等の電荷担体を含まない正極活物質材料を用いる場合には、正極及び／又は負極に、公知の方法により、予め電荷担体を添加しておく必要がある。電荷担体は、イオンの状態で添加しても良いし、金属等の非イオンの状態で添加しても良い。例えば、電荷担体がリチウムである場合には、リチウム箔を正極及び／又は負極に貼り付けるなどして一体化しても良い。

[0092] 高容量及び耐久性などに優れる点から、正極活物質として、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはW、Mo、Re、Pd、Ba、Cr、B、Sb、Sr、Pb、Ga、Al、Nb、Mg、Ta、Ti、La、Zr、Cu、Ca、Ir、Hf、Rh、Fe、Ge、Zn、Ru、Sc、Sn、In、Y、Bi、S、Si、Na、K、P、Vから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$)、又は、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、Laから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 3$)で表されるリチウム複合金属酸化物を採用することが好ましい。

[0093] 上記一般式において、b、c、dの値は、上記条件を満足するものであれば特に制限はないが、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ であるものが良く、また、b、c、dの少なくともいずれか一つが $30/100 < b < 90/100$ 、 $10/100 < c < 90/100$ 、 $1/100 < d < 50/100$ の範囲であることが好ましく、 $40/100 < b < 90/100$ 、 $10/100 < c < 50/100$ 、 $2/100 < d < 30/100$ の範囲であることがより好ましく、 $50/100 < b < 90/100$ 、 $10/100 < c < 30/100$ 、 $2/100 < d < 10/100$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0094] a、e、fについては、上記一般式で規定する範囲内の数値であればよく、好ましくは $0.5 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq e < 0.2$ 、 $1.8 \leq f \leq 2.5$ 、より好ましくは $0.8 \leq a \leq 1.3$ 、 $0 \leq e < 0.1$ 、 $1.9 \leq f \leq 2.1$ をそれぞれ例示することができる。

[0095] 高容量及び耐久性などに優れる点から、正極活物質として、スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{A}_y\text{O}_4$ （Aは、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、P、Ga、Geから選ばれる少なくとも1の元素、及び、Niなどの遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素から選択される。 $0 < x \leq 2$ 、 2 、 $0 \leq y \leq 1$ ）を例示できる。xの値の範囲としては、 $0.5 \leq x \leq 1.8$ 、 $0.7 \leq x \leq 1.5$ 、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ を例示でき、yの値の範囲としては、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ を例示できる。具体的なスピネル構造の化合物として、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を例示できる。

[0096] 具体的な正極活物質として、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiCoPO_4 、 Li_2CoPO_4 、 Li_2MnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ を例示できる。他の具体的な正極活物質として、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{—LiCoO}_2$ を例示できる。

[0097] 結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、カルボキシメチルセルロース、スチレンーブタジエンゴムなどの公知のものを採用すればよい。

[0098] 導電助剤としては、負極で説明したものを採用すればよい。

正極活物質層における、結着剤及び導電助剤の配合量は、適宜適切な量とすればよい。また、集電体の表面に正極活物質層を形成させるには、公知の方法を適宜適切に採用すればよい。

[0099] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、公知の

ものを採用すればよく、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミド、ポリアラミド (Aromatic polyamide)、ポリエステル、ポリアクリロニトリル等の合成樹脂、セルロース、アミロース等の多糖類、フィブロイン、ケラチン、リグニン、スベリン等の天然高分子及びセラミックスなどの電気絶縁性材料を1種若しくは複数用いた多孔体、不織布及び織布などを挙げることができる。また、セパレータは多層構造としてもよい。

[0100] 電解液は、非水溶媒と非水溶媒に溶解した電解質とを含んでいる。

[0101] 非水溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、鎖状カーボネート、鎖状エステル、エーテル類等が使用できる。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネートを例示でき、環状エステルとしては、ガンマブチロラクトン、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネートを例示でき、鎖状エステルとしては、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンを例示できる。非水溶媒としては、上記具体的な溶媒の化学構造のうち一部又は全部の水素がフッ素に置換した化合物を採用しても良い。

[0102] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。

[0103] 電解液としては、フルオロエチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネー

トなどの非水溶媒にリチウム塩を 0.5 mol/L から 3 mol/L 程度、好ましくは 1.5 mol/L から 2.5 mol/L の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0104] 固体電解質としては、リチウムイオン二次電池の固体電解質として使用可能なものを適宜採用すればよい。

[0105] 本発明のリチウムイオン二次電池の具体的な製造方法の一態様について述べる。

例えば、正極と負極とでセパレータを挟持して電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極の積層体を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までを、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。

[0106] 本発明のリチウムイオン二次電池の形状は特に限定されるものでなく、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型等、種々の形状を採用することができる。

[0107] 本発明のリチウムイオン二次電池は、車両に搭載してもよい。車両は、その動力源の全部あるいは一部にリチウムイオン二次電池による電気エネルギーを使用している車両であればよく、例えば、電気車両、ハイブリッド車両などであるとよい。車両にリチウムイオン二次電池を搭載する場合には、リチウムイオン二次電池を複数直列に接続して組電池とするとよい。リチウムイオン二次電池を搭載する機器としては、車両以外にも、パーソナルコンピュータ、携帯通信機器など、電池で駆動される各種の家電製品、オフィス機器、産業機器などが挙げられる。さらに、本発明のリチウムイオン二次電池は、風力発電、太陽光発電、水力発電その他電力系統の蓄電装置及び電力平滑化装置、船舶等の動力及び／又は補機類の電力供給源、航空機、宇宙船等の動力及び／又は補機類の電力供給源、電気を動力源に用いない車両の補助用電源、移動式の家庭用ロボットの電源、システムバックアップ用電源、無

停電電源装置の電源、電動車両用充電ステーションなどにおいて充電に必要な電力を一時蓄える蓄電装置に用いてもよい。

[0108] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0109] 以下に、実施例及び比較例などを示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0110] (実施例 1)

a) 工程

フラスコ内で、アクリル酸 159.2 g (2.2 mol) を 486.2 g の N-メチル-2-ピロリドンに溶解して、アクリル酸溶液とした。フラスコ内の気体を窒素ガスで置換した後に、ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 1.80 g (0.01 mol) を添加して反応溶液とした。攪拌下の反応溶液を 60℃ に加温して 3 時間攪拌し、その後 90℃ に加温して 12 時間攪拌して、ラジカル重合反応を進行させ、ポリアクリル酸を合成した。

反応の進行を追跡したところ、60℃ の加温条件下でラジカル重合反応が開始されたこと、及び、60℃ の加温条件下で 1 時間以内に、アクリル酸がほとんど消費されたことが確認された。

[0111] b) 工程

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 27.4 g (0.14 mol) を 190 g の N-メチル-2-ピロリドンに溶解して、多官能アミン溶液とした。

a) 工程で得られたポリアクリル酸溶液に対して多官能アミン溶液を添加して、混合溶液とした。混合溶液を 110℃ の加熱条件下で 2 時間攪拌することで、ポリアクリル酸及び多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体を含有する実施例 1 の溶液を製造した。なお、実施例 1 の溶液においては、

アクリル酸モノマーと4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのモル比は1 6 : 1に該当する。

[0112] c) 工程

Si含有負極活物質として炭素被覆シリコン材料7 2. 5質量部、導電助剤としてアセチレンブラック1 3. 5質量部、結着剤として固形分が1 4質量部となる量の実施例1の溶液、及び、適量のN-メチル-2-ピロリドンとを混合して、スラリー状の負極活物質層形成用組成物を製造した。

[0113] d) 工程

負極用集電体として、厚み30 μm の電解Cu箔を、ロール状に巻き取ったものを準備した。

集電体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極前駆体が巻取られるロール巻取り部と、ロール巻出し部及びロール巻取り部の間に配置されている、負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布する塗布部と、塗布部及びロール巻取り部の間に配置されている乾燥部と、乾燥部及びロール巻取り部の間に配置されているプレス部とを具備する、負極前駆体製造用装置を準備した。

当該装置に負極用集電体及び負極活物質層形成用組成物を供給して、大気下で、負極前駆体を製造した。なお、乾燥部における乾燥温度は80℃とした。また、負極前駆体における負極活物質層の厚みは20 μm であった。

[0114] e) 工程

ロール状の負極前駆体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極が巻取られるロール巻取り部と、前記ロール巻出し部及び前記ロール巻取り部の間に配置されている波長6 μm の光を照射する照射部と、を具備する装置を準備した。当該装置において、負極前駆体が光照射される道程は、窒素ガス雰囲気下とした。

波長6 μm の光の出力を、照射部の温度が200℃となるように設定した。また、負極前駆体の任意の箇所に光照射される時間が3分となるように、ロール巻取り速度を設定した。

d) 工程で得た負極前駆体を上記の装置に配置して、以上の条件で上記の装置を作動させて、実施例1の負極を製造した。

[0115] <リチウムイオン二次電池の製造>

実施例1の負極を径11mmの円形に裁断し、評価極とした。厚さ500 μ mの金属リチウム箔を径13mmの円形に裁断し対極とした。セパレータとしてガラスフィルター（ヘキストセラニーズ社）及び単層ポリプロピレンであるcelgard2400（ポリポア株式会社）を準備した。また、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、LiPF₆を1mol/Lで溶解した電解液を準備した。対極、ガラスフィルター、celgard2400、評価極の順に、2種のセパレータを対極と評価極で挟持し電極体とした。この電極体をコイン型電池ケースCR2032（宝泉株式会社）に収容し、さらに電解液を注入して、コイン型電池を得た。これを実施例1のリチウムイオン二次電池とした。

[0116] （比較例1）

市販されているポリアクリル酸の水溶液（東亜合成株式会社）を準備した。当該ポリアクリル酸は水中で製造されたものである。

ポリアクリル酸の水溶液を乾燥させて、水を除去した。乾燥後のポリアクリル酸をN-メチル-2-ピロリドンに溶解して、ポリアクリル酸溶液とした。

[0117] 上記のポリアクリル酸溶液を用いてb)工程を実施した以外は、実施例1と同様の方法で、比較例1の溶液、負極、リチウムイオン二次電池を製造した。

[0118] （評価例1）

実施例1のa)工程で合成されたポリアクリル酸、及び、比較例1で使用した市販のポリアクリル酸を、それぞれゲル浸透クロマトグラフィーで分析して、数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)を測定した。結果を表1に示す。

[0119]

[表1]

	Mn	Mw	Mw/Mn
実施例 1	1 1 5 0 0	3 9 9 0 0	3. 4 7
比較例 1	2 0 5 0 0	1 0 3 0 0 0	5. 0 2

[0120] Mw/Mnの結果から、実施例 1 の a) 工程で製造されたポリアクリル酸の方が、単分散に近い分子量分布をしているといえる。

[0121] (評価例 2)

実施例 1 の a) 工程で合成されたポリアクリル酸、及び、比較例 1 で使用した市販のポリアクリル酸、並びに、ポリアクリル酸と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの混合溶液である実施例 1 の溶液及び比較例 1 の溶液を、¹H-NMR で分析した。その結果、いずれの物質も目的の化学構造を示すことが確認された。

[0122] 実施例 1 の a) 工程で製造されたポリアクリル酸の¹H-NMR チャートを図 1 に示し、比較例 1 で使用した市販のポリアクリル酸の¹H-NMR チャートを図 2 に示す。

図 1 及び図 2 を比較すると、2~2. 2 ppm や 4 ppm に検出されるピーク強度に関しては、図 1 の方が小さく、図 2 の方が大きいことがわかる。2~2. 2 ppm や 4 ppm に検出されるピークは、架橋などのポリアクリル酸の変性に由来するピークである。よって、実施例 1 の a) 工程で製造されたポリアクリル酸は、変性が少ないといえる。

[0123] (評価例 3)

実施例 1 及び比較例 1 のリチウムイオン二次電池につき、0. 05 C で 0. 01 V まで充電した後に、1 V まで放電するとの初回充放電を行った。

また、初回充放電に引き続き、0. 15 C で 0. 01 V まで充電した後に、1 V まで放電するとの充放電サイクルを 49 回繰り返し行った。

[0124] その結果、実施例 1 及び比較例 1 のリチウムイオン二次電池は、同等の充放電曲線を示し、かつ、同等の容量維持率を示した。

[0125] (参考例 1)

重量平均分子量 10 万のポリアクリル酸を N-メチル-2-ピロリドンに溶解して、ポリアクリル酸が 19 質量%で含有されるポリアクリル酸溶液を製造した。また、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを N-メチル-2-ピロリドンに溶解して、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン溶液を製造した。攪拌条件下、ポリアクリル酸溶液に、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン溶液を滴下して、得られた混合物を室温で 30 分間攪拌した。その後、ディーンスターク装置を用いて、混合物を 130℃で 3 時間攪拌して、参考例 1 の溶液を製造した。

なお、参考例 1 の溶液においては、アクリル酸モノマーと 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンのモル比は 16 : 1 に該当する。

[0126] c) 工程

Si 含有負極活物質として炭素被覆シリコン材料 72.5 質量部、導電助剤としてアセチレンブラック 13.5 質量部、結着剤として固形分が 14 質量部となる量の参考例 1 の溶液、及び、適量の N-メチル-2-ピロリドンとを混合して、スラリー状の負極活物質層形成用組成物を製造した。

[0127] d) 工程

負極用集電体として、厚み 30 μm の電解 Cu 箔を、ロール状に巻き取ったものを準備した。

集電体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極前駆体が巻取られるロール巻取り部と、ロール巻出し部及びロール巻取り部の間に配置されている、負極活物質層形成用組成物を膜状に塗布する塗布部と、塗布部及びロール巻取り部の間に配置されている乾燥部と、乾燥部及びロール巻取り部の間に配置されているプレス部とを具備する、負極前駆体製造用装置を準備した。

当該装置に負極用集電体及び負極活物質層形成用組成物を供給して、大気下で、負極前駆体を製造した。なお、乾燥部における乾燥温度は 80℃とした。また、負極前駆体における負極活物質層の厚みは 20 μm であった。

[0128] e) 工程

ロール状の負極前駆体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極が巻取られるロール巻取り部と、前記ロール巻出し部及び前記ロール巻取り部の間に配置されている波長 $6\ \mu\text{m}$ の光を照射する照射部と、を具備する装置を準備した。当該装置において、負極前駆体が光照射される道程は、窒素ガス雰囲気下とした。

波長 $6\ \mu\text{m}$ の光の出力を、照射部の温度が 200°C となるように設定した。また、負極前駆体の任意の箇所に光照射される時間が3分となるように、ロール巻取り速度を設定した。

d) 工程で得た負極前駆体を上記の装置に配置して、以上の条件で上記の装置を作動させて、参考例1の負極を製造した。

[0129] <リチウムイオン二次電池の製造>

参考例1の負極を径 11mm の円形に裁断し、評価極とした。厚さ $500\ \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を径 13mm の円形に裁断し対極とした。セパレータとしてガラスフィルター（ヘキストセラニーズ社）及び単層ポリプロピレンである *celgard 2400*（ポリポア株式会社）を準備した。また、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、 LiPF_6 を 1mol/L で溶解した電解液を準備した。対極、ガラスフィルター、*celgard 2400*、評価極の順に、2種のセパレータを対極と評価極で挟持し電極体とした。この電極体をコイン型電池ケース *CR2032*（宝泉株式会社）に収容し、さらに電解液を注入して、コイン型電池を得た。これを参考例1のリチウムイオン二次電池とした。

[0130] （参考例2）

e) 工程において、波長 $6\ \mu\text{m}$ の光の出力を照射部の温度が 180°C となるように設定した以外は、参考例1と同様の方法で、参考例2の負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

[0131] （参考比較例1）

e) 工程を実施せず、以下の加熱工程を実施した以外は、参考例1と同様の方法で、参考比較例1の負極及びリチウムイオン二次電池を製造した。

加熱工程：

ロール状に捲回した負極前駆体を真空加熱炉に配置し、減圧雰囲気下、200℃で2時間加熱して、参考比較例1の負極を製造した。参考比較例1の負極には、若干のシワが観察された。

[0132] (参考評価例1)

参考例1における負極前駆体、参考例1の負極、参考例2の負極及び参考比較例1の負極を、クロロホルムに浸漬させて、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを抽出させた。得られた4,4'-ジアミノジフェニルメタンのクロロホルム溶液をGC-MSで分析した。結果を表2に示す。

[0133] [表2]

	加熱条件	4,4'-ジアミノジフェニルメタンの濃度 (mmol/g)
参考例1における負極前駆体	—	21×10^{-3}
参考例1の負極	200℃、3分	検出限界以下
参考例2の負極	180℃、3分	0.19×10^{-3}
参考比較例1の負極	200℃、2時間	検出限界以下

[0134] 表2の結果から、参考例1及び参考比較例1の加熱条件においては、ポリアクリル酸と4,4'-ジアミノジフェニルメタンとの反応が完了していることがわかる。

参考例2の結果から、参考例2の加熱条件においては、ポリアクリル酸と4,4'-ジアミノジフェニルメタンの反応の一部が完了していないといえる。加熱条件を3分間とするのであれば、200℃程度の加熱が必要であるといえるし、また、加熱温度を180℃とするのであれば、加熱時間を3分間よりも長くすることが必要といえる。

[0135] (参考評価例2)

参考例1における負極前駆体、参考例1の負極及び参考比較例1の負極の表面を、X線光電子分光法(XPS)でSiを対象とした分析を行った。

[0136] その結果、参考例1の負極においては、参考例1における負極前駆体と比較して、負極表面のSiピークの強度にほとんど変化が無かった。しかし、

参考比較例 1 の負極においては、参考例 1 における負極前駆体と比較して、負極表面の S i ピークの強度が著しく増加した。

[0137] 以上の結果から、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物の前駆体が、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物に変化した際に、参考例 1 の負極においては、S i 含有負極活物質が当該前駆体又は当該化合物で被覆されている度合いは、ほとんど変化が無かったといえる。

しかしながら、参考比較例 1 の負極においては、S i 含有負極活物質が当該化合物で被覆されている度合いが著しく減少して、S i 含有負極活物質が露出されたといえる。この現象は、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物において、ポリアクリル酸のカルボキシル基同士の脱水反応が進行することに因るポリアクリル酸の鎖同士の架橋反応が過剰に進行し、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物の体積が収縮したことに原因があると考えられる。

[0138] (参考評価例 3)

参考例 1 の溶液から、N-メチル-2-ピロリドンを留去して、フィルムを製造した。熱機械分析装置 (株式会社リガク TMA 8310) を用いて、引張荷重 49 mN、窒素ガス雰囲気下における、下記温度条件 1 及び温度条件 2 での当該フィルムの収縮量を測定した。

温度条件 1 : 室温から 200℃へ昇温して、200℃で 5 分間保持し、室温へ冷却する。

温度条件 2 : 室温から 200℃へ昇温して、200℃で 1 時間保持し、室温へ冷却する。

[0139] 温度条件 1 でのフィルムの収縮量は 1 % 程度であり、温度条件 2 でのフィルムの収縮量は 2 % 程度であった。この結果から、高温での保持時間が長いほど、ポリアクリル酸と一般式 (1) の多官能アミンが縮合してなる化合物におけるポリアクリル酸の鎖同士の架橋反応が進行して、当該化合物の体積が収縮することが示唆される。

[0140] (参考評価例4)

昇温加熱装置及び質量分析計を組み合わせたE G A－M Sにて、参考例1における負極前駆体を室温から200℃へ昇温し、200℃を2時間保持して、発生する気体を分析した。

[0141] その結果、付着水と推定される水、N－メチル－2－ピロリドン、脱水反応に由来すると推定される水の順に検出された。脱水反応に由来すると推定される水は、200℃に到達してから7分までに検出された。c) 工程での加熱温度が200℃の場合、加熱時間は7分以下で足りるといえる。

[0142] (参考評価例5)

引張試験機を用いて、参考例1における負極前駆体、参考例1の負極、参考例2の負極及び参考比較例1の負極の剥離強度を測定した。試験方法はJ I S Z 0237に準拠した。試験方法について詳細に述べると、負極活物質層側を下向きにして台座に粘着テープで接着し、そして、負極を上向きに90度の方向に引っ張ることにより剥離強度を測定した。剥離強度の結果を、それぞれの負極の加熱温度とともに、表3に示す。

[0143] [表3]

	加熱条件	剥離強度 (N／c m)
参考例1における負極前駆体	—	0.40
参考例1の負極	200℃、3分	0.41
参考例2の負極	180℃、3分	0.40
参考比較例1の負極	200℃、2時間	0.25

[0144] 表3から、高温での加熱が長時間為された参考比較例1の負極においては、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物は、結着剤としての能力が低下しているといえる。

他方、参考例1における負極前駆体、参考例1の負極及び参考例2の負極の結果から、e) 工程での加熱の有無に因らず、ポリアクリル酸と一般式(1)の多官能アミンが縮合してなる化合物又はその前駆体は、好適な結着力を示すといえる。

[0145] (参考評価例6)

CaF_2 を粉砕して加圧し、 CaF_2 錠剤を製造した。参考例1の溶液を CaF_2 錠剤に滴下した後に、N-メチル-2-ピロリドンを留去して乾燥し、測定用サンプルとした。当該測定用サンプルを、熱走査-赤外分光測定装置に供して、加熱条件下でのIRスペクトルの変化を分析した。加熱条件は、以下のとおりとした。

30℃ → 180℃まで昇温 → 180℃で2時間保持 → 250℃まで昇温

[0146] 図3に30℃の時点での赤外吸収スペクトルを示す。図3においては、アミド基のカルボニルに由来するピークが観測されなかった。

図4に250℃の時点での赤外吸収スペクトルを示す。図4においては、アミド基のカルボニルに由来するピークが強く観測された。また、ピーク強度は小さいものの、酸無水物のカルボニルに由来するピークも観測された。

[0147] 加熱条件の推移に伴う、赤外吸収スペクトルのピーク挙動の推移を以下に示す。

[0148] アミノ基に由来するピークの強度は昇温に伴い減少し、180℃で2時間保持後には、アミノ基に由来するピークは消失した。アミノ基に由来するピーク挙動と連動して、アミド基に由来するピークの強度は昇温に伴い増加した。また、イミド基に由来するピークの強度も昇温に伴い増加した。アミノ基とカルボキシル基が反応してアミド基を形成した後に、アミド基の一部が近傍のカルボキシル基と反応してイミド基を形成しているといえる。

[0149] 180℃で2時間保持中に、カルボキシル基同士が脱水縮合した酸無水物に由来するピークが観察され始めた。酸無水物に由来するピークの強度は、250℃までの昇温で、増加した。カルボキシル基に由来するピークの強度は昇温に伴い減少したものの、250℃の時点においても、カルボキシル基に由来するピークは観測された。

[0150] 参考評価例1～参考評価例6の結果を総合して考察すると、200℃、2時間の加熱処理を行った参考比較例1の負極においては、ポリアクリル酸の

鎖のカルボキシル基同士が脱水縮合した酸無水物が、比較的多く生成したために、剥離強度が低下したといえる。

他方、ポリアクリル酸と一般式（１）の多官能アミンが縮合してなる化合物又はその前駆体を、２００℃となる波長４～８μmの光照射下で３分間程度処理することで、ポリアクリル酸と一般式（１）の多官能アミンとの脱水縮合反応が促進されつつ、ポリアクリル酸の鎖のカルボキシル基同士の脱水縮合反応は抑制された、好適な結着力を示す結着剤が得られるといえる。

[0151] （参考評価例７）

参考例１及び参考比較例１のリチウムイオン二次電池につき、０．０５Ｃで０．０１Ｖまで充電した後に、１Ｖまで放電するとの初回充放電を行った。

また、初回充放電に引き続き、０．１５Ｃで０．０１Ｖまで充電した後に、１Ｖまで放電するとの充放電サイクルを４９９回繰り返し行った。

[0152] 以下の式に従い、容量維持率を算出した。結果を表４に示す。

容量維持率（％）＝１００×（最終サイクル時の放電容量）／（初回放電容量）

[0153] [表４]

	加熱条件	容量維持率（％）
参考例１	２００℃、３分	９２．５
参考比較例１	２００℃、２時間	８９．５

[0154] 表４の結果から、加熱時間が３分である参考例１は、加熱炉にて２時間加熱した参考比較例１と同等以上の容量維持率を示したことがわかる。

請求の範囲

〔請求項1〕 ポリアクリル酸及び下記一般式（1）の多官能アミンが縮合してなる化合物を含有する負極の製造方法であって、

a) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程、

b) 前記ポリアクリル酸と下記一般式（1）の多官能アミンを前記有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程、

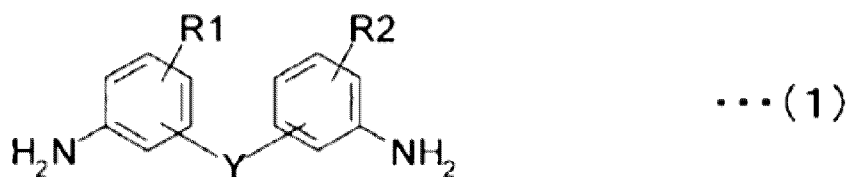
c) 前記混合溶液と負極活物質を混合して、負極活物質層形成用組成物を製造する工程、

d) 前記負極活物質層形成用組成物を集電体に塗布して、負極前駆体を製造する工程、

e) 前記負極前駆体を加熱して、前記ポリアクリル酸と下記一般式（1）の多官能アミンの縮合反応を進行させる工程、を有し、

前記 a) 工程及び前記 b) 工程を同じ反応容器で行うことを特徴とする負極の製造方法。

〔化1〕



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〕 前記 a) 工程及び前記 b) 工程が、下記 a-1) 工程及び下記 b-1) 工程、又は、下記 a-2) 工程及び下記 b-2) である請求項1に記載の負極の製造方法。

a-1) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開

始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程

b-1) 前記 a-1) 工程後の反応溶液に前記多官能アミンを添加して加熱し、前記化合物の前駆体を含有する混合溶液を製造する工程

a-2) アクリル酸及び前記多官能アミンを有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程

b-2) 前記 a-2) 工程後の反応溶液を加熱して、前記化合物の前駆体を含有する混合溶液を製造する工程

[請求項3] 前記 e) 工程が、前記負極前駆体に波長 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ の光を照射する工程である請求項 1 又は 2 に記載の負極の製造方法。

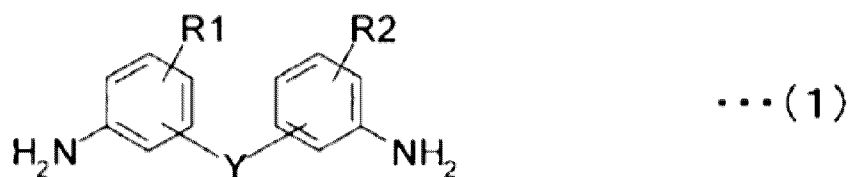
[請求項4] 前記 e) 工程が、ロール状の負極前駆体を搬出するロール巻出し部と、ロール状の負極が巻取られるロール巻取り部と、前記ロール巻出し部及び前記ロール巻取り部の間に配置される波長 $4 \sim 8 \mu\text{m}$ の光を照射する照射部と、を具備する装置を用いる工程である、請求項 3 に記載の負極の製造方法。

[請求項5] a) アクリル酸を有機溶媒に溶解した溶液中でラジカル重合開始剤を作用させて、ポリアクリル酸を合成する工程、

b) 前記ポリアクリル酸と下記一般式 (1) の多官能アミンを前記有機溶媒中で混合して、混合溶液を製造する工程、を有し、

前記 a) 工程及び前記 b) 工程を同じ反応容器で行うことを特徴とする負極用結着剤の製造方法。

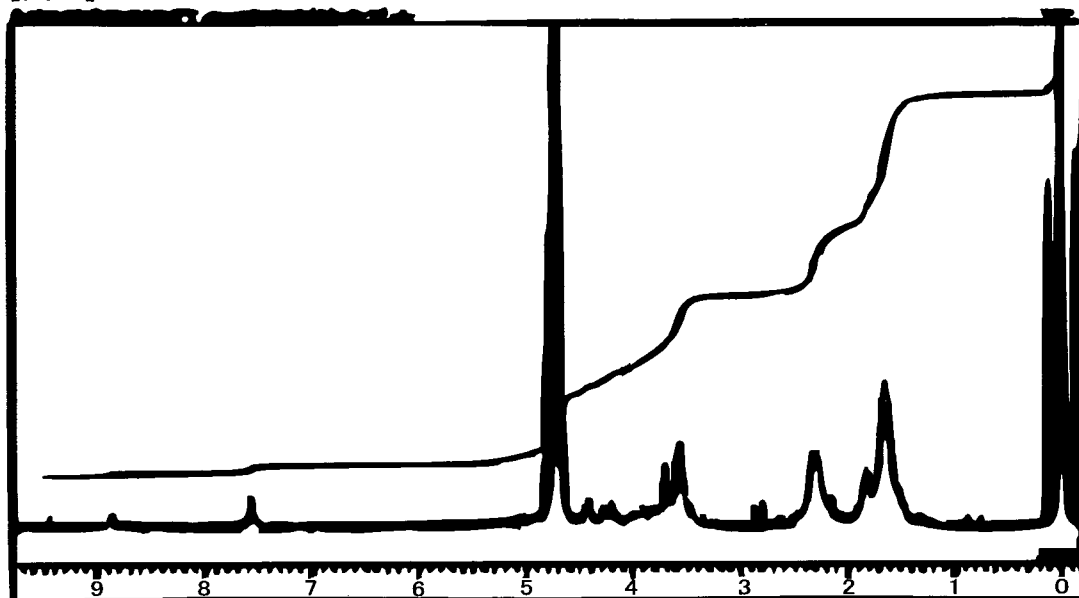
[化2]



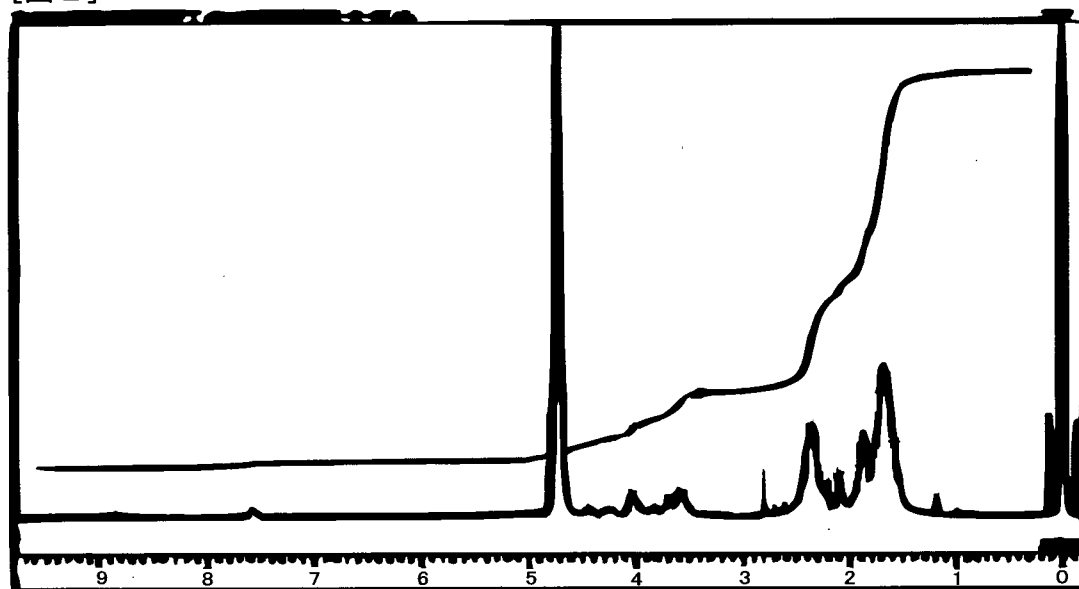
Y は、炭素数 1 ～ 4 の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して、単数又は複数の水素原子

、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。

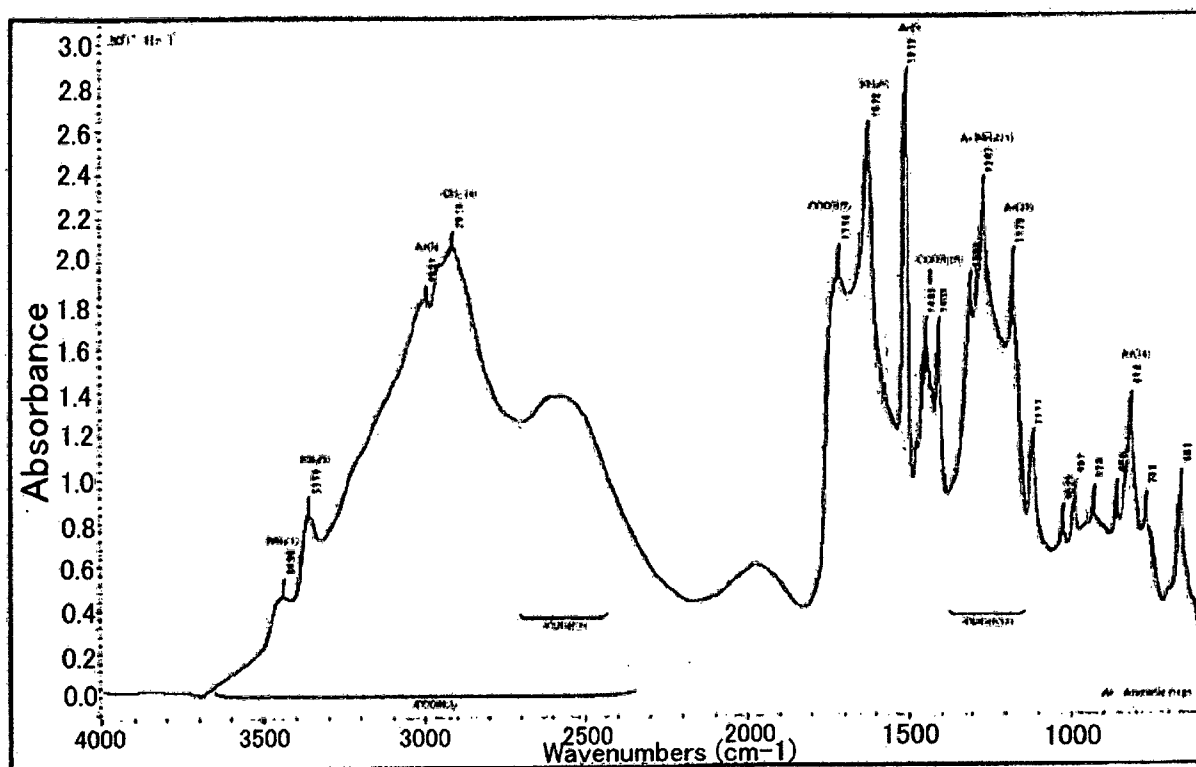
[図 1]



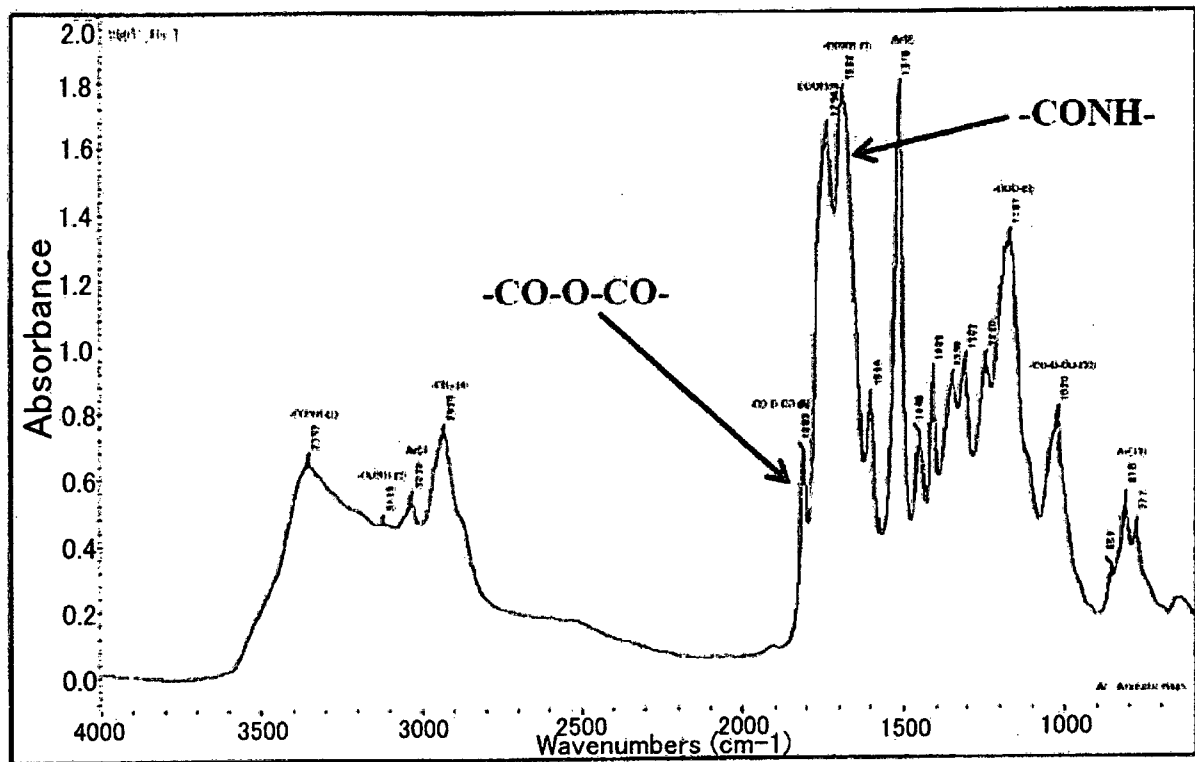
[図 2]



[図 3]



[図 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, C08G69/30(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i,
C08L33/00(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i,
H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/139, C08G69/30, C08K5/18, C08L33/00, H01G11/38, H01G11/86,
H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/141674 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 24 August 2017, entire text & US 2019/0040199 A1 & JP 2017-147144 A & CN 108701832 A	1-5
A	WO 2016/063882 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 28 April 2016, entire text & US 2017/0324094 A1 & DE 112015004779 B & KR 10-2017-0063887 A & CN 107078300 A	1-5



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
26 September 2019 (26.09.2019)

Date of mailing of the international search report
08 October 2019 (08.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-110234 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 June 2014, entire text & US 2014/0154562 A1 & EP 2741352 A2 & CN 103855402 A & KR 10-2014-0071872 A	1-5
A	WO 2017/138395 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 17 August 2017, entire text & JP 2017-143043 A & CN 108604686 A	1-5
A	WO 2017/183398 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 26 October 2017, entire text & US 2019/0119448 A1 & JP 2017-195107 A & CN 109071709 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, C08G69/30(2006.01)i, C08K5/18(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i,
H01G11/38(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/139, C08G69/30, C08K5/18, C08L33/00, H01G11/38, H01G11/86, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CPlus/REGISTRY (STN)

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	WO 2017/141674 A1 (豊田自動織機株式会社) 2017.08.24, 全文 & US 2019/0040199 A1 & JP 2017-147144 A & CN 108701832 A	1-5
A	WO 2016/063882 A1 (豊田自動織機株式会社) 2016.04.28, 全文 & US 2017/0324094 A1 & DE 112015004779 B & KR 10-2017-0063887 A & CN 107078300 A	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.09.2019

国際調査報告の発送日

08.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 晃三

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

1192

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
A	JP 2014-110234 A (三星エスディアイ株式会社) 2014.06.12, 全文 & US 2014/0154562 A1 & EP 2741352 A2 & CN 103855402 A & KR 10-2014-0071872 A	1-5
A	WO 2017/138395 A1 (豊田自動織機株式会社) 2017.08.17, 全文 & JP 2017-143043 A & CN 108604686 A	1-5
A	WO 2017/183398 A1 (豊田自動織機株式会社) 2017.10.26, 全文 & US 2019/0119448 A1 & JP 2017-195107 A & CN 109071709 A	1-5