

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7671580号
(P7671580)

(45)発行日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(24)登録日 令和7年4月23日(2025.4.23)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	4/134(2010.01)	H O 1 M	4/134
H O 1 M	4/1395(2010.01)	H O 1 M	4/1395
H O 1 M	4/38 (2006.01)	H O 1 M	4/38 Z
H O 1 M	4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62 Z
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
請求項の数 20 (全26頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-216634(P2020-216634)	(73)特許権者	000004215
(22)出願日	令和2年12月25日(2020.12.25)		株式会社日本製鋼所
(65)公開番号	特開2022-102102(P2022-102102 A)	(74)代理人	110002066
(43)公開日	令和4年7月7日(2022.7.7)		弁理士法人筒井国際特許事務所
審査請求日	令和5年10月3日(2023.10.3)	(72)発明者	石黒 亮
			東京都品川区大崎一丁目11番1号 株式会社日本製鋼所内
		(72)発明者	中村 諭
			東京都品川区大崎一丁目11番1号 株式会社日本製鋼所内
		(72)発明者	九軒 右典
			東京都品川区大崎一丁目11番1号 株式会社日本製鋼所内
		(72)発明者	森下 正典
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池用の負極、リチウムイオン電池、リチウムイオン電池用の負極の製造方法、およびリチウムイオン電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースと、を有する負極合剤を有し、
前記負極活物質は、S i 粒子を含有し、
前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、
前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものであり、
前記S i 粒子は、ナノ粒子である、リチウムイオン電池用の負極。

【請求項2】
請求項1記載のリチウムイオン電池用の負極において、
前記S i 粒子の平均粒径は、10nm以上500nm以下である、リチウムイオン電池用の負極。

【請求項3】
請求項2記載のリチウムイオン電池用の負極において、
前記有機溶媒系バインダは、ポリイミドまたはポリフッ化ビニリデンである、リチウムイオン電池用の負極。

【請求項4】
請求項3記載のリチウムイオン電池用の負極において、
前記疎水化セルロースは、カルボン酸系化合物により疎水化されたものである、リチウムイオン電池用の負極。

【請求項 5】

請求項 4 記載のリチウムイオン電池用の負極において、

前記疎水化セルロースの粒子形状は、長さが 3 nm 以上、10 μm 以下、アスペクト比（長さ／直径）が 0.01 以上、10000 以下である、リチウムイオン電池用の負極。

【請求項 6】

集電体と前記集電体上に形成された負極合剤層とを有する負極と、正極と、電解液とを備える、リチウムイオン電池であって、

前記負極合剤層は、負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースと、を含有し、

前記負極活物質は、Si 粒子を含有し、

前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、

前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものであり、

前記 Si 粒子は、ナノ粒子である、リチウムイオン電池。

【請求項 7】

請求項 6 記載のリチウムイオン電池において、

前記 Si 粒子の平均粒径は、10 nm 以上 500 nm 以下である、リチウムイオン電池。

【請求項 8】

請求項 7 記載のリチウムイオン電池において、

前記有機溶媒系バインダは、ポリイミドまたはポリフッ化ビニリデンである、リチウムイオン電池。

【請求項 9】

請求項 8 記載のリチウムイオン電池において、

前記疎水化セルロースは、カルボン酸系化合物により疎水化されたものである、リチウムイオン電池。

【請求項 10】

請求項 9 記載のリチウムイオン電池において、

前記疎水化セルロースの粒子形状は、長さが 3 nm 以上、10 μm 以下、アスペクト比（長さ／直径）が 0.01 以上、10000 以下である、リチウムイオン電池。

【請求項 11】

(a) 負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースとを混合し負極用スラリーを形成する工程、

(b) 前記負極用スラリーを集電体上に塗布する工程、
を有し、

前記負極活物質は、Si 粒子を含有し、

前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、

前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものであり、

前記 Si 粒子は、ナノ粒子である、リチウムイオン電池用の負極の製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 記載のリチウムイオン電池用の負極の製造方法において、

前記 (b) 工程は、

(b1) 搬出部から取り出された基材の第 1 面に負極用スラリーを塗布する工程と、

(b2) 前記基材上の負極用スラリーを乾燥することにより、前記基材の第 1 面に負極合剤層を形成する工程と、

(b3) 前記負極合剤層が形成された前記基材を搬入部において取り込む工程と、
を有する、リチウムイオン電池用の負極の製造方法。

【請求項 13】

請求項 12 記載のリチウムイオン電池用の負極の製造方法において、

前記 Si 粒子の平均粒径は、10 nm 以上 500 nm 以下である、リチウムイオン電池用の負極の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

請求項 13 記載のリチウムイオン電池用の負極の製造方法において、

前記有機溶媒系バインダは、ポリイミドまたはポリフッ化ビニリデンである、リチウムイオン電池用の負極の製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 記載のリチウムイオン電池用の負極の製造方法において、

前記疎水化セルロースは、カルボン酸系化合物により疎水化されたものである、リチウムイオン電池用の負極の製造方法。

【請求項 16】

(a) 負極用スラリーを調製する工程、

(b) 前記負極用スラリーを集電体上に塗布し、前記集電体と負極合剤層とを有する負極を形成する工程、

(c) 前記負極と正極とがセパレータを介して積層された電極群を形成する工程、

(d) 前記電極群を電池容器内に収容する工程、

(e) 前記 (d) 工程の後、前記電池容器内に電解液を注入する工程、

を有し、

前記 (a) 工程は、負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースとを混合し負極用スラリーを形成する工程であり、

前記負極活物質は、S i 粒子を含有し、

前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、

前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものであり、

前記 S i 粒子は、ナノ粒子である、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 17】

請求項 16 記載のリチウムイオン電池の製造方法において、

前記 (b) 工程は、

(b1) 搬出部から取り出された基材の第 1 面に負極用スラリーを塗布する工程と、

(b2) 前記基材上の負極用スラリーを乾燥することにより、前記基材の第 1 面に負極合剤層を形成する工程と、

(b3) 前記負極合剤層が形成された前記基材を搬入部において取り込む工程と、を有する、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 18】

請求項 17 記載のリチウムイオン電池の製造方法において、

前記 S i 粒子の平均粒径は、10 nm 以上 500 nm 以下である、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 19】

請求項 18 記載のリチウムイオン電池の製造方法において、

前記有機溶媒系バインダは、ポリイミドまたはポリフッ化ビニリデンである、リチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 20】

請求項 19 記載のリチウムイオン電池の製造方法において、

前記疎水化セルロースは、カルボン酸系化合物により疎水化されたものである、リチウムイオン電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用の負極、リチウムイオン電池、リチウムイオン電池用の負極の製造方法、およびリチウムイオン電池の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

二次電池の利用分野は、電子機器から自動車、大型蓄電システムなどへと展開しており、中でも、小型、軽量化が可能で、高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池（二次電池）が注目されている。

【０００３】

リチウムイオン電池における負極は、集電体およびその上部に設けられた負極合剤層よりなり、負極合剤層には、負極活物質の他、バインダなどが含まれる。

【０００４】

例えば、特許文献１には、セルロースナノファイバーと熱可塑性フッ素系樹脂とを複合化したリチウムイオン電池用の電極における非水系のバインダであって、セルロースナノファイバーが、繊維径（直径）が $0.002\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下、繊維の長さが $0.5\mu\text{m}$ 以上 10mm 以下、アスペクト比（セルロースナノファイバーの繊維長／セルロースナノファイバーの繊維径）が、２以上 100000 以下のセルロースであるバインダが開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【文献】国際公開第 $2019/064583$ 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

20

リチウムイオン電池の負極においては、高容量化を図るため種々の材料が検討されている。中でも、 Si （シリコン）は、黒鉛よりも理論容量が高く、負極活物質材料として有望視されている。

【０００７】

しかしながら、この Si は、リチウムの挿入に伴って体積が膨張することから、電池の充放電を繰り返すことにより、負極活物質の膨張収縮が繰り返されるため、電極から Si （粒子）が剥離しやすく、サイクル特性が低く（電池寿命が短く）なることが課題である。

【０００８】

このような課題に対し、 Si をナノ化（微細化）することにより体積膨張の影響を低減することが検討されている。一方、負極は、負極活物質やバインダを溶媒に添加してスラリー状にし、これを集電体上に塗布することによって形成される。このような場合、 Si をナノ化（微細化）すると Si ナノ粒子（ナノ Si ）の表面積が大きくなり、ナノ Si 同士を結着するためのバインダの量が多くなる。また、 Si は水分と反応し、水系のバインダを用いた場合、水素ガスが発生し、電池特性が低下する（課題１）。また、有機系のバインダを用いた場合においても、バインダの量が多くなることで、サイクル特性が低く（電池寿命が短く）なる（課題２）。

30

【０００９】

そこで、本明細書の一実施の形態の目的は、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる負極およびそれを用いたリチウムイオン電池を提供することにある。また、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる負極の製造方法およびリチウムイオン電池の製造方法を提供することにある。

40

【００１０】

本発明の前記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記述および添付図面から明らかになるであろう。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本願において開示されるリチウムイオン電池用の負極は、負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースと、を有する負極合剤を有し、前記負極活物質は、 Si 粒子を含有し、前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、前記疎水化セルロースは、セルロースの親

50

水基の一部が、疎水基に置換されたものである。

【0012】

本願において開示されるリチウムイオン電池は、集電体と前記集電体上に形成された負極合剤層とを有する負極と、正極と、電解液とを備える、リチウムイオン電池であって、前記負極合剤層は、負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースと、を含有し、前記負極活物質は、S i 粒子を含有し、前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものである。

【0013】

本願において開示されるリチウムイオン電池用の負極の製造方法は、(a) 負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースとを混合し負極用スラリーを形成する工程、(b) 前記負極用スラリーを集電体上に塗布する工程、を有し、前記負極活物質は、S i 粒子を含有し、前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものである。

【0014】

本願において開示されるリチウムイオン電池の製造方法は、(a) 負極用スラリーを調製する工程、(b) 前記負極用スラリーを集電体上に塗布し、前記集電体と負極合剤層とを有する負極を形成する工程、(c) 前記負極と正極とがセパレータを介して積層された電極群を形成する工程、(d) 前記電極群を電池容器内に収容する工程、(e) 前記(d) 工程の後、前記電池容器内に電解液を注入する工程、を有し、前記(a) 工程は、負極活物質と、バインダと、疎水化セルロースとを混合し負極用スラリーを形成する工程であり、前記負極活物質は、S i 粒子を含有し、前記バインダは、有機溶媒系バインダであり、前記疎水化セルロースは、セルロースの親水基の一部が、疎水基に置換されたものである。

【発明の効果】

【0015】

本明細書の一実施の形態のうち、代表的なものによって得られる効果を簡単に説明すれば以下のとおりである。

【0016】

本明細書の一実施の形態において開示されるリチウムイオン電池用の負極によれば、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる。

【0017】

本明細書の一実施の形態において開示されるリチウムイオン電池によれば、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる。

【0018】

本明細書の一実施の形態において開示されるリチウムイオン電池用の正極の製造方法によれば、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる負極を製造することができる。

【0019】

本明細書の一実施の形態において開示されるリチウムイオン電池の製造方法によれば、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させたリチウムイオン電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施の形態1の正極、負極およびこれらを用いたリチウムイオン電池の構成を模式的に示す図である。

【図2】実施の形態1の正極、負極およびこれらを用いたリチウムイオン電池の構成を模式的に示す図である。

【図3】溶媒に分散させた疎水化C e N F（セルロースナノファイバー）の調製工程を示す図である。

【図4】負極用スラリーの調製工程例を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 5】実施の形態 1 の負極の製造装置の構成を示す模式図である。

【図 6】スリットダイを用いた負極用スラリーの塗布の様子を示す斜視図である。

【図 7】水系バインダを用いた場合の負極用スラリーの調製工程例を示す図である。

【図 8】コイン型電池の初期特性を示すグラフである。

【図 9】水系溶媒を用いた電池の場合の初期特性を示すグラフである。

【図 10】コイン型電池（試料 1、2、5、6）のサイクル特性を示すグラフである。

【図 11】疎水化 C e N F の添加量の異なるコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 12】ナノ S i との割合を 8 : 2 としたコイン型電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図 13】円筒形のリチウムイオン電池の構成を示す断面斜視図である。

【図 14】押出機を用いた負極用スラリーの調製方法を示す断面図である。

【図 15】押出機を用いた正極用スラリーの調製方法を示す断面図である。

【図 16】有機溶媒に分散させた疎水化 C e N F の調製工程を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、実施の形態を実施例や図面に基づいて詳細に説明する。なお、実施の形態を説明するための全図において、同一の機能を有する部材には同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。また、以下の実施の形態において A ~ B として範囲を示す場合には、特に明示した場合を除き、A 以上 B 以下を示すものとする。

【0022】

（実施の形態 1）

図 1 および図 2 は、本実施の形態の負極、正極およびこれらを用いたリチウムイオン電池の構成を模式的に示す図である。図 1（A）は、負極の構成を示し、図 1（B）は、正極の構成を示し、図 1（C）は、リチウムイオン電池の内部構成を示す。

【0023】

図 1（A）に示すように、負極は、集電体 1 S およびその上部に設けられた負極合剤層 1 M よりなり、図 1（B）に示すように、正極は、集電体 2 S およびその上部に設けられた正極合剤層 2 M よりなる。そして、図 1（C）に示すように、リチウムイオン電池は、負極と、正極と、これらの間に配置されたセパレータとを有し、負極と正極は、それぞれ負極合剤層 1 M と正極合剤層 2 M とがセパレータ S P と接するように対向配置されている（図 2 も参照）。なお、図 1（C）に示すように、負極の集電体 1 S の一部は負極端子 1 T となり、正極の集電体 2 S の一部は正極端子 2 T となる。上記負極、正極およびセパレータの積層体（電極群ともいう）は、電解液とともに電池容器（ラミネートフィルムよりなる袋、電池缶など）に収容され、上記負極端子 1 T および正極端子 2 T が突出（露出）した状態で封止される。

【0024】

このような負極や正極は、電極活物質やバインダなどの各電極材料を溶媒（有機溶媒や水系溶媒など）に添加してスラリー状にし、これを集電体上に塗布し、乾燥することによって形成される。

【0025】

ここで、本実施の形態においては、負極合剤層中の負極活物質として、ナノ S i が用いられている。また、負極合剤層は、上記負極活物質等を結着させるためにバインダが用いられている。また、負極合剤層中に添加剤として、疎水化セルロースが用いられている。

【0026】

このような負極合剤層を用いることで、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる。特に、ナノ S i と有機溶媒系バインダを用いた場合であっても、電池の高容量化や、サイクル特性（電池寿命）など電池特性を向上させることができる。

【0027】

10

20

30

40

50

次いで、本実施の形態のリチウムイオン電池の負極、正極、セパレータおよび電解液について順次説明する。

【0028】

〔負極〕

負極（負極板、負極シート）は、前述したように、集電体およびその上部に設けられた負極合剤層を有する。負極合剤層は、集電体の上部に設けられた少なくとも負極活物質を含む層である。そして、本実施の形態においては、負極活物質として、ナノSiを含有する。また、負極合剤層は、上記負極活物質を結着させるためのバインダを含む。さらに、負極合剤層は、添加剤として疎水化セルロースを含む。なお、負極合剤層中には、他の添加剤として、増粘剤、分散剤、導電剤（導電助剤とも言う）などが含まれていてもよい。

10

【0029】

負極用の集電体としては、金属薄膜を用いることができる。金属材料としては、銅、リチウム（Li）、ステンレス鋼等を用いることができる。また、これらの表面にニッケルなどのメッキが施されたものを用いてもよい。

【0030】

（負極活物質）

負極活物質は、Si（シリコン）系材料であるナノSiを用いることができる。このナノSiは、ナノメートルオーダーのSi粒子よりなる。なお、Si表面にSiO（SiO_x）が形成されていてもよく、また、炭素コートナノSiなどを用いてもよい。被覆層の厚さは、1 μm～10 nm程度が好ましい。

20

【0031】

Siの微細化（ナノ化）方法に制限はないが、例えば、Si化合物を気化させた後、冷却することでSiの微粒子を得ることができる。ナノSiの平均粒径（メジアン径、D₅₀）は、10 nm～500 nmとすることが好ましく、20 nm～200 nmとすることがより好ましい。一般的にSiは、粒径サイズが微細であるほど、電極容量を高くすることができる。しかし、一方でSiの表面積が増加するため、充放電時の膨張・収縮に伴う剥離を防止するために、バインダ量を増加する必要がある。そのため、粒径サイズは製造したい電池容量に合わせて選択することが好ましい。ナノSiの平均粒径（メジアン径、D₅₀）は、例えば、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定法により測定することができる。また、Si粒子はSEMやTEM等の電子顕微鏡や、AFMやSPM等の原子力間顕微鏡を用いることにより観察することができ、この観察によっても粒径を測定することができる。

30

【0032】

負極活物質としては、ナノSiと以下の他のものを併用してもよい。ナノSiと併用可能な負極活物質としては、黒鉛（グラファイト）、ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）、ソフトカーボン（易黒鉛化性炭素）などの炭素系材料を用いることができる。また、チタン酸リチウム（Li₄Ti₅O₁₂）などを用いてもよい。サイクル特性の向上の観点から、炭素系材料、特に、黒鉛を併用することが好ましい。

【0033】

以上のように、負極活物質として、ナノSiを用いることで、理論的には容量が大きくなるはずのところ、結局のところさほど電池容量は上がらず、また、サイクル特性が低下する傾向が見られる。これは、前述したように、Siの体積膨張の影響を少なくするための粒子のナノ化に基づく粒子の表面積の増大によるバインダの増加が影響しているものと考えられる。しかしながら、本実施の形態においては、疎水化C₆NFの添加により、バインダを増加させても電池容量の低下を抑制することができ、Si本来の電池容量増大効果を引き出すことができる。これは、疎水化C₆NFとバインダの複合化により、Siの体積膨張を抑制することによるものと考えられる。また、このような体積膨張の抑制により、負極活物質の剥離が抑制され、サイクル特性（電池寿命）が向上するものと考えられる。

40

【0034】

50

(バインダ)

バインダは、負極合剤層中の電極活物質などの負極材料同士の結着、負極材料と集電体の結着などを行う役割を有する。電極合剤層用のバインダとしては、水系と有機溶媒系に分けることができる。

【0035】

水系バインダとしては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられ、水系溶媒（例えば、水）に分散した状態で用いられる。

【0036】

有機溶媒系バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリイミド（PI）などが挙げられ、有機溶媒に添加された状態で用いられる。このうち、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）は、溶解型のバインダと呼ばれ、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの有機溶媒に溶解した形で使用される。また、ポリイミド（PI）は反応型のバインダと呼ばれ、PI前駆体をNMPなどの溶媒に溶解又は分散させた状態で用い、加熱処理することで、イミド化（脱水反応と環化反応）による架橋反応を起こさせ、強靱なPIを得ることができる。

【0037】

ここで、本実施の形態においては、有機溶媒系バインダを用いる。後述するように水系バインダを用いた場合、水とSiの反応により水素ガスが発生し、電極特性が低下する（図9参照）。このように、有機溶媒系バインダを用いることで、水とSiの反応を防止し、電極特性を向上させることができる。

【0038】

また、通常であれば、ナノSiを用いることで有機溶媒系バインダの添加量を多くせざるを得ず、電池容量やサイクル特性（電池寿命）が低下するところ、本実施の形態においては、添加剤として疎水化CeNFを添加することで、有機溶媒系バインダを用いた場合においても、電池容量やサイクル特性（電池寿命）を向上させることができる（図10、図11等参照）。

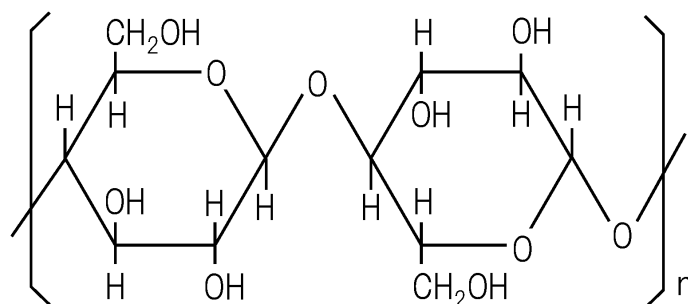
【0039】

(疎水化セルロース)

セルロース（cellulose、Cell-OH）は、 $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ で表される炭水化物である。例えば、以下の化学構造式（化1）で示される。

【0040】

【化1】



【0041】

なお、以下の化学構造式（化2）に示すように、 $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ で表される炭水化物の複数の水酸基の一部が水酸基を有する基（例えば、 $-CH_2OH$ のような $-R-OH$ （Rは2価の炭化水素基を表す））と置換されたセルロースを用いてもよい。

【0042】

10

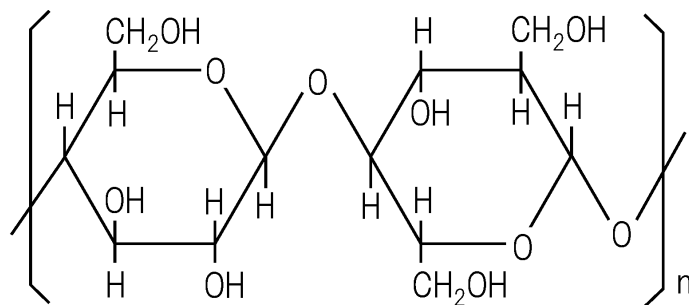
20

30

40

50

【化 2】



10

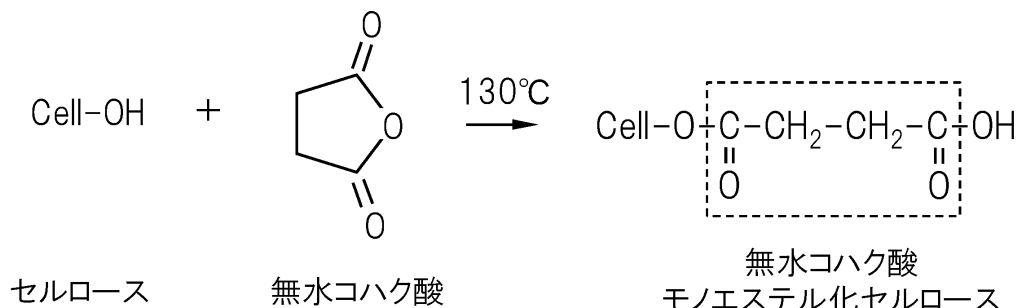
【0043】

前述の化学構造式（化 1、化 2）から分かるように、セルロースは、水酸基（親水基）を有する。この水酸基（親水基）を疎水化剤（例えば、カルボン酸系化合物）を用いて疎水性処理（親油性処理）する。即ち、セルロースの水酸基（ $-OH$ ）の部分、を、疎水基に置換する。具体的には、セルロースの水酸基の一部をカルボン酸系化合物（ $R-CO-OH$ ）によりエステル化する。別の言い方をすれば、セルロースの水酸基（ $-OH$ ）の部分、を、エステル結合（ $-O-CO-R$ 、カルボキシル基）とする。なお、セルロースの水酸基のすべてが疎水基に置換されている必要はなく、その一部が置換されていればよい。セルロースのエステル化（疎水化）反応の一例を以下の反応式で示す。

【0044】

20

【化 3】



30

【0045】

疎水化剤としては、セルロースの親水基に対して、疎水基を付与することができる組成であれば特に制限されるものではないが、例えば、カルボン酸系化合物を用いることができる。中でも、2つ以上のカルボキシル基を有する化合物、2つ以上のカルボキシル基を有する化合物の酸無水物などを使用することが好ましい。2つ以上のカルボキシル基を有する化合物の中では、2つのカルボキシル基を有する化合物（ジカルボン酸化合物）を用いることが好ましい。

【0046】

2つのカルボキシル基を有する化合物としては、プロパン二酸（マロン酸）、ブタン二酸（コハク酸）、ペンタン二酸（グルタル酸）、ヘキサン二酸（アジピン酸）、2-メチルプロパン二酸、2-メチルブタン二酸、2-メチルペンタン二酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2-ブテン二酸（マレイン酸、フマル酸）、2-ペンテン二酸、2,4-ヘキサジエン二酸、2-メチル-2-ブテン二酸、2-メチル-2-ペンテン二酸、2-メチリデンブタン二酸（イタコン酸）、ベンゼン-1,2-ジカルボン酸（フタル酸）、ベンゼン-1,3-ジカルボン酸（イソフタル酸）、ベンゼン-1,4-ジカルボン酸（テレフタル酸）、エタン二酸（シュウ酸）等のジカルボン酸化合物が挙げられる。2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、無水1,2-シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸化合物や複数のカルボキシル基を含む化合物の酸無水物が挙げられる。2つのカルボキシル基を有する化合物の酸無水物の誘

40

50

導体としては、ジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等の、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が置換基（例えば、アルキル基、フェニル基等）で置換されたものが挙げられる。これらのうち、工業的に適用しやすく、また、ガス化しやすいことから、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸が好ましい。

【0047】

さらに、セルロースの親水基に対して、疎水化処理（カルボン酸系化合物を修飾）した後に、アルキレンオキシドを付加して、親水性を向上する処理を二次的に行っても良い。また、前述の疎水化剤を2種類以上添加してもよい。

【0048】

また、解繊処理を行い、セルロースを微細化（ナノ化）してもよい。解繊処理（微細化処理）には、化学処理法や機械処理法などがある。これらを組み合わせた方法を用いてもよい。このような解繊処理（微細化処理）により、繊維長さ（L）が3 nm以上、10 μm以下、アスペクト比（長さL／直径D）が0.005以上、10000以下のC e N Fを得ることができる。このようにセルロース繊維をナノメートルサイズまで微細化したものをセルロースナノファイバー（C e N F）という。

【0049】

上記のようなセルロースの微細化（ナノ化）は、疎水化の前に行ってもよく、また、疎水化の後に行ってもよい。

【0050】

（溶媒に分散させた疎水化C e N Fの調製方法）

疎水化C e N Fは、凝集を防止し、スラリー中への分散性を高めるため、溶媒に分散させた状態で用いることが好ましい。

【0051】

図3は、溶媒に分散させた疎水化C e N Fの調製工程を示す図である。例えば、図3に示すようにセルロース（固体、例えば、粉状）と無水コハク酸（固体、例えば、タブレット状）を、100℃以上で混合する。例えば、加圧ニーダを用いて125℃で20分、混合する。セルロースと無水コハク酸の重量は例えば90 wt %（重量%、質量%）、10 wt %である。

【0052】

上記のような加熱状態での攪拌により、エステル反応が生じ、疎水化セルロースが生成する。この後、未反応の無水コハク酸を除去するため、アセトンなどで洗浄を行う。

【0053】

次いで、生成した疎水化セルロースを水系溶媒（水及び／又はアルコール類等、ここでは、水（H₂O））に分散させ、微細化処理（解繊処理、ナノ化）を行う。例えば、微細化装置（スターバースト）を用い、245 MPa、10 Passの処理を行い、セルロースをナノ化する。これにより、水系溶媒（例えば、水）に分散された疎水化C e N Fを得ることができる。

【0054】

（負極用スラリーの調製工程）

次いで、負極用スラリーの調製工程について説明する。負極用スラリーは、前述した、負極活物質、有機溶媒系バインダおよび疎水化C e N F（水に分散させたもの）を有機溶媒に添加することにより調製される。なお、上記の他、導電剤、分散剤などの他の添加剤をさらに加えてもよい。図4は、負極用スラリーの調製工程例を示す図である。図4を参照しながら、負極用スラリーの調製工程の一例について説明する。

【0055】

まず、有機溶媒系バインダ、有機溶媒、疎水化C e N F（水に分散させたもの）を混合することにより、混合液1を調製する。この際、導電剤および分散剤などの他の添加剤をさらに加えてもよい。この混合液1を攪拌（例えば、1分程度、1000 rpmで攪拌）する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスペー）を用いることができる。

10

20

30

40

50

【0056】

次いで、混合液1に、負極活物質として、黒鉛およびナノSiを添加し、さらに、導電剤として、例えば、CNT、アセチレンブラック（AB）を添加した後攪拌し、混合液2を調製する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスパー）を用い、例えば、30分程度、3000rpmで攪拌する。

【0057】

次いで、混合液2にアルコール添加した後攪拌し、混合液3を調製する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスパー）を用い、例えば、1分程度、3000rpmで攪拌する。

【0058】

このようにして、負極用スラリーを得ることができる。このようにして得られた負極用スラリーの粘度は、6200mPa s（35℃）であり、後述する負極用スラリー4のような気泡は目視では確認できなかった。また、塗布性は良好であり、例えば、後述する装置により負極合剤層を形成した際、層に気泡などに基づく欠陥は確認されなかった。負極用スラリーの粘度としては、塗布性を考慮して、3000～5000mPa sとすることが好ましい。

【0059】

このように、本実施の形態においては、有機溶媒系バインダを用いることで、負極用スラリーに生じる気泡を低減し、負極合剤層の特性を向上させることができる。

【0060】

なお、前述したその他の添加剤である導電剤としては、上記AB、CNTの他、ケッチェンブラック、カーボンナノファイバーなどを用いることができる。また、分散剤としては、界面活性剤を用いることができる。その他の添加剤として、分散剤の他、増粘剤などを用いてもよい。

【0061】

（負極の形成工程）

集電体（例えば、銅箔）の表面に、上記負極用スラリーを塗布、乾燥し、負極合剤層を形成する。このようにして、集電体（例えば、銅箔）と負極合剤層とを有する負極を形成することができる（図1（A）参照）。

【0062】

負極用スラリーの塗布方法に制限はないが、例えば、ダイコーターを用いることができる。そして、塗布層を乾燥させることにより、基材Sの表面に負極合剤層を形成することができる。このようにして基材（例えば、集電体である銅箔）Sと負極合剤層とを有する負極を形成することができる。

【0063】

図5は、本実施の形態の負極の製造装置の構成を示す模式図である。図5に示す製造装置は、基材（集電体）Sを巻き出す巻出し部（搬出部）UWと、基材（集電体）Sを巻き取る巻取り部（搬入部）WDとを有する。基材（集電体）Sは、巻出し部UWから巻取り部WDまで連続して配置されており、巻出し部UWと、巻取り部WDとの間において、基材Sの表面（第1面）に負極合剤層（負極用スラリーSLの塗布層）1Mが形成され、負極が完成する。この製造装置によれば、巻物状（巻かれた帯状）の基材Sを連続的に処理でき、効率的に負極を形成することができる。なお、本明細書において、巻出し部UW側を上流、巻取り部WDを下流と言う場合がある。

【0064】

具体的に、巻出し部UWと巻取り部WDとの間には、塗布部20、乾燥部（乾燥炉）30が少なくとも1つ以上配置されている。基材Sは、複数のロール（ガイドロール）Rによってガイドされつつ、各処理部において、処理され、その表面に負極合剤層（負極用スラリーSLの塗布層）1Mが形成される。以下に詳細に説明する。

【0065】

巻出し部UWから巻き出された基材Sは、複数のロールRによってガイドされ、塗布部

10

20

30

40

50

20まで搬送される。塗布部20には、塗液タンクTと、ポンプPと、スリットダイDとが設けられている。スリットダイDには、塗液タンクTからポンプPを介して塗液である負極用スラリーSLが供給されている。なお、負極用スラリーSLの供給管と塗液タンクTとの間にはバルブBが設けられている。図6は、スリットダイを用いた負極用スラリーの塗布の様子を示す斜視図である。図6に示すように、負極用スラリーSLがスリットダイDの内部のマニホールドからダイ先端のスリット（吐出部）を介して基材S上に塗布され、塗布層（SL）が形成される。

【0066】

塗布層（SL）が形成された基材Sは、ロールRによってガイドされ、乾燥部30まで搬送される。乾燥部30においては、図示しないノズルから加熱空気が導入されている。加熱空気の温度は、図示しない加熱部（ヒータなど）により温度制御されている。乾燥部30の温度は、100℃以下、例えば、70℃程度である。この乾燥部30において、塗布層（SL）の液体成分を気化させ、負極合剤層1Mとする。

10

【0067】

このように、上記負極用スラリーSLを用いることで、効率的に高精度の負極を形成することができる。特に、上記負極用スラリーSLによれば気泡が少なく、塗布性が良好であり、基材Sの搬入速度を10m/min以上としても、良好な負極を形成することができる。

【0068】

なお、乾燥部30の下流に圧延部を設けてもよい。例えば、2つのロール間の狭い隙間を基材Sおよび塗布層の積層体を通すことにより、塗布層を圧延することができる。圧延部は、塗布部20と乾燥部30の間に設けてもよい。

20

【0069】

また、ダイコーターに代えてグラビアコーターを用いてもよい。また、基材Sの両面に負極用スラリーSLを塗布してもよい。この場合、基材Sの片面ずつに順次負極用スラリーSLを塗布してもよく、図5に示す処理の間に、基材Sの両面に負極用スラリーSLを塗布してもよい。

【0070】

水系バインダを用いた場合の負極用スラリーの調製工程例を図7に示す。図7に示すように、水系バインダ、水を混合することにより、混合液1を調製する。この際、導電剤および分散剤などの他の添加剤をさらに加えてもよい。この混合液1を攪拌（例えば、1分程度、1000rpmで攪拌）する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスパー）を用いることができる。

30

【0071】

次いで、混合液1に、負極活物質として、黒鉛、ナノSiおよび他の負極活物質（例えば、アセチレンブラック（AB））を添加した後攪拌し、混合液2を調製する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスパー）を用い、例えば、30分程度、1000～4000rpmで攪拌する。

【0072】

次いで、混合液2にアルコール添加した後攪拌し、混合液3を調製する。攪拌には高速攪拌機（例えば、ホモディスパー）を用い、例えば、1分程度、1000～4000rpmで攪拌する。

40

【0073】

〔正極〕

正極（正極板、正極シート）は、前述したように、集電体およびその上部に設けられた正極合剤層を有する。正極合剤層は、集電体の上部に設けられた少なくとも正極活物質を含む層である。

【0074】

正極活物質としては、例えば、NCA（リチウムニッケルコバルトアルミニウム系酸化物、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム（Li(Ni, Co, Al)O₂））

50

、NCM（リチウムニッケルコバルトマンガン系酸化物、ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム（ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ ））などの三元系金属酸リチウムを用いることができる。また、正極合剤層は、上記正極活物質を結着させるためのバインダを含む。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のような可塑性フッ素系樹脂系バインダを用いることができる。また、負極の場合と同様に、正極合剤層には、導電剤、増粘剤、分散剤などが含まれていてもよい。

【0075】

正極用の集電体としては、金属薄膜を用いることができる。金属材料としては、アルミニウム、ステンレス鋼（SUS）等を用いることができる。また、これらの表面にニッケルなどのメッキが施されたものを用いてもよい。なお、後述する実施例においては、正極を省略したハーフセル（対極はLi金属）にて評価を行った。

【0076】

〔セパレータ〕

セパレータとしては、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの樹脂、ガラス繊維、不織布等を用いることができる。

【0077】

〔電解液〕

電解液は、電解質塩と電解質溶媒から構成される。電解質塩としては、リチウム塩を用いることができる。中でも、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、テトラフルオロボウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_4 ）、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイルミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンイルミド（ $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ）、リチウムビスオキサレートボレート（ LiBC_4O_8 ）、などからなる群より選択される少なくとも1種以上を用いることができる。電解質溶媒としては、例えば、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）、ジフェニルカーボネート、γ-ブチロラクトン（GBL）、γ-バレロラクトン、メチルフォルメート（MF）、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（EVC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、エチレンサルファイト（ES）よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。特に、上記EC、PCなどの環状カーボネートと、DMC、DEC、EMCなどの鎖状カーボネートとの混合物を用いることが好ましい。これらの混合比において、例えば、環状カーボネートの割合を10～90体積%の範囲で調製することができる。このうち、さらに、VCまたは、EVC、FEC、ESを添加したものを用いることが好ましい。

【0078】

〔実施例〕

以下、本実施の形態を実施例に基づいて詳細に説明するが、以下の実施例は一例であり、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0079】

<試料1>

（負極用スラリー1の作製）

前述の「負極用スラリーの調製工程」に順じて負極用スラリーを作製した。

【0080】

まず、バインダ（PIをNMPに溶解したもの、11wt%）および疎水化CeNF（水に分散させたもの、固形成分濃度0.5wt%、酸価：76.5mg/g）をホモディスパーを用いて、1000rpmの回転速度で混合した。疎水化CeNFについては、水

10

20

30

40

50

に分散させたものであって、酸価が 76.5 mg/g のものをを用いた。また、疎水化 CeNF の添加量としては、負極用スラリー1中の固形成分（即ち、負極合剤となる部分）中の割合が $0.5 \text{ wt\%}$ となるように、水分散液の添加量を調製した。水分散液中の疎水化 CeNF の濃度は $4 \text{ wt\%}$ である。なお、酸価は、試料1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表され、例えば、 $30 \sim 300 \text{ mg/g}$ の範囲で調製することができる。

【0081】

次いで、負極活物質である黒鉛と、ナノ Si を9：1の重量比で投入し、さらに、他の負極活物質としてカーボンナノチューブ（CNT）を添加した後、ホモディスパーで 3000 rpm の回転速度で24分間混合した。黒鉛、ナノ Si 、CNTの添加量はそれぞれ $78.3 \text{ wt\%}$ 、 $8.7 \text{ wt\%}$ 、 $2 \text{ wt\%}$ である。この後、アルコールを添加し、1分間の攪拌を行い、負極用スラリー1を得た。負極材料の添加量を表1に示す。

【0082】

なお、ここではナノ Si として、炭素コートされたナノ Si を用いた（平均粒径 45 nm 、コート厚 $2 \sim 3 \text{ nm}$ ）。また、黒鉛としては、平均粒径が $22 \mu\text{m}$ のものを使用した。

【0083】

（負極1の作製）

前述の「負極の形成工程」に順じて負極を作製した。上記負極用スラリー1をダイコーターを用いて、集電体に塗布し、 70°C の乾燥炉で乾燥した。集電体としては、Niメッキ鋼箔を用いた。

【0084】

（電池1の作製）

作製した負極1と、対極の Li 金属と、厚み $100 \mu\text{m}$ のガラス繊維（セパレータ）とを組み合わせ、ハーフセルのコイン型電池（試料1）を作製した。電解液は、 1 mol/L の LiPF_6 （ $\text{EC}:\text{DEC} = 1:1 \text{ Vol\%}$ 、 $\text{VC}:\text{1 wt\%}$ ）を用いた。コイン型電池は、図1、図2に示す正極を Li 金属とし、この Li 金属、負極およびセパレータの積層体（電極群ともいう）を、コイン型の缶の内部に収容し、電解液を注入した後、蓋を閉め、封止したものである。例えば、缶の底部に Li 金属が接し、蓋の裏面に負極が接するように、上記積層体が配置される。

【0085】

<試料2>

（負極用スラリー2の作製）

前述の負極用スラリー1のバインダ（PIをNMPに溶解したもの）を $11 \text{ wt\%}$ から $5 \text{ wt\%}$ とし、その差分を黒鉛と、ナノ Si とで9：1となるように調製した以外は、負極用スラリー1と同様にして負極用スラリー2を作製した。

【0086】

（負極2の作製）

前述の負極1の場合と同様にして負極2を作製した。

【0087】

（電池2の作製）

作製した負極2を用い、電池1の場合と同様にして電池2を作製した。

【0088】

<試料3>

（負極用スラリー3の作製）

前述の負極用スラリー1の黒鉛と、ナノ Si との割合を8：2となるように調製した以外は、負極用スラリー1と同様にして負極用スラリー3を作製した。

【0089】

（負極3の作製）

前述の負極1の場合と同様にして負極3を作製した。

【0090】

10

20

30

40

50

(電池 3 の作製)

作製した負極 3 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 3 を作製した。

【0091】

<試料 4>

(負極用スラリー 4 の作製)

前述の負極用スラリー 1 のバインダを水系（ここでは、SBR を水に分散したもの、1 wt %）とし、かつ、疎水化 C e N F を未添加として、負極用スラリー 4 を作製した。なお、水系バインダを用いた場合には、ナノ S i を多量に添加することが困難であったため、その一部を S i O に変えて負極用スラリー 4 を作製した。具体的には、ナノ S i を 4 wt %、S i O を 8.5 wt % とし、黒鉛を 81 wt %、他の負極活物質としてアセチレンブラック（A B）を 2 wt % とした。負極用スラリー 4 には気泡が確認された。

10

【0092】

(負極 4 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 4 を作製した。

【0093】

(電池 4 の作製)

作製した負極 4 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 4 を作製した。

【0094】

<試料 5>

(負極用スラリー 5 の作製)

前述の負極用スラリー 1 のバインダ（P I を N M P に溶解したもの）を 11 wt % から 7 wt % とし、その差分を黒鉛と、ナノ S i とで 9 : 1 となるように調製した以外は、負極用スラリー 1 と同様にして負極用スラリー 5 を作製した。

20

【0095】

(負極 5 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 5 を作製した。

【0096】

(電池 5 の作製)

作製した負極 5 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 5 を作製した。

【0097】

<試料 6>

(負極用スラリー 6 の作製)

前述の負極用スラリー 1 のバインダ（P I を N M P に溶解したもの）を 11 wt % から 9 wt % とし、その差分を黒鉛と、ナノ S i とで 9 : 1 となるように調製した以外は、負極用スラリー 1 と同様にして負極用スラリー 6 を作製した。

30

【0098】

(負極 6 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 6 を作製した。

【0099】

(電池 6 の作製)

作製した負極 6 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 6 を作製した。

40

【0100】

<試料 7>

(負極用スラリー 7 の作製)

前述の負極用スラリー 1 の疎水化 C e N F（水に分散させたもの、酸価：76.5 mg / g）を 0.5 wt % から 0.3 wt % とした以外は、負極用スラリー 1 と同様にして負極用スラリー 7 を作製した。なお、疎水化 C e N F は、1 wt % 以下であるため、固形成分としてカウントしていないが、疎水化 C e N F を含め固形成分を 100 wt % と算定してもよい。

【0101】

50

(負極 7 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 7 を作製した。

【0102】

(電池 7 の作製)

作製した負極 7 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 7 を作製した。

【0103】

<試料 8>

(負極用スラリー 8 の作製)

前述の負極用スラリー 1 の疎水化 C e N F (水に分散させたもの、酸価: 76.5 mg / g) を 0.5 wt % から 0.25 wt % とした以外は、負極用スラリー 1 や 7 と同様にして負極用スラリー 8 を作製した。

10

【0104】

(負極 8 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 8 を作製した。

【0105】

(電池 8 の作製)

作製した負極 8 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 8 を作製した。

【0106】

<試料 9>

(負極用スラリー 9 の作製)

前述の負極用スラリー 1 の疎水化 C e N F に代えて疎水化していない C e N F (未処理 C e N F とも言う) を用いた以外は、負極用スラリー 2 と同様にして負極用スラリー 9 を作製した。

20

【0107】

(負極 9 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 9 を作製した。

【0108】

(電池 9 の作製)

作製した負極 9 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 9 を作製した。

【0109】

<試料 10>

(負極用スラリー 10 の作製)

前述の負極用スラリー 1 の疎水化 C e N F を未添加とする以外は、負極用スラリー 2 と同様にして負極用スラリー 10 を作製した。

30

【0110】

(負極 10 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 10 を作製した。

【0111】

(電池 10 の作製)

作製した負極 10 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 10 を作製した。

40

【0112】

<試料 11>

(負極用スラリー 11 の作製)

前述の負極用スラリー 1 の黒鉛と、ナノ S i との割合を 8 : 2 となるように調製した以外は、負極用スラリー 6 と同様にして負極用スラリー 11 を作製した。

【0113】

(負極 11 の作製)

前述の負極 1 の場合と同様にして負極 11 を作製した。

【0114】

(電池 11 の作製)

50

作製した負極 1 1 を用い、電池 1 の場合と同様にして電池 1 1 を作製した。
【 0 1 1 5 】
【表 1】

負極									
	黒鉛	ナノSi	導電剤		疎水化CeNF	バインダ	集電体	設計電気容量	
			AB	CNT					
試料1	78.3wt%	8.7wt%	0wt%	2wt%	0.5wt%	PI:11wt%	Niメッキ鋼箔	600mAh/g	
試料2	83.7wt%	9.3wt%	0wt%	2wt%	0.5wt%	PI:5wt%		800mAh/g	
試料3	69.6wt%	17.4wt%	0wt%	2wt%	0.5wt%	PI:11wt%		500mAh/g	
試料4	81wt%	ナノSi 4wt% SiO 8.5wt%	2wt%	0wt%	0wt%	水系SBR:4%	Niメッキ鋼箔	600mAh/g	
試料5	81.9wt%	9.1wt%	0wt%	2wt%	0.5wt%	PI:7wt%			
試料6	80.1wt%	8.9wt%			PI:9wt%				
試料7	83.7wt%	9.3wt%			0.3wt%	PI:5wt%			
試料8					0.25wt%				
試料9					未処理 CeNF0.5wt%				
試料10	71.2wt%	17.8wt%	0wt%	2wt%	0wt%	PI:9wt%	800mAh/g		
試料11					0.5wt%				

【 0 1 1 6 】
(初期特性)

作製した電池について、30℃の環境下において、電池電圧1mV～1Vの範囲内で、0.46mAの定電流で、コイン型電池（試料1、2、5、6）の初期特性を調べた。図8は、コイン型電池（試料1、2、5、6）の初期特性を示すグラフである。横軸は、容量（Capacity、(mAh/g)）であり、縦軸は、電圧（E、(V)）である。

【 0 1 1 7 】

図 8 に示すように、いずれの試料においても、良好な初期特性を示した。そして、バインダ（PI を NMP に溶解したもの）の添加量が 5 wt % → 7 wt % → 9 wt % → 11 wt % と増加するにしたがって、容量が大きくなることが判明した。通常、バインダの量を増加させた場合、容量は低下す傾向にある。これに対し、本実施例の上記試料においては、逆の傾向が確認されたことから、バインダ（PI を NMP に溶解したもの）と疎水化 CeNF（水に分散させたもの）の併用により、充放電に伴うナノ Si の膨張収縮が抑制され、電池容量の向上が見られたものと考察できる。なお、図 9 は、水系溶媒を用いた電池 4 の場合の初期特性を示すグラフである。この水系バインダを用いた電池 4 の場合には、上記試料 1、2、5、6 のいずれのものよりも、電池容量が低かった。なお、電池 4 においては、目視による塗布層の欠陥がない部分を用いた。

【0118】

（サイクル特性）

作製した電池について、30℃の環境下において、電池電圧 1 mV ~ 1 V の範囲内で、0.46 mA の定電流で、コイン型電池（試料 1、2、5、6）のサイクル特性を調べた。図 10 は、コイン型電池（試料 1、2、5、6）のサイクル特性を示すグラフである。横軸は、サイクル数（Cycle number）であり、縦軸は、放電容量（Discharge capacity (mAh/g)）である。

【0119】

図 10 に示すように、いずれの試料（試料 1、2、5、6）においても、サイクル数が増加しても良好な放電容量を示した。また、いずれの試料（試料 1、2、5、6）においても、CeNF が未添加である試料 10 より、良好な放電容量を示した。また、バインダ（PI を NMP に溶解したもの）の添加量が 5 wt %、7 wt % については、サイクル特性に大きな差は見られなかったが、添加量が 9 wt % のものよりも、11 wt % のものの方がサイクル特性が良好であり、添加量が 11 wt % のものについては、試料 1、2、5、6、10 の中で最もサイクル特性が良好であった。ここでは、疎水化 CeNF の添加量を 0.5 wt % と均一とした試料を比較しているため、バインダ（PI を NMP に溶解したもの）と疎水化 CeNF との比によってより効果的な電池が得られるものと考察される。

【0120】

図 11 は、疎水化 CeNF の添加量の異なるコイン型電池（試料 2、7、8）のサイクル特性を示すグラフである。横軸は、サイクル数（Cycle number）であり、縦軸は、放電容量（Discharge capacity (mAh/g)）である。

【0121】

図 11 に示すように、いずれの試料においても、CeNF が未添加である試料 10 や未処理 CeNF を用いた試料 9 より、良好な放電容量を示した。そして、疎水化 CeNF の添加量が 0.25 wt % → 0.3 wt % → 0.5 wt % と増加するにしたがって、容量が大きくなっており、サイクル数の増加に伴う放電容量の低下も小さかった。

【0122】

また、上記試料（試料 2、7、8）においては、ナノ Si との割合を重量比で 1 割としたが、ナノ Si との割合を 2 割とした試料 3、11 について、サイクル特性を調べた。

【0123】

図 12 は、ナノ Si との割合を 8 : 2 としたコイン型電池（試料 3、11）のサイクル特性を示すグラフである。横軸は、サイクル数（Cycle number）であり、縦軸は、放電容量（Discharge capacity (mAh/g)）である。

【0124】

図 12 に示すように、いずれの試料においても、CeNF が未添加である試料 10 や未処理 CeNF を用いた試料 9 より、良好な放電容量を示した。そして、ナノ Si の割合が大きい分だけ、放電容量が向上した。また、上記試料 3、11 においても、バインダ（PI を NMP に溶解したもの）の添加量が 9 wt % → 11 wt % と増加するにしたがって、容量が大きくなることが確認できた。

【0125】

(考察)

上記実施例および発明者の他の実験から負極用スラリーのより良い組成について以下に考察する。

【0126】

ナノSiを含有した負極用スラリーとしては、疎水化C₆NFおよび有機溶媒系バインダを用いることが好ましい。

【0127】

疎水化C₆NFの添加量としては、0.25wt%以上が好ましく、0.25～0.5wt%の範囲でも、良好な結果が得られることが判明した。そして、この疎水化C₆NFは、水系の溶媒に分散させたものを用いてもよい。前述したように、ナノSiは、水と反応し得るが、疎水化C₆NFの添加量は、例えば、バインダより添加量が少なく、その溶媒（分散媒）の量も少ない。よって、水分散の疎水化C₆NF中の水は悪影響を及ぼさない。水分散液中の疎水化C₆NFの濃度は、例えば、0.05～1wt%である。また、その添加量は、負極用スラリーの溶媒全量100mlに対して、0.05～1ml程度であり、負極用スラリーの溶媒全量の1wt%以下とすることが好ましい。

【0128】

負極用スラリー中の疎水化C₆NFの含有量は、その固形成分（負極活物質とバインダの総量）に対して0.01wt%以上であることが好ましく、0.02wt%以上とすることがより好ましい。

【0129】

また、負極用スラリーの黒鉛と、ナノSiとの比としては、9：1～8：2で良好な結果が得られた。これにより、負極活物質中のナノSiの割合は、1～2割（上記実施例では、8.7～17.8wt%）であっても良好な結果が得られることが判明した。

【0130】

また、有機溶媒系バインダの添加量は、負極用スラリーの固形成分（負極合剤）の5～11wt%でも、良好な結果が得られることが判明した。

【0131】

上記実施例は、いずれも大気下でスラリー、電極および電池が形成されている。ここで、前述したように僅かであれば水系の溶媒を用いてもよく、また、大気中の水分の影響は受け難い。よって、本実施の形態のスラリー、電極および電池の形成においては、湿度や温度を厳格に管理したドライブスで行う必要はなく、大気下での形成が可能であり、大変有用である。

【0132】

(実施の形態2)

実施の形態1の実施例においては、コイン型電池を作製したが、実施の形態1で説明した負極の適用電池構造に制限はなく、例えば、円筒形の電池の負極として用いることができる。図13は、円筒形のリチウムイオン電池の構成を示す断面斜視図である。図13に示すリチウムイオン電池は、円筒形の缶106を有しており、この缶106には、帯状の正極101および負極103がセパレータSPを介して捲回された電極群が収容されている。例えば、上記帯状の正極101や負極103は、集電体の両面に電極合剤層が形成されている。また、電極群の上端面の正極集電タブは、正極キャップに接合されている。電極群の下端面の負極集電タブは、缶106の底部に接合されている。なお、缶106の外周面には、絶縁被覆（図示せず）が設けられている。また、缶106内には、電解液（図示せず）が注液されている。なお、ここでは、円筒形の電池を例に説明したが、角型の電池とすることもできる。

【0133】

また、上記実施例においては、バインダとして、ポリイミド（PI）を用いたが、他の有機溶媒系バインダを用いてもよい。有機溶媒系バインダとしては、ナノSiの接着性の向上の観点から上記ポリイミド（PI）や、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いることが好ましい。

【0134】

(実施の形態3)

実施の形態1においては、ホモディスパーなどの攪拌機を用いて負極用スラリーを調製したが、押出機を用いて負極用スラリーを調製してもよい。

【0135】

図14は、押出機を用いた負極用スラリーの調製方法を示す断面図である。図14に示すように、押出機は、シリンダ111と、シリンダ111の内部に配置されたスクリュSCとを有している。スクリュSCには、図示しないスクリュの駆動部が接続されている。シリンダ111には、シリンダ111の上流側から3つの供給口113a、113b、113cが設けられている。また、シリンダ111の先端には吐出ノズル119が設けられている。

10

【0136】

例えば、供給口113aから、負極活物質（例えば、黒鉛、ナノSi、他の負極活物質）を加え、スクリュSCの回転により混合しながら、供給口113bから有機溶媒系バインダ、有機溶媒、および疎水化CeNF（水に分散させたもの）を添加する。次いで、供給口113cからアルコール（調製用溶媒）を添加し、スクリュSCの回転により混合する。これにより、負極用スラリーが調製され、吐出ノズル119から吐出される。

【0137】

また、正極用スラリーについても同様の押出機を用いて調製することができる。図15は、押出機を用いた正極用スラリーの調製方法を示す断面図である。例えば、供給口113aから、バインダ、添加剤を加え、スクリュSCの回転により混合しながら、供給口113bから有機溶媒（例えば、NMP）を添加する。次いで、さらに、供給口113cから正極活物質を添加し、スクリュSCの回転により混合する。これにより、正極用スラリーが調製され、吐出ノズル119から吐出される。

20

【0138】

(実施の形態4)

実施の形態1においては、疎水化CeNFの分散溶媒として水系溶媒（水及び／又はアルコール類等、ここでは、水（H₂O））を用いたが、有機溶媒を用いてもよい。前述したように、疎水化CeNFは、凝集を防止し、スラリー中への分散性を高めるため、溶媒に分散させた状態で用いることが好ましい。ここでは、水系溶媒に分散させた疎水化CeNFの水系溶媒を有機溶媒に置換することで、有機溶媒に分散させた疎水化CeNFを得る方法について説明する。

30

【0139】

(有機溶媒に分散させた疎水化CeNFの調製方法)

図16は、有機溶媒に分散させた疎水化CeNFの調製工程を示す図である。ここでは、有機溶媒としてNMP、疎水化剤であるカルボン酸系化合物として無水コハク酸を用いた場合において、NMP分散疎水化CeNFを調製する方法について説明する。

【0140】

図16(A)に示すように、セルロース（固体、例えば、粉状）と無水コハク酸（固体、例えば、タブレット状）を、100℃以上で混合する。例えば、加圧ニーダを用いて125℃で20分、混合する。セルロースと無水コハク酸の重量割合は例えば90wt%、10wt%である。

40

【0141】

上記のような加熱状態での攪拌により、エステル反応が生じ、疎水化セルロースが生成する。この後、未反応の無水コハク酸を除去するため、アセトンなどで洗浄を行う。

【0142】

次いで、生成した疎水化セルロースを水系溶媒（水及び／又はアルコール類等、ここでは、水（H₂O））に分散させ、微細化処理（解繊処理、ナノ化）を行う。例えば、微細化装置（スターバースト）を用い、245MPa、10Passの処理を行い、セルロースをナノ化する。ここまでは、図3を参照しながら説明した水系溶媒に分散させた疎水化

50

C e N F の調製方法と同様である。これにより、疎水化 C e N F を得ることができる。ここで、この段階での疎水化 C e N F は、水系溶媒に分散された状態であり、この水系溶媒を N M P （有機溶媒）に置換する。例えば、図 1 6 （ B ） に示すように、ロータリーエバポレータを用いて水系溶媒（ここでは、水（H₂O））を徐々に有機溶媒（ここでは、N M P ）と置換する。

【 0 1 4 3 】

まず、疎水化 C e N F が分散した水系溶媒に有機溶媒（例えば、N M P ）を添加し、混合溶液を形成する。この際、溶媒を 1 0 0 w t % とした場合、疎水化 C e N F （固形分）が 0 . 1 ~ 2 0 w t % となるように混合溶液を調製する。このようにして有機溶媒（例えば、N M P ）に分散された C e N F を得ることができる。

10

【 0 1 4 4 】

次いで、上記混合溶液を攪拌しながら、水系溶媒（ここでは、水（H₂O））を蒸発させ混合溶液から除去することにより有機溶媒（ここでは、N M P ）の濃度を高める。

【 0 1 4 5 】

以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態及び実施例に基づき具体的に説明したが、本発明は上記実施の形態または実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

【符号の説明】

【 0 1 4 6 】

1 M 負極合剤層

20

1 S 集電体

1 T 負極端子

2 M 正極合剤層

2 S 集電体

2 T 正極端子

2 0 塗布部

3 0 乾燥部

1 0 1 正極

1 0 3 負極

1 0 6 缶

30

1 1 1 シリンダ

1 1 3 a 供給口

1 1 3 b 供給口

1 1 3 c 供給口

1 1 9 吐出ノズル

B バルブ

D スリットダイ

P ポンプ

R ロール

S 基材

40

S C スクリュー

S L 負極用スラリー

S P セパレータ

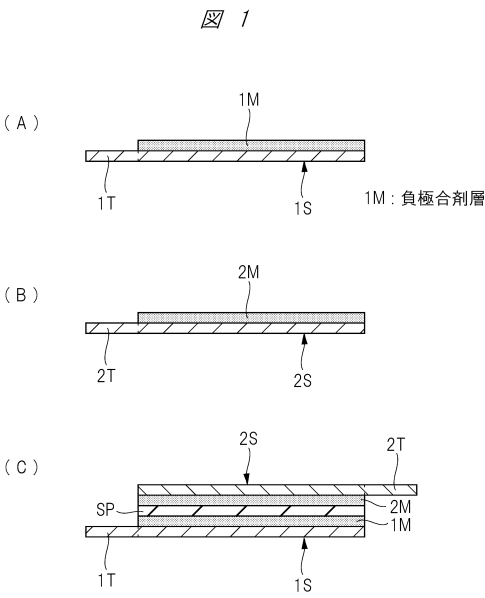
T 塗液タンク

U W 巻出し部

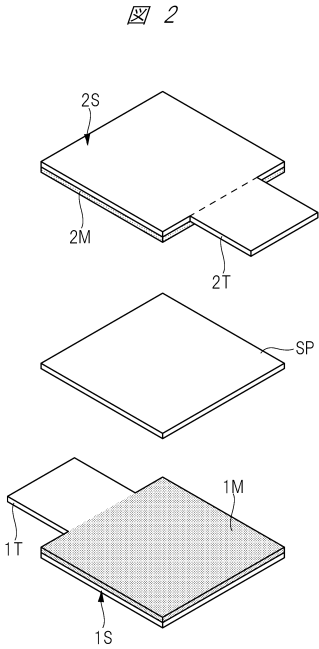
W D 巻取り部

50

【図面】
【図 1】



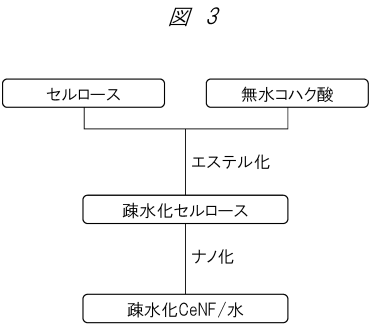
【図 2】



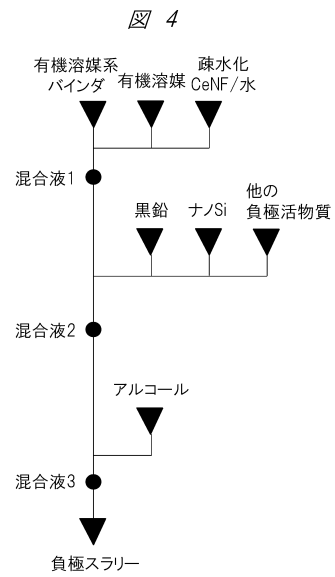
10

20

【図 3】



【図 4】

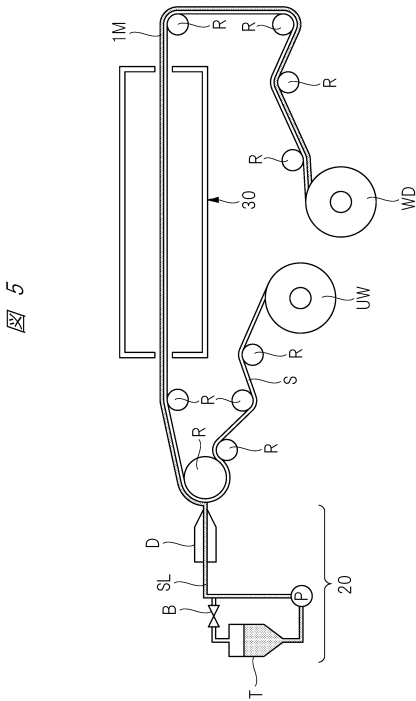


30

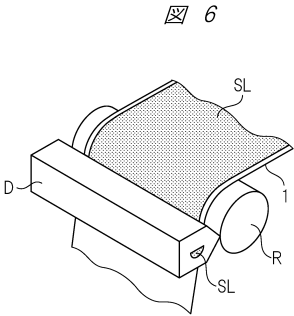
40

50

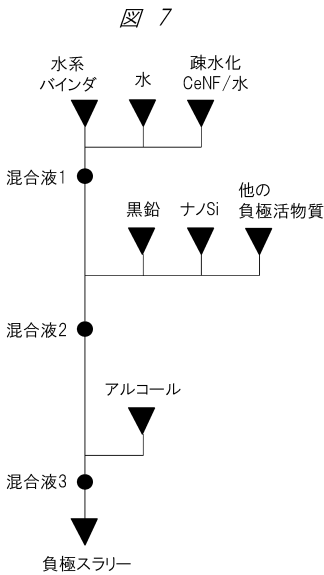
【図 5】



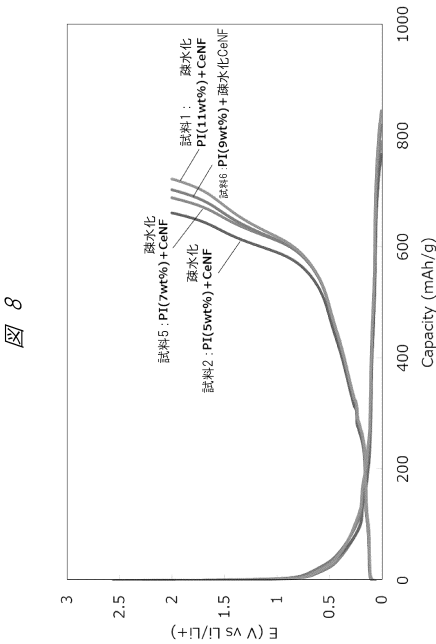
【図 6】



【図 7】



【図 8】



10

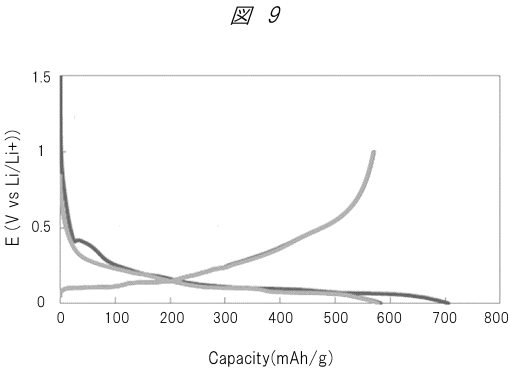
20

30

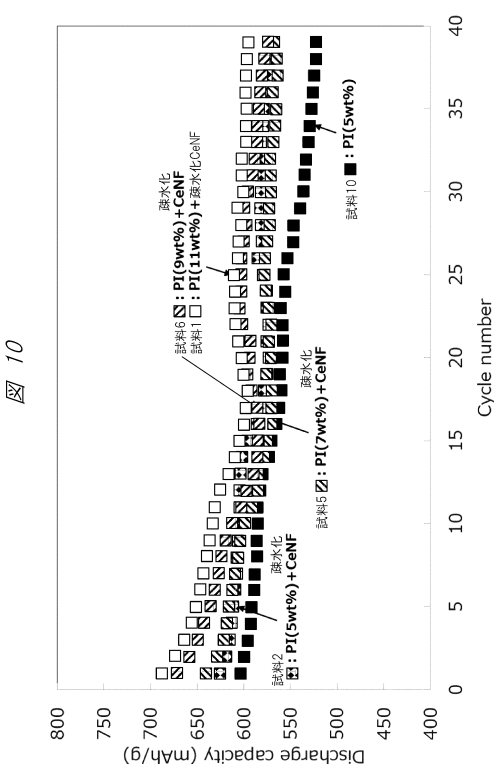
40

50

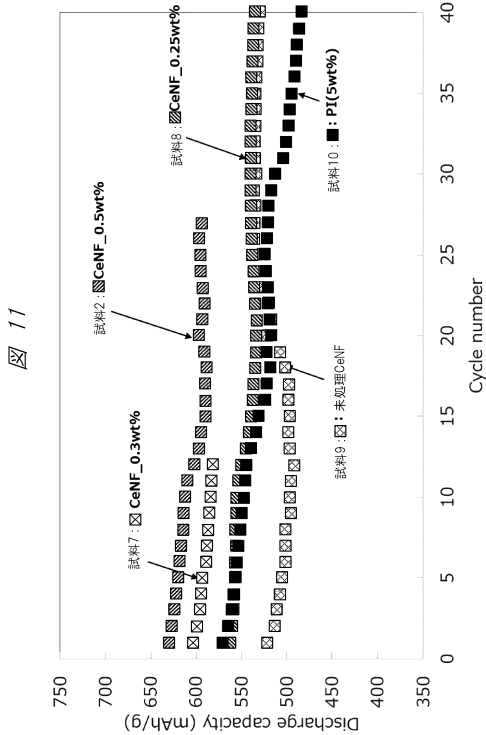
【図 9】



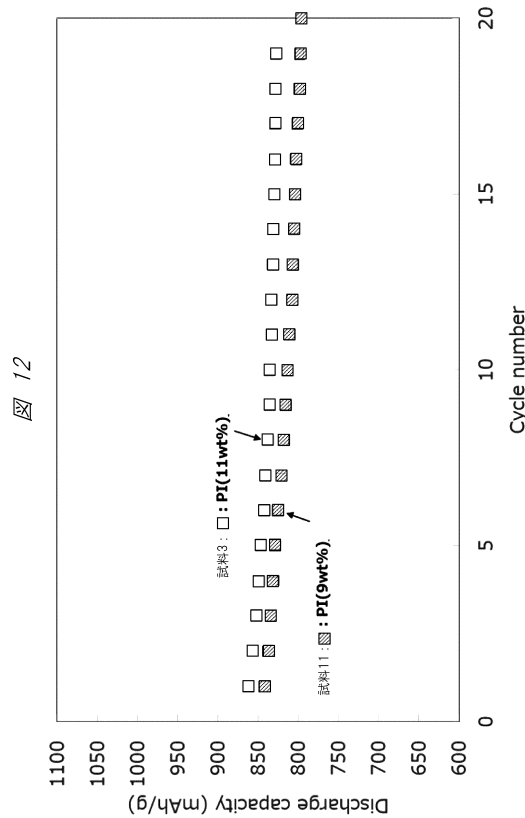
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

20

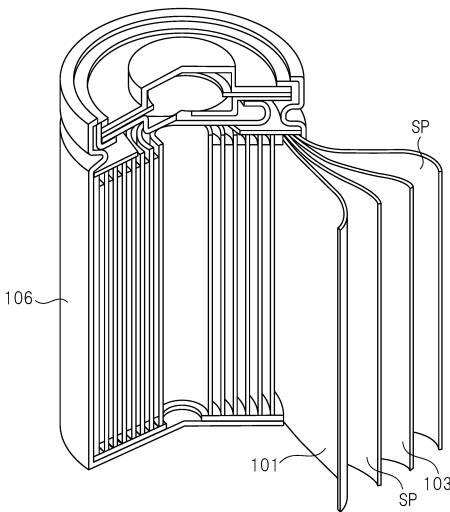
30

40

50

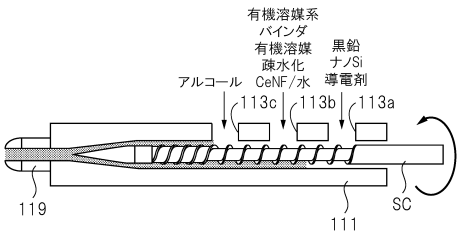
【図 1 3】

図 13



【図 1 4】

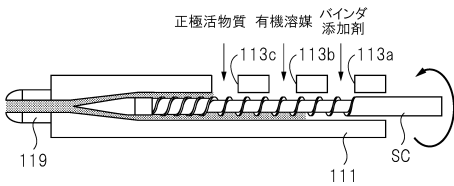
図 14



10

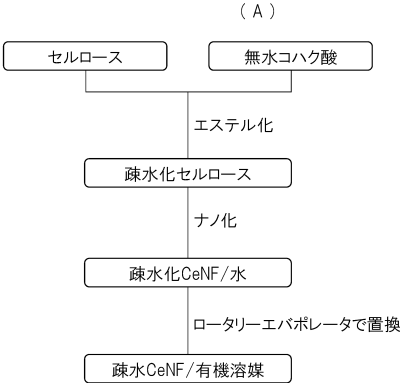
【図 1 5】

図 15



【図 1 6】

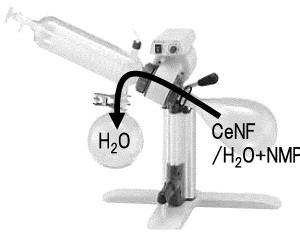
図 16



20

30

(B)



40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/0566(2010.01)

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/058(2010.01)

H 0 1 M 10/058

山形県米沢市城南4丁目3番16号 国立大学法人山形大学 有機エレクトロニクスイノベーション
センター内

審査官 村岡 一磨

(56)参考文献

特表2018-529206(JP, A)

国際公開第2020/090014(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4/134

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 10/058

H 0 1 M 4/1395