



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201717455 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：105124758

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/133 (2010.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/587 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)**H01M4/1395 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2015/08/04

日本

2015-154574

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

日本

信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

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

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

昭 EDA, AKIRA (JP)；大橋健 OHASHI, KEN (JP)；古屋昌浩 FURUYA,

MASAHIRO (JP)；廣瀨貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；吉川博樹 YOSHIKAWA,

HIROKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用負極及含有其之鋰離子二次電池，暨鋰離子二次電池用負極之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供初次充放電效率高、能量密度高之鋰離子二次電池用負極、以及含有其之鋰離子二次電池、以及可將鋰等鹼金屬或鹼土族金屬效率佳地摻雜的鋰離子二次電池用負極之製造方法。為了解決上述課題，本發明為一種鋰離子二次電池用負極，係具有至少含有下述者的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；與多環芳香族化合物(D)；上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

發明摘要

※ 申請案號：105124758

※ 申請日：105/08/04

※ I P C 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池用負極及含有其之鋰離子二次電池，暨鋰離子
二次電池用負極之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供初次充放電效率高、能量密度高之鋰離子二次電池用負極、以及含有其之鋰離子二次電池、以及可將鋰等鹼金屬或鹼土族金屬效率佳地摻雜的鋰離子二次電池用負極之製造方法。

為了解決上述課題，本發明為一種鋰離子二次電池用負極，係具有至少含有下述者的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；與多環芳香族化合物(D)；上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

【英文】

H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2011.11)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/135 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池用負極及含有其之鋰離子二次電池，暨鋰離子二次電池用負極之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於鋰離子二次電池用負極、及包含有其之鋰離子二次電池、以及鋰離子二次電池用負極之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，作為行動電話及數位相機等之電子機器的電源，係廣泛使用小型且輕量之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池主要由含有可吸收貯藏、釋出鋰之材料的正極及負極、以及電解液所構成。而且，對於鋰離子二次電池係要求進一步提升能量密度。

【0003】為了提升能量密度，已檢討了例如 Si 系或 Sn 系等之高容量的負極活性物質。然而，此等負極活性物質係初期循環之不可逆容量大，難以提升電池全體之能量密度。

【0004】對此，提案有使負極活性物質預先吸收貯藏(以下亦稱為「預摻雜」)鋰的技術。例如，使在鏈狀單醯溶解了金屬鋰及多環芳香族化合物的溶液、與 SiO(負極活性物質)接觸，而於 SiO 預摻雜鋰的方法(例如專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本專利特開 2005-108826 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】然而，專利文獻 1 之方法中，鋰之預摻雜將耗費時間。因此，若預摻雜時間較短，則對負極活性物質之每單位量所預摻雜的鋰量較少。亦即，為了提高初次充放電效率，必須進一步加以改良。

【0007】本發明係有鑑於此種課題而完成者。本發明之課題在於提供初次充放電效率高、能量密度高之鋰離子二次電池用負極、以及含有其之鋰離子二次電池、以及可將鋰等鹼金屬或鹼土族金屬效率佳地摻雜的鋰離子二次電池用負極之製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0008】本發明之第一係關於以下之鋰離子二次電池用負極、以及含有其之鋰離子二次電池。

[1]一種鋰離子二次電池用負極，係具有至少含有下述者的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；與多環芳香族化合物(D)；上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

【0009】

[2]如[1]記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述負極混合材層所含有之、上述合金系材料(A)之體積相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積，係 7 體積%以上且未滿 70 體積%。

[3]如[1]或[2]記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述合金系材料(A)係 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物。

[4]如[3]記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述矽氧化物

之至少一部分係由碳所被覆，上述碳之附著量係相對於矽氧化物之質量為 2~50 質量%。

[5]如[1]~[4]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)係含有選自由天然石墨、人造石墨、碳被覆石墨所組成群的至少一種石墨。

【0010】

[6]如[1]~[5]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)之藉氮氣吸附法所測定的總細孔容積為 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{g}$ ，且上述碳粒子(B)之藉氮氣吸附法所測定的平均細孔直徑為 20~50nm。

[7]如[1]~[6]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)係扁平狀之石墨材料所集合或結合的二次凝集體。

[8]如[1]~[7]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述負極混合材層係進一步含有導電助劑(E)。

[9]如[8]記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述導電助劑(E)係含有高寬比為 10~1000 之碳纖維。

【0011】

[10]如[1]~[9]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，將由上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)所構成之膜厚 20 μm 之薄膜依 60℃ 於四氫呋喃浸漬了 24 小時時的質量變化係未滿 5 質量%。

[11]如[1]~[10]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)係含有：包含使二胺化合物與四羧酸二酐進行了反應之醯胺構造或醯亞胺鍵結的重複構成單位；且上述重複構成單位之分子量為 600 以下。

[12]如[1]~[11]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極，其中，上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)係含有：包含使二胺化合物與四羧酸二酐進行了反應之醯胺構造或醯亞胺鍵結的重複構成單位；上述二胺化合物係相對於上述二胺化合物總量，含有 50 莫耳%以上之分子量為 300 以下之低分子量二胺化合物。

【0012】

[13]一種鋰離子二次電池，其具有上述[1]~[12]中任一項記載之鋰離子二次電池用負極。

[14]如[13]記載之鋰離子二次電池，其中，於通電前，上述鋰離子二次電池用負極係含有鹼金屬及/或鹼土族金屬。

[15]如[13]記載之鋰離子二次電池，其中，於通電前，上述合金系材料(A)係含有鹼金屬及/或鹼土族金屬。

【0013】 又，本發明之第二係關於以下之鋰離子二次電池用負極之製造方法。

[16]一種鋰離子二次電池用負極之製造方法，係具有負極混合材層之鋰離子二次電池用負極的製造方法，其包含：使至少包含含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)、碳粒子(B)、含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的活性物質含有層，於多環芳香族化合物的存在下與鹼金屬及/或鹼土族金屬接觸，而得到負極混合材層的步驟；上述負極混合材層所含有之、上述合金系材料(A)之體積相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積係 7 體積%以上且未滿 70 體積%；且上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

[17]如[16]記載之鋰離子二次電池用負極之製造方法，其中，

上述得到負極混合材層之步驟係於溶媒中進行。

[18]如[16]或[17]記載之鋰離子二次電池用負極之製造方法，其中，在上述得到負極混合材層之步驟後，進一步包含：將上述負極混合材層浸漬於上述多環芳香族化合物為可溶的溶媒中，由上述負極混合材層去除上述多環芳香族化合物的步驟。

【0014】又，本發明之第三係關於以下之鋰離子二次電池。

[19]一種鋰離子二次電池，係具備正極、負極及電解液者，上述負極係具有至少含有下述者的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；與含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；上述負極混合材層所含有之、上述合金系材料(A)之體積相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積係 7 體積%以上且未滿 70 體積%，上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下；相較於由上述正極所具有之正極活性物質之容量所算出的鋰莫耳量，充滿電時之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量較多。

(對照先前技術之功效)

【0015】根據本發明，可作成初次充放電效率高、能量密度高之鋰離子二次電池用負極。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0016】

1. 鋰離子二次電池用負極

本發明之鋰離子二次電池用負極係具有至少含有：含有可吸藏

鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；與含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；與多環芳香族化合物(D)的負極混合材層。鋰離子二次電池用負極通常進一步具有集電體。鋰離子二次電池用負極(以下亦簡稱為「負極」)之構造係配合鋰離子二次電池之用途而適當選擇。負極可為例如由片材狀之集電體、與配置在該集電體之兩面的負極混合材層所構成的積層體等。本發明之負極亦可利用作為鋰離子電容之電極。

【0017】習知，作為鋰離子二次電池之負極活性物質，已檢討使用矽或錫等之合金系材料。然而，此等合金系材料係初期循環之不可逆容量容易變大，有難以提高能量密度的課題。以減低此種不可逆容量為目的，已知有於通電前對負極活性物質預摻雜鋰的方法。然而，習知之方法中由於預摻雜耗費時間，故在摻雜時間較短的情況，負極活性物質之每單位量中所預摻雜的鋰量較少。因此，在初次充放電反應(例如 $\text{SiO} + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 3/4\text{Li}_4\text{Si} + 1/4\text{Li}_4\text{SiO}_4$)時，與鋰離子反應之負極活性物質(上式中 SiO)量變多。其結果，因初次充放電反應所生成之不可逆成分(上式中 Si_4LiO_4)量變多，難以充分提高初次充放電效率。

【0018】相對於此，本發明之鋰離子二次電池用負極中，負極活性物質為合金系材料(A)及碳粒子(B)。若組合合金系材料(A)與碳粒子(B)作為負極活性物質，則通電前之每活性物質單位量之預摻雜量顯著變多。其結果，所生成之不可逆成分量變得非常少。亦即，初次充放電效率變高，鋰離子二次電池之能量密度充分提高。又，若組合合金系材料(A)與碳粒子(B)，則將鹼金屬或鹼土族金屬摻雜至負極活性物質時所需時間亦縮短。

【0019】又，本發明之鋰離子二次電池用負極中，負極活性物質中所含之含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3~13 質量%。含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之量若為該範圍，則不易阻礙鹼金屬或鹼土族金屬對負極活性物質的預摻雜，預摻雜量變高。又，可獲得與鹼金屬或鹼土族金屬之接觸時負極活性物質不易剝離的效果。

以下說明本發明之鋰離子二次電池用負極的各構成。

【0020】

1-1. 負極混合材層

負極混合材層係至少含有合金系材料(A)、碳粒子(B)、含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)及多環芳香族化合物(D)。負極混合材層中，屬於負極活性物質之合金系材料(A)及碳粒子(B)係藉由含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)所黏著。又，負極混合材層(尤其是合金系材料(A)及碳粒子(B))由於屬於在多環芳香族化合物的存在下，預摻雜了鹼金屬及鹼土族金屬中任一者或兩者，故負極混合材層係包含多環芳香族化合物(D)。負極混合材層視需要亦可含有其他材料，例如亦可含有導電助劑(E)。又，負極混合材層中所預摻雜之鹼金屬及鹼土族金屬的種類並無特別限制，較佳為鋰、鈉、鎂、鉀、鈣，特佳為鋰。

【0021】

(合金系材料(A))

合金系材料(A)係於構成元素中含有可吸藏鋰之矽或錫的材料，發揮作為負極活性物質之機能(進行鋰的吸藏、釋出)的材料。本發明之負極中，如上述般，於通電前對合金系材料(A)預摻雜了鹼金屬或鹼土族金屬，形成合金系材料(A)與鹼金屬或鹼土族金屬

的複合體。

【0022】負極混合材層所含之合金系材料(A)的量，係在將合金系材料(A)與碳粒子(B)之合計體積設為 100 體積%時，較佳為 7 體積%以上且未滿 70 體積%，更佳 15~65 體積%，再更佳 15~49 體積%。若負極混合材層中之合金系材料(A)與碳粒子(B)之體積比為該範圍，則通電前之活性物質每單位量的預摻雜量顯著變多。其結果，所生成之不可逆成分量變得非常少。亦即，初次充放電效率變高，鋰離子二次電池之能量密度充分提高。上述體積比係藉由合金系材料(A)及碳粒子(B)之含量及真比重所測定。合金系材料(A)及碳粒子(B)之含量係依公知方法所特定。另一方面，真比重係使用粉碎為粉末狀之固體試料(合金系材料(A)及碳粒子(B))，藉由依照 JIS Z8807 的方法則可測定，例如可如下般測定。

【0023】將經乾燥之比重瓶放置於乾燥器中直到成為室溫，秤量比重瓶之質量 W1。將充分粉碎之試料(合金系材料(A)或碳粒子(B))置入比重瓶中，秤量(比重瓶+試料)之質量 W2。進而於比重瓶中加入正丁醇使試料充分浸漬，並充分脫氣。進而加入正丁醇而充滿比重瓶，置入恆溫水槽中使其成為 25℃。在正丁醇及試料成為 25℃ 後，使正丁醇之彎月線齊合至標線，放置直到成為室溫。然後，秤量(比重瓶+試料+正丁醇)的質量 W3。於比重瓶中僅充滿正丁醇，放入恆溫槽中使其成為 25℃，使正丁醇之彎月線齊合至標線，放置直到成為室溫，秤量(比重瓶+正丁醇)的質量 W4。

真比重係由如上述秤量的各質量 W1、W2、W3 及 W4，如下般算出。

$$\text{真比重} = \{(W2 - W1) \times s\} / \{(W2 - W1) - (W3 - W4)\}$$

於此，s 為 25℃ 下正丁醇之比重。

【0024】尚且，負極混合材層中，合金系材料(A)及後述碳粒子(B)較佳係合計含有 77 質量%以上且 97 質量%以下，更佳 80~96 質量%。於負極混合材層中若依上述範圍含有負極活性物質，則鹼金屬或鹼土族金屬之吸藏、釋出容易充分進行。

【0025】於此，合金系材料(A)之粒徑 D_{50} 一般係較小為較佳，但若過小，則有因凝集而粗大化的情形。 D_{50} 係指於藉雷射繞射分析法所得之粒度分佈測定中，體積分佈的累積值相當於 50%的粒徑、亦即依體積基準所測定的中間徑。合金系材料(A)的粒徑 D_{50} 較佳為 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ，更佳為 $2\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

【0026】含有矽作為構成元素的合金系材料(A)的例子，包括 (i)矽微粒子；(ii)錫、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銮、銀、鈦、鎳、銻、銻或鉻、與矽的合金；(iii)硼、氮、氧或碳、與矽的化合物；(iv)上述(ii)例示之金屬與上述(iii)例示之矽化合物的複合材料等。

【0027】含有矽作為構成元素的合金系材料(A)的具體例，包括 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 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 及 LiSiO 等。

【0028】另一方面，含有錫作為構成元素的合金系材料(A)的例子，包括(i)矽、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銮、銀、鈦、鎳、銻、銻或鉻、與錫的合金；(ii)氧或碳、與錫的化合物；(iii)上述(i)例示之金屬與上述(ii)例示之錫化合物的複合材料等。

【0029】含有錫作為構成元素的合金系材料(A)的具體例，包括 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO 及 Mg_2Sn 等。

【0030】合金系材料(A)可僅含有一種之含有矽或錫的合金或化合物，亦可含有二種以上。又，此等表面亦可由碳材料等所被覆。

【0031】上述之中，作為較佳之合金系材料(A)，可舉例如由 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 所示之矽氧化物。本發明中，所謂 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ ，係表示以二氧化矽(SiO_2)與金屬矽(Si)作為原料而得的非晶質之矽氧化物之總稱的一般式。 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 中，若 x 未滿 0.5，則因 Si 相所佔比率變高故充放電時之體積變化變大，有鋰離子二次電池之循環特性降低的情形。又，若 x 超過 1.5，則 Si 相之比率降低而有能量密度降低的情形。更佳之 x 範圍為 $0.7 \leq x \leq 1.2$ 。

【0032】於上述含有矽或錫之合金系材料(A)中，於通電前使鹼金屬或鹼土族金屬預摻雜的方法並無特別限制，如後述鋰離子二次電池用負極之製造方法所說明般，特佳係於集電體上，製作使合金系材料(A)及碳粒子(B)以含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)黏著的活性物質含有層後，將該活性物質含有層於多環芳香族化合物的存在下與鹼金屬或鹼土族金屬接觸，藉此將此等預摻雜的方法。

【0033】又， $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 亦可至少一部分由碳所被覆。在 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 為由碳所被覆、經導電化處理者的情況，該複合體中之碳的附著量係相對於 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 之質量，較佳為 2~50 質量%、更佳 3~40 質量%、再更佳 3~25 質量%。若碳之附著量為 2 質量%以上，則 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 具有充分之導電性，負極之集電效率容易提高。另一方面，若碳附著量過剩，則在將負極使用於鋰離子二次電池時，雖然鋰離子二次電池之容量降低，但若碳之附著量為 50 質量%以下，則不易對該容量造成影響。

【0034】導電化 $\text{SiO}_x (0.5 \leq x \leq 1.5)$ 之電傳導率較佳為

$1 \times 10^{-6} \text{S/m}$ 以上、更佳 $1 \times 10^{-4} \text{S/m}$ 以上。於此所謂電傳導率，係將被測定粉末填充於具有 4 端子之圓筒狀槽內，測定於此被測定粉末流通電流時之電壓下降而求得的值。

【0035】

(碳粒子(B))

碳粒子(B)通常係含有石墨材料之粒子，發揮作為負極活性物質之機能(進行鋰之吸藏、釋出)的材料。

【0036】 負極混合材層中之碳粒子(B)的量，係在將合金系材料(A)與碳粒子(B)之合計體積設為 100 體積%時，較佳為超過 30 體積%且 93 體積%以下，更佳 35~85 體積%，再更佳 50~85 體積%。如上述般，若合金系材料(A)與碳粒子(B)為該範圍，則如上述般，通常通電前之活性物質(合金系材料(A)及碳粒子(B))的鹼金屬或鹼土族金屬的預摻雜量顯著變高。如上述般，碳粒子(B)之體積比係由上述方法所算出。

【0037】 於此，碳粒子(B)之粒徑 D_{50} 並無特別限制，通常為 $1 \mu\text{m}$ 以上。 D_{50} 係指於藉雷射繞射分析法所得之粒度分佈測定中，體積分佈的累積值相當於 50%的粒徑、亦即依體積基準所測定的中間徑。又，碳粒子(B)之粒徑 D_{50} 較佳係合金系材料(A)之粒徑 D_{50} 的 1~8.0 倍、更佳 1.5~6.5 倍、再更佳超過 2 倍且未滿 6.0 倍。藉由將碳粒子(B)之粒徑 D_{50} 設為上述合金系材料(A)之粒徑 D_{50} 的同徑以上，則伴隨充放電循環之負極混合材層的體積變化變小，不易發生負極混合材層的剝離等。另一方面，若上述比為 8.0 倍以下，則碳粒子(B)之比表面積不致過度提高，不易發生因電解液之分解反應所造成的容量降低。

【0038】碳粒子(B)並無特別限制。具體例可舉例如天然石墨、人造石墨、難石墨化性碳(硬碳)、易石墨化性碳(軟碳)、中間相碳微球、由石墨粒子與存在於其表面之碳質層所構成的粒子(亦即碳被覆石墨)、或使碳纖維附著於石墨粒子而成的粒子等。尚且，碳粒子(B)之形狀可為球狀、略球狀、扁平狀等任一種形狀，本發明中係以高寬比未滿 10 之粒子作為碳粒子(B)。

【0039】碳粒子(B)係於上述之中，由將預摻雜了鹼金屬或鹼土族金屬後之負極在乾空氣中放置 24 小時後仍可維持高充放電效率的觀點而言，較佳係含有天然石墨、人造石墨、碳被覆石墨之任一種。

【0040】於此，較佳係碳粒子(B)之藉氮氣吸附法所測定的總細孔容積為 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且平均細孔直徑為 20~50nm。總細孔容積及平均細孔直徑更佳係分別為 $1.5 \times 10^{-2} \sim 9.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 及 25~40nm，再更佳係 $2.0 \times 10^{-2} \sim 7.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ 及 25~35nm。若碳粒子(B)之總細孔容積與平均細孔直徑滿足上述範圍，則在將負極使用於鋰離子二次電池時，電解液容易滲透至活性物質中，保持良好的離子導電性。亦即，抑制電極電阻、提升電池之充放電容量及負荷特性。再者，由於碳粒子(B)具有細孔，故即使充電時合金系材料(A)發生體積膨脹，碳粒子(B)可彈性變形，而可抑制混合材層的變形。其結果，負極混合材層不易由集電體剝離，容易維持良好的循環特性。又，碳粒子(B)較佳係於上述粒徑 D_{50} 及總細孔容積中，至少一者滿足上述範圍的粒子。

【0041】碳粒子(B)更佳係上述含有石墨材料之一次粒子集合或結合而成的二次凝集體。此時，碳粒子(B)之一次粒子較佳為扁

平狀。具有此種形狀之碳粒子(B)係即使充放電循環後仍保持良好的導電性，容易抑制電極電阻增大。其結果，可延長鋰離子二次電池之循環壽命。由扁平狀之一次粒子所構成的碳粒子(B)的例子中，包括 MAG(註冊商標)等。

【0042】

(含有醯亞胺鍵結的聚合物(C))

含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)係於負極混合材層中，發揮作為黏著劑之機能的聚合物。負極混合材層所含之含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量，係相對於負極混合材層之質量為 3 質量%以上且 13 質量%以下，更佳 4~10 質量%。若含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之量為 3 質量%以上，則藉由含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)使屬於活性物質之合金系材料(A)或碳粒子(B)充分黏著。另一方面，若含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之量為 13 質量%以下，則鹼金屬或鹼土族金屬對活性物質的預摻雜量提高。其理由尚未闡明，但推測藉由使含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)不完全被覆屬於活性物質之合金系材料(A)或碳粒子(B)，而使合金系材料(A)或碳粒子(B)一部分露出，則使鹼金屬或鹼土族金屬容易預摻雜至活性物質中。上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量可由負極混合材層製作時之填充量，或負極之熱重量測定(TGA)，使用酸鹼等由負極萃取含有醯亞胺鍵結的聚合物，藉 LC-MS(液體層析質量分析法)所定量的氮量等予以算出。

【0043】含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)若為於分子內含有醯亞胺鍵結的聚合物，則無特別限制。於含有醯亞胺鍵結的聚合物的例子中，包含聚醯胺、或聚醯胺醯亞胺等。含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)較佳係含有：包含使二胺化合物與四羧酸二酐進行了反應之醯

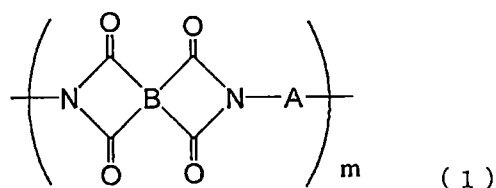
胺構造或醯亞胺鍵結的重複構成單位。含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)中可包含僅一種之該重複構成單位，亦可含有二種以上。亦即，含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)可為均聚物、亦可為共聚物。

【0044】於含有上述重複構成單位之含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)中，重複構成單位的分子量較佳為 600 以下、更佳 500 以下。又，在含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)含有二種以上之重複構成單位的情況，此等重複構成單位之分子量的平均較佳為 600 以下。若重複構成單位之分子量為 600 以下，則在對負極預摻雜鋰時含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)不易膨潤，抑制負極混合材層由集電體的剝離等。

【0045】又，用於構成上述重複構成單位之二胺化合物，係相對於二胺化合物的總量，較佳含有分子量 300 以下之低分子量二胺化合物 50 莫耳%以上、更佳含有 70 莫耳%以上。若二胺化合物為低分子量二胺化合物，則上述重複構成單位之分子量容易變小。

【0046】含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)特佳為具有下述一般式(1)所示構成單位的聚醯亞胺。含有一般式(1)所示構成單位的聚醯亞胺，係於分子內含有較多之芳香環，並具有剛直之分子構造，故彈性係數高、熱膨脹係數低。從而，負極混合材層不易發生體積變化，負極混合材層不易由集電體剝離。

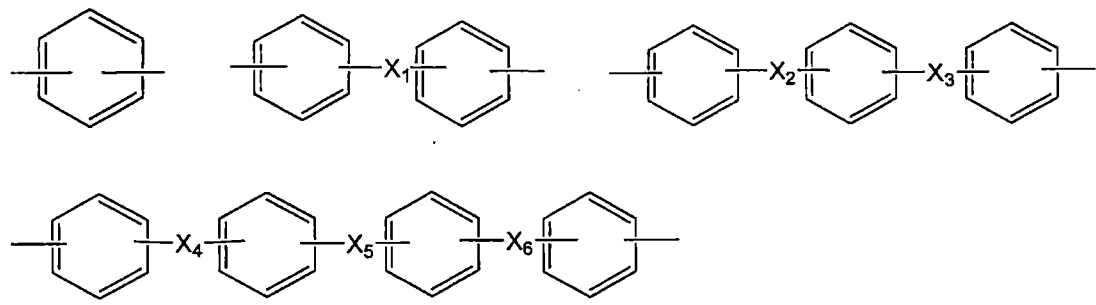
[化 1]



【0047】上述一般式(1)中，m 為 1 以上之整數。又，一般式(1)

中之 A 係選自下式所示之 2 價基、或 2 價之脂肪族二胺。

[化 2]



【0048】上式中，X₁~X₆分別為單鍵、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-SO₂-或-NHCO-。在一分子內含有複數個上式所示基的情況，X₁~X₆可彼此相同或相異。

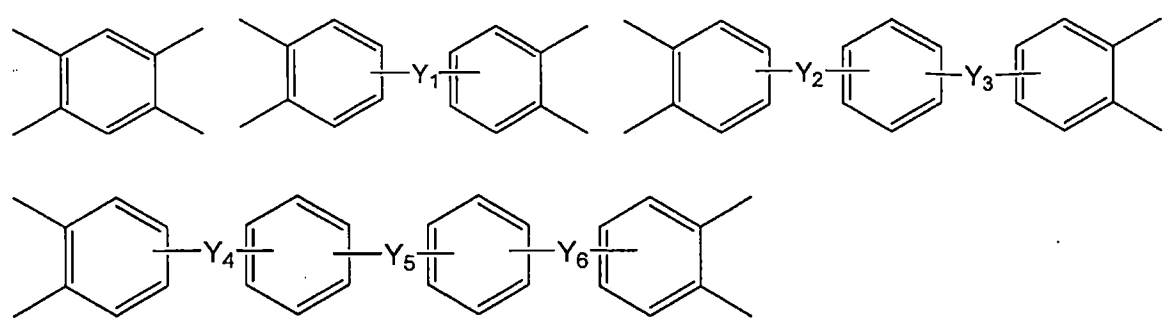
【0049】一般式(1)中之 A，可為由二胺化合物所衍生的 2 價基。二胺化合物之例子中，包括：間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、3,3'-二胺基二苯基亞砷、3,4'-二胺基二苯基亞砷、4,4'-二胺基二苯基亞砷、1,3-雙(3-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、1,4-雙(3-胺基苯基)苯、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯基硫醚)苯、1,3-雙(4-胺基苯基硫醚)苯、1,4-雙(4-胺基苯基硫醚)苯、1,3-雙(3-胺基苯基砜)苯、1,3-雙(4-胺基苯基砜)苯、1,4-

雙(4-胺基苯基砒)苯、1,3-雙(3-胺基苳基)苯、1,3-雙(4-胺基苳基)苯、1,4-雙(4-胺基苳基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧苯甲醯基)苯、3,3'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、9,9-雙(4-胺基苯基)萸、9,9-雙(2-甲基-4-胺基苯基)萸、9,9-雙(3-甲基-4-胺基苯基)萸、9,9-雙(2-乙基-4-胺基苯基)萸、9,9-雙(3-乙基-4-胺基苯基)萸、9,9-雙(4-胺基苯基)-1-甲基萸、9,9-雙(4-胺基苯基)-2-甲基萸、9,9-雙(4-胺基苯基)-3-甲基萸及9,9-雙(4-胺基苯基)-4-甲基萸、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯等之芳香族二胺；

1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷、1,3-雙(4-胺基丁基)四甲基二矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺基丙基)聚二甲基矽氧烷、 α,ω -雙(3-胺基丁基)聚二甲基矽氧烷、雙(胺基甲基)醚、1,2-雙(胺基甲氧基)乙烷、雙[(2-胺基甲氧基)乙基]醚、1,2-雙[(2-胺基甲氧基)乙氧基]乙烷、雙(2-胺基乙基)醚、1,2-雙(2-胺基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-胺基乙氧基)乙基]醚、雙[2-(2-胺基乙氧基)乙氧基]乙烷、雙(3-胺基丙基)醚、乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、二乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、三乙二醇雙(3-胺基丙基)醚、乙烯二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,2-二胺基環己烷、1,3-二胺基環己烷、1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基甲基環己烷、1,3-二胺基甲基環己烷、1,2-二胺基甲基環己烷、1,2-二(2-胺基乙基)環己烷、1,3-二(2-胺基乙基)環己烷、1,4-二(2-胺基乙基)環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,5-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷等之脂肪族二胺；等。來自此等之構成可於聚醯亞胺中單獨含有一種，亦可含有二種以上。

【0050】一般式(1)中之 B 係選自由下式所示的 4 價基。

[化 3]



上式中之 $Y_1 \sim Y_6$ 係分別為單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-NHCO-$ 。在一分子內含有複數個 B 所示基的情況，此等可彼此相同或相異。

【0051】一般式(1)中之 B 可為由芳香族四羧酸二酐所衍生的 4 價基。芳香族四羧酸二酐之例子，包括：焦蜜石酸二酐、1,2,3,5-苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)硫醚二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)聯苯二酐、2,2-雙[(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐等。此等之中，較佳為焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐，特佳為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐。來自此等之構造可於聚醯亞胺中單獨含有一種，亦可含有二種以上。

【0052】又，聚醯亞胺中亦可一部分含有由其他四羧酸二酐所衍生之 4 價基。其他之四羧酸二酐的例子，包括乙烯四羧酸二酐、丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。又，其他之四羧酸二酐的芳香環上的氫原子，亦可一部分或全部由氟基或三氟甲基所取代。來自此等的構造可於聚醯亞胺中單

獨含有一種，亦可含有二種以上。

【0053】於此，含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之重量平均分子量較佳為 $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ 。若重量平均分子量未滿 5.0×10^3 ，則有負極混合材層之機械強度降低的情形。又，若重量平均分子量超過 5.0×10^5 ，則容易變得難以形成負極混合材層。含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測定。

【0054】又，負極混合材層所含之含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)，由該含有醯亞胺鍵結之聚合物所構成之膜厚 $20\mu\text{m}$ 的薄膜浸漬於四氫呋喃 60°C 下 24 小時時之質量變化(膨潤度)較佳為未滿 5 質量%，更佳為 3 質量%以下。若膨潤度未滿 5 質量%，則藉如後述鋰離子二次電池之製造方法所說明之方法對負極混合材層預摻雜鹼金屬或鹼土族金屬時，不易發生負極混合材層的剝離。為了降低膨潤度，較佳係將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐相對於四羧酸二酐總量的量設為 50 質量%以上，且使由該含有醯亞胺鍵結的聚合物所構成的膜厚 $20\mu\text{m}$ 的拉張彈性係數成為 3GPa 以上。

【0055】

(多環芳香族化合物(D))

負極混合材層係含有多環芳香族化合物(D)。該多環芳香族化合物(D)係如鋰離子二次電池用負極之製造方法所說明般，在對合金系材料(A)及碳粒子(B)預摻雜鹼金屬或鹼土族金屬時發揮作為觸媒之機能的化合物。亦即，多環芳香族化合物(D)係在鹼金屬或鹼土族金屬的預摻雜時，被導入至負極混合材層中。負極混合材層含有多環芳香族化合物(D)之情況係意指負極藉由浸漬法而進行預摻雜。

【0056】多環芳香族化合物(D)係具有二個以上芳香族烴環經縮合的構造。多環芳香族化合物(D)所含有之碳原子數較佳為10~30。多環芳香族化合物之例子係包括：萘、蒽、伸聯苯基、1-甲基蒽、山欖稀等2環式之芳香族化合物；芴、芘、蒽、菲、蒽、菲等之3環式芳香族化合物；苯并蒽(苯并[a]蒽)、苯并[a]菲、苯并[c]菲、草屈、1,2-苯并芴、芘、稠四苯、聯伸三苯等之4環式芳香族化合物；苯并芘、苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]1,2-苯并芴、苯并[b]1,2-苯并芴、苯并[j]1,2-苯并芴、苯并[k]1,2-苯并芴、苯并[a、h]蒽、苯并[a、j]蒽、稠五苯、芘、芘、聯伸四苯等之5環式芳香族化合物；蒽嵌蒽、1,12-苯并芘、圈稀、碗稀、蔻、二蔻、二茛并芘、螺旋烴、七草申、稠六苯、凱庫勒稀、卵苯、二苯并稠四苯(zethrene)等6環式芳香族化合物。

【0057】多環芳香族化合物(D)係在單面電極的情況，每電極面積(cm^2)較佳含有0.005~20 μg 、更佳0.005~10 μg 、再更佳0.005~5 μg 。在雙面電極的情況，每電極面積(cm^2)較佳含有0.01~40 μg 、更佳0.01~20 μg 、再更佳0.01~10 μg 。若多環芳香族化合物(D)大量存在，則在將負極使用於鋰離子二次電池時，有電池之內部電阻增大、或初期特性與負荷特性降低的情形。相對於此，若多環芳香族化合物(D)之量為上述範圍，則多環芳香族化合物不易對電池特性造成影響，電池特性容易穩定。

【0058】多環芳香族化合物(D)之含量可藉由氣體層析法(GC)進行確認。具體而言，可依以下手續確認。

1)藉由氣體層析法(GC)特定負極混合材層中之多環芳香族化合物(D)。然後，複數準備經特定之多環芳香族化合物(D)之濃度相

異的液體試料，依後述測定條件進行氣體層析(GC)測定，得到標準曲線。

2)接著，將測定對象之負極混合材層置入取樣瓶中，於其中加入多環芳香族化合物(D)可溶解之萃取溶媒 1mL，浸漬 30 分鐘。將此取樣瓶設置於超音波洗淨機 VS-D100(AS ONE 製)，對該取樣瓶照射 24kHz 及 31kHz 的複合頻率波 3 分鐘。

3)對所得之萃取溶媒藉氣體層析法(GC)進行分析，比對上述標準曲線而定量萃取溶媒中之多環芳香族化合物(D)。

氣體層析法(GC)可例如依以下條件進行。

測定裝置名：Agilent 7890A/5975C GC/MSD

管柱：Agilent J&W HP-5MS，長 60m，內徑 0.25mm，膜厚 0.25 μ m

加熱條件：40℃(保持 3 分鐘)-依 20℃/分鐘升溫-300℃(保持 14 分鐘)

載體氣體：氮

檢測器：MSD(質量選擇型檢測器)

【0059】又，作為上述萃取溶媒，若為多環芳香族化合物(D)可溶解之溶媒則無特別限制，較佳係容易氣化的低沸點溶媒。此種萃取溶媒之例子係包括丙酮。

【0060】

(導電助劑(E))

如上述，本發明之負極的負極混合材層亦可進一步含有導電助劑(E)。作為此種導電助劑(E)，若為於非水二次電池內不發生化學變化者則無特別限定，可使用例如高寬比為 10 以上的碳纖維、碳黑(熱碳黑、爐碳黑、槽黑、科琴碳黑、乙炔碳黑等)、金屬粉(銅、

鎳、鋁、銀等之粉末)、金屬纖維、聚伸苯基衍生物等之材料。

【0061】導電助劑(E)較佳係含有高寬比為 10~1000 的碳纖維。碳纖維的高寬比更佳為 10~500。若將此種碳纖維與上述碳粒子(B)組合，在將負極使用於鋰離子二次電池時，容易提高容量及循環壽命。

【0062】碳纖維之製造方法並無特別限定。可舉例如藉紡絲法等將高分子作成纖維狀，於惰性氣體環境中進行熱處理的方法；或於觸媒存在下，依高溫使有機化合物反應的氣相成長法等。藉氣相成長法所得之碳纖維、即所謂氣相法碳纖維由於結晶成長方向與纖維軸幾乎平行，故石墨構造之纖維長方向的結晶性容易提高，可得到較短纖維徑、高導電性、高強度的碳纖維。

【0063】負極混合材層中，較佳係含有 0.01 質量%以上之導電助劑(E)、更佳 0.05 質量%以上、再更佳 0.1 質量%以上。又，通常較佳為 20 質量%以下、更佳 10 質量%以下。

【0064】

(負極混合材層之物性)

負極混合材層之厚度並無特別限制，較佳為例如 5 μm 以上、更佳 10 μm 以上。又，較佳設為 200 μm 以下、更佳 100 μm 以下、再更佳 75 μm 以下。若負極混合材層之厚度為上述範圍，則容易得到足以對應依高充放電率進行充放電的鋰吸藏、釋出機能。

【0065】又，負極混合材層所含之活性物質(合金系材料(A)及碳粒子(B))的密度，較佳為 1.1g/cm³~1.7g/cm³，更佳 1.2g/cm³~1.5g/cm³，再更佳 1.2g/cm³~1.4g/cm³。負極混合材層中之活性物質的密度若為 1.1g/cm³ 以上，則電池之體積能量密度容易充

分提高，若為 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，則循環特性容易提高。

【0066】再者，在負極混合材層形成於集電體之兩面的情況，負極混合材層之單面之每單位面積所含的活性物質(合金系材料(A)及碳粒子(B))的量為 $2\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 、更佳 $3\sim 8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0067】

1-2. 集電體

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

【0068】負極的集電體形狀係配合鋰離子二次電池的用途而適當選擇。例如在集電體為由金屬材料所構成的情況，可為箔狀、圓柱狀、線圈狀、板狀、薄膜狀等。另一方面，在集電體為由碳材料所構成的情況，可為板狀、薄膜狀、圓柱狀等。集電體的厚度並無特別的限制，例如通常為 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、較佳 $6\sim 20\mu\text{m}$ 。再者，集電體表面亦可藉化學處理或物理處理而使表面粗化，或者亦可對表面塗佈碳黑、乙炔黑等之導電材。

【0069】

2. 鋰離子二次電池用負極之製造方法

本發明之鋰離子二次電池用負極之製造方法，係包括：於集電體上，使含有合金系材料(A)、碳粒子(B)及含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之活性物質含有層，於多環芳香族化合物的存在下與鋰接觸，而對合金系材料(A)或碳粒子(B)預摻雜鹼金屬及/或鹼土族金屬，以形成負極混合材層的步驟。於本發明之鋰離子二次電池用負極之製造方法中，亦可包括：形成用於預摻雜鹼金屬及/或鹼土族金

屬的活性物質含有層的步驟。又，亦可進一步包括：由預摻雜了鹼金屬及/或鹼土族金屬之負極混合材層去除雜質的步驟等。以下說明各步驟。

【0070】

2-1. 活性物質含有層之形成步驟

活性物質含有層係將上述合金系材料(A)、碳粒子(B)、含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)或其前驅物(例如聚醯胺酸)、導電助劑等分散於溶媒，作成負極混合材糊膏，將其塗佈於集電體而可獲得。於負極混合材糊膏之塗佈後，視需要去除溶媒、或使含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之前驅物反應(例如使聚醯胺酸進行醯亞胺化)，而使負極混合材糊膏乾燥、固化。

【0071】負極混合材糊膏可使用之溶媒，若為可使合金系材料(A)、碳粒子(B)、含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)或其前驅物等均勻溶解或分散者則無特別限制，較佳為非質子性極性溶媒，更佳為非質子性醯胺系溶媒。非質子性醯胺系溶媒的例子，包括 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮及 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。此等溶媒可單獨使用，亦可組合二種以上。

【0072】此等溶劑以外，視需要亦可使其他溶劑共存。其他溶媒之例子包括苯、甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲基苯、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰氯甲苯、間氯甲苯、對氯甲苯、鄰溴甲苯、間溴甲苯、對溴甲苯、氯苯、溴苯、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及正丁醇等。

【0073】負極混合材糊膏中之溶媒量係考慮負極混合材糊膏

之黏度等而適當設定。上述溶媒量係相對於混合材糊膏所含之固形份 100 質量份，較佳調配為 50~900 質量份、更佳 65~500 質量份。

【0074】負極混合材糊膏的塗佈，可藉由例如網版印刷、輥塗佈、狹縫式塗佈等公知方法進行。此時，可將負極混合材糊膏塗料為圖案狀，例如可形成網狀之活性物質含有層。

【0075】經塗佈之負極混合材糊膏的乾燥，可例如藉由加熱硬化而進行。加熱硬化通常可於大氣壓下進行，但亦可於加壓下、或真空下進行。又，加熱乾燥時之環境並無特別限制，通常較佳係在空氣、氮、氬、氦或氫等環境下進行。又，負極混合材糊膏之加熱硬化中的加熱溫度，通常於 150℃~500℃ 進行熱處理 1 分鐘~24 小時。在負極混合材糊膏所含之含有醯亞胺鍵結的聚合物前驅物為聚醯胺酸等的情況，為了使其充分醯亞胺化，較佳係依 200℃~350℃ 進行加熱 1 分鐘~20 小時。

【0076】

2-2. 預摻雜步驟

使上述至少含有合金系材料(A)、碳粒子(B)及含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之活性物質含有層，與鹼金屬及/或鹼土族金屬於多環芳香族化合物的存在下接觸，對上述活性物質含有層預摻雜鹼金屬及/或鹼土族金屬。亦即，得到預摻雜了鹼金屬及/或鹼土族金屬的負極。於多環芳香族化合物存在下，使鹼金屬或鹼土族金屬與上述活性物質含有層接觸的方法並無特別限制，較佳係於溶媒中使此等接觸。若將鹼金屬或鹼土族金屬及多環芳香族化合物溶解於溶媒中，則電子由鹼金屬或鹼土族金屬移動至多環芳香族化合物，生成多環芳香族化合物之陰離子及鹼金屬離子(例如鋰離子)或鹼土族金

屬離子。然後，若使上述活性物質含有層接觸至該溶液，則電子由多環芳香族化合物之陰離子移動至活性物質含有層側，芳香族化合物陰離子回復為多環芳香族化合物。另一方面，接收了電子的負極活性物質(合金系材料(A)及碳粒子(B))係與鹼金屬或鹼土族金屬反應，對負極預摻雜鹼金屬或鹼土族金屬。

【0077】於此，上述溶液中之鋰的濃度，係由提高鹼金屬或鹼土族金屬之預摻雜效率的觀點而言，較佳為 0.07g/L 以上且飽和量以下。另一方面，上述溶液中之多環芳香族化合物的濃度較佳為 0.005~4.0mol/L、更佳 0.005~1mol/L、再更佳 0.005~0.25mol/L。若多環芳香族化合物之濃度小於 0.005mol/L，則鹼金屬或鹼土族金屬之預摻雜所需時間容易增長。另一方面，若濃度大於 4.0mol/L，則多環芳香族化合物容易析出至溶液中。

【0078】使上述溶液與活性物質含有層接觸的時間並無特別限制。然而，為了對負極活性物質(合金系材料(A)及碳粒子(B))充分預摻雜鹼金屬或鹼土族金屬，較佳係 0.5 分鐘以上、更佳 0.5 分鐘~240 小時、更佳 0.5 分鐘~72 小時。

【0079】尚且，在使負極浸漬於溶液的情況，藉由以攪拌等使溶液流動，可加快鹼金屬或鹼土族金屬的預摻雜速度。又，提高溶液溫度可加快預摻雜速度，但為了不使溶液沸騰，較佳係設為溶媒之沸點以下。

【0080】多環芳香族化合物可為上述多環芳香族化合物(D)。另一方面，使上述鹼金屬或鹼土族金屬或多環芳香族化合物溶解的溶媒的種類若為鋰容易進行溶媒合者則無特別限制，可為例如環狀碳酸酯、環狀酯、鏈狀酯、環狀醚、鏈狀醚、腈類等。

【0081】環狀碳酸酯之例子係包括碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、二甲基亞砜(DMSO)等。環狀酯之例子係包括 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 γ -己內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯等。鏈狀酯之例子係包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯等。環狀醚之例子係包括氧環丁烷、四氫呋喃、四氫吡喃等。鏈狀醚之例子係包括二甲氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷等。腈類之例子係包括乙腈、丙腈、戊二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等。又，上述溶媒亦可為六甲基磷酰基三醯胺、丙酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、二甲基乙醯胺、吡啶、二甲基甲醯胺、乙醇、甲醯胺、甲醇、水等。溶媒中可僅含有此等之一種，亦可含有二種以上。

【0082】

2-3. 由預摻雜負極去除雜質的步驟

本步驟係將上述步驟所得之負極混合材層浸漬於多環芳香族化合物可溶解之溶媒中，由上述負極混合材層去除多環芳香族化合物。藉由本步驟，自預摻雜了鹼金屬或鹼土族金屬之負極(以下亦稱為「預摻雜負極」)去除多環芳香族化合物，藉此使預摻雜負極中之雜質變少，提高鋰離子二次電池之穩定性。

【0083】作為多環芳香族化合物可溶的溶媒，可為上述環狀碳酸酯、環狀酯、鏈狀酯、環狀醚、鏈狀醚、腈類等。將負極混合材層浸漬於該溶媒的時間並無特別限制，通常為 5 秒以上，較佳 10 秒~10 小時。浸漬於該溶媒後，使溶媒充分揮發，藉此得到穩定之鋰離子二次電池用負極。尚且，在將負極混合材層浸漬於溶液的情況，藉由使溶液流動、或以超音波使其微振動，則容易去除上述多環芳香族化合物，可加快雜質之去除速度。又，提高溶液溫度亦可

加快雜質之去除速度，但為了不使溶液沸騰，較佳設為溶媒之沸點以下的溫度。

【0084】

3. 鋰離子二次電池

本發明之鋰離子二次電池係包括正極、負極及電解液。該鋰離子二次電池中，相較於「由正極所具有之正極活性物質之容量所算出之鋰莫耳量」，「充滿電時之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量」較多。亦即，本發明之鋰離子二次電池中，對通電前之負極預摻雜了鹼金屬及/或鹼土族金屬。「由正極活性物質之容量所算出之鋰莫耳量」、「充滿電時之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量」及「鹼金屬及鹼土族金屬對負極之預摻雜量」可藉以下方法檢測。

【0085】「充滿電時之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量」可例如藉由 ICP 發光分析法、原子吸光法等之元素定量分析法進行特定。又，該合計莫耳量係相當於「正極活性物質之有助於充放電的鋰莫耳量(B)」與「負極中鹼金屬及鹼土族金屬(於通電前所預摻雜之鹼金屬及鹼土族金屬)的合計莫耳量」的合計(A)。

【0086】另一方面，「由正極活性物質之容量所算出之鋰莫耳量」係製造以鋰離子二次電池之正極及鋰金屬作為對極的半單元，測定該半單元之放電(對正極之鋰吸藏)容量而可特定。然後，由於該值相當於上述「正極活性物質之有助於充放電的鋰莫耳量(B)」，故藉由由(A)減去(B)，可特定「鹼金屬及鹼土族金屬對負極之預摻雜量」。

【0087】尚且，本發明之鋰離子二次電池中，上述負極較佳係

相對於上述「由正極所具有之正極活性物質之容量所算出之鋰莫耳量」，使 3 莫耳%以上且 50 莫耳%以下、較佳 7 莫耳%以上且 40 莫耳%以下、更佳 10 莫耳%以上且 35 莫耳%以下之鹼金屬及/或鹼土族金屬於通電前預摻雜。若通電前之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量為上述範圍，則預摻雜負極穩定，摻雜容量的經時降低少，可於惰性氣體環境以外組裝鋰離子二次電池。在鹼金屬及鹼土族金屬之合計莫耳量未滿 3 莫耳%的情況，電池之初次充放電效率未充分提升。又，大於 50 莫耳%時，負極之活性提高，產生於氫等惰性氣體環境下組裝電池之必要，故並不實用。

【0088】於此，本發明之鋰離子二次電池之負極可應用上述鋰離子二次電池用負極。因此，以下針對鋰離子二次電池之負極以外之構成的正極、電解液及隔件進行說明。

【0089】

3-1. 正極

本發明之鋰離子二次電池的正極可配合鋰離子二次電池用途而適當選擇，例如可為由片材狀之集電體、與配置於該集電體兩面之正極混合材層所構成的積層體等。

【0090】

(正極混合材層)

正極混合材層可為使正極活性物質藉黏結劑所黏著的層。正極活性物質若為可吸藏、釋出鋰之材料則無特別限定，可為通常用於鋰離子二次電池的正極活性物質。具體可舉例如：鋰-錳複合氧化物(LiMn_2O_4 等)、鋰-鎳複合氧化物(LiNiO_2 等)、鋰-鈷複合氧化物(LiCoO_2 等)、鋰-鐵複合氧化物(LiFeO_2 等)、鋰-鎳-錳複合氧化物

($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷複合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等)、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物、鋰-過渡金屬磷酸化合物(LiFePO_4 等)、及鋰-過渡金屬硫酸化合物($\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)等。

【0091】此等正極活性物質可於正極混合材層中僅含有一種，亦可含有二種以上。正極混合材層中之正極活性物質的量通常為 10 質量%以上、較佳 30 質量%以上、更佳 50 質量%以上。又，通常為 99.9 質量%以下、較佳 99 質量%以下。

【0092】另一方面，黏著正極活性物質之黏結劑，可為上述負極混合材層所含之黏結劑(含有醯亞胺鍵結的聚合物(C))等，但亦可為其他公知之黏結劑樹脂。公知之黏著劑樹脂之例子係包括矽酸鹽、水玻璃等之無機化合物，或鐵氟龍(註冊商標)、聚偏二氟乙烯、不具有不飽和鍵之高分子等。此等高分子之重量平均分子量的下限通常為 1 萬、較佳 10 萬，上限通常為 300 萬、較佳 100 萬。

【0093】於正極混合材層中，為了提升電極之導電性，亦可含有導電助劑。導電助劑若為可賦予導電性者則無特別限制，通常可舉例如乙炔黑、碳黑、石墨等碳粉末，各種金屬之纖維、粉末、箔等。

【0094】又，正極混合材層的厚度通常為 10~200 μm 左右。進而，正極混合材層之密度(由積層於集電體之每單位面積之正極混合材層的質量、與厚度所算出)較佳為 3.0~4.5 g/cm^3 。

【0095】

(正極集電體)

作為正極之集電體材質通常可使用鋁、不銹鋼、鍍鎳、鈦、鈹等之金屬材料，或碳布、碳紙等碳材料。其中較佳係金屬材料、特

佳係鋁。作為集電體之形狀，在集電體為由金屬材料所構成的情況，可為箔狀、圓柱狀、線圈狀、板狀、薄膜狀。又，該集電體亦可為網狀等，亦可為由多孔金屬、衝床金屬、發泡金屬(foam metal)等所構成。另一方面，在集電體為由碳材料所構成的情況，其形狀可為板狀、薄膜狀、圓柱狀等。其中，因為金屬薄膜目前已被使用於工業化製品，故較佳。

【0096】在正極集電體為薄膜的情況，其厚度可為任意，通常為 $1\mu\text{m}$ 以上、較佳 $3\mu\text{m}$ 以上、更佳 $5\mu\text{m}$ 以上。又，通常為 100mm 以下、較佳 1mm 以下、更佳 $50\mu\text{m}$ 以下。若較上述範圍薄，則有作為集電體所必須之強度不足之虞；另一方面，若較上述範圍厚，則有損及處理性之虞。

【0097】

(正極之形成方法)

上述正極係使上述正極活性物質或黏結劑或其前驅物、導電助劑等分散於溶媒，作成正極混合材糊膏，將其塗佈於集電體而獲得。在正極混合材糊膏之塗佈後，視需要將溶媒去除、或使黏結劑前驅物反應，而使正極混合材糊膏乾燥、固化。正極混合材糊膏之塗佈方法或固化方法等可與負極之形成方法相同。

【0098】

3-2. 電解液

本發明之鋰離子二次電池的電解液，可為於非水系溶媒中溶解了鋰鹽的非水系電解液。又，可為於此非水系電解液中添加有機高分子化合物等，而作成凝膠狀、橡膠狀、固體片材狀者等。

【0099】非水系電解液中係含有鋰鹽與非水溶媒。鋰鹽可由公

知之鋰鹽中適當選擇使用。例如 LiCl 、 LiBr 等之鹵化物； LiBrO_4 、 LiClO_4 等之過鹵酸鹽； LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等之無機氟化物鹽；雙(草酸硼酸鹽)鋰 LiBC_4O_8 等之無機鋰鹽； LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等之過氟烷磺酸鹽；三氟磺酸亞胺鋰($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)等之過氟烷磺酸亞胺鹽；等之含氟有機鋰鹽等。電解液中可僅含有一種鋰鹽，亦可含有二種以上。非水系電解液中之鋰鹽的濃度，通常為 0.5M 以上、2.0M 以下的範圍。

【0100】非水系溶劑之例子可舉例如：碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、碳酸仲丁酯(BC)、碳酸仲乙烯酯(VC)等之環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸二丙基酯(DPC)等之鏈狀碳酸酯類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等之脂肪族羧酸酯類； γ -丁內酯等之 γ -內酯類、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)等之鏈狀醚類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之環狀醚類；二甲基亞砷、1,3-二噁烷、甲醯胺、乙醯胺、二甲基甲醯胺、二噁烷、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基單甘二甲醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二噁烷衍生物、環丁砜、甲基環丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸仲丙酯衍生物、四氫呋喃衍生物、乙基醚、1,3-丙烷磺內酯、苯甲醚、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、丁基二甘二甲醚、甲基四甘二甲醚等之非質子性有機溶媒。電解液中可僅含有此等之一種，亦可含有二種以上。

【0101】另外，用於將電解液作成凝膠狀、橡膠狀、或固體片材狀之具體例，可舉例如聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等之聚醚系高分子化合物；聚醚系高分子化合物的交聯體高分子；聚乙烯醇、聚乙

烯丁醛等之乙烯醇系高分子化合物；乙烯醇系高分子化合物之不溶化物；聚表氯醇；聚磷氮烯；聚矽氧烷；聚乙炔基吡咯啉酮、聚亞乙炔基碳酸酯、聚丙烯腈等之乙炔基系高分子化合物；聚(ω -甲氧基寡聚氧乙烯甲基丙烯酸酯)、聚(ω -甲氧基寡聚氧乙烯甲基丙烯酸酯-co-甲基丙烯酸甲酯)、聚(六氟丙烯-偏二氟乙烯)等之聚合物共聚合體等。

【0102】電解液亦可進一步含有被覆膜形成劑。作為被覆膜形成劑之具體例，包括碳酸仲乙烯酯、碳酸乙炔基仲乙酯、碳酸乙炔基乙酯、碳酸甲基苯酯等之碳酸酯化合物，碳酸氟仲乙酯、碳酸二氟仲乙酯、碳酸三氟甲基仲乙酯、碳酸雙(三氟甲基)仲乙酯、碳酸1-氟乙基甲酯、碳酸乙基 1-氟乙酯、碳酸氟甲基甲酯、碳酸雙(1-氟乙基)酯、碳酸雙(氟甲基)酯、碳酸乙基 2-氟乙酯、碳酸雙(2-氟乙基)酯、碳酸甲基 1,1,1-三氟丙烷-2-基酯、碳酸乙基 1,1,1-三氟丙烷-2-基酯、碳酸甲基 2,2,2-三氟乙酯、碳酸雙(1,1,1-三氟丙烷-2-基)酯、碳酸雙(2,2,2-三氟乙基)酯、碳酸乙基 3,3,3-三氟丙酯、碳酸雙(3,3,3-三氟丙基)酯等之氟系碳酸酯化合物，乙炔磷氮烯、丙炔磷氮烯等之烯磷氮烯；1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯等之磺內酯化合物；順丁烯二酸酐、琥珀酸酐等之酸酐等。

【0103】在於電解液中含有被覆膜形成劑的情況，其含量係相對於電解液之構成成分全量(質量)，通常為 30 質量%以下、較佳 15 質量%以下、更佳 10 質量%以下、特佳 2 質量%以下。若被覆膜形成劑之含量過多，有鋰離子二次電池之初期不可逆容量之增加或低溫特性、效率特性之降低等、對於其他電池特性造成不良影響的情形。

【0104】**3-3. 隔件**

本發明之鋰離子二次電池之正極與負極之間，亦可含有隔件。若含有隔件，可防止電極間之短路。隔件通常係多孔膜或不織布等多孔性體。隔件的空孔率係配合電子或離子的穿透性、隔件素材等而適當設定，一般較佳為 30~80%。

【0105】 隔件之例子係包括具有優異離子穿透性的微多孔性薄膜、玻璃纖維片、不織布、織布等。又，由耐有機溶劑性與疏水性的觀點而言，隔件的材料可使用聚丙烯、聚乙烯、聚苯硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚甲基戊烯、聚醯胺、聚醯亞胺等。隔件可僅由該等之一種所構成，亦可由二種以上所構成。

【0106】 隔件通常使用廉價之聚丙烯，但在對本發明之鋰離子二次電池要求耐回焊性的情況，較佳係使用熱變形溫度為 230℃ 以上之聚苯硫醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯胺、聚醯亞胺等。隔件的厚度為例如 10~300 μm 左右。

【0107】**3-4. 鋰離子二次電池之形態**

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

【0108】

3-5. 鋰離子二次電池之製造方法

鋰離子二次電池係將上述預摻雜了鹼金屬及/或鹼土族金屬之鋰離子二次電池用負極、與正極等，配合電池構造而依適當順序組裝即可製造。列舉一例而言，在外裝箱殼上放置預摻雜負極，並在其上設置電解液與隔件，再依與負極呈相對向之方式放置正極，與襯墊、封口板一起緊箝而可製造。

[實施例]

【0109】以下，針對本發明參照實施例進行更具體說明，惟本發明範圍並不因該等實施例之記載而受限定。

【0110】本實施例及比較例所使用之簡稱內容係如下。

p-PD：對伸苯二胺

m-BP：4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯

ODA：4,4'-二胺基二苯基醚

BPDA：3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

THF：四氫呋喃

DMC：碳酸二甲基酯

【0111】本實施例及比較例中各種物性的測定方法係如以下。

(混合材層用黏著劑樹脂組成物之固形份濃度)

將混合材層用黏著劑樹脂組成物(其質量設為 w_1)於熱風乾燥機中依 300℃ 加熱處理 60 分鐘，測定加熱處理後之質量(此質量設為 w_2)。固形份濃度(質量%)係藉下式算出。

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

【0112】

(混合材層用黏著劑樹脂組成物之對數黏度)

將混合材層用黏著劑樹脂組成物根據固形份濃度稀釋為濃度 0.5g/dl(溶媒為 NMP)。將此稀釋液依 35℃、使用 LAUDA 公司製自動動態黏度測定裝置 PVS，測定流下時間(T_1)。對數黏度係使用對照之 NMP 之流下時間(T_0)，由下式算出。

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

【0113】

(含有醯亞胺鍵結的聚合物之膨潤度)

將由混合材層用黏著劑樹脂組成物所得之厚 20 μm 之聚醯亞胺薄膜切出 10cm 正方，將於 100℃ 真空乾燥 3 小時後之質量設為乾燥質量(W_d)。將此薄膜於 60℃ 浸漬於 THF 中 24 小時後，將其質量設為膨潤質量(W_w)，分別藉下式計算含有醯亞胺鍵結的聚合物之膨潤度。

$$\text{含有醯亞胺鍵結的聚合物的膨潤度(質量 \%)} = (W_w - W_d)/W_d \times 100$$

【0114】

(負極之預摻雜容量、初次充放電效率)

電池之預摻雜容量及初次充放電效率係使用硬幣型電池進行評價。電極係使用各實施例及比較例所製作之直徑 14.5mm ϕ 的負極、與直徑 15mm ϕ 之由 Li 箔所構成的正極。電解液係使用於碳酸仲乙基酯與碳酸二乙基酯之混合溶液(體積比 1:1 混合)中依 1mol/l 之濃度溶解了 LiPF_6 者。隔件係使用直徑 16mm ϕ 、膜厚 25 μm 的聚丙稀多孔質膜。

另一方面，除了未進行 Li 之預摻雜以外，與各實施例及比較

例同樣地形成負極，製作使用了該負極(非摻雜負極)的硬幣型電池。

將此等電池於 25℃ 放置 24 小時後，依測定溫度 25℃ 以 0.05C 進行定電流放電直到成為 0.05V 為止，其後進行定電壓放電直到成為 0.01C 為止。接著，以 0.05C、CC 模式進行定電流充電直到成為 3V 為止。將該充放電時之放電容量作為對負極之 Li 插入時容量，將充電容量作為 Li 脫離時容量。然後，藉以下式算出預摻雜容量及初次充放電效率。

$$\bullet \text{ 預摻雜容量(mAh/g)} = (a - b) - (c - d)$$

a：非摻雜負極之 Li 插入時容量(mAh/g)

b：使用非摻雜負極，進行定電流充電直到成為 3V 為止時之 Li 脫離時容量(mAh/g)

c：摻雜負極(實施例及比較例所製作之負極)之 Li 插入時容量(mAh/g)

d：使用摻雜負極(實施例及比較例所製作之負極)，進行定電流充電直到成為 3V 為止時之 Li 脫離時容量(mAh/g)

$$\bullet \text{ 初次充放電效率(\%)} = e/c * 100$$

e：使用摻雜負極(實施例及比較例所製作之負極)，進行定電流充電直到成為 1.2V 為止時之 Li 脫離時容量(mAh/g)

【0115】

(合金系材料(A)之每單位量的預摻雜容量)

合金系材料之每單位量之預摻雜容量，係由對上述預摻雜容量，除以合金系材料相對於活性物質總量(合金系材料及碳粒子之合計)之量的值所算出。

【0116】

[合成例 1]

<混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(含有醯亞胺鍵結的聚合物)之合成>

在具備有攪拌機及氮導入管的容器中，裝入 32.44g(0.3mol)之 p-PD、36.84g 之 m-BP(0.1mol)、與作為溶媒之 532.7g 之 NMP，將溶液溫度升溫為 50°C 並攪拌直到 p-PD 及 m-BP 溶解。使溶液溫度降低為室溫後，歷時約 30 分鐘投入 115.33g(0.39mol)之 BPDA。再添加 228.3g 之 NMP，攪拌 20 小時，而獲得混合材層用黏著劑樹脂組成物 A。所獲得之混合材層用黏著劑樹脂組成物 A 係含有醯亞胺鍵結的聚合物的固形份濃度為 18 質量%、對數黏度 0.89dl/g。

將本樹脂組成物塗佈於玻璃板上，以 350°C 進行熱處理 2 小時，藉此製作膜厚 20 μ m 之聚醯亞胺薄膜，測定該聚醯亞胺(含有醯亞胺鍵結的聚合物)的膨潤度。該聚醯亞胺對 THF 的膨潤度為 1 質量%。

【0117】

[合成例 2]

<混合材層用黏著劑樹脂組成物 B(含有醯亞胺鍵結的聚合物)之合成>

在具備有攪拌機及氮導入管的容器中，裝入 47.9g(0.13mol)之 m-BP、與作為溶媒之 254g 之 NMP，攪拌直到 m-BP 溶解。使溶液溫度降低為室溫後，歷時約 30 分鐘投入 37.48g(0.127mol)之 BPDA。再添加 109g 之 NMP，攪拌 20 小時，而獲得混合材層用黏著劑樹脂組成物 B。所獲得之混合材層用黏著劑樹脂組成物 B 係含有醯亞胺鍵結的聚合物的固形份濃度為 18 質量%、對數黏度

0.8dl/g。

將本樹脂組成物塗佈於玻璃板上，以 350℃ 進行熱處理 2 小時，藉此製作膜厚 20 μ m 之聚醯亞胺薄膜，測定該聚醯亞胺(含有醯亞胺鍵結的聚合物)的膨潤度。該聚醯亞胺對 THF 的膨潤度為 6 質量%。

【0118】

[實施例 1]

<負極之製作>

將具有含有 5 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(27.8 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。

將負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化。藉此，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4mg/cm²。

【0119】

<對負極之 Li 預摻雜>

(預摻雜步驟)

於 THF 溶解 0.2mol/L 濃度之萘與飽和量的金屬 Li。於該溶液

中，將依上述方法所製作的負極依 25℃ 浸漬 10 分鐘，於該負極預摻雜 Li。

(雜質去除步驟)

將預摻雜了 Li 之負極浸漬於 DMC 中 1 分鐘，拉起後真空乾燥 5 分鐘，得到摻雜負極。

【0120】使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，如上述般測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0121】

[實施例 2]

將具有含有 8 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(44.4 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 89 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。

將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4.1mg/cm²。

【0122】對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時

之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0123】

[實施例 3]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。

將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4.2mg/cm²。

【0124】對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0125】

[實施例 4]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽

氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 40：60。

將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 3.1mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0126】

[實施例 5]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 60：40。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為

2.6mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0127】

[實施例 6]

將具有含有 5 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 B(27.8 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 92 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。

將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20μm)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0128】

[實施例 7]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏

著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、SMG-N-HP1-10)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4mg/cm²。

【0129】

<對負極之 Li 預摻雜>

(預摻雜步驟)

於 THF 溶解 0.2mol/L 濃度之萘與飽和量的金屬 Li。於該溶液中，將依上述方法所製作的負極於 25℃ 浸漬 3 分鐘，且該負極預摻雜 Li。

(雜質去除步驟)

將預摻雜了 Li 之負極浸漬於 DMC 中 1 分鐘，拉起後真空乾燥 5 分鐘，得到摻雜負極。

然後，使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，如上述般測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0130】

[實施例 8]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(硬碳(HC)住友電木製)合計 87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20 : 80。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4.1mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 7 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0131】

[比較例 1]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製，MAGD-20)87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環

境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 9.2mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0132】

[比較例 2]

將具有含有 10 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏著劑樹脂組成物 A(55.6 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)87 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20μm)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 1.3mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0133】

[比較例 3]

將具有含有 15 質量份之醯亞胺鍵結的聚合物的混合材層用黏

著劑樹脂組成物 A(83.3 質量份)與 3 質量份的導電助劑(昭和電工製、VGCF-H)，使用電池用混合物攪拌機(PRIMIX 公司製、T.K.HIVIS MIX Model 2P-03)施行混練。在所獲得之糊膏中添加矽氧化物(信越化學工業製、KSC-1064)、碳粒子(石墨：日立化成股份有限公司製、MAGD-20)合計 82 質量份，加入 NMP 進一步施行混練，而調製負極混合材糊膏。將屬於活性物質之矽氧化物與碳粒子之體積比率設為 20：80。將此負極混合材糊膏使用施用器塗佈於作為集電體的 SUS 箔(厚度：20 μ m)，於氮環境下，依 350℃、5 分鐘進行熱處理使其硬化，製得由集電體與負極混合材層所積層的負極。乾燥後的負極混合材層中之活性物質質量係每單位面積為 4.3mg/cm²。

對負極之 Li 預摻雜係依與實施例 1 同樣的方法進行。使用預摻雜了 Li 之負極製作硬幣型電池，測定 Li 插入/脫離時之容量，算出預摻雜容量及初次充放電效率。結果示於表 1。

【0134】

[混合材層之剝離評價]

切出為 20×145mm 方形之、實施例 1 所製作之負極(含有醯亞胺鍵結的聚合物的膨潤度：1%)捲成圓筒狀，沿著內徑 23cm 之筒杯之壁面設置。於其中注入 0.2mol/L 濃度之萘/金屬 Li 溶液直到完全浸漬負極，靜置 30 分鐘。其後，由溶液取出負極，以目視確認外觀，結果未確認到混合材層之剝離。

【0135】另一方面，使用實施例 6 所製作之負極(含有醯亞胺鍵結的聚合物的膨潤度：6%)，進行如同上述之處理。處理後，確認到混合材層之剝離。

【0136】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
活性物質	SiO	SiO	SiO	SiO	SiO	SiO	SiO	SiO	-	SiO	SiO
合金系材料(A)											
碳粒子(B)	MAGD	MAGD	MAGD	MAGD	MAGD	MAGD	SMG	HC	MAGD	-	MAGD
(A)之含量	20	20	20	40	60	20	20	20	0	100	20
[A/(A+B)](體積%)											
含醯亞胺鍵結之聚合物(C)	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
混合材層用黏結劑樹脂組成物											
含有醯亞胺鍵結或醯胺酸之每重複構成單位的分子量	433	433	433	433	433	628	433	433	433	433	433
混合材層中含有醯亞胺鍵結之聚合物量(質量%)	5	8	10	10	10	5	5	5	10	10	15
由含有醯亞胺鍵結之聚合物所構成之薄膜膨潤度(質量%)	1	1	1	1	1	6	1	1	1	1	1
多環芳香族化合物(D)	0.12	0.09	0.04	0.03	0.02	0.13	0.17	0.10	0.06	0.04	0.03
負極每單位面積之含有量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)											
a) Li 插入時容量(mAh/g)	774	810	841	1217	1571	719	777	753	552	2207	992
b) Li 脫離時容量(mAh/g)	707	725	740	1115	1413	667	709	689	490	2027	849
使用了 Li 摻雜負極之硬幣型電池的容量評價											
c) Li 插入時容量(mAh/g)	627	695	744	1048	1421	605	693	625	513	1837	950
d) Li 脫離時容量(mAh/g)	703	722	760	1114	1406	669	704	668	474	1822	823
使用了 Li 摻雜負極之硬幣型電池的容量評價											
e) Li 脫離時容量(1.2V 為止, mAh/g)	614	610	625	912	1141	590	612	560	395	1493	631
初次充電效率(%)	97.9	87.8	84.0	87.0	80.3	97.5	88.3	89.6	77.0	81.3	66.4
Li 預摻雜容量(mAh/g -(a-b)-(c-d))	143	112	117	168	143	116	79	107	23	165	16
Li 預摻雜容量(mAh/g -(A)質量)*	715	560	585	420	238	580	395	535	-	165	80

* 合金系材料(A)之每單位量的 Li 預摻雜容量

【0137】如表 1 所示，相較於負極活性物質僅含有碳粒子(B)的比較例 1，含有合金系材料(A)與碳粒子(B)的實施例 1~8 係 Li 預摻雜容量明顯較高。又，相較於負極活性物質僅含有合金系材料(A)的比較例 2，實施例 1~8 中相對於合金系材料(A)質量的 Li 預摻雜容量較大。另外，尤其是相對於合金系材料(A)質量的 Li 預摻雜容量較大的實施例 1~4 及 6~8，係相較於 Li 預摻雜容量較小之比較例 2，顯示了較高之初次充放電效率。此等例子中，可推測藉由對合金系材料(A)較多地預摻雜鋰，則初次充放電時不可逆成分不易生成，提高初次充放電效率。

【0138】再者，含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)之量相對於負極混合材層之質量為 3 質量%以上且 13 質量%以下的實施例 1~8、及比較例 1、2，其 Li 預摻雜容量係大於在上述範圍外的比較例 3。可推測此係由於含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)，而不易阻礙 Li 預摻雜。

【0139】又，薄膜膨潤度為未滿 5 質量%之實施例 1~5、7、8，係於 Li 預摻雜步驟後，未確認到混合材層剝離。另一方面，薄膜膨潤度為 5 質量%以上之實施例 6，藉由上述混合材層之剝離評價，確認到混合材層之部分剝離。

【0140】又，針對實施例 1、7、8，將經 Li 預摻雜之負極放置於露點 -35°C 之乾燥室中 24 小時。其後，製作硬幣型電池，如上述般測定 Li 插入/脫離時之容量，算出初次充放電效率。於碳粒子(B)使用了石墨之實施例 1 及 7，係乾燥室放置後之初次充放電效率分別為 83%、84%，相較於未放置於乾燥室的情況，效率降低了 4~5 個百分比。另一方面，於碳粒子(B)使用了難石墨化性碳(硬碳)的實

施例 8，係乾燥室放置後之初次充放電效率為 55%，相較於未放置於乾燥室的情況，其效率降低了 33 個百分比。

【0141】本申請案係主張根據 2015 年 8 月 4 日所申請之日本專利特願 2015-154574 號的優先權。該等申請案說明書記載之內容係全部援用於本案說明書中。

(產業上之可利用性)

【0142】本發明之鋰離子二次電池係初次充放電效率高，能量密度高。從而，該鋰離子二次電池可應用於各種用途。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種鋰離子二次電池用負極，係具有至少含有下述物質的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；與多環芳香族化合物(D)；

上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

2. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述負極混合材層所含有之上述合金系材料(A)之體積，相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積係 7 體積%以上且未滿 70 體積%。

3. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述合金系材料(A)係 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) 所示之矽氧化物。

4. 如請求項 3 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述矽氧化物之至少一部分係由碳所被覆；

上述碳之附著量係相對於上述矽氧化物之質量為 2~50 質量%。

5. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)係含有選自由天然石墨、人造石墨、碳被覆石墨所組成群的至少一種石墨。

6. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)藉氮氣吸附法所測定的總細孔容積為 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{g}$ ，且上述碳粒子(B)藉氮氣吸附法所測定的平均細孔直徑為 20~50nm。

7. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述碳粒子(B)係扁平狀之石墨材料所集合或結合的二次凝集體。

8. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述負極混合材層係進一步含有導電助劑(E)。

9. 如請求項 8 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述導電助劑(E)係含有高寬比為 10~1000 之碳纖維。

10. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，將由上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)所構成之膜厚 20 μ m 之薄膜在 60℃於四氫呋喃浸漬 24 小時時的質量變化，係未滿 5 質量%。

11. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)係含有：包含使二胺化合物與四羧酸二酐進行反應之醯胺構造或醯亞胺鍵結的重複構成單位；且

上述重複構成單位之分子量為 600 以下。

12. 如請求項 1 之鋰離子二次電池用負極，其中，上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)係含有：包含使二胺化合物與四羧酸二酐進行反應之醯胺構造或醯亞胺鍵結的重複構成單位；

上述二胺化合物係相對於上述二胺化合物總量，含有 50 莫耳%以上之分子量為 300 以下之低分子量二胺化合物。

13. 一種鋰離子二次電池，其具有請求項 1 至 12 中任一項之鋰離子二次電池用負極。

14. 如請求項 13 之鋰離子二次電池，其中，於通電前，上述鋰離子二次電池用負極係含有鹼金屬及/或鹼土族金屬。

15. 如請求項 13 之鋰離子二次電池，其中，於通電前，上述合金系材料(A)係含有鹼金屬及/或鹼土族金屬。

16. 一種鋰離子二次電池用負極之製造方法，係具有負極混合材層之鋰離子二次電池用負極的製造方法，其包含：

使至少包含含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)、碳粒子(B)、含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的活性物質含有層，於多環芳香

族化合物的存在下與鹼金屬及/或鹼土族金屬接觸，而得到負極混合材層的步驟；

上述負極混合材層所含有之上述合金系材料(A)之體積，相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積係 10 體積%以上且未滿 70 體積%；且上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下。

17. 如請求項 16 之鋰離子二次電池用負極之製造方法，其中，上述得到負極混合材層之步驟係於溶媒中進行。

18. 如請求項 16 或 17 之鋰離子二次電池用負極之製造方法，其中，在上述得到負極混合材層之步驟後，進一步包含：將上述負極混合材層浸漬於上述多環芳香族化合物可溶的溶媒中，由上述負極混合材層去除上述多環芳香族化合物的步驟。

19. 一種鋰離子二次電池，係具備正極、負極及電解液者，

上述負極係具有至少含有下述物質的負極混合材層：含有可吸藏鋰之矽或錫的合金系材料(A)；碳粒子(B)；與含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)；

上述負極混合材層所含有之上述合金系材料(A)之體積，相對於上述合金系材料(A)及上述碳粒子(B)之合計體積係 7 體積%以上且未滿 70 體積%；

上述負極混合材層中之上述含有醯亞胺鍵結的聚合物(C)的量為 3 質量%以上且 13 質量%以下；

相較於由上述正極所具有之正極活性物質之容量所算出的鋰莫耳量，充滿電時之負極所含之鹼金屬及鹼土族金屬的合計莫耳量較多。