

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7702660号
(P7702660)

(45)発行日 令和7年7月4日(2025.7.4)

(24)登録日 令和7年6月26日(2025.6.26)

(51)国際特許分類

H O 1 M

4/134(2010.01)

H O 1 M

4/38 (2006.01)

H O 1 M

4/62 (2006.01)

H O 1 M

10/0525(2010.01)

F I

H O 1 M

4/134

H O 1 M

4/38

Z

H O 1 M

4/62

Z

H O 1 M

10/0525

請求項の数 3 (全11頁)

(21)出願番号

特願2021-574685(P2021-574685)

(86)(22)出願日

令和3年1月21日(2021.1.21)

(86)国際出願番号

PCT/JP2021/001964

(87)国際公開番号

WO2021/153401

(87)国際公開日

令和3年8月5日(2021.8.5)

審査請求日

令和5年11月28日(2023.11.28)

(31)優先権主張番号

特願2020-14048(P2020-14048)

(32)優先日

令和2年1月30日(2020.1.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者

314012076

パナソニックIPマネジメント株式会社

大阪府門真市元町2番6号

(74)代理人

110001210

弁理士法人Y K I国際特許事務所

(72)発明者

浅野 和子

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニ

ックエナジー株式会社内

(72)発明者

沖 雪尋

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニ

ックエナジー株式会社内

(72)発明者

竹田 菜々美

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニ

ックエナジー株式会社内

(72)発明者

日比野 光宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池であって、

前記負極合剤層は、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ および $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ のいずれかである負極活物質と、

シアノ基を含有する結着剤と、

を含み、

前記負極合剤層における前記結着剤の比率が0.5質量%以上7.0質量%以下である、リチウムイオン電池。

【請求項2】

前記シアノ基を含有する結着剤はポリアクリロニトリルであり、ポリアクリロニトリルの比率が1.0質量%以上5.0質量%以下である、請求項1に記載のリチウムイオン電池。

【請求項3】

ポリアクリロニトリルの比率が2.0質量%以上3.0質量%以下である、請求項2に記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われる、リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン（Liイオン）が負極と正極間を移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池が広く普及している。このリチウムイオン電池における負極合剤層の負極活物質には、黒鉛系のものが多く用いられている。黒鉛系の負極活物質はSiと一緒に使用される場合があり、その場合充放電時の体積変化が大きく容量維持特性が悪化しやすく、また比較的成本が高くなる。

10

【0003】

そこで、黒鉛系ではない負極活物質も提案されており、例えば特許文献1には、負極活物質として、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 型結晶構造を有する合金を利用することが記載されている。

【0004】

また、負極合剤層には、剥離やクラックの発生を抑制するために結着剤を使用するが、この結着剤が多くなると負極活物質の電池反応の効率が低下するため、結着剤の量を少なくしたいという要求もある。特許文献2では、結着剤の含有量を0.5質量%以上5.0質量%とすることが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第4127692号公報

【文献】特開2007-258127号公報

【発明の概要】

【0006】

特許文献1では、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いているが、実験の結果活物質として $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ を用い、結着剤としてPVDFを用いると、両者の反応により負極合剤層の形成に用いられる合剤スラリーがゲル化してしまい塗工が困難となりやすいことが分かった。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ とPVDFの反応性を低くして塗工を可能とするためには、負極活物質の粒子サイズを大きくする必要がある。しかし、負極活物質の粒子サイズを大きくすると、負極活物質とLiとの反応性が下がり、容量が低下しやすい。

30

【0007】

本開示に係るリチウムイオン電池は、正極活物質を含む正極合剤層を有する正極と、負極活物質を含む負極合剤層を有する負極と、前記正極と前記負極間をリチウムイオンが移動することにより充放電が行われるリチウムイオン電池であって、前記負極合剤は、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ （式中、MはLa、Caの少なくとも1つを含み、MeはMn、Ni、Fe、Coの少なくとも1つを含み、XはGe、Si、Sn、Alの少なくとも1つを含む）で表される負極活物質と、シアノ基を含有する結着剤と、を含み、前記負極合剤層における前記結着剤の比率が0.5質量%以上7.0質量%以下である。

40

【0008】

本開示では、負極活物質として、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ で表される負極活物質、シアノ基を含有する結着剤を用い、結着剤の添加量を0.5質量%以上7.0質量%以下にする。これによって、負極合剤層の塗工が可能になるとともに、結着剤の添加量を比較的少なくして容量の減少を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施形態の一例である円筒型の二次電池10の縦方向断面図である。

50

【図 2】図 2 は、実施例 1～5、比較例 1 についての初回効率を示したグラフである。

【図 3】実施例 1～5 についての初回放電容量についてのグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本開示の実施形態について、図面に基づいて説明する。なお、本開示は、ここに記載される実施形態に限定されるものではない。

【0011】

「負極材料について」

リチウムイオン電池の負極材料は、高エネルギー密度、低膨張を満たす材料が好ましい。そこで、各種の研究開発が行われており、負極活物質として、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Ca}, \text{Me}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{X}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$) で表される金属間化合物を用いることが提案されている。このような金属間化合物は、インターカレーション反応により Li の吸蔵放出を行うため、低膨張率であり、長寿命化が図れると考えられる。

【0012】

しかし、この材料については、実際に使用する際にはさらなる改良が必要であることが分かった。まず、上述したように、結着剤として PVDF を用いると、負極合剤スラリーがゲル化してしまい、負極合剤層の塗工が困難になる。また、結着剤の粒径を大きくすることによって、ゲル化を抑制すると、電池反応が阻害される可能性がある。

【0013】

本開示においては、結着剤として、シアノ基を含有するもの、例えばポリアクリロニトリル (PAN) を使用することで、負極合剤スラリーのゲル化を抑制する。この場合、負極合剤層中の結着剤の添加量を、2.0 質量%以上、5.0 質量%以下にできる。

【0014】

このように、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型結晶構造を有する負極活物質を用い、シアノ基を含有する結着剤を用いることで、負極合剤層の塗工を可能とするとともに、高エネルギー密度の電池を得ることができる。

【0015】

「実施形態の構成」

図 1 は、実施形態の一例である円筒型の二次電池 10 の縦方向断面図である。図 1 に示す二次電池 10 は、電極体 14 および非水電解質が外装体 15 に収容されている。電極体 14 は、正極 11 および負極 12 がセパレータ 13 を介して巻回されてなる巻回型の構造を有する。非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は 2 種以上を混合して用いることができる。2 種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC) 等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、およびジエチルカーボネート (DEC) 等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等およびこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば 0.5～2.0 mol/L とすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体 16 側を「上」、外装体 15 の底部側を「下」として説明する。

【0016】

外装体 15 の開口端部が封口体 16 で塞がれることで、二次電池 10 の内部は、密閉される。電極体 14 の上下には、絶縁板 17, 18 がそれぞれ設けられる。正極リード 19 は絶縁板 17 の貫通孔を通して上方に延び、封口体 16 の底板であるフィルタ 22 の下面に溶接される。二次電池 10 では、フィルタ 22 と電気的に接続された封口体 16 の天板であるキャップ 26 が正極端子となる。他方、負極リード 20 は絶縁板 18 の貫通孔を通して、外装体 15 の底部側に延び、外装体 15 の底部内面に溶接される。二次電池 10 で

は、外装体 15 が負極端子となる。なお、負極リード 20 が終端部に設置されている場合は、負極リード 20 は絶縁板 18 の外側を通して、外装体 15 の底部側に延び、外装体 15 の底部内面に溶接される。

【0017】

外装体 15 は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体 15 と封口体 16 の間にはガスケット 27 が設けられ、二次電池 10 の内部の密閉性が確保されている。外装体 15 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 16 を支持する溝入部 21 を有する。溝入部 21 は、外装体 15 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面でガスケット 27 を介して封口体 16 を支持する。

【0018】

封口体 16 は、電極体 14 側から順に積層された、フィルタ 22、下弁体 23、絶縁部材 24、上弁体 25、およびキャップ 26 を有する。封口体 16 を構成する各部材は、例えば円板形状またはリング形状を有し、絶縁部材 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 23 と上弁体 25 とは各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 24 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体 23 が破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 の開口部 26a からガスが排出される。

【0019】

以下、電極体 14 を構成する正極 11、負極 12、およびセパレータ 13 について、特に負極 12 を構成する負極活物質について説明する。

【0020】

〔正極〕

正極 11 は、正極芯体と、正極芯体の表面に設けられた正極合剤層とを有する。正極芯体には、アルミニウムなどの正極 11 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極芯体の厚みは、例えば $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。正極合剤層は、正極活物質、結着剤、および導電材を含み、正極リード 19 が接続される部分を除く正極芯体の両面に設けられることが好ましい。正極 11 は、例えば正極芯体の表面に正極活物質、結着剤、および導電材等を含む正極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合剤層を正極芯体の両面に形成することにより作製できる。

【0021】

正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物を主成分として含む。正極活物質は、実質的にリチウム遷移金属酸化物のみから構成されていてもよく、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に酸化アルミニウム、ランタノイド含有化合物等の無機化合物粒子などが固着したものであってもよい。リチウム遷移金属酸化物は、1 種類を用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

【0022】

リチウム遷移金属酸化物に含有される金属元素としては、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ストロンチウム (Sr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、錫 (Sn)、タンタル (Ta)、タングステン (W) 等が挙げられる。好適なリチウム遷移金属酸化物の一例は、一般式： $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0.1 \leq \alpha \leq 1.2$, $0.3 \leq x < 1$, M は Co、Mn、Al の少なくとも 1 種を含む) で表される複合酸化物である。例えば、正極材料として、ニッケルの一部をコバルトで置換し、アルミニウムを添加した NCA などが用いられる。

【0023】

正極合剤層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、黒鉛等の炭素材料が

10

20

30

40

50

例示できる。正極合剤層に含まれる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）またはその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。

【0024】

〔負極〕

負極12は、負極芯体と、負極芯体の表面に設けられた負極合剤層とを有する。負極芯体には、銅などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極芯体の厚みは、例えば $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ である。負極合剤層は、負極活物質および結着剤を含み、例えば負極リード20が接続される部分を除く負極芯体の両面に設けられることが好ましい。負極12は、例えば負極芯体の表面に負極活物質および結着剤等を含む負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合剤層を負極芯体の両面に形成することにより作製できる。また、負極合剤スラリーに導電材を添加してもよい。導電材によって、導電パスを均一化することができる。また、負極合剤層には、正極合剤層と同様に、アセチレンブラック等の導電材が含まれていてもよい。

10

【0025】

負極合剤層には、負極活物質として、一般式 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ （式中、MはLa、Caの少なくとも1つを含み、MeはMn、Ni、Fe、Coの少なくとも1つを含み、XはGe、Si、Sn、Alの少なくとも1つを含む）で表される金属間化合物（ $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 型結晶の合金）が含まれる。好適な負極活物質の具体例としては、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{La}_3\text{Mn}_2\text{Sn}_7$ 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ が挙げられる。中でも、高容量化の観点から、 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ または $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ が好ましく、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ が特に好ましい。

20

【0026】

負極活物質である $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ の粒径は、 $1\sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\sim 20\mu\text{m}$ がより好ましく、 $2\sim 10\mu\text{m}$ が特に好ましい。 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ の粒径が大きくなり過ぎると、Liとの反応性が低下し、また粒子間の接触面積が小さくなって抵抗が上昇する。他方、粒径が小さくなり過ぎると、負極活物質の充填密度が下がり、容量が低下することが想定される。 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ の平均粒径は、例えば、 $3\sim 15\mu\text{m}$ 、または $5\sim 10\mu\text{m}$ である。 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ の粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察される負極合剤層の断面画像において $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 粒子の外接円の直径として計測される。平均粒径は、任意の粒子100個の粒径を平均化して算出される。

30

【0027】

$\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ で表される金属間化合物は、アーク溶解により形成することができ、アーク溶解後にアニールすることが好適である。また、Mについては、Laについて～50％程度まで置換してもよい。例えば、Laについて、その40％程度をCaに置換したもののにおいて、大きな充放電容量（初回充電容量 301mAh/g 、初回放電容量 223mAh/g （ 1718mAh/cc ））、小さな体積変化率（0.5％以下）が得られた。

【0028】

負極活物質は、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ を主成分（最も質量比率が高い成分）として含み、実質的に $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ のみで構成されていてもよい。他方、負極活物質には、 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ 以外の金属間化合物、黒鉛等の炭素系活物質、またはSiを含有するSi系活物質など、他の活物質が併用されてもよい。例えば、黒鉛を併用する場合、黒鉛の含有量は負極活物質の質量に対して50～90質量％であってもよい。

40

【0029】

負極合剤層に含まれる結着剤には、シアノ基を含有する化合物が採用される。負極活物質として上記 $\text{M}_3\text{Me}_2\text{X}_7$ を用いた場合に、一般的によく使用されるポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤を用いると、負極合剤スラリーがゲル化してスラリーの塗工が困難となるが、シアノ基を含有する結着剤を用いることにより、負極活物質の分散性が改

50

善され、スラリーのゲル化が抑制される。また、シアノ基を含有する結着剤は、 $M_3Me_2X_7$ との親和性が高く、少量でも結着剤として十分に機能する。

【0030】

シアノ基を含有する結着剤の具体例としては、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクロニトリル、ポリ- α -クロロアクリロニトリル、ポリ- α -エチルアクリロニトリル等が挙げられる。中でも、PANまたはポリメタクロニトリルが好ましく、PANが特に好ましい。シアノ基を含有する結着剤は、例えば、炭素数5以下のシアノ基含有モノマーの重合により合成されるが、本開示の目的を損なわない範囲で、シアノ基を含有しない共重合成分を含んでいてもよい。また、シアノ基を含有する結着剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

【0031】

負極合剤層におけるシアノ基を含有する結着剤の質量比率は、0.5質量%～7.0質量%である。当該結着剤の含有量が7.0質量%を超えると、初期充放電効率が大きく低下する。他方、当該結着剤の含有量が0.5質量%を下回ると、活物質粒子間の結着力および活物質粒子と芯体との結着力を確保することが困難になる。好適な含有量の一例は、1.0質量%～5.0質量%、または2.0質量%～3.0質量%である。なお、負極合剤層には、本開示の目的を損なわない範囲で、シアノ基を含有しない結着剤が含まれていてもよい。

【0032】

〔セパレータ〕

セパレータ13には、イオン透過性および絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータ13の表面には、耐熱性材料を含む耐熱層が形成されていてもよい。耐熱性材料としては、脂肪族系ポリアミド、芳香族系ポリアミド（アラミド）等のポリアミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド等のポリイミド樹脂などが例示できる。

20

【0033】

＜実施例＞

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0034】

＜実施例1＞

〔負極の作製〕

負極活物質として、粒子径2～20 μm の $La_3Ni_2Sn_7$ を、結着剤として、ポリアクリロニトリル（PAN）を、導電材として、アセチレンブラックをそれぞれ用いた。負極活物質と、結着剤とを、導電材とを、96：3：1の質量比で混合し、分散媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いて、負極合剤スラリーを調製した。次に、銅箔からなる負極芯体上に負極合剤スラリーを塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、所定の電極サイズに切断して負極を得た。

40

【0035】

〔試験セルの作製〕

セパレータを介して上記負極とリチウム金属箔からなる正極を対向配置して電極体を構成し、コイン形の外装缶に電極体を収容した。外装缶に所定の非水電解液を注入した後、外装缶を封止してコイン形の試験セル（非水電解質二次電池）を得た。

【0036】

〔充放電試験（容量の評価）〕

得られた試験セルを、常温環境下、0.15Cの定電流で電池電圧4.5VまでCC充電した後、0.15Cの定電流で電池電圧2.5VまでCC放電を行った。この充放電サイクルを3回繰り返し、各サイクルにおいて充電容量および放電容量を測定した。評価結

50

果は、負極活物質の粒径、負極合剤スラリーの塗工の可否、および結着剤の種類と添加量とともに、表 1 に示した。

【 0 0 3 7 】

＜実施例 2 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 ＞

負極合剤スラリーの調製において、表 1 に示すように結着剤の添加量、結着剤の種類、および負極活物質の粒径を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製し、充放電試験を行った。なお、結着剤として、比較例 2 では P A N の代わりにポリイミド (P I) を用い、比較例 3 では P A N の代わりにポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いた。

【 0 0 3 8 】

10

「結果」

表 1 は、実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 の充放電試験結果を示す図である。

【 0 0 3 9 】

20

30

40

50

【表 1】

充放電試験結果

	活物質の粒径	塗工の可否	負極 結着剤添加量	1st		2nd		3rd		充放電効率		
				充電 mAh/cc	放電 mAh/cc	充電 mAh/cc	放電 mAh/cc	充電 mAh/cc	放電 mAh/cc	1st cycle	2nd cycle	3rd cycle
実施例1	2~20 μ m	○	PAN 1wt%	834	629	637	593	593	592	75%	93%	100%
実施例2	2~20 μ m	○	PAN 2wt%	840	653	647	608	579	500	78%	94%	86%
実施例3	2~20 μ m	○	PAN 3wt%	834	654	655	603	455	584	78%	92%	78%
実施例4	2~20 μ m	○	PAN 5wt%	822	602	614	550	413	546	73%	90%	76%
実施例5	2~20 μ m	○	PAN 7wt%	767	578	581	460	279	451	75%	79%	62%
比較例1	2~20 μ m	○	PAN 10wt%	1316	646	464	242	100	136	49%	52%	74%
比較例2	2~20 μ m	○	PI 15wt%	4	0.5	1	0.5	0.9	0.5	13%	50%	56%
比較例3	数10~200 μ m	○	PVDF 3wt%	379	238	255	205	200	144	63%	80%	72%
比較例4	2~20 μ m	×	PVDF 3wt%	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0040】

実施例1~5においては、1回目（1st）、2回目（2nd）、3回目（3rd）のいずれの充放電においても、比較的高い充放電効率を示した。一方、比較例1では、1回目、2回目、3回目の充電容量が大きく下がっている。図2は、実施例1~5、比較例1についての初回効率を示したグラフである。このように、比較例1では、実施例1~5に比べ初回効率が非常に低い。これは結着剤量が多すぎるため、活物質へのLiの移動が十分行えないためと考えられる。

【0041】

また、図3は、実施例1~5についての初回放電容量についてのグラフである。このよ

10

20

30

40

50

うに、実施例 1～4 に比べ、実施例 5 の放電容量が小さくなっている。従って、結着剤量は、1 質量%～7 質量%に比べ、1 質量%～5 質量%がより好ましいことがわかる。

【0042】

また、比較例 4 では、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ と P V D F の反応により、負極合剤スラリーがゲル化してしまい、塗工ができなかった。

【0043】

これより、負極活物質として $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 、結着剤として P A N を用い、P A N の量を 1 質量%～7 質量%（より好ましくは 1 質量%～5 質量%）とすることで、好適な非水電解質二次電池が得られることが分かった。

【符号の説明】

【0044】

10 二次電池

11 正極

12 負極

13 セパレータ

14 電極体

15 外装体

16 封口体

17, 18 絶縁板

19 正極リード

20 負極リード

21 溝入部

22 フィルタ

23 下弁体

24 絶縁部材

25 上弁体

26 キャップ

26a 開口部

27 ガスケット

10

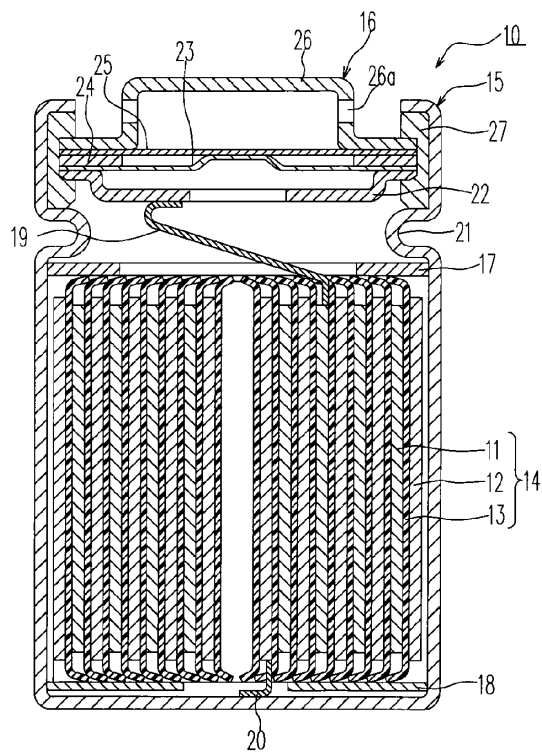
20

30

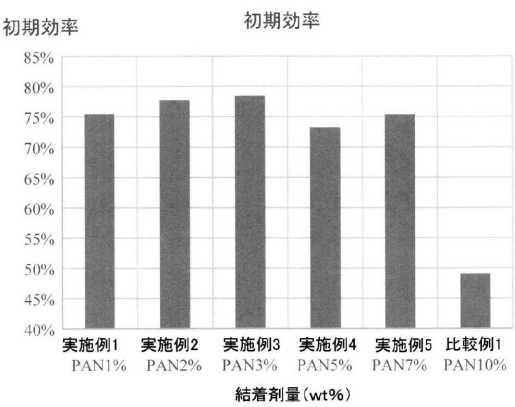
40

50

【図面】
【図 1】



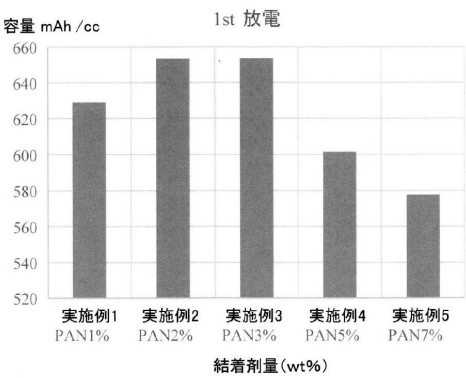
【図 2】



10

20

【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開2005-310739 (JP, A)

特開2010-218855 (JP, A)

特開2013-125636 (JP, A)

特開2014-120287 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62