(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
2017年10月26日(26.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/183398 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/32 (2006.01)　*H01M 4/48* (2010.01)
C08G 73/06 (2006.01)　*H01M 4/62* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)　*H01G 11/38* (2013.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/012436

(22) 国際出願日：　2017年3月27日(27.03.2017)

(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 2016-085253　2016年4月21日(21.04.2016)　JP

(71) 出願人：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：杉山　佑介 (**SUGIYAMA, Yusuke**)；〒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). 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). 合田 信弘(**GODA, Nobuhiro**)；〒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：恩田　誠，外 (**ONDA, Makoto** et al.)；〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目１２番地１ Gifu (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, 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, 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.

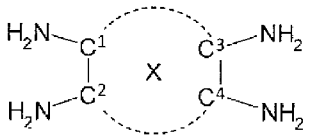
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2017/183398 A1

(54) **Title:** POLYMERIC COMPOUND, INTERMEDIATE COMPOSITION, NEGATIVE ELECTRODE, ELECTRICAL STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING POLYMERIC COMPOUND

(54) 発明の名称：高分子化合物、中間組成物、負極電極、蓄電装置、及び高分子化合物の製造方法



・・・(1)

(57) **Abstract:** A polymeric compound which can be used as a binder for a negative electrode in an electrical storage device is produced by condensing a polyacrylic acid with a polyfunctional amine represented by general formula (1). In general formula (1), X represents a cyclic structure composed of one to three benzene rings; and C^1 to C^4 independently represent a carbon atom that constitutes a benzene ring in the cyclic structure.

(57) 要約：蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物は、ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンとが縮合してなる。下記一般式（１）において、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、当該環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である。

明　細　書

発明の名称 ：

高分子化合物、中間組成物、負極電極、蓄電装置、及び高分子化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物、その高分子化合物の中間組成物、負極電極、蓄電装置、及び高分子化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 二次電池を用いた製品として、携帯電話やノート型パソコン等の携帯機器が多く利用されている。二次電池は、電気自動車用の大型電源としても注目されている。

二次電池の電極は、例えば、銅やアルミニウム等の金属材料により形成された集電体と、その集電体上に結着された活物質層とから構成されている。一般に、活物質層には、活物質を集電体に結着させるための電極用バインダーが含まれている。近年、電極用バインダーとして、安価な高分子化合物であるポリアクリル酸の利用が試みられている。特許文献１は、ポリアクリル酸リチウム塩やポリアクリル酸ナトリウム塩を含む電極用バインダーを開示する。特許文献２は、ポリアクリル酸とポリエチレンイミンとを含む電極用バインダーを開示する。特許文献３は、ポリアクリル酸とアミン化合物とを含む電極用バインダーを開示する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００９－０８０９７１号公報

特許文献2：特開２００９－１３５１０３号公報

特許文献3：特開２００３－００３０３１号公報

発明の概要

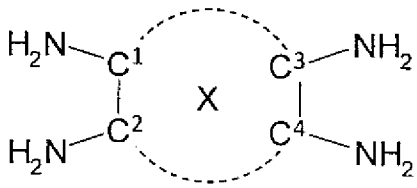
発明が解決しようとする課題

[0004] 本研究者らは、ポリアクリル酸と、特定の分子構造を有する多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物が二次電池等の蓄電装置の負極用バインダーとして有用であることを見出した。本発明の目的は、蓄電装置の負極用バインダーとして有用な高分子化合物、その高分子化合物を得るための中間組成物、その高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極、及び蓄電装置を提供することにある。また、本発明の目的は、その高分子化合物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するため、本発明の第一の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンとが縮合してなり、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、Ｃ^{1}～Ｃ^{4}はそれぞれ、環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物が提供される。

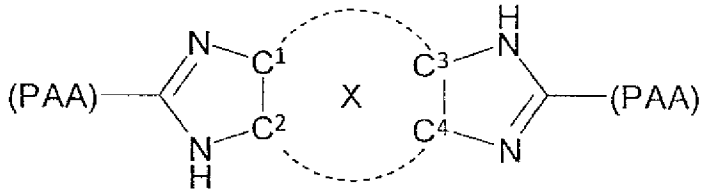
[0006] [化1]



・・・（1）

上記課題を解決するため、本発明の第二の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造と、鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボン酸側鎖同士を接続する架橋構造とを有し、架橋構造は、下記一般式（６）で示される架橋構造であり、ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造であり、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、Ｃ^{1}～Ｃ^{4}はそれぞれ、環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物が提供される。

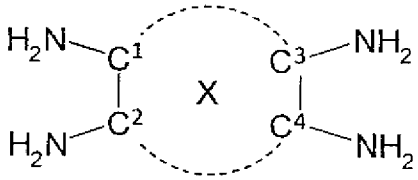
[0007] [化6]



・・・(6)

上記課題を解決するため、本発明の第三の態様によれば、蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の中間組成物であって、ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンと、溶媒とを含有し、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、Ｃ[1]～Ｃ[4]はそれぞれ、環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、中間組成物が提供される。

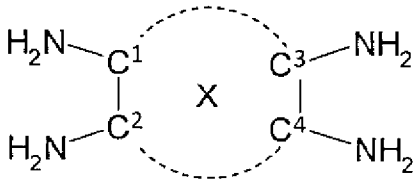
[0008] [化12]



・・・(1)

上記課題を解決するため、本発明の第四の態様によれば、上記の高分子化合物の製造方法であって、ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンとを縮合させ、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、Ｃ[1]～Ｃ[4]はそれぞれ、環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物の製造方法が提供される。

[0009] [化13]



・・・(1)

上記課題を解決するため、本発明の第五の態様によれば、蓄電装置の負極電極であって、上記の高分子化合物を含有する負極用バインダーと、負極活

物質とを備え、負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である、負極電極が提供される。

[0010] 上記課題を解決するため、本発明の第六の態様によれば、上記の負極電極と、非水電解質とを備える蓄電装置が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を具体化した実施形態を詳細に説明する。

[高分子化合物]

本実施形態の高分子化合物は、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとが縮合してなる化合物である。

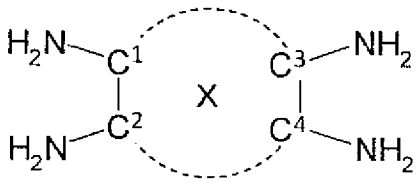
[0012] （Ａ）ポリアクリル酸は、アクリル酸からなるホモポリマーである。ポリアクリル酸の重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、１０，０００～２，０００，０００の範囲であることが好ましく、２５，０００～１，８００，０００の範囲であることがより好ましく、５０，０００～１，５００，０００の範囲であることが更に好ましい。

[0013] ここで、ポリアミドイミド等の従来の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合、高分子化合物の重量平均分子量が低下するにしたがって、蓄電装置のサイクル特性が低下する傾向がある。これに対して、本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合、高分子化合物を構成するポリアクリル酸の重量平均分子量が低下しても、蓄電装置のサイクル特性が維持される。そのため、（Ａ）ポリアクリル酸として、例えば、２５０，０００以下や１００，０００以下の低分子量のポリアクリル酸が好適に用いられる。

[0014] （Ｂ）多官能アミンは、下記一般式（１）で示される構造を有する化合物である。

[0015]

[化14]

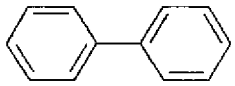


・・・（1）

一般式（１）において、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、Ｃ[1]～Ｃ[4]はそれぞれ、上記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子であることを特徴とする。

[0016] 上記環状構造の一例として、下記一般式（２）で示される環状構造が挙げられる。

[0017] [化15]



・・・(2)

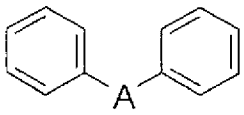
一般式（２）で示される環状構造は、二つのベンゼン環が連結された多環式の環状構造である。一般式（２）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるＣ[1]及びＣ[2]の位置、並びにＣ[3]及びＣ[4]の位置は特に限定されないが、Ｃ[1]及びＣ[2]が構成要素となるベンゼン環と、Ｃ[3]及びＣ[4]が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。また、Ｃ[1]～Ｃ[4]に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

[0018] 一般式（２）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンの具体例としては、３，３’，４，４’－テトラアミノビフェニル（３，３’－ジアミノベンジジン）、２，２’，３，３’－テトラアミノビフェニル、２，３，３’，４’－テトラアミノビフェニルが挙げられる。

[0019] また、上記環状構造の一例として、下記一般式（３）で示される環状構造が挙げられる。

[0020]

[化16]



・・・(3)

一般式（３）で示される環状構造において、Ａはメチレン基又は酸素原子である。

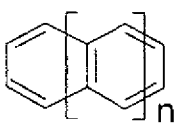
[0021] 一般式（３）で示される環状構造は、二つのベンゼン環がメチレン基又は酸素原子により連結された多環式の環状構造である。一般式（３）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるC^1及びC^2の位置、並びにC^3及びC^4の位置は特に限定されないが、C^1及びC^2が構成要素となるベンゼン環と、C^3及びC^4が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。また、C^1～C^4に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

[0022] 一般式（３）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンであって、Ａがメチレン基である場合の具体例としては、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルメタン、２，２’，３，３’－テトラアミノジフェニルメタン、２，３，３’，４’－テトラアミノジフェニルメタンが挙げられる。

[0023] 一般式（３）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンであって、Ａが酸素原子である場合の具体例としては、３，３’，４，４’－テトラアミノジフェニルエーテル、２，２’，３，３’－テトラアミノジフェニルエーテル、２，３，３’，４’－テトラアミノジフェニルエーテルが挙げられる。

[0024] また、上記環状構造の一例として、下記一般式（４）で示される環状構造が挙げられる。

[0025] [化17]



・・・(4)

一般式（４）で示される環状構造において、ｎは、０、１、又は２である。

[0026] 一般式（４）で示される環状構造は、１個のベンゼン環からなる単環式の環状構造（ｎ＝０）、又は２～３個のベンゼン環が縮合してなる多環式の環状構造（ｎ＝１～２）である。一般式（３）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるC^1及びC^2の位置、並びにC^3及びC^4の位置は特に限定されない。また、C^1～C^4に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

[0027] また、一般式（４）で示される環状構造において、ｎは、１又は２であることが好ましい。この場合、C^1及びC^2が構成要素となるベンゼン環と、C^3及びC^4が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。

[0028] 一般式（４）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンであって、ｎが０である場合の具体例としては、１，２，４，５－テトラアミノベンゼン、１，２，３，４－テトラアミノベンゼンが挙げられる。

[0029] 一般式（４）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンであって、ｎが１である場合の具体例としては、１，２，７，８－テトラアミノナフタレン、１，２，５，６－テトラアミノナフタレン、１，２，６，７－テトラアミノナフタレン、２，３，６，７－テトラアミノナフタレンが挙げられる。

[0030] 一般式（４）で示される環状構造を有する（Ｂ）多官能アミンであって、ｎが２である場合の具体例としては、１，２，７，８－テトラアミノアントラセン、１，２，５，６－テトラアミノアントラセン、１，２，６，７－テトラアミノアントラセン、２，３，６，７－テトラアミノアントラセンが挙げられる。

[0031] なお、（Ｂ）多官能アミンとして、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

（Ｂ）多官能アミンの配合割合は、（Ａ）ポリアクリル酸が有するカルボ

キシル基の数に応じて設定される。（Ｂ）多官能アミンの配合割合は、（Ａ）ポリアクリル酸が有するカルボキシル基に対して、モル比で１／２０～１／１となる配合割合であることが好ましく、１／１０～１／１となる配合割合であることがより好ましく、１／１０～１／２となる配合割合であることが更に好ましい。

[0032] 本実施形態の高分子化合物は、（Ａ）ポリアクリル酸及び（Ｂ）多官能アミンを溶媒中で混合する混合工程と、混合工程にて得られた中間組成物を加熱処理する加熱工程とを経ることにより得られる。

[0033] 混合工程は、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンと溶媒とが混合されてなる液状の中間組成物を得る工程である。混合工程に用いる溶媒としては、（Ａ）ポリアクリル酸及び（Ｂ）多官能アミンが溶解する溶媒を適宜選択して用いることができる。特に、溶解性向上の観点から、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン、γ－ブチロラクトン、エタノール、プロパノール等の非水溶媒を用いることが好ましい。

[0034] 加熱工程は、中間組成物を加熱処理することにより、中間組成物に含有される（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとを縮合させる工程である。加熱工程における加熱温度は、架橋構造の形成を促進させる観点から、１５０～２３０℃の範囲であることが好ましく、１８０～２００℃の範囲であることがより好ましい。

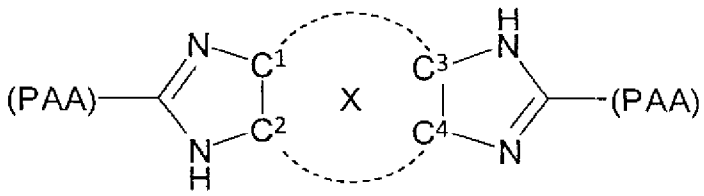
[0035] また、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとの縮合反応による架橋構造の形成を促進させるために、中間組成物に脱水縮合剤を添加してもよい。脱水縮合剤としては、例えば、オキシ塩化リンが挙げられる。

[0036] 加熱工程に供される中間組成物は、予備加熱処理された中間組成物であることが好ましい。予備加熱処理の温度は、４０～１４０℃の範囲であることが好ましく、６０～１３０℃の範囲であることがより好ましい。予備加熱処理を行うことにより、中間組成物に含有される（Ａ）ポリアクリル酸及び（Ｂ）多官能アミンが会合して、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が進行

しやすい状態が形成される。その結果、加熱工程において、縮合反応を効率的に進行させることができる。予備加熱処理により、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応が部分的に進行していてもよい。また、予備加熱処理された中間組成物を用いる場合、加熱工程は、中間組成物に含有される溶媒を除去した状態で行うことが好ましい。この場合、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとの縮合反応が進行しやすくなる。

[0037] そして、加熱工程を経ることにより、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物が得られる。この高分子化合物は、（Ａ）ポリアクリル酸のカルボキシル基と（Ｂ）多官能アミンにおけるC^1及びC^2に結合する二つのアミノ基との間、並びに（Ａ）ポリアクリル酸のカルボキシル基と（Ｂ）多官能アミンにおけるC^3及びC^4に結合する二つのアミノ基との間のそれぞれにおいて、脱水縮合反応によるベンゾイミダゾール様の結合構造が形成されて、ポリアクリル酸同士が架橋された構造をなしていると考えられる。つまり、高分子化合物は、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造と、その鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボン酸側鎖（カルボキシル基）同士を接続する架橋構造とを有している。そして、その架橋構造は、下記一般式（６）で示される架橋構造である。

[0038] [化18]

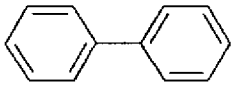


・・・(6)

一般式（６）で示される架橋構造において、ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造であり、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、上記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である。

[0039] 上記環状構造の一例として、下記一般式（２）で示される環状構造が挙げられる。

[0040] [化19]

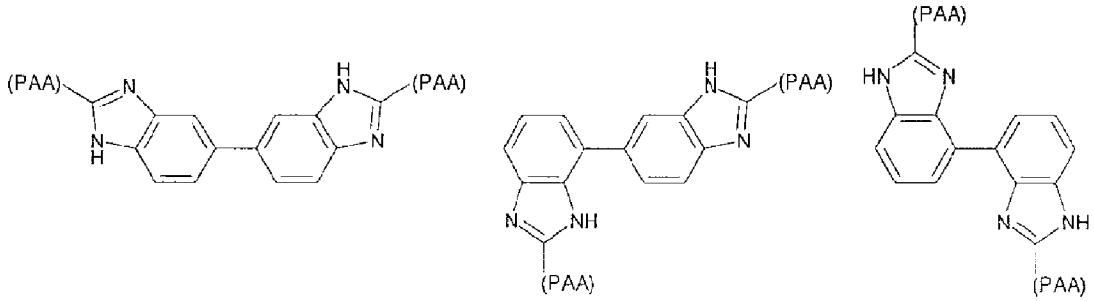


・・・(2)

一般式（２）で示される環状構造は、二つのベンゼン環が連結された多環式の環状構造である。一般式（２）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるC^1及びC^2の位置、並びにC^3及びC^4の位置は特に限定されないが、C^1及びC^2が構成要素となるベンゼン環と、C^3及びC^4が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。また、C^1～C^4に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

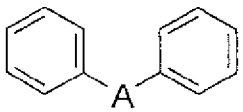
[0041] 一般式（２）で示される環状構造を有する架橋構造の具体例を以下に示す。

[0042] [化20]



また、上記環状構造の一例として、下記一般式（３）で示される環状構造が挙げられる。

[0043] [化21]



・・・(3)

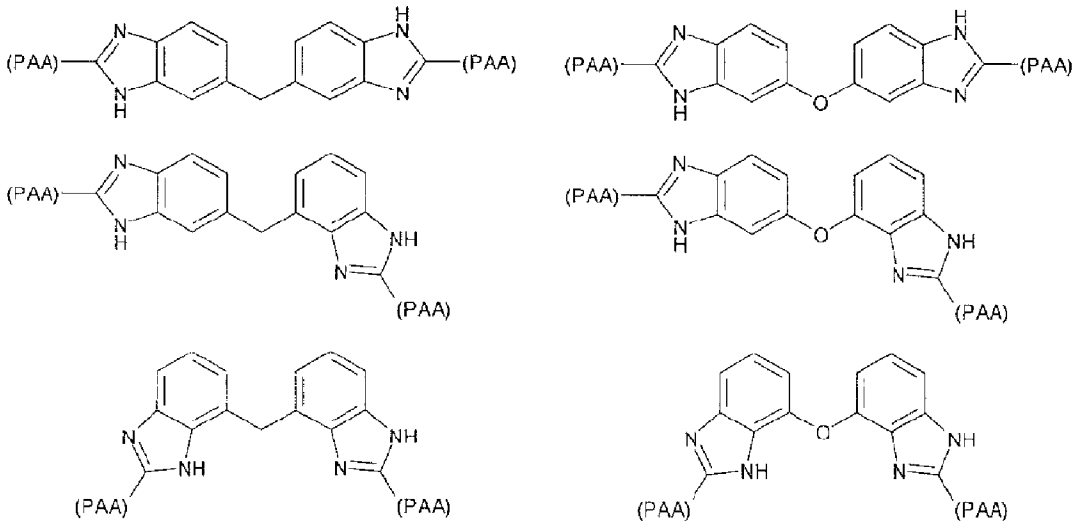
一般式（３）で示される環状構造において、Ａはメチレン基又は酸素原子である。

[0044] 一般式（３）で示される環状構造は、二つのベンゼン環がメチレン基又は

酸素原子により連結された多環式の環状構造である。一般式（３）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるC^1及びC^2の位置、並びにC^3及びC^4の位置は特に限定されないが、C^1及びC^2が構成要素となるベンゼン環と、C^3及びC^4が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。また、C^1～C^4に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

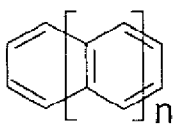
[0045] 一般式（３）で示される環状構造を有する架橋構造の具体例を以下に示す。

[0046] [化22]



また、上記環状構造の一例として、下記一般式（４）で示される環状構造が挙げられる。

[0047] [化23]



・・・(4)

一般式（４）で示される環状構造において、ｎは、０、１、又は２である。

[0048] 一般式（４）で示される環状構造は、１個のベンゼン環からなる単環式の環状構造（ｎ＝０）、又は２～３個のベンゼン環が縮合してなる多環式の環

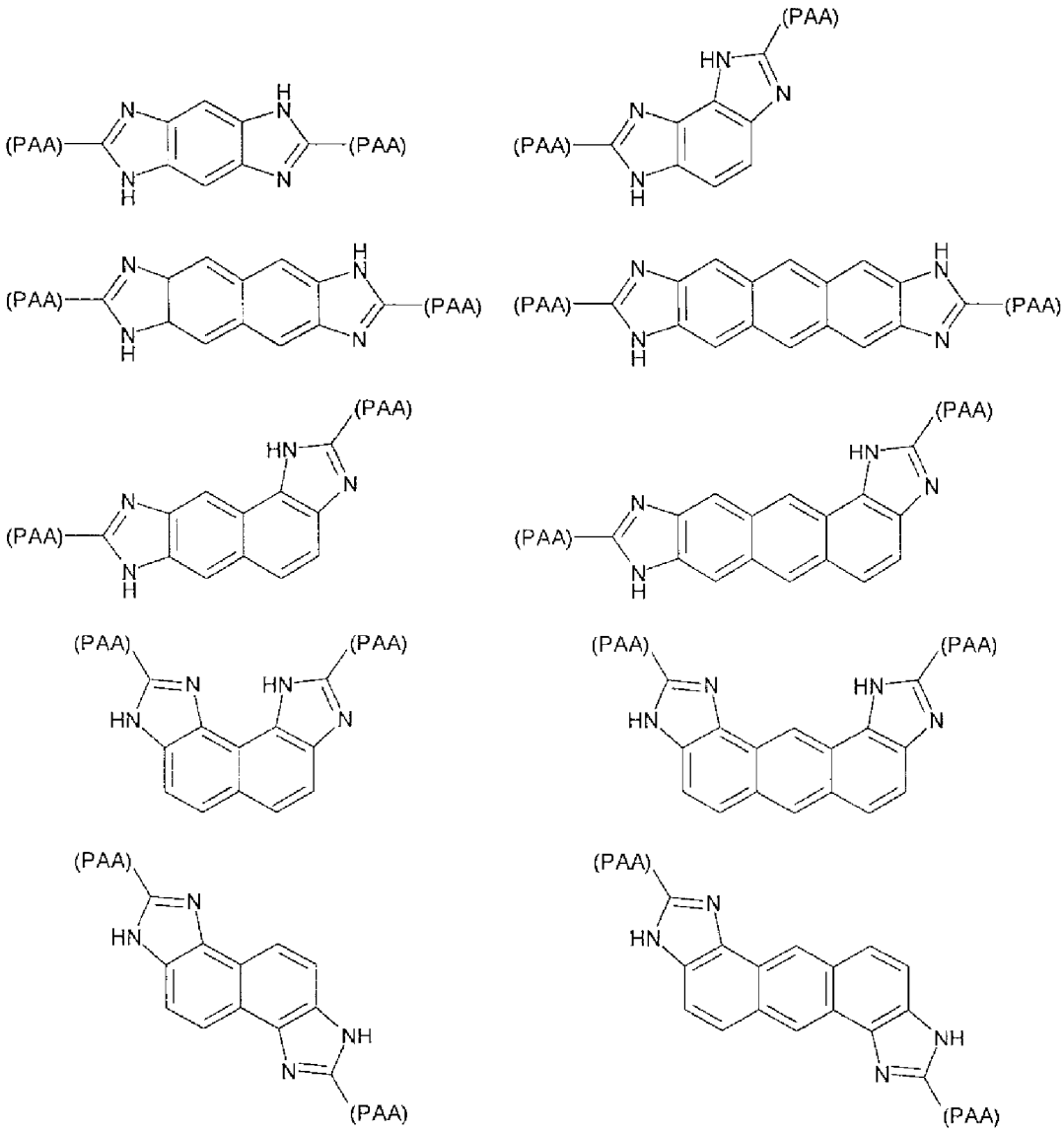
状構造（ｎ＝１～２）である。一般式（３）で示される環状構造において、各ベンゼン環におけるC^1及びC^2の位置、並びにC^3及びC^4の位置は特に限定されない。また、C^1～C^4に結合される４個のアミノ基に加えて、各ベンゼン環を構成する炭素原子に置換基が結合されていてもよい。

[0049] また、一般式（４）で示される環状構造において、ｎは、１又は２であることが好ましい。この場合、C^1及びC^2が構成要素となるベンゼン環と、C^3及びC^4が構成要素となるベンゼン環は、異なるベンゼン環であることが好ましい。

[0050] 一般式（４）で示される環状構造を有する架橋構造の具体例を以下に示す。

[0051]

[化24]



また、高分子化合物は、一般式（６）で示される架橋構造を一種のみ有してもよいし、二種以上有してもよい。なお、一般式（６）における環状構造は、一般式（１）における環状構造に準じた構造となる。

[0052] ポリアクリル酸により構成される鎖状構造において、個数割合で１０～１００％のカルボキシル基が架橋構造を形成していることが好ましく、２０～１００％のカルボキシル基が架橋構造を形成していることがより好ましい。

[0053] [負極電極]

次に、上記高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極を製造

する方法の一例について記載する。

[0054] まず、負極活物質、負極用バインダー、溶剤を混合してスラリーを調製する。その際、必要に応じて導電助剤等の他の成分を更に混合してもよい。

負極活物質としては、二次電池等の蓄電装置の負極活物質として用いられる公知の物質、例えば、炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物を用いることができる。

[0055] 炭素系材料としては、例えば、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料を用いることができ、その具体例としては、難黒鉛化性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭素、カーボンブラック類が挙げられる。

[0056] リチウムと合金化可能な元素としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉが挙げられる。これらのなかでも、Ｓｉが特に好ましい。

[0057] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、例えば、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｆｒ、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒａ、Ｔｉ、Ａｇ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉから選ばれる元素を有する化合物が挙げられる。これらのなかでも、Ｓｉを有する化合物であるシリコン系材料が特に好ましい。

[0058] シリコン系材料としては、例えば、SiB_4、SiB_6、Mg_2Si、Ni_2Si、$TiSi_2$、$MoSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、$CaSi_2$、$CrSi_2$、Cu_5Si、$FeSi_2$、$MnSi_2$、$NbSi_2$、$TaSi_2$、VSi_2、WSi_2、$ZnSi_2$、ＳｉＣ、Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_V（$0<V\leqq 2$）、$SnSiO_3$、ＬｉＳｉＯが挙げられる。これらのなかでも、SiO_V（$0<V\leqq 2$）が特に好ましい。

[0059] また、シリコン系材料として、国際公開２０１４／０８０６０８号に開示される、$CaSi_2$から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料を用いることもできる。上記シリコン材料は、例えば、$CaSi_2$を酸（例えば、

塩酸やフッ化水素）で処理して得られる層状ポリシランを、脱カルシウム化（例えば、３００～１０００℃の加熱処理）して得られるシリコン材料である。本実施形態の高分子化合物は、充放電時における膨張収縮の度合が大きい負極活物質であるシリコン系材料と組み合わせて用いることが特に好ましい。なお、負極活物質として、上記の物質のうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0060] スラリーに混合される負極用バインダーとしては、上記中間組成物が用いられる。

また、負極用バインダーとして、他の負極用バインダーを併用してもよい。他の負極用バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン、スチレンーブタジエンゴム、ポリイミド、ポリアミドイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリ塩化ビニル、メタクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、変性ポリフェニレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、フェノール樹脂が挙げられる。

[0061] これらの他の負極用バインダーのうち、一種のみを併用してもよいし、二種以上を併用してもよい。なお、他の負極用バインダーを併用する場合、負極用バインダーの総固形分に対して、中間組成物の固形分が１質量％以上含まれていることが好ましく、１０質量％以上含まれていることがより好ましい。

[0062] 負極活物質と負極用バインダーとの質量比における配合割合（負極活物質：負極用バインダー）は、負極活物質及び負極用バインダーの種類に応じて適宜設定することができる。上記配合割合は、例えば、５：３～９９：１の範囲であることが好ましく、３：１～９７：３の範囲であることがより好ましく、１６：３～９５：５の範囲であることが更に好ましい。

[0063] 溶剤としては、二次電池等の蓄電装置の電極の作製時に用いられる公知の溶剤を、負極活物質及び負極用バインダーの種類に応じて適宜用いることができる。溶剤の具体例としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、メタノール

、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

[0064] 導電助剤としては、二次電池等の蓄電装置の負極電極に用いられる公知の導電助剤を用いることができる。導電助剤の具体例としては、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、ケッチェンブラック等が挙げられる。これらの導電助剤のうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0065] なお、スラリー中に導電助剤を含有させる場合、導電助剤と共に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤の具体例としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、トリアジン化合物等が挙げられる。これらの分散剤のうち、一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0066] 次いで、上記のスラリーを集電体に塗布して、集電体の表面にスラリーからなる負極活物質層を形成する。その後、負極活物質層に含有される溶媒（スラリーの溶剤、及び上記中間組成物に含有される溶媒）を除去して、負極活物質層を乾燥させるとともに、加熱処理することにより負極活物質層を硬化させる。この加熱処理により、上記中間組成物に含有される（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミンとが縮合して、負極活物質層中に上記高分子化合物が形成される。なお、上記加熱処理は、負極活物質層に溶媒が含まれている状態で行うこともできるが、先に乾燥処理を行い、負極活物質層を乾燥させた状態として行うことがより好ましい。

[0067] 乾燥処理及び加熱処理の具体的方法としては、例えば、常圧下又は減圧下において、熱風、赤外線、マイクロ波、高周波等の熱源を用いて加熱する方法が挙げられる。加熱処理を行う際には、負極活物質層側から加熱するよりも集電体側から加熱することが好ましい。また、乾燥処理は、高温で素早く加熱するよりも、低温でゆっくりと加熱することが好ましく、加熱処理は、低温でゆっくり加熱するよりも、高温で素早く加熱することが好ましい。このように加熱することにより、蓄電装置の電池特性（初期効率やサイクル特性）を高めることができる。

[0068] 集電体としては、二次電池等の蓄電装置の負極用の集電体として用いられる公知の金属材料を用いることができる。集電体として利用できる金属材料としては、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、モリブデン、ステンレスが挙げられる。

[0069] 本実施形態の高分子化合物を負極用バインダーとして用いた負極電極は、電解質として非水電解質を備える非水系の蓄電装置に好適に用いることができる。蓄電装置としては、例えば、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタが挙げられる。また、こうした蓄電装置は、電気自動車及びハイブリッド自動車のモータ駆動用の非水系二次電池や、パソコン、携帯通信機器、家電製品、オフィス機器、産業機器等に利用される非水系二次電池として有用である。

[0070] 次に、本実施形態の効果について記載する。

（１）本実施形態の高分子化合物は、ポリアクリル酸と、一般式（１）で示される多官能アミンとが縮合してなる化合物である。また、本実施形態の高分子化合物は、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造と、鎖状構造内又は鎖状構造間におけるカルボン酸側鎖同士を接続する架橋構造とを有する。架橋構造は、一般式（６）で示される架橋構造である。

[0071] 上記構成の高分子化合物は、蓄電装置のサイクル特性及び初期効率、負極活物質層の密着性の観点において、蓄電装置の負極用バインダーとして有用である。

（２）一般式（１）で示される多官能アミンの配合割合は、（Ａ）ポリアクリル酸が有するカルボキシル基に対して、モル比で１／１０～１／１となる配合割合である。また、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造において、個数割合で２０～１００％のカルボキシル基が一般式（６）で示される架橋構造を形成している。

[0072] 上記構成によれば、当該高分子化合物を負極用バインダーとして用いた際に、蓄電装置のサイクル特性を向上させる効果が得られやすい。

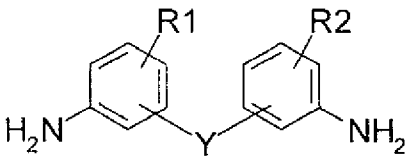
上記実施形態は、次のように変更して具体化することも可能である。

[0073] 高分子化合物は、一般式（６）で示される第１の架橋構造に加えて、第２の架橋構造を有する高分子化合物であってもよい。

例えば、（Ａ）ポリアクリル酸と（Ｂ）多官能アミン（一般式（１）で示される多官能アミン）と、（Ｃ）その他の多官能アミンとが縮合してなる高分子化合物としてもよい。この場合、（Ｂ）多官能アミン由来の第１の架橋構造（一般式（６）で示される架橋構造）に加えて、（Ｃ）その他の多官能アミン由来の第２の架橋構造を更に有する高分子化合物となる。第２の架橋構造を付加することにより、高分子化合物の強度や柔軟性等の物性を調整することができる。

[0074] その他の多官能アミンとしては、例えば、下記一般式（５）で示される多官能アミンが挙げられる。

[0075] [化25]



・・・(5)

一般式（５）において、Ｙは炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子である。また、各ベンゼン環におけるＹの結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。

[0076] Ｙが直鎖アルキル基及びフェニレン基である場合において、その構造を構成する炭素原子には置換基が結合されてもよい。例えば、直鎖アルキル基を構成する炭素原子に結合される置換基としては、メチル基、エチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基、オキソ基が挙げられる。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。また、一つの炭素原子に結合される置換基の数は、一つであってもよいし、二つであってもよい。また、直鎖アルキル基及びフェニレン基を構成する炭素原子に結合される置換基は

、アミノ基、又はアミノ基を含む置換基であってもよく、この場合、３以上のアミノ基を有する多官能アミンとなる。

[0077] 一般式（５）において、Ｒ１，Ｒ２は、それぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。Ｒ１がメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である場合において、Ｒ１の結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。Ｒ２についても同様である。

[0078] 一般式（５）で示される多官能アミンの具体例について記載する。

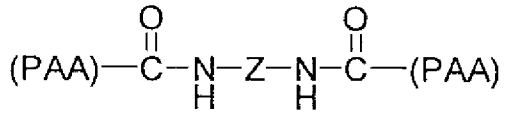
Ｙが直鎖アルキル基である多官能アミンとしては、例えば、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－エチレンジアニリン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジフェニルメタン、１，１－ビス（４－アミノフェニル）シクロヘキサン、９、９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－メチレンビス（２－エチル－６－メチルアニリン）、パラローズアニリンが挙げられる。

[0079] Ｙがフェニレン基である多官能アミンとしては、例えば、１，３，５－トリス（４－アミノフェニル）ベンゼンが挙げられる。Ｙが酸素原子である多官能アミンとしては、例えば、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルが挙げられる。１，３，５－トリス（４－アミノフェニル）ベンゼン、及びパラローズアニリンは、３つのアミノ基を有する三官能アミンである。（Ｃ）その他の多官能アミンとして、上記の多官能アミンのうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

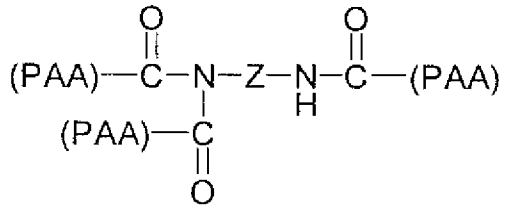
[0080] 一般式（５）で示される多官能アミン由来の架橋構造は、（Ａ）ポリアクリル酸のカルボキシル基と、一般式（５）で示される多官能アミンのアミノ基との間にアミド結合及びイミド結合の少なくとも一方が形成されてなる下記一般式（７）～（９）から選ばれる少なくとも一種の架橋構造である。

[0081]

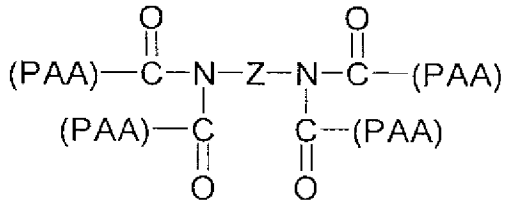
[化26]



・・・(7)



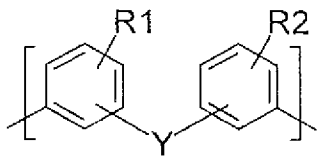
・・・(8)



・・・(9)

一般式（７）～（９）において、ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造を示している。また、Ｚは、下記一般式（１０）で示される架橋構造である。イミド構造を有する一般式（８）～（９）において、一つのイミド構造を構成する二つのカルボニル基は、それぞれ異なる鎖状構造に結合されるカルボニル基であってもよいし、同一の鎖状構造に結合されるカルボニル基であってもよい。例えば、イミド構造を構成する二つのカルボキニル基が、同一の鎖状構造における隣接する炭素に結合されるカルボニル基である場合、イミド構造としてマレイミド構造が形成される。

[0082] [化27]



・・・(10)

一般式（１０）において、Ｙは炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子である。また、各ベンゼン環におけるＹの結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。一般式（１０）におけるＹは、一般式（５）におけるＹに準じた構造となる。

[0083] 一般式（１０）において、Ｒ１，Ｒ２は、それぞれ独立して、単数又は複数の水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である。Ｒ１がメチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である場合において、Ｒ１の結合位置は、アミノ基に対するオルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。Ｒ２についても同様である。一般式（１０）におけるＲ１，Ｒ２は、一般式（５）におけるＲ１，Ｒ２に準じた構造となる。

[0084] 一般式（６）で示される第１の架橋構造と、一般式（７）～（９）から選ばれる少なくとも一種である第２の架橋構造とを有する高分子化合物とすることにより、負極用バインダーとして用いた場合に、負極活物質層の密着性が向上する。

[0085] （Ｃ）その他の多官能アミンの配合割合は、（Ｂ）多官能アミン（一般式（１）で示される多官能アミン）１モルに対して０．１～１．５モルであることが好ましい。また、高分子化合物において、第１の架橋構造に対する第２の架橋構造の比率は、０．１～１．５であることが好ましい。

[0086] 高分子化合物は、その鎖状構造部分に、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基を有してもよい。

例えば、（Ａ）ポリアクリル酸と、（Ｂ）多官能アミンと、（Ｄ）芳香族モノアミンとが縮合してなる高分子化合物としてもよい。芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基を存在させることにより、高分子化合物の強度や柔軟性等の物性を調整することができる。

[0087] （Ｄ）芳香族モノアミンは、芳香環構造を有する芳香族化合物に、弱塩基を示すアミノ基が結合された芳香族化合物であり、（Ａ）ポリアクリル酸のカルボキシル基と縮合可能なアミノ基を一つのみ有している。

[0088] 芳香環構造としては、例えば、４員環～８員環の単環式の構造や、複数（例えば、２～３）の４員環～８員環が組み合わされた多環式の環状構造が挙げられる。芳香環構造は、炭素からなる環構造であってもよいし、炭素以外の元素を含む複素環構造であってもよい。また、（Ｄ）芳香族モノアミンは

、一級アミンであってもよいし、二級アミンであってもよい。

[0089] （Ｄ）芳香族モノアミンの具体例としては、アニリン、ナフチルアミン、アミノアントラセン、アミノピレン、アミノフェノール、フルオロアニリン、クロロアニリン、ブロモアニリン、ヨードアニリン、トルイジン、アミノトリフェニルアミン、ジフルオロアニリン、ジクロロアニリン、ジブロモアニリン、ジヨードアニリン、ジメチルアニリン、トリフルオロアニリン、トリクロロアニリン、トリブロモアニリン、トリヨードアニリン、トリメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，４－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、アニシジン、アミノベンゼンチオール、アミノベンゾニトリルが挙げられる。上記の芳香族モノアミンのうちの一種のみを用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0090] （Ｄ）芳香族モノアミンの配合割合は、（Ｂ）多官能アミン（一般式（１）で示される多官能アミン）１モルに対して０．１～１．０モルであることが好ましい。上記割合とすることにより、高分子化合物の強度や柔軟性等の物性が大きく変化して負極用バインダーに適さなくなることを抑制できる。

実施例

[0091] 以下に、上記実施形態をさらに具体化した実施例について説明する。

＜試験１＞

ポリアクリル酸と一般式（１）で示される多官能アミンとを縮合してなる高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合における、電池特性及び負極活物質層の密着性を評価した。また、比較対象として、ＰＡＡと一般式（５）で示される多官能アミンとを縮合してなる高分子化合物、又はポリアクリル酸を負極用バインダーとして用いた場合における、電池特性及び負極活物質層の剥離強度を評価した。

[0092] なお、以下では、ポリアクリル酸を「ＰＡＡ」、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを「ＮＭＰ」と、それぞれ表記する。

（実施例１：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡ

Ａ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．８ｇ（１．８７ｍｍｏｌ）を加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例１の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0093] （参考例１：ＰＡＡ＋４，４’－ジアミノジフェニルメタン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に４，４’－ジアミノジフェニルメタンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．７４ｇ（１．８７ｍｍｏｌ）を加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、参考例１の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0094] （シリコン材料の作製）

０℃で氷浴したフッ化水素を１質量％の濃度で含有する濃塩酸２０ｍｌに、$CaSi_2$５ｇを加えて１時間撹拌した後、水を加えて更に５分間撹拌した。反応液を濾過して得られた黄色粉体を水及びエタノールで洗浄し、これを減圧乾燥することにより、層状ポリシランを得た。得られた層状ポリシランをアルゴン雰囲気下で８００℃にて加熱することにより、ポリシランから水素が離脱したシリコン材料を得た。

[0095] （電極シートの作製）

上記シリコン材料７７質量部、アセチレンブラック１３質量部、実施例１の中間組成物のＮＭＰ溶液１０質量部を混合するとともに、この混合物にＮＭＰを加えてスラリーを調製した。集電体としての３０μｍの電解銅箔の表面に対して、ドクターブレード法を用いてスラリーを膜状に塗布した。そして、スラリー中のＮＭＰを揮発させて除去することにより、電解銅箔上に負極活物質層を形成した。次いで、ロールプレス機を用いて、負極活物質層の

厚さが２０μｍとなるように電解銅箔及び負極活物質層を圧縮することにより、電解銅箔と負極活物質層を強固に密着接合させた。その後、真空中（減圧下）にて２００℃、３０分の加熱処理を行うことにより、負極活物質層に含まれる中間組成物を縮合反応させるとともに、負極活物質層を加熱硬化させた。これにより、架橋構造を有する高分子化合物を負極用バインダーとして含有する電極シートを得た。

[0096] また、実施例１の中間組成物のＮＭＰ溶液に代えて、参考例１の中間組成物のＮＭＰ溶液、又はＰＡＡを用いて同様の電極シートを作製した。

（リチウムイオン二次電池の作製）

電極シートを直径１１ｍｍの円形に裁断してなる負極電極（評価極）と、厚さ５００μｍの金属リチウム箔を直径１３ｍｍの円形に裁断してなる正極電極との間にセパレータを挟装して電極体電池とした。電池ケース内に、電極体電池を収容するとともに非水電解質を注入して、電池ケースを密閉することにより、リチウムイオン二次電池を得た。なお、セパレータとしては、ヘキストセラニーズ社製ガラスフィルター及びセルガード社製ｃｅｌｇａｒｄ２４００を用いた。非水電解質としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比１：１で混合した混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウムを１Ｍの濃度となるように溶解させた非水電解質を用いた。

[0097] （電池特性の評価）

得られたリチウムイオン二次電池について、直流電流０．２ｍＡで負極電極における正極電極に対する電圧が０．０１Ｖになるまで放電を行い、放電が終了してから１０分後に、直流電流０．２ｍＡで負極電極における正極電極に対する電圧が１．０Ｖになるまで充電を行った。このときの放電容量を初期放電容量とするとともに、充電容量を初期充電容量とした。そして、下記式に基づいて初期効率を算出した。その結果を表１に示す。

[0098] 初期効率（％）＝（初期充電容量／初期放電容量）×１００

また、上記の放電及び充電を１サイクルとして規定サイクルの充放電を行い、下記式に基づいてサイクル特性を算出した。その結果を表１に示す。

[0099] サイクル特性（％）＝（規定サイクル後の充電容量／初期充電容量）×１００

（負極活物質層の密着性の評価）

得られた電極シートを２．５ｃｍ×４ｃｍに裁断して測定サンプルを形成し、剥離試験装置（ＭＩＮＥＢＥＡ社製、ＬＴＳ－５０Ｎ－Ｓ３００）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４－１に準拠した９０度剥離試験を行った。９０度剥離試験にて測定された強度を線幅（２．５ｃｍ）で除算することにより、測定サンプルの剥離強度を算出した。その結果を表１に示す。

[0100] [表1]

試験例	1	2	3
負極用バインダー	実施例１	参考例１	ＰＡＡ
初期放電容量（ｍＡｈ／ｇ）	1700	1720	1705
初期効率（％）	81.7	81.1	81.8
サイクル特性（％）５０サイクル	82	81	21
剥離強度（Ｎ／ｃｍ）	0.18	0.13	0.19

表１に示すように、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例１、及び一般式（５）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例２においては、ＰＡＡを負極用バインダーとして用いた試験例３と比較して、サイクル特性が高くなる結果が得られた。この結果から、ＰＡＡからなる鎖状構造と、ベンゼン環を含む環状構造を含む架橋構造とを有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いることにより、サイクル特性が向上することが分かる。

[0101] また、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分

子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例１においては、一般式（５）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例２と比較して、初期効率及び剥離強度が高くなる結果が得られた。この結果は、高分子化合物が有する架橋構造の違いに起因すると考えられる。

[0102] すなわち、試験例２において用いた高分子化合物が有する架橋構造は、一般式（５）で示される多官能アミンに由来し、一般式（７）～（９）で示される架橋構造である。この架橋構造は、ＰＡＡのカルボキシル基と一般式（５）で示される多官能アミンのアミノ基とがアミド結合又はイミド結合を形成してなる。そのため、架橋構造が有するアミド結合又はイミド結合におけるカルボニル基のカルボニル酸素とリチウムとの間で不可逆反応を起こしやすく、この不可逆反応によって、電極間を移動するリチウムの量が減少する結果、初期効率が低下すると考えられる。

[0103] 一方、試験例１において用いた高分子化合物が有する架橋構造は、一般式（１）で示される多官能アミンに由来し、一般式（６）で示される架橋構造である。この架橋構造は、ＰＡＡのカルボキシル基と一般式（１）で示される多官能アミンの二つのアミノ基とがベンゾイミダゾール様の結合構造を形成してなる。この架橋構造の場合、カルボキシル基のカルボニル構造がイミン構造へと変換されて、カルボニル酸素が架橋構造から脱離している。そのため、アミド結合又はイミド結合を有する架橋構造のように、架橋構造部分においてカルボニル酸素とリチウムとの間で不可逆反応を起こすことがなく、初期効率が低下し難いと考えられる。加えて、ベンゾイミダゾール様の結合構造は、架橋構造が剛直であるため、高分子化合物の樹脂強度を向上させる。その結果、負極活物質層の剥離強度が高められると考えられる。

[0104] これらの結果から、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物は、電池特性（サイクル特性及び初期効率）、及び負極活物質層の密着性（剥離強度）の観点において、負極用バインダーとして有用であることが分かる。

[0105] ＜試験２＞

次に、ＰＡＡと、一般式（１）で示される多官能アミンとを縮合してなる高分子化合物を負極用バインダーとして用いた場合において、上記多官能アミンの配合割合を異ならせた場合における電池特性の変化について評価した。

[0106] （実施例１－１～１～５：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、所定量の３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液（０．３５～６．９ｍｍｏｌ）を加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例１－１～１～５の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。なお、各実施例における３，３’－ジアミノベンジジンの配合量、及びＰＡＡと３，３’－ジアミノベンジジンとの配合割合は、表２に示すとおりである。

[0107] （電池特性の評価）

各実施例の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性を評価した。それらの結果を表２に示す。電極シートの作製方法、リチウムイオン二次電池の作成方法、及びリチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法は、試験１の方法と同じである。

[0108]

[表2]

試験例	4	5	6	7	8
負極用バインダー	実施例１－１	実施例１－２	実施例１－３	実施例１－４	実施例１－５
ＰＡＡ（ｍｍｏｌ）	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
多官能アミン（ｍｍｏｌ）	0.35	0.86	1.87	3.45	6.9
配合割合（多官能アミン／ＰＡＡ）	1/20	1/8	1/3.7	1/2	1/1
初期放電容量（ｍＡｈ／ｇ）	1753	1704	1700	1708	1696
初期効率（％）	81.8	81.6	81.7	81.6	81.2
サイクル特性（％）５０サイクル	37	82	82	83	59

表２に示すように、一般式（１）で示される多官能アミンの配合割合に応じて、サイクル特性が変化する傾向が確認できた。特に、一般式（１）で示される多官能アミンの配合割合が１／１０～１／１の範囲である場合、サイクル特性が５０％以上であり、同配合割合が１／１０～１／２の範囲である場合、サイクル特性が８０％以上であった。この結果から、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造の存在が、サイクル特性を向上させる効果を与えていることが分かる。

[0109] なお、試験例８においては、一般式（１）で示される多官能アミンの配合割合が、理論上、ＰＡＡが有するすべてのカルボキシル基に対して、多官能アミン由来の架橋構造が形成される配合割合（１／２）を超えている。この場合、片側の一対のアミノ基でしかＰＡＡのカルボキシル基と結合できていない多官能アミンが残存するにもかかわらず、ＰＡＡのすべてのカルボキシル基が多官能アミンと結合した状態となることにより、ＰＡＡ間に形成される架橋構造の数が少なくなる。その結果、サイクル特性の向上効果が小さいと考えられる。

[0110] ＜試験３＞

次に、ＰＡＡと、一般式（１）で示される多官能アミンと、一般式（５）で示される多官能アミン又は芳香族モノアミンとを縮合してなる高分子化合

物を負極用バインダーとして用いた場合における電池特性、及び負極活物質層の密着性を評価した。

[0111] （実施例２：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン＋４，４’－ジアミノジフェニルメタン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．４ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）と、４，４’－ジアミノジフェニルメタンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．３８４ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）とを加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例２の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0112] （実施例３：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン＋３，３’－ジアミノジフェニルメタン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．４ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）と、３，３’－ジアミノジフェニルメタンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．３８４ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）とを加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例３の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0113] （実施例４：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン＋４，４’－ジアミノジフェニルエーテル）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．４

ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）と、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルの５０質量％ＮＭＰ溶液０．３９２ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）とを加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例４の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0114] （実施例５：ＰＡＡ＋３，３’－ジアミノベンジジン＋アニリン）

重量平均分子量１３万のＰＡＡをＮＭＰに溶解させて、１５質量％のＰＡＡ／ＮＭＰ溶液を調製し、このＰＡＡ／ＮＭＰ溶液３．３１ｇ（ＰＡＡのモノマー換算で６．９ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下のフラスコ内に分取した。フラスコ内に、３，３’－ジアミノベンジジンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．８ｇ（１．８７ｍｍｏｌ）と、アニリンの５０質量％ＮＭＰ溶液０．１７３ｇ（０．９３ｍｍｏｌ）とを加えて、室温にて３０分間撹拌した。その後、１１０℃にて２時間、加熱処理（予備加熱処理）することにより、実施例５の中間組成物をＮＭＰ溶液の状態で得た。

[0115] （電池特性、及び負極活物質層の密着性の評価）

実施例２～５の中間組成物を用いて、中間組成物から得られる高分子化合物を負極用バインダーとする電極シートを作製した。得られた電極シートを用いてリチウムイオン二次電池を作製し、そのリチウムイオン二次電池の電池特性、及び負極活物質層の密着性を評価した。それらの結果を表３に示す。電極シートの作製方法、リチウムイオン二次電池の作成方法、リチウムイオン二次電池の電池特性の評価方法、及び負極活物質層の密着性の評価方法は、試験１の方法と同じである。

[0116] なお、表３において、「第１の架橋構造」欄の「○」は、負極用バインダーが、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物であることを示している。「第２の架橋構造」欄の「○」は、負極用バインダーが、一般式（５）で示される多官能アミン由来の架橋構造を有する高分子化合物であることを示している。「モノアミン付加構造」欄の「○」は、負極用バインダーが、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基を有する高分子化合物であることを示している。

[0117] [表3]

試験例	9	10	11	12	1
負極用バインダー	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例１
第１の架橋構造	○	○	○	○	○
第２の架橋構造	○	○	○	－	－
モノアミン付加構造	－	－	－	○	－
初期放電容量（ｍＡｈ／ｇ）	1720	1711	1716	1698	1700
初期効率（％）	81.8	81.7	81.7	81.8	81.7
サイクル特性（％）５０サイクル	84	85	82	81	82
剥離強度（Ｎ／ｃｍ）	0.22	0.21	0.22	0.17	0.18

表３に示すように、第１の架橋構造と第２の架橋構造とを有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例９～１１においては、第１の架橋構造のみを有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例１と比較して、剥離強度が高くなる結果が得られた。また、試験例９～１１においては、サイクル特性についても高くなる傾向が確認できた。

[0118] また、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基を有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例１２においては、すべての評価が、第１の架橋構造のみを有する高分子化合物を負極用バインダーとして用いた試験例１と同程度であった。この結果から、芳香族モノアミンが結合したカルボキシル基の存在は、一般式（１）で示される多官能アミン由来の架橋構造（第１の架橋構造）により得られる効果を阻害しないことが分かる。

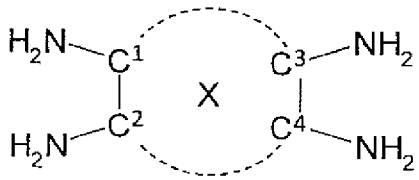
請求の範囲

[請求項1] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、

ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンとが縮合してなり、

Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、前記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物。

[化1]

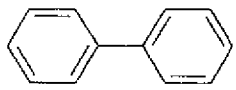


・・・（1）

[請求項2] 前記環状構造は、下記一般式（２）～（４）から選ばれる少なくとも一種の環状構造であり、

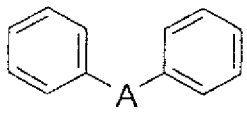
Ａは、メチレン基又は酸素原子であり、ｎは、０、１、又は２である、請求項１に記載の高分子化合物。

[化2]



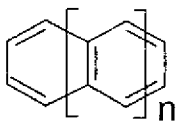
・・・（2）

[化3]



・・・（3）

[化4]

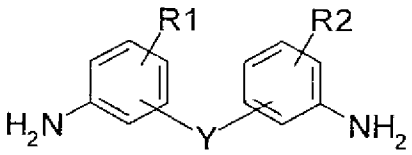


・・・（4）

[請求項3] 前記ポリアクリル酸と、前記一般式（１）で示される多官能アミンと、下記一般式（５）で示される多官能アミンとが縮合してなり、

Ｙは、炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、Ｒ１，Ｒ２はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である、請求項１又は請求項２に記載の高分子化合物。

[化5]



・・・（5）

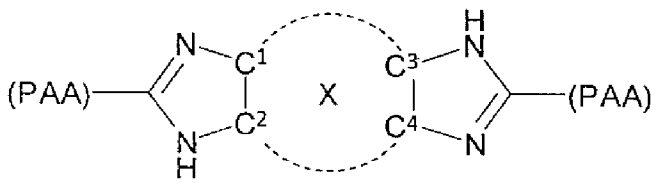
[請求項4] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物であって、

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

前記架橋構造は、下記一般式（６）で示される架橋構造であり、

ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造であり、Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、前記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物。

[化6]



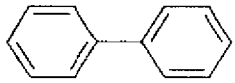
・・・（6）

[請求項5] 前記環状構造は、下記一般式（２）～（４）から選ばれる少なくとも一種の環状構造であり、

Ａは、メチレン基又は酸素原子であり、ｎは、０、１、又は２であ

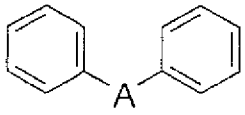
る、請求項４に記載の高分子化合物。

[化7]



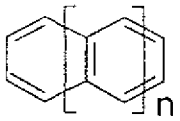
・・・（2）

[化8]



・・・（3）

[化9]



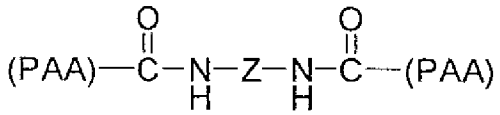
・・・（4）

[請求項6] 前記架橋構造は、前記一般式（６）で示される第１の架橋構造と、下記一般式（７）～（９）で示される架橋構造から選ばれる少なくとも一種の第２の架橋構造とを有し、

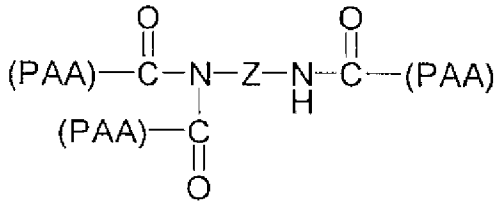
ＰＡＡは、ポリアクリル酸により構成される鎖状構造であり、Ｚは、下記一般式（１０）で示される構造であり、

Ｙは、炭素数１～４の直鎖アルキル基、フェニレン基、又は酸素原子であり、Ｒ１，Ｒ２はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はメトキシ基である、請求項４又は請求項５に記載の高分子化合物。

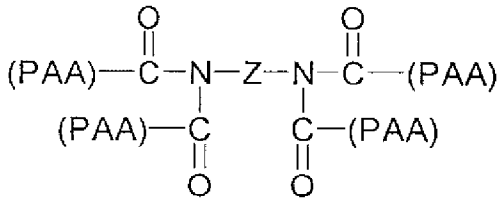
[化10]



・・・(7)

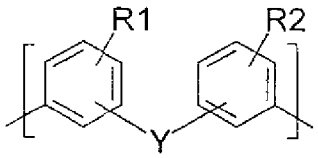


・・・(8)



・・・(9)

[化11]



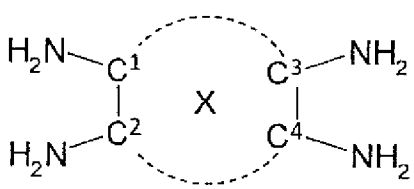
・・・(10)

[請求項7] 蓄電装置の負極用バインダーとして用いられる高分子化合物の中間組成物であって、

ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンと、溶媒とを含有し、

Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、前記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、中間組成物。

[化12]



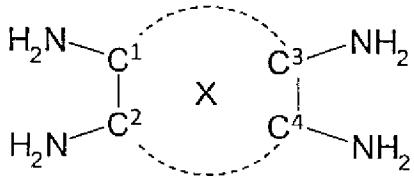
・・・(1)

[請求項8] 請求項４～６のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法であって、

ポリアクリル酸と、下記一般式（１）で示される多官能アミンとを縮合させ、

Ｘは、環数が１～３のベンゼン環からなる環状構造であり、C^1～C^4はそれぞれ、前記環状構造におけるベンゼン環を構成する炭素原子である、高分子化合物の製造方法。

[化13]



・・・（１）

[請求項9] 蓄電装置の負極電極であって、

請求項１～６のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する負極用バインダーと、負極活物質とを備え、

前記負極活物質は、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、及びリチウムと合金化可能な元素を有する化合物から選ばれる少なくとも一種である、負極電極。

[請求項10] 前記負極活物質は、$CaSi_2$から脱カルシウム化反応を経て得られるシリコン材料、Ｓｉ、及びSiO_V（$0<V\leqq 2$）から選ばれる少なくとも一種である、請求項９に記載の負極電極。

[請求項11] 請求項９又は請求項１０に記載の負極電極と、非水電解質とを備える、蓄電装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/32(2006.01)i, *C08G73/06*(2006.01)i, *C08J3/24*(2006.01)i, *H01M4/38*(2006.01)i, *H01M4/48*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01G11/38*(2013.01)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)
C08F8/32, C08G73/06, C08J3/24, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01G11/38

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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	JP 2009-135103 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), the entire specification & US 2009/0136845 A1 the entire specification & EP 2071651 A1 & KR 10-2009-0055307 A & CN 101447561 A	1-11
A	JP 2012-500891 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 12 January 2012 (12.01.2012), the entire specification & US 2011/0152467 A1 the entire specification & WO 2010/025013 A1 & EP 2328940 A1 & CA 2735125 A & KR 10-2011-0056527 A & CN 102164971 A	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
"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
17 April 2017 (17.04.17)	25 April 2017 (25.04.17)
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/JP2017/012436

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 2009-80971 A (Tokyo University of Science), 16 April 2009 (16.04.2009), the entire specification (Family: none)	1-11
P,A	WO 2016/63882 A1 (Toyota Industries Corp.), 28 April 2016 (28.04.2016), the entire description (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１２４３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/32(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01G11/38(2013.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F8/32, C08G73/06, C08J3/24, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62, H01G11/38

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/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	JP 2009-135103 A（三星エスディアイ株式会社）2009.06.18, 明細書全体 & US 2009/0136845 A1, 明細書全体 & EP 2071651 A1 & KR 10-2009-0055307 A & CN 101447561 A	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
「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
１７．０４．２０１７	２５．０４．２０１７

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）　４Ｊ　９３４２
繁田　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 2012-500891 A（ダウ　グローバル　テクノロジーズ　エルエルシー）2012.01.12, 明細書全体 & US 2011/0152467 A1,明細書全体 & WO 2010/025013 A1 & EP 2328940 A1 & CA 2735125 A & KR 10-2011-0056527 A & CN 102164971 A	1-11
A	JP 2009-80971 A（学校法人東京理科大学）2009.04.16, 明細書全体 ファミリーなし	1-11
PA	WO 2016/63882 A1（株式会社豊田自動織機）2016.04.28, 明細書全体 ファミリーなし	1-11