(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
2011 年 4 月 21 日(21.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/045907 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/70* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005981

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 6 日(06.10.2010)

(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 2009-236986 2009 年 10 月 14 日(14.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町２丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 弘瀬 貴之 (HIROSE, Takayuki) [JP/JP]; 〒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). 三好 学 (MIYOSHI, Manabu) [JP/JP]; 〒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). 村瀬 仁俊 (MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒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). 合田 秀樹 (GODA, Hideki) [JP/JP]; 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP). 泉本 和宏 (IZUMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5380053 大阪府大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号 荒川化学工業株式会社研究所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大川 宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅３丁目２番５号 Aichi (JP).

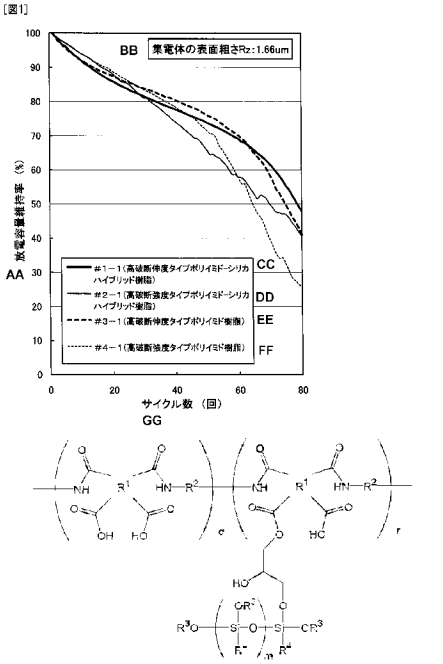
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 非水系二次電池用負極およびその製造方法

[図1]



AA DISCHARGE CAPACITY RETENTION (%)
BB SURFACE ROUGHNESS OF CURRENT COLLECTOR, Rz: 1.66 μm
CC #1-1 (HIGH-BREAKING-ELONGATION-TYPE POLYIMIDE-SILICA HYBRID RESIN)
DD #2-1 (HIGH-BREAKING-STRENGTH-TYPE POLYIMIDE-SILICA HYBRID RESIN)
EE #3-1 (HIGH-BREAKING-ELONGATION-TYPE POLYIMIDE RESIN)
FF #4-1 (HIGH-BREAKING-STRENGTH-TYPE POLYIMIDE RESIN)
GG NUMBER OF CYCLES (cycles)

(57) **Abstract**: A negative electrode for a non-aqueous secondary battery, which comprises a negative electrode current collector and a negative electrode mix layer comprising a negative electrode mix composed of at least a silicon (Si)-containing negative electrode active material and a binder and formed on the surface of the negative electrode current collector, wherein the binder comprises a polyimide-silica hybrid resin that is produced by the sol-gel curing and dehydrating/ring-closing of a silane-modified polyamic acid represented by formula (wherein R^1 represents an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride residue containing 90 mol% or more of a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride residue; R^2 represents an aromatic diamine residue containing 90 mol% or more of a 4,4'-diaminodiphenylether residue; R^3 represents an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms; R^4's independently represent an alkyl or alkoxyl group having 1 to 8 carbon atoms; q represents 1 to 5000; r represents 1 to 1000; and m represents 1 to 100).

(57) 要約: 負極集電体と、珪素（Ｓｉ）を含む負極活物質および結着剤を少なくとも含む負極合材からなり該負極集電体の表面に形成された負極合材層と、を備え、 結着剤は、下記式（式中、R^1は３，３'，４，４'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル％以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４'ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル％以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５０００、ｒは１～１０００、ｍは１～１００である。）で示されるシラン変性ポリアミック酸をゾル－ゲル硬化および脱水閉環させたポリイミド－シリカハイブリッド樹脂を含む。

WO 2011/045907 A1

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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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 ： 非水系二次電池用負極およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池に関するものであり、特に、非水系二次電池に用いられる負極に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの二次電池は、小型で大容量であるため、携帯電話やノートパソコンといった幅広い分野で用いられている。リチウムイオン二次電池は、リチウム（Ｌｉ）を挿入および脱離することができる活物質を正極と負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をＬｉイオンが移動することによって動作する。

[0003] 二次電池の性能は、二次電池を構成する電極材料に左右される。たとえば、リチウム二次電池の電極材料には、高エネルギー密度の電池が得られることから、リチウム金属またはリチウム合金を活物質として使用することが多い。また、最近では、リチウムと合金を形成することが可能な元素である珪素（Ｓｉ）からなる活物質も注目されている。たとえば、Li_xSi（$0 \leqq x \leqq 5$）を負極活物質として用いた非水電解質二次電池が知られている。

[0004] しかしながら、Li_xSiのような珪素を含む活物質（「珪素系活物質」と略記）は、充放電サイクルにより膨張および収縮することが知られている。珪素系活物質が膨張したり収縮したりすることで、珪素系活物質を集電体に保持する役割を果たす結着剤に負荷がかかり、珪素系活物質と集電体との密着性が低下したり、電極内の導電パスが破壊されて容量が著しく低下したり、といった問題がある。その結果、電池の耐久性、たとえばサイクル寿命は低下する。

[0005] 集電体と活物質との密着性を向上させるために、特許文献１には、集電体の表面を粗面化する処理を行うとよいことが記載されている。そして、一般的に、珪素系活物質を用いた電池の耐久性を向上させるためには、集電体の

粗面化が必要であることが知られている。また、特許文献２には、珪素系活物質の膨張および収縮により発生する珪素系活物質の集電体からの剥離を抑制するために、集電体の表面に凹凸を設けることが記載されている。特許文献３では、膨張および収縮にともなう珪素系活物質の微粉化や脱離を防止することができるバインダー樹脂を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００８－１４０８０９号公報

特許文献2：特開２００８－３００２５５号公報

特許文献3：特開２００９－４３６７８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 負極に珪素系活物質を用いる場合であっても、特許文献１や特許文献２に記載のように集電体の表面を粗面化することは、電池の耐久性の面で有効であると思われる。このとき、活物質は集電体の両面に保持されることが多いため、電極両面において耐久性を同等にするために、集電体の表裏面の表面粗さは同程度にする必要がある。しかし、集電体の表面粗さを表裏面で同じ粗さに処理するのは、高度な技術を必要とする。また、粗面化処理を行うこと自体、製造コストの上昇に繋がる。

[0008] 特許文献２では、珪素系活物質を蒸着膜として集電体の表面に固定しおり、結着剤を用いていないため、結着剤にかかる負荷が低減されているわけではない。また、特許文献３において結着剤について検討されているが、さらに性能を向上させる必要がある。

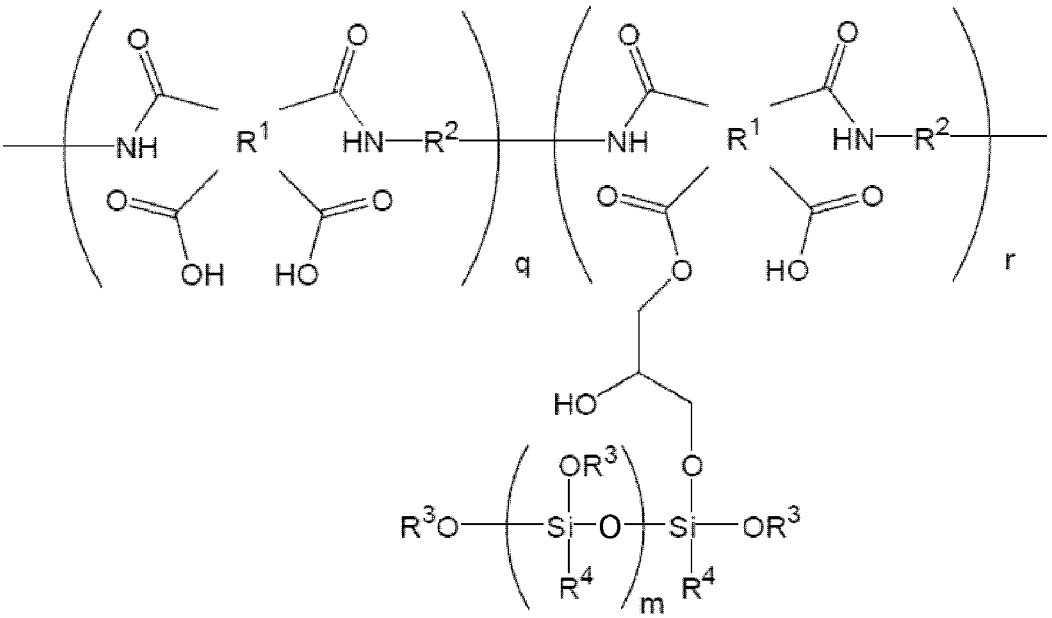
[0009] そこで本発明は、珪素を含む負極活物質に対して特定の結着剤を用いることで、高い耐久性を有する非水系二次電池を構成することが可能な非水系二次電池用負極を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の非水系二次電池用負極は、負極集電体と、珪素（Ｓｉ）を含む負極活物質および結着剤を少なくとも含む負極合材からなり該負極集電体の表面に形成された負極合材層と、を備え、

前記結着剤は、下記式（式中、R^1は３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５０００、ｒは１～１０００、ｍは１～１００である。）で示されるシラン変性ポリアミック酸をゾルーゲル硬化および脱水閉環させたポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含むことを特徴とする。

[0011] [化1]



[0012] 本発明の非水系二次電池用負極は、負極活物質としてＳｉを含む珪素系活物質が用いられる。前述のように、珪素系活物質は、充放電サイクルにより膨張・収縮を生じるが、この珪素系活物質に対して上記のポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含む結着剤を使用することで、本発明の非水系二次電池用負極の耐久性は向上する。理由は明らかではないが、次のように考えら

れる。

[0013] 本発明の非水系二次電池用負極において、結着剤に含まれるポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、上記の式で示されるシラン変性ポリアミック酸を前駆体とする。このシラン変性ポリアミック酸は、第一のポリアミック酸のセグメントと、第二のポリアミック酸のセグメントと、から構成されるブロック共重合構造を有している。そして、一方のポリアミック酸のセグメントは、シラン変性されたポリアミック酸からなり、反応性の無機成分であるアルコキシシラン部分縮合物を側鎖に有する。アルコキシシラン部分縮合物は、ゾルーゲル反応によってシリカを含む無機部を形成する。この無機部は、分子間架橋を形成するとともに、負極集電体および負極活物質への密着性に寄与すると考えられる。また、ポリアミック酸、特にシラン変性されていないポリアミック酸のセグメントは、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂の機械的特性に関与すると考えられる。すなわち、珪素系活物質とともに使用される結着剤には、充放電サイクルにともなう珪素系活物質の膨張および収縮により発生する繰り返しの応力の負荷に耐えうる機械的特性が必要である。ポリイミド部分が特定の構造を有するポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含む結着剤は、充放電サイクルにともなう珪素系活物質の膨張および収縮に追従しやすいため、本発明の非水系二次電池用負極は、充放電を繰り返した後の高いサイクル数においても電池特性が維持されると考えられる。

[0014] また、本発明の非水系二次電池用負極において、前記負極集電体の表面粗さは、十点平均粗さ（Ｒｚ）で４．５μｍ以下さらには１．５～３μｍであるのが好ましい。集電体として使用される導電性材料は、表面に粗面化処理を施さない限り、高い表面粗さの値を示すことはない。本発明の非水系二次電池用負極では、表面を粗面化した集電体を使用しなくても、耐久性に優れる。

[0015] また、本発明の非水系二次電池用負極の製造方法は、珪素（Ｓｉ）を含む負極活物質と、上記のシラン変性ポリアミック酸を含む結着剤原料溶液と、を含む負極合材層形成用組成物を調製する負極合材層形成用組成物調製工程

と、

前記組成物を集電体に付与して負極合材層を形成する負極合材層形成工程と、

前記負極合材層を加熱して前記シラン変性ポリアミック酸をゾルーゲル硬化および脱水閉環させる加熱工程と、

を経て、結着剤としてポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含む負極を得ることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明の非水系二次電池用負極および本発明の製造方法により製造された非水系二次電池用負極は、耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の非水系二次電池用負極（＃１－１）を備える電池および従来の負極（＃２－１、＃３－１および＃４－１）を備える電池を用いた充放電試験の結果を示すグラフであって、サイクル数の増加に対する放電容量維持率を示す。

[図2]本発明の非水系二次電池用負極（＃１－２）を備える電池および従来の負極（＃２－２、＃３－２および＃４－２）を備える電池を用いた充放電試験の結果を示すグラフであって、サイクル数の増加に対する放電容量維持率を示す。

[図3]本発明の非水系二次電池用負極（＃１－３）を備える電池および従来の負極（＃２－３、＃３－３および＃４－３）を備える電池を用いた充放電試験の結果を示すグラフであって、サイクル数の増加に対する放電容量維持率を示す。

[図4]本発明の非水系二次電池用負極（＃１－４）を備える電池および従来の負極（＃２－４、＃３－４および＃４－４）を備える電池を用いた充放電試験の結果を示すグラフであって、サイクル数の増加に対する放電容量維持率を示す。

[図5]ラミネートセルの極板群の構成を示す説明図である。

[図6]本発明の非水系二次電池用負極に使用したポリイミドーシリカハイブリッド樹脂および従来から結着剤として用いられているポリイミドーシリカハイブリッド樹脂の応力ひずみ曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明の非水系二次電池用負極およびその製造方法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「ｘ～ｙ」は、下限ｘおよび上限ｙをその範囲に含む。そして、これらの上限値および下限値、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。

[0019] ＜非水系二次電池用負極＞

非水系二次電池用負極は、負極集電体と、負極活物質および結着剤、必要に応じて導電助材を含む負極合材からなり負極集電体の表面に形成された負極合材層と、を備える。結着剤は、負極活物質あるいは負極活物質と導電助材とを結着し、それらを負極集電体に保持する。

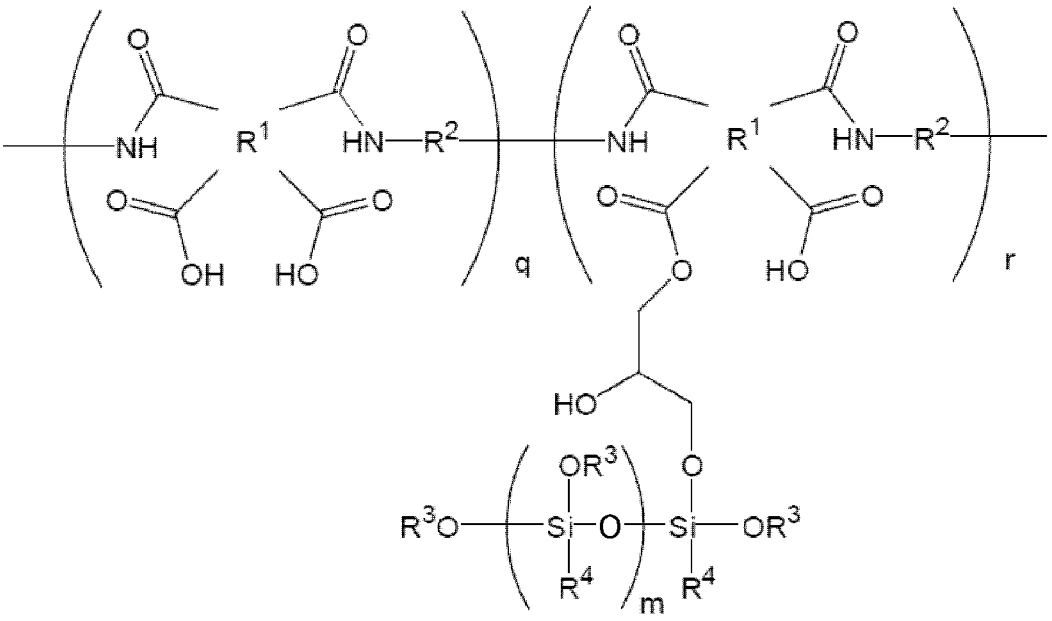
[0020] 負極活物質は、珪素（Ｓｉ）を含む。すなわち、負極活物質は、珪素および／または珪素化合物からなり、粉末状で用いられるとよい。具体的には、Ｓｉの単体、Ｓｉを含む酸化物、Ｓｉを含む窒化物、およびＳｉを含む合金などの粉末が挙げられる。さらに具体的には、酸化珪素、窒化珪素、等が挙げられる。また、負極活物質は、既に公知の他の活物質を含んでもよい。具体的には、黒鉛、Ｓｎ、Ａｌ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｇｅ、Ｃｄ、Ｐｄ等である。これらのうち１種または２種以上を混合して用いることができる。これらの負極活物質は、当該分野で公知の方法を用いて製造することができる。負極活物質の平均粒径は、０．０１～１００μｍさらには１～１０μｍであるのが好ましい。なお、負極活物質は、結晶質であってもよいし、非晶質であってもよい。

[0021] 導電助材としては、非水系二次電池の電極で一般的に用いられている材料を用いればよい。たとえば、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維などの導電性炭素材料を用いるのが好ましく、これらの炭素材料の他に

も、導電性有機化合物などの既知の導電助材を用いてもよい。これらのうちの１種を単独でまたは２種以上を混合して用いるとよい。導電助材の配合割合は、質量比で、負極活物質：導電助材＝１：０．０１～１：０．３さらには１：０．０５～１：０．０８であるのが好ましい。あるいは、負極活物質、結着剤および導電助材の合計を１００質量%としたとき、導電助材を１～２０質量%さらには４～６質量%含むのが好ましい。導電助材が少なすぎると良好な導電ネットワークを形成できず、また、導電助材が多すぎると電極の成形性が悪くなるとともに電極のエネルギー密度が低くなるためである。

[0022] 結着剤は、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含む。ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂の前駆体であるシラン変性ポリアミック酸の化学式を以下に示す。

[0023] [化2]



[0024] 上記の化学式において、R^1は３，３’，４，４’ービフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５００

０、ｒは１～１０００、ｍは１～１００である。

[0025] 上記のシラン変性ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物およびジアミンを反応させて得られるポリアミック酸と、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物と、を反応させて得られたシラン変性ポリアミック酸に、さらに、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン（つまりポリアミック酸）を反応させて得られる。

[0026] ポリアミック酸の主な構成原料は、テトラカルボン酸類およびジアミン類である。本発明においてＲ[1]（１００モル%とする）は、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル%以上好ましくは９５モル%以上さらに好ましくは１００モル%含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基である。すなわち、Ｒ[1]としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の他、ピロメリット酸無水物、１，２，３，４－ベンゼンテトラカルボン酸無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸無水物、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノ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、２，３，３’，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、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、２，３，３’，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス（３，３’，４，４’－テトラカルボキシフェニル）テトラフルオロプロパン二無水物、２，２’－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシフェニル）スルホン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸無水物、などに例示される芳香族テトラカルボン酸類由来

の部位であり、これらは１種単独であってもよく２種以上が組み合わされたものであってもよい。

[0027] また、本発明においてR²は、４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上好ましくは９５モル%以上さらに好ましくは１００モル%含む芳香族ジアミン残基である。すなわち、R²としては、４，４’ジアミノジフェニルエーテルの他、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，４’－ジアミノベンゾフェノン、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、２，２－ジ（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ジ（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２，２－ジ（３－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ジ（４－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、１，１－ジ（３－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１，１－ジ（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１－（３－アミノフェニル）－１－（４－アミノフェニル）－１－フェニルエタン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、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、１，３－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノベンゾイル）ベンゼン、１，３

ービス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノ－α，α－ジトリフルオロメチルベンジル）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノ－α，α－ジトリフルオロメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノ－α，α－ジトリフルオロメチルベンジル）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノ－α，α－ジトリフルオロメチルベンジル）ベンゼン、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゾニトリル、２，６－ビス（３－アミノフェノキシ）ピリジン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ケトン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルフィド、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、２，２－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［３－（３－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，３－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベ

ンゼン、１，４－ビス［４－（３－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、１，４－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）－α，α－ジメチルベンジル］ベンゼン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）ベンゾイル］ジフェニルエーテル、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ベンゾフェノン、４，４’－ビス［４－（４－アミノ－α，α－ジメチルベンジル）フェノキシ］ジフェニルスルホン、４，４’－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェノキシ］ジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジビフェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－フェノキシベンゾフェノン、３，３’－ジアミノ－４－ビフェノキシベンゾフェノン、などに例示される芳香族ジアミン類由来の部位であり、これらは１種単独であってもよく、２種以上が組み合わされたものであってもよい。

[0028] R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルコキシ基またはアルキル基であるとよい。ｍは、１～１００好ましくは１～５である。なお、以上説明したR^1～R^4は、いずれの化学式においてもそれぞれ独立であり、それぞれ独立に上記の列挙された構成を示すものである。

[0029] 前述の通り、シラン変性ポリアミック酸は、ポリアミック酸とエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物とを反応させて得られる。ポリアミック酸とエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物の使用割合は、特に制限されないが、ｑは１～５０００好ましくは１～２５００、ｒは１～１０００好ましくは１～１００である。また、［エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物のエポキシ基の当量］／［ポリアミック酸に使用したテトラカルボン酸類のカルボン酸基の当量］が０．０１～０．４程度の範囲とするのが好ましい。上記数値を０．０１以上０．４以下とすることで製膜後の塗膜の透明性が良好になるため好ましい。なお、ｑとｒの和が５０以上のポリアミック酸を使用した場合、上記値が０．３以上であると、エポキシ基とカルボン酸基の反応によりゲル化する場合があるため注意が必要である。

[0030] 本発明に特に好適なシラン変性ポリアミック酸は、前記式中、R^1が３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、R^2が４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基、R^3がメチル基、R^4がメトキシ基、ｑが１～２５００、ｒが１～１００、ｍが１～５である。

[0031] シラン変性ポリアミック酸は、ゾルーゲル硬化および脱水閉環させることで、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂の硬化物となる。この硬化物は、ゲル化した微細なシリカ（SiO_2）およびアミド酸基からイミド基への閉環反応によるポリイミドを含む。なお、シリカにはR^3およびR^4が由来の構造が表面に存在しており、シリカの部位とポリイミドの部位とは、結合した状態である。このとき、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、シラン変性ポリアミック酸のアミド酸基を１００モル%としたときに、９０モル%以上好ましくは９５モル%以上さらに好ましくは１００モル%がイミド化している（イミド化率）のがよい。なお、イミド化率は、後に詳説する加熱温度および加熱時間により調整することが可能である。イミド化率は、たとえば、核磁気共鳴分光法のような公知の方法により測定することが可能である。ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、非水電解液に溶解したり膨潤したりし難い。

[0032] なお、上記のポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、破断伸度が高いことが特徴である。破断伸度を規定するのであれば、ＪＩＳ Ｋ７１２７に定められる方法で測定した破断伸度が５０%以上さらには５０～１５０%であるのが好ましい。

[0033] また、結着剤は、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂とともに他の樹脂を含んでもよい。他の樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等が挙げられ、これらのうちの一種以上を使用することができる。

[0034] 負極集電体は、金属製のメッシュや金属箔を用いることができる。集電体

としては、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料または導電性樹脂からなる多孔性または無孔の導電性基板が挙げられる。多孔性導電性基板としては、たとえば、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、不織布などの繊維群成形体、などが挙げられる。無孔の導電性基板としては、たとえば、箔、シート、フィルムなどが挙げられる。

[0035] 本発明の非水系二次電池用負極においては、集電体の表面粗さを大きくする必要はない。十点平均粗さＲｚ（ＪＩＳ）で４．５μｍ以下、４μｍ以下さらには１．５～３μｍの表面粗さであればよい。上記の結着剤であれば、４．５μｍ以下の表面粗さであっても、珪素系活物質の膨張および収縮により発生する繰り返しの応力の負荷に耐えうる。ただし、４．５μｍを超える表面粗さをもつ集電体を用いても、耐久性を大きく悪化させることはない。この程度の表面粗さをもつ金属材料として、粗面化処理されていない電解金属箔または圧延金属箔がある。これらの表面粗さは、Ｒｚで０．５～３μｍが一般的である。なお、十点表面粗さは、日本工業規格（ＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９９４)に定められており、表面粗さ計などにより測定することができる。

[0036] ＜非水系二次電池用負極の製造方法＞

上記非水系二次電池用負極は、次に説明する負極合材層形成用組成物調製工程、負極合材層形成工程および加熱工程を経て作製可能である。

[0037] 負極合材層形成用組成物調製工程は、Ｓｉを含む負極活物質とシラン変性ポリアミック酸を含む結着剤原料溶液とを含む負極合材層形成用組成物を調製する工程である。なお、この工程においては、さらに導電助材を混合してもよい。負極活物質およびシラン変性ポリアミック酸については、既に説明した通りである。結着剤と混合するに先立ち、少なくとも負極活物質を１００μｍ以下さらには１０μｍ以下に分級（篩い分け）しておくとよい。

[0038] シラン変性ポリアミック酸などの結着剤の原料は、粉末状あるいは有機溶剤に溶解（または分散）された溶液（または分散液）の状態で、負極活物質

などと混合される。なお、粉末状の結着剤であっても、粉末に有機溶剤を添加することで、集電体に付与しやすいペースト状の負極合材層形成用組成物が得られる。使用可能な有機溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、メタノール、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）などが挙げられる。

[0039] なお、有機溶剤の配合割合は、得られる負極合材層形成用組成物が、後の負極合材層形成工程において集電体に付与されるのに適した粘度、具体的には、室温（２５℃）における回転式（Ｂ型）粘度計による値で、１０００～９０００ｍＰａ・ｓになるように選定することが望ましい。

[0040] 負極活物質と結着剤原料溶液とを混合する際には、プラネタリーミキサー、脱泡ニーダー、ボールミル、ペイントシェーカー、振動ミル、ライカイ機、アジテーターミル等の一般的な混合装置を使用すればよい。

[0041] 負極合材層形成工程は、負極合材層形成用組成物調製工程にて調製された組成物を集電体に付与して負極合材層を形成する工程である。非水系二次電池用負極は、少なくとも負極活物質が結着剤で結着されてなる活物質層が、集電体に付着してなるのが一般的である。そのため、得られた負極合材は、集電体の表面に塗布されるとよい。塗布方法としては、ドクターブレード、バーコーターなどの従来から公知の方法を用いればよい。負極合材層は、１０～３００μｍ程度の厚さで負極集電体の表面に形成するとよい。

[0042] 加熱工程は、負極合材層を加熱してシラン変性ポリアミック酸をゾルーゲル硬化および脱水閉環させる工程である。加熱により、シラン変性ポリアミック酸は、ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂に硬化する。加熱の温度および時間は、負極合材層の厚さにもよるが、３５０～４３０℃で１～２時間の加熱することで、ほぼ１００%イミド化する。加熱は、大気中で行ってもよいし、真空中、不活性ガス雰囲気中で行ってもよいが、真空中または不活性ガス雰囲気中が好ましい。本明細書において加熱の温度は、加熱の雰囲気温度である。なお、イミド化率９０モル%の加熱条件の目安としては、３００℃で１時間程度である。

[0043] さらに、ロールプレス、加圧プレスなどの公知の方法により、所望の厚み、密度になるように負極を成形したりしてもよい。得られる負極はシート状であって、作製する非水系二次電池の仕様に応じた寸法に裁断して用いられる。

[0044] ＜非水系二次電池＞

正極と、上記の非水系二次電池用負極と、電解質材料を有機溶媒に溶解した非水電解液と、で非水系二次電池が構成される。この非水系二次電池は、一般の二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータおよび非水電解液を備える。

[0045] セパレータは、正極と負極とを分離し非水電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

[0046] 非水電解液は、有機溶媒に電解質であるアルカリ金属塩を溶解させたものである。上記の非水系二次電池用負極を備える非水系二次電池で使用される非水電解液の種類に特に限定はない。非水電解液としては、非プロトン性有機溶媒、たとえばプロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、ＬｉＩ、$LiClO_4$、$NaPF_6$、$NaBF_4$、$NaAsF_6$、ＬｉＢＯＢ等の有機溶媒に可溶なアルカリ金属塩を用いることができる。

[0047] 負極は、既に説明した通りである。正極は、アルカリ金属イオンを挿入・脱離可能な正極活物質と、正極活物質を結着する結着剤と、を含む。さらに、導電助材を含んでもよい。正極活物質、導電助材および結着剤は、特に限定はなく、非水系二次電池で使用可能なものであればよい。具体的には、正極活物質としては、$LiCoO_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$Li_2MnO_2$、Ｓなどが挙げられる。また、集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、非水系二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。

[0048] 非水系二次電池の形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

[0049] 以上、本発明の非水系二次電池用負極およびその製造方法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

[0050] 以下に、本発明の非水系二次電池用負極およびその製造方法の実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

[0051] ＜リチウムイオン二次電池用負極の作製＞

負極活物質として純度９９．９％以上の市販のＳｉ粉末（福田金属株式会社製、粒径１０μｍ以下）、導電助材としてケッチェンブラック（ＫＢ：平均粒径：３０～５０ｎｍ）を準備した。また、これらの負極活物質および導電助材を結着する結着剤の原料として、２種類のシラン変性ポリアミック酸（（Ｉ）高破断伸度タイプおよび（ＩＩ）高破断強度タイプ）および２種類のポリアミック酸（（ＩＩＩ）高破断伸度タイプおよび（ＩＶ）高破断強度タイプ）を準備した。

[0052] シラン変性ポリアミック酸（Ｉ）および（ＩＩ）は、既に説明した上記の式で示され、R^1～R^4、ｑ、ｒおよびｍは次の通りであった。

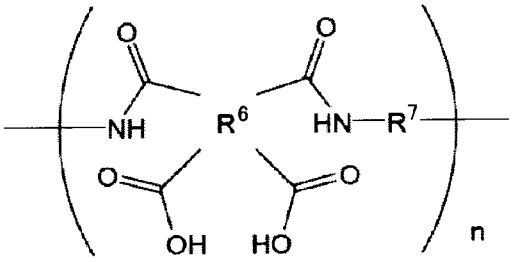
[0053] （Ｉ）R^1が３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、R^2が４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基、R^3がメチル基、R^4がメトキシ基。ｑは１～２５００、ｒは１～１００、ｍは１～５。

[0054] （ＩＩ）R^1が３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基（９５モル%）およびピロメリット酸無水物残基（５モル%）、R^2がｐ－

フェニレンジアミン残基（７５モル%）および４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基（２５モル%）、R^3がメチル基、R^4がメトキシ基。ｑは１～２５００、ｒは１～１００、ｍは１～５。

[0055] ポリアミック酸（ＩＩＩ）および（ＩＶ）は、下記の式で示され、R^6～R^7、ｎは次の通りであった。

[0056] [化3]



[0057] （ＩＩＩ）R^6が３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、R^7が４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基、ｎは１００～３００。

[0058] （ＩＶ）R^6が３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基（９５モル%）およびピロメリット酸無水物残基（５モル%）、R^7がｐ－フェニレンジアミン残基（７５モル%）および４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基（２５モル%）、ｎは１００～３００。

[0059] また、上記の（Ｉ）～（ＩＶ）を完全に硬化させた試験片を作製して測定した応力ひずみ曲線（ＳＳカーブ）を図６に示す。なお、図６に示すＳＳカーブは、ＪＩＳ Ｋ７１２７に定められる方法により測定した。（ＩＩＩ）および（ＩＶ）の樹脂は、シリカを含まないポリイミド樹脂であるため、破断伸度が６０%を超えた。一方、（Ｉ）および（ＩＩ）の樹脂は、シリカの存在により破断伸度は低下した。それでも（Ｉ）の樹脂は、７０%程度の破断伸度が維持されることがわかった。すなわち、ポリアミック酸からなるセグメントの構造の違いにより、ＳＳカーブが大きく異なることがわかった。なお、〔化１〕において、R^1は３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカル

ボン酸二無水物残基を９０モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５０００、ｒは１～１０００、ｍは１～１００であるシラン変性ポリアミック酸から得られるポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、図６の（Ｉ）と同様のＳＳカーブをもつ。

[0060] Ｓｉ粉末、シラン変性ポリアミック酸またはポリアミック酸、ケッチェンブラックの固形分の配合量（作製される負極の組成にほぼ一致）が、Ｓｉ粉末：バインダー樹脂：ＫＢ＝８０：１５：５（質量比）となるように混合し、さらに、集電体への塗布が容易な粘度となるようにＮＭＰを添加して、４種類のペースト状の負極合材層形成用組成物を得た。

[0061] 負極集電体は、次に示す４種類を準備した。（ｉ）福田金属株式会社製圧延銅箔（厚さ：１５μｍ、Ｒｚ：１．６６μｍ）、（ｉｉ）古河電工株式会社製電解銅箔（厚さ：１８μｍ、Ｒｚ：１．６８μｍ）、（ｉｉｉ）古河電工株式会社製電解銅箔（厚さ：１８μｍ、Ｒｚ：２．７μｍ）、（ｉｖ）福田金属株式会社製電解銅箔（厚さ：１８μｍ、Ｒｚ：５μｍ）。

[0062] 上記の組成物を集電体の表面に１０μｍ程度の厚さとなるように塗布し、乾燥して有機溶剤を揮発させた後プレスし、所定の形状に打ち抜いた。その後、真空炉で３５０℃１時間程度加熱して、表１に示す１６種類の負極を得た。

[0063] [表1]

		集電体			
		(ｉ) Rz:1.66um	(ii) Rz:1.68um	(iii) Rz:2.7um	(iv) Rz:5um
結着剤	(Ｉ) 高破断伸度タイプポリイミド-シリカハイブリッド樹脂	1－1	1－2	1－3	1－4
	(Ⅱ) 高破断強度タイプポリイミド-シリカハイブリッド樹脂	2－1	2－2	2－3	2－4
	(Ⅲ) 高破断伸度タイプポリイミド樹脂	3－1	3－2	3－3	3－4
	(Ⅳ) 高破断強度タイプポリイミド樹脂	4－1	4－2	4－3	4－4

[0064] 得られた負極の構成を、図５を用いて説明する。図５は、後に詳説するラミネートセルの極板群の構成を示す説明図であって、上記の手順で作製した

負極は図５の電極１１に相当する。電極１１は、銅箔からなるシート状の集電箔１２と、集電箔１２の表面に形成された負極活物質層１３と、からなる。集電箔１２は、矩形状（２６ｍｍ×３１ｍｍ）の合材塗付部１２ａと、合材塗付部１２ａの隅部から延出するタブ溶接部１２ｂと、を備える。合材塗付部１２ａの一方の面には、負極活物質層１３が形成されている。負極活物質層１３は、前述したように、Ｓｉ粉末、導電助材および両者を結着する結着剤からなる。

[0065] 集電箔１２のタブ溶接部１２ｂには、ニッケル製のタブ１４を抵抗溶接した。さらに、タブ溶接部１２ｂには、樹脂フィルム１５を被着した。

[0066] ＜リチウムイオン二次電池の作製＞

正極活物質として$LiCoO_2$を含む正極を、上記の手順で得られた負極の対極として用い、ラミネートセルを作製した。ラミネートセルは、上記のうちのいずれかの電極１１、対極１６およびセパレータ１９が積層されてなる極板群１０と、極板群１０を包み込んで密閉するラミネートフィルム（図示せず）と、ラミネートフィルム内に注入される非水電解液と、を備える。ラミネートセルの作製手順を、図５を用いて説明する。

[0067] 電極１１の構成は、既に説明した通りにした。対極１６には、正極活物質として$LiCoO_2$（パイオトレック株式会社製）を含む正極を用いた。この正極は、集電体として厚さ１５μｍのアルミニウム箔が用いられ、容量は２．２ｍＡｈ／ｃｍ^2、電極密度は２．８ｇ／ｃｍ^{2}であった。対極１６は、電極１１と同様に、矩形状（２５ｍｍ×３０ｍｍ）の合材塗付部１６ａと、合材塗付部１６ａの隅部から延出するタブ溶接部１６ｂと、を備え、いずれもアルミニウム箔からなる構成とした。合材塗付部１６ａの一方の面には、$LiCoO_2$を含む正極活物質層を形成した。タブ溶接部１６ｂには、アルミニウム製のタブ１７を抵抗溶接した。さらに、タブ溶接部１６ｂには、樹脂フィルム１８を被着した。

[0068] セパレータ１９には、ポリプロピレン樹脂からなる矩形状シート（２７ｍｍ×３２ｍｍ、厚さ２５μｍ）を用いた。電極１１の合材塗付部１２ａ、セ

パレータ１９、対極１６の合材塗付部１６ａの順に、負極活物質層と正極活物質層とがセパレータ１９を介して対向するように積層して、極板群１０を構成した。

[0069] 非水電解液は、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とをＥＣ：ＤＥＣ＝１：１（体積比）で混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１モルの濃度で溶解して得た。次に、極板群１０を２枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに非水電解液を注入した。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群１０および非水電解液が密閉されたラミネートセルを得た。なお、両極のタブ１４および１７の一部は、外部との電気的接続のため外側へ延出している。

[0070] ＜耐久性の評価：充放電試験＞

上記の手順で作製したラミネートセルについて、室温（３０℃）にて充放電試験を行った。充放電試験は、１Ｃで４．２ＶまでＣＣＣＶ充電（定電流定電圧充電）を２．５時間行った後、１Ｃで３ＶまでＣＣ放電（定電流放電）を行い、これを１サイクルとして８０サイクル繰り返した。電流は、１６．５ｍＡの定電流とした。そして、１サイクル目の放電容量を１００としたときの、各サイクルにおける放電容量を算出し、放電容量維持率（％）とした。結果を図１～図４に示す。

[0071] ＃１－１～＃１－４および＃２－１～＃２－４は、いずれもポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を結着剤として使用している。高破断伸度タイプのポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（Ｉ）を使用した＃１－１～＃１－４の負極を用いた電池は、いずれの表面粗さの集電体において比較しても、高破断強度タイプのポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（ＩＩ）を使用した＃２－１～＃２－４の負極を用いた電池よりも、サイクル寿命に優れた。

[0072] なお、高破断強度タイプのポリイミド樹脂（ＩＶ）は、高破断伸度タイプのポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（Ｉ）と同等の破断伸度を示した（図６参照）。しかしながら、＃４－１～＃４－４のいずれの結果を見ても、

８０サイクル後の放電容量維持率は、３０％を下回った。

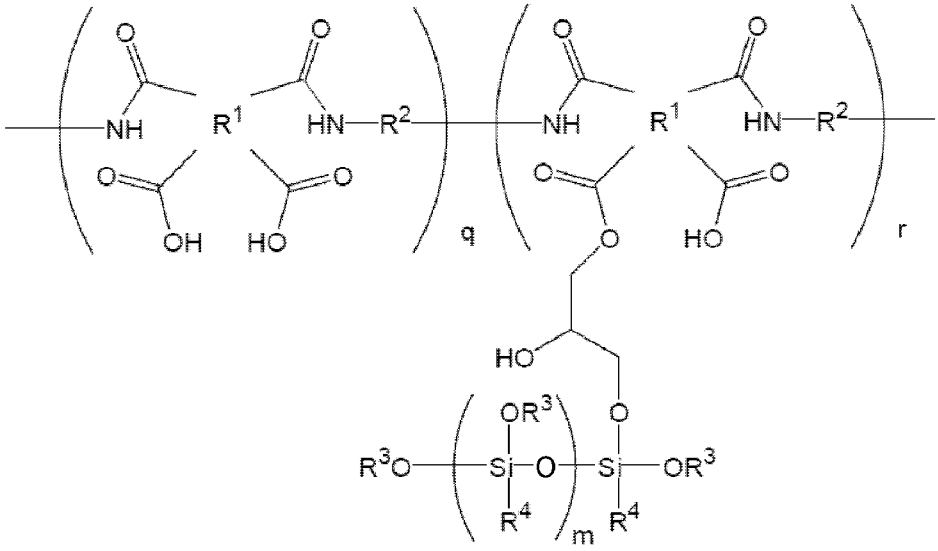
[0073] また、＃１－１～＃１－４および＃３－１～＃３－４は、いずれも高破断伸度タイプの樹脂を結着剤として使用している。ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（Ｉ）を使用した＃１－１～＃１－４の負極を用いた電池は、ポリイミド樹脂（ＩＩＩ）を使用した＃３－１～＃３－４の負極を用いた電池にくらべ、同程度あるいはそれ以上のサイクル寿命を示した。＃１－４の負極を用いた電池および＃３－４の負極を用いた電池は、いずれも表面粗さＲｚが５μｍの集電体を使用しているが、７０～８０サイクルにおいて同程度の放電容量維持率を示した。しかし、７０～８０サイクルにおける放電容量維持率を比較すると、Ｒｚが小さい集電体をもつ＃３－１～＃３－３の負極を用いた電池のよりも、Ｒｚが大きい集電体をもつ＃３－４の負極を用いた電池の方が優れていた。つまり、高破断伸度タイプポリイミド樹脂（ＩＩＩ）を用いると集電体の表面を粗面化したほうが耐久性を高くできるが、高破断伸度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（Ｉ）を用いれば、集電体の表面を粗面化しなくても耐久性が維持される。そのため、仮に、表裏で表面粗さが異なる銅箔を集電体として用いても、高破断伸度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂（Ｉ）であれば、電極両面において耐久性を同等にすることができる。

請求の範囲

[請求項1] 負極集電体と、珪素（Ｓｉ）を含む負極活物質および結着剤を少なくとも含む負極合材からなり該負極集電体の表面に形成された負極合材層と、を備え、

前記結着剤は、下記式（式中、R^1は３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５０００、ｒは１～１０００、ｍは１～１００である。）で示されるシラン変性ポリアミック酸をゾルーゲル硬化および脱水閉環させたポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含むことを特徴とする非水系二次電池用負極。

[化1]



[請求項2] 前記負極集電体の表面粗さは、十点平均粗さ（Ｒｚ）で４．５μｍ以下である請求項１記載の非水系二次電池用負極。

[請求項3] 前記負極集電体の表面粗さは、十点平均粗さ（Ｒｚ）で１．５～３μｍである請求項２記載の非水系二次電池用負極。

[請求項4] 前記集電体は、粗面化処理されていない電解金属箔または圧延金属箔である請求項１記載の非水系二次電池用負極。

[請求項5] 前記ポリイミドーシリカハイブリッド樹脂は、破断伸度が５０%以上である請求項１記載の非水系二次電池用負極。

[請求項6] 前記式中、R^1は３，３’，４，４’ービフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基、R^3はメチル基、R^4はメトキシ基、ｑは１～２５００、ｒは１～１００、ｍは１～５である請求項１記載の非水系二次電池用負極。

[請求項7] 前記結着剤は、前記シラン変性ポリアミック酸のアミド酸基のうちの９０モル%以上がイミド化してなる請求項１記載の非水系二次電池用負極。

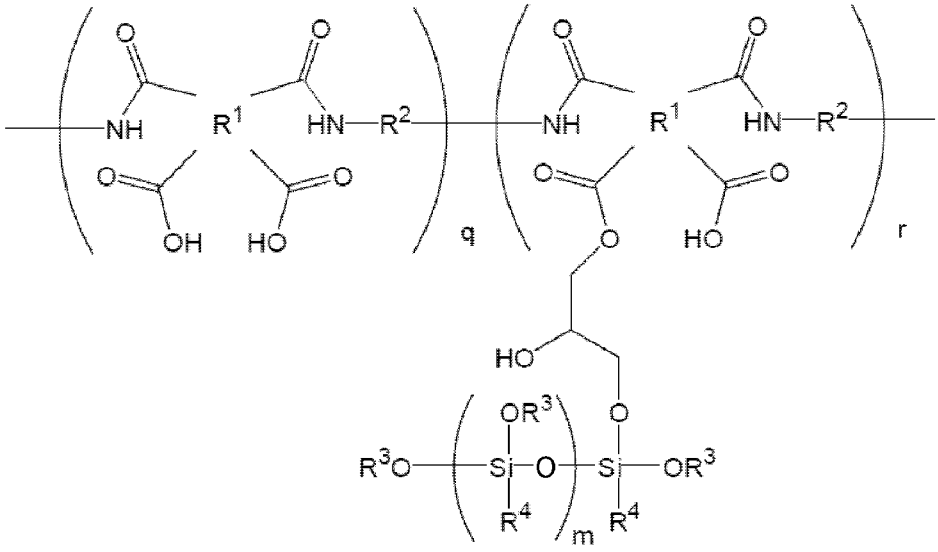
[請求項8] 珪素（Ｓｉ）を含む負極活物質と、下記式（式中、R^1は３，３’，４，４’ービフェニルテトラカルボン酸二無水物残基を９０モル%以上含む芳香族テトラカルボン酸二無水物残基、R^2は４，４’ジアミノジフェニルエーテル残基を９０モル%以上含む芳香族ジアミン残基、R^3は炭素数１～８のアルキル基、R^4は炭素数１～８のアルキル基またはアルコキシル基をそれぞれ独立に示し、ｑは１～５０００、ｒは１～１０００、ｍは１～１００である。）で示されるシラン変性ポリアミック酸を含む結着剤原料溶液と、を含む負極合材層形成用組成物を調製する負極合材層形成用組成物調製工程と、

前記組成物を集電体に付与して負極合材層を形成する負極合材層形成工程と、

前記負極合材層を加熱して前記シラン変性ポリアミック酸をゾルーゲル硬化および脱水閉環させる加熱工程と、

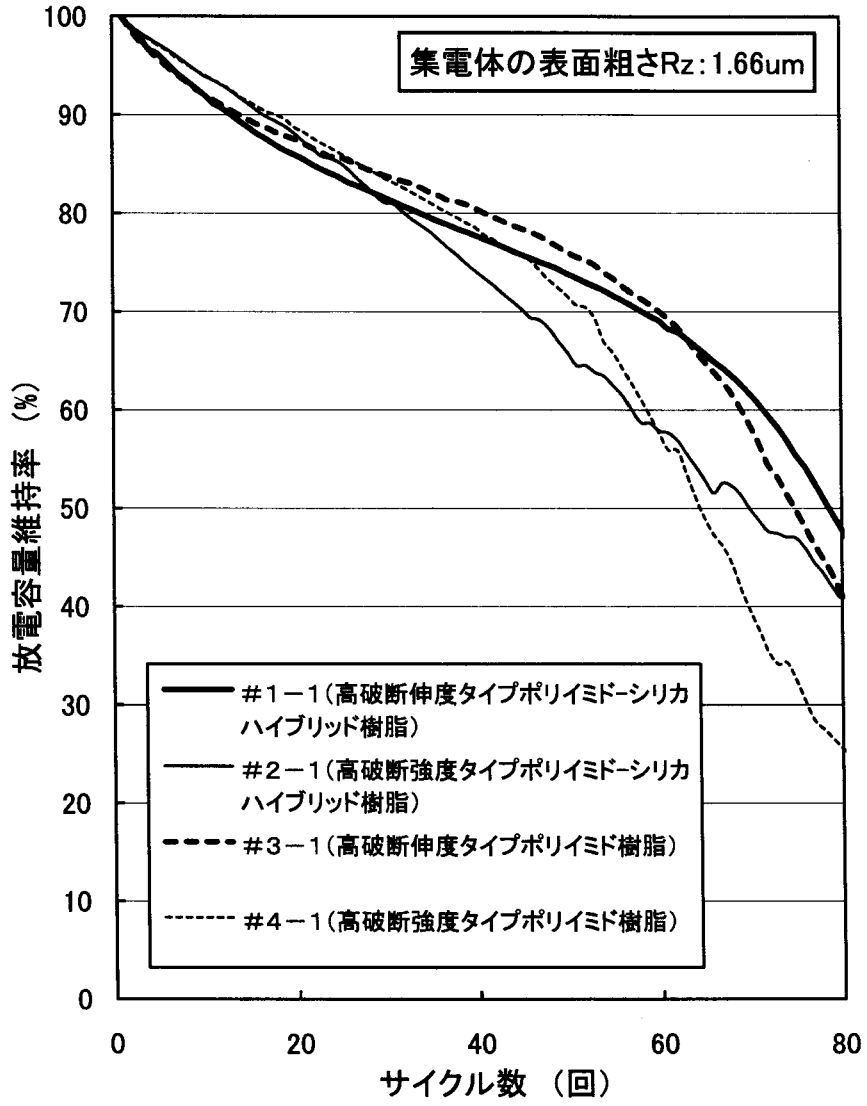
を経て、結着剤としてポリイミドーシリカハイブリッド樹脂を含む負極を得ることを特徴とする非水系二次電池用負極の製造方法。

[化2]

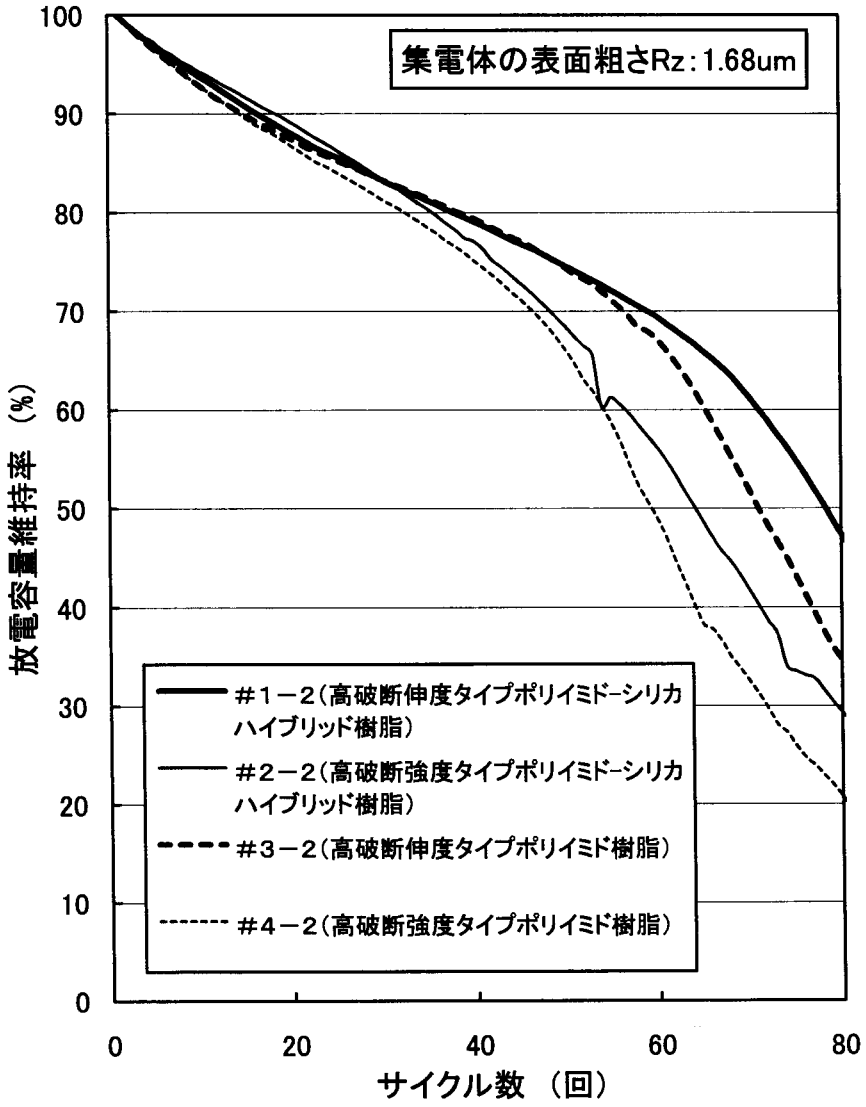


[請求項9] 前記加熱工程は、３５０～４３０℃で１～２時間加熱する工程である請求項８記載の非水系二次電池用負極の製造方法。

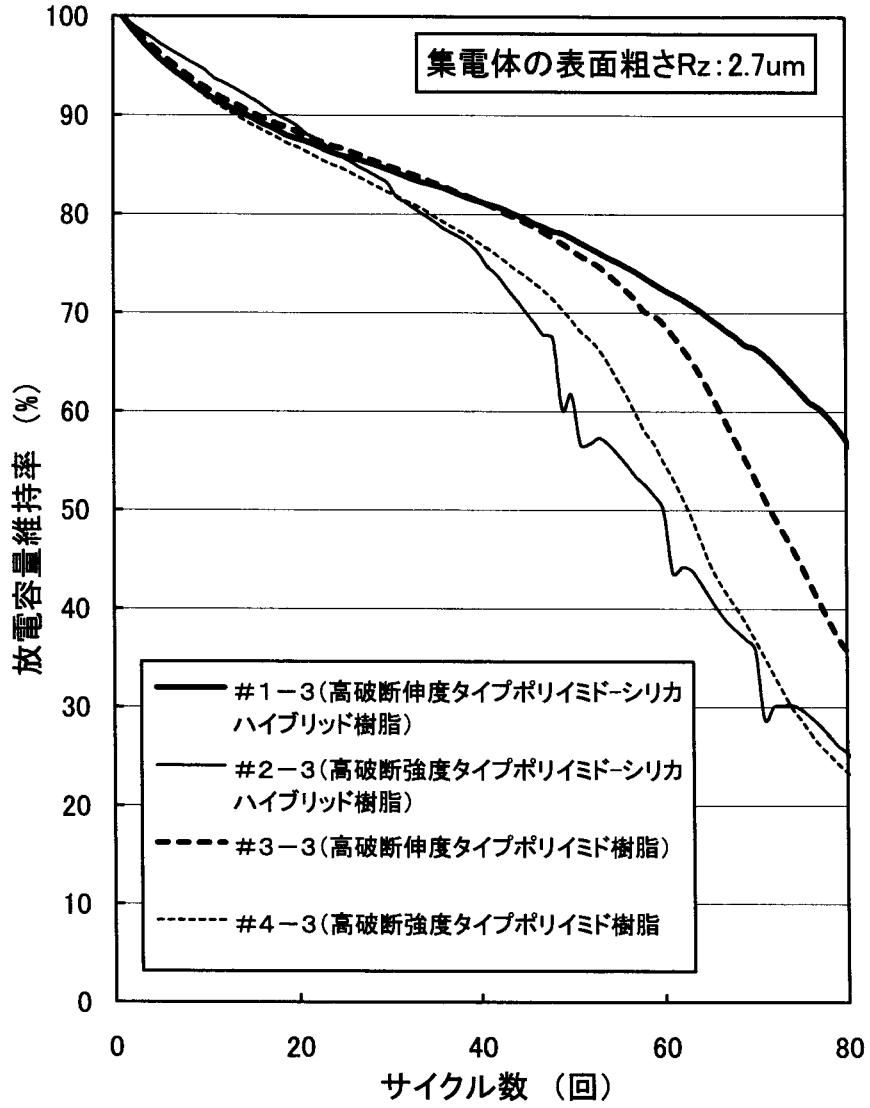
[図1]


集電体の表面粗さRz:1.66um
放電容量維持率 (%)
サイクル数 (回)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
#1－1(高破断伸度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂)
#2－1(高破断強度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂)
#3－1(高破断伸度タイプポリイミド樹脂)
#4－1(高破断強度タイプポリイミド樹脂)

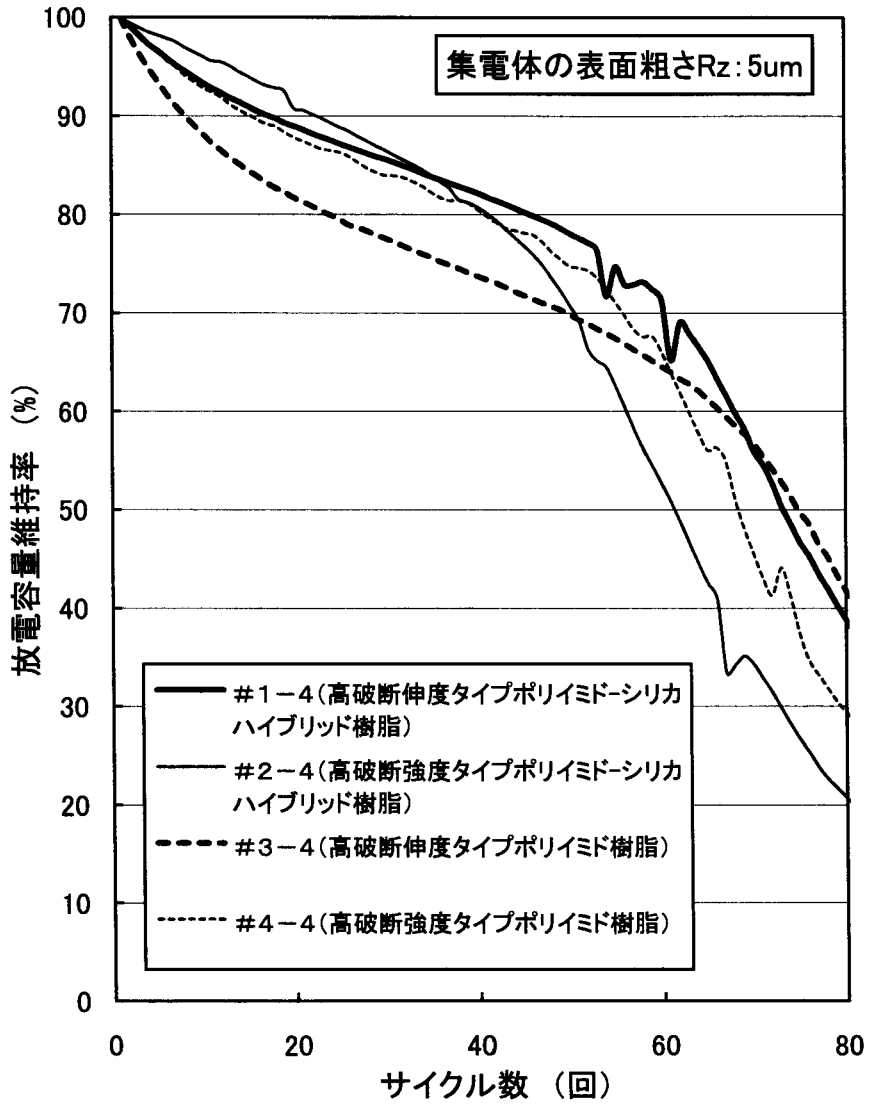
[図2]


集電体の表面粗さRz:1.68um
放電容量維持率 (%)
サイクル数 (回)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
#1−2(高破断伸度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂)
#2−2(高破断強度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂)
#3−2(高破断伸度タイプポリイミド樹脂)
#4−2(高破断強度タイプポリイミド樹脂)

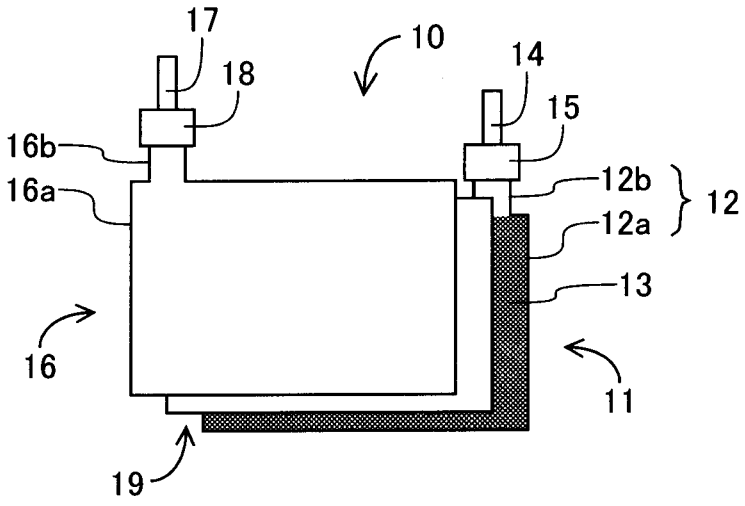
[図3]


集電体の表面粗さRz:2.7um
放電容量維持率 (%)
サイクル数 (回)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
#1−3(高破断伸度タイプポリイミド−シリカハイブリッド樹脂)
#2−3(高破断強度タイプポリイミド−シリカハイブリッド樹脂)
#3−3(高破断伸度タイプポリイミド樹脂)
#4−3(高破断強度タイプポリイミド樹脂

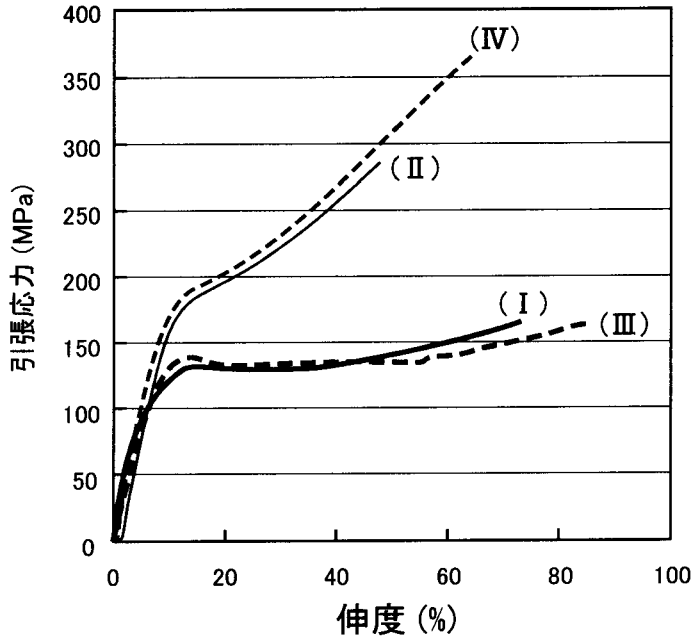
[図4]


集電体の表面粗さRz：5um
放電容量維持率（%）
サイクル数（回）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
#1－4（高破断伸度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂）
#2－4（高破断強度タイプポリイミドーシリカハイブリッド樹脂）
#3－4（高破断伸度タイプポリイミド樹脂）
#4－4（高破断強度タイプポリイミド樹脂）

[図5]


17
18
10
14
15
16b
16a
12b
12a
12
13
16
11
19

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/005981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/134(2010.01)i, *H01M4/1395*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M4/70*(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)
H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/62, H01M4/70

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-43678 A (Toyota Industries Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text & EP 2178140 A1 & WO 2009/022513 A1 & KR 10-2010-0027245 A & CN 101816085 A	1-9
A	JP 2007-227328 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), entire text & US 2007/0172733 A1	2-4
A	JP 61-176006 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 07 August 1986 (07.08.1986), entire text (Family: none)	1-9

☐ 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
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"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	Date of mailing of the international search report
07 January, 2011 (07.01.11)	18 January, 2011 (18.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００５９８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/134(2010.01)i, H01M4/1395(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/70(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.　H01M4/134, H01M4/1395, H01M4/62, H01M4/70

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

JSTPlus/ JST7580(JDreamII)

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 2009-43678 A (株式会社豊田自動織機) 2009.02.26, 全文 & EP 2178140 A1 & WO 2009/022513 A1 & KR 10-2010-0027245 A & CN 101816085 A	１－９
A	JP 2007-227328 A (三洋電機株式会社) 2007.09.06, 全文 & US 2007/0172733 A1	２－４
A	JP 61-176006 A (日東電気工業株式会社) 1986.08.07, 全文 (ファミリーなし)	１－９

☐　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

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０１．２０１１	１８．０１．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

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）　４Ｘ　９３５１

青木　千歌子

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７