

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)

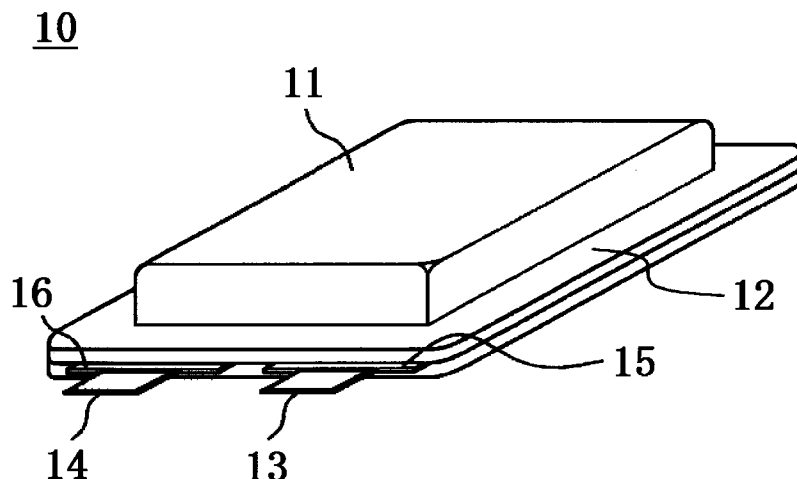


(10) 国際公開番号
WO 2015/146079 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001508
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 18 日(18.03.2015)
- (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 2014-061354 2014 年 3 月 25 日(25.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 市川 智浩(ICHIKAWA, Tomohiro). 岩見 安展(IWAMI, Yasunobu). 今井 克哉(IMAI, Katsuya).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE PLATE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極板及び非水電解質二次電池



(57) Abstract: The negative electrode plate for non-aqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention comprises, disposed above a negative electrode core body, a negative electrode mixture layer containing a negative electrode active substance that is capable of storing and releasing a lithium ion. The negative electrode core body is a copper foil having a thickness of 5.9 to 8.1 μm and a surface roughness R_z of 0.8 to 1.5 μm . The negative electrode mixture layer contains the negative electrode active substance comprising a mixture of a graphite material and the silicon oxide represented by SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$), a binder, and a carboxymethylcellulose-ammonium salt. The silicon oxide content ratio is 0.5 to 20% by mass within the entirety of the negative electrode active substance.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/146079 A1



本発明の一実施形態の非水電解質二次電池用負極板は、負極芯体上に配置されたりチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極合剤層を有し、前記負極芯体は、厚みが $5.9 \sim 8.1 \mu\text{m}$ 、表面粗さ R_z が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の銅箔であり、前記負極合剤層は、黒鉛材料及び SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素との混合物からなる負極活物質と、結着剤と、カルボキシメチルセルロース・アンモニウム塩と、を含み、前記酸化ケイ素の含有割合は全負極活物質中の $0.5 \sim 20$ 質量%とされている。

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極板及び非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ケイ素 (SiO_x 、 $0.5 \leq x < 1.6$) を黒鉛材料と混合して負極活物質として用いた、高容量かつ優れた容量維持率（サイクル特性）を達成できる非水電解質二次電池用負極板及びこの負極板を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池に使用される負極活物質としては、黒鉛、非晶質炭素などの炭素質材料が広く用いられている。しかしながら、炭素材料からなる負極活物質を用いた場合には、 LiC_6 の組成までしかリチウムを挿入できず、理論容量 372 mAh/g が限度であるため、電池の高容量化への障害となっている。そこで、質量当たり及び体積当たりのエネルギー密度が高い負極活物質として、リチウムと合金化するケイ素ないしケイ素合金や酸化ケイ素を用いる非水電解質二次電池が開発されている。この場合、例えばケイ素は $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ の組成までリチウムを挿入できるため、理論容量が 4200 mAh/g となり、負極活物質として炭素材料を用いた場合よりも大きな容量を期待し得る。

[0003] これらの具体例として、下記特許文献 1 には、負極活物質としてケイ素と酸素とを構成元素に含む材料（ただし、ケイ素に対する酸素の元素比 x は、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ である。以下、この材料を「酸化ケイ素」という。）及び黒鉛を含有するものを用いた非水電解質二次電池が開示されている。この非水電解質二次電池では、酸化ケイ素と黒鉛との合計を 100 質量%としたとき、酸化ケイ素の比率が $3 \sim 20$ 質量%の負極活物質が用いられている。

[0004] 下記特許文献 1 に開示されている非水電解質二次電池によれば、高容量で、かつ充放電に伴う体積変化の大きな酸化ケイ素を使用しつつ、その体積変

化による電池特性の低下を抑制できるため、従来の非水電解質二次電池の構成を大きく変更することなく良好な電池特性も確保できるようになる。

[0005] 一方、上述の酸化ケイ素のように充放電に伴う膨張・収縮の大きな負極活物質を用いる場合は、負極芯体としての銅箔と負極活物質を含む負極合剤層との密着性を確保するために銅箔の表面にはある程度の粗さを有していることが必要となる。そのため、例えば下記特許文献2には、表面粗度 R_z が $5.0\mu\text{m}$ 以上である負極芯体の表面に SiO_x の真空蒸着膜からなる緻密膜を設けた負極板を用いたリチウム二次電池用負極の発明が開示されている。また、下記特許文献3には、負極活物質として炭素質物を用いた例であるが、厚みが $9.5\sim 12.5\mu\text{m}$ で表面粗さ R_z が $1.0\sim 2.0\mu\text{m}$ の電解銅箔を負極芯体として用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-212228号公報

特許文献2：特開2007-053085号公報

特許文献3：国際公開WO2008/132987号公報

特許文献4：特開2005-100773号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献2に開示されているリチウム二次電池用負極の発明によれば、負極芯体の表面粗さ R_z が大きくなっているので、負極活物質が SiO_x の真空蒸着膜からなることと相まって、一応従来例よりも単位体積当たりの容量が増加し、初期効率及び容量維持率が向上する。しかしながら、上記特許文献2に開示されているリチウム二次電池用負極は、負極活物質が酸化ケイ素の真空蒸着膜からなるものであるから、そのまま酸化ケイ素と黒鉛との混合物からなる負極活物質に適用した場合には、上記特許文献2に示されているような所定の作用効果を奏することはできない。

[0008] また、上記特許文献3に開示されているリチウム二次電池用銅箔の発明によれば、負極芯体としての銅箔の耐力及び伸び率が大きいので、充放電時の負極活物質の膨張・収縮が大きくても負極芯体が破断し難く、一応良好な容量維持率が得られるようになる。ただし、上記特許文献3に開示されているリチウム二次電池は、負極活物質として炭素質物を用いた場合に適用されているものであって、酸化ケイ素のように膨張・収縮の大きな成分を含む負極活物質を有するリチウム二次電池に適用した場合には、容量維持率が十分ではない。

[0009] このように、負極芯体として用いられる銅箔の表面粗さ R_z を所定の範囲とすると、負極活物質との接触面積が大きくなるため、一応良好な容量維持率が得られることが分かる。一方、非水電解質二次電池の高容量化の観点からは、負極芯体としての銅箔の厚みを薄くすることが求められている。このことは、非水電解質二次電池の高容量化を達成するためには負極芯体としての銅箔の厚みを薄くすることが望まれ、負極芯体の強度を向上させるには銅箔の表面粗さ R_z を小さくする必要があることを示している。

[0010] しかしながら、負極芯体の厚みを薄くすること及びその表面粗さを大きくすることは、いずれも負極芯体としての銅箔の強度を低下させることになってしまう。そのため、酸化ケイ素のように膨張・収縮の大きな負極活物質を用いる場合には、厚みの薄い負極芯体を使用することが困難であった。

[0011] 例えば、厚み $8\mu\text{m}$ 以下かつ表面粗さ R_z が $2.0\mu\text{m}$ 以上の銅箔を負極芯体とした非水電解質二次電池は、負極合剤層形成のために圧縮した時に破断することが多くなる。この理由は、負極芯体としての銅箔の厚みが一定のままに表面粗さ R_z を大きくすると、厚みのうち凹凸部分が占める領域が多くなり、銅箔の部分的な厚みが薄くなってしまうためである。

[0012] さらに、 SiO_x で表される酸化ケイ素は、負極芯体としての銅箔との間の結合性が不十分な場合、充放電サイクルを繰り返すと負極芯体からの剥がれが生じ、容量維持率が低下してしまう。そのため、負極活物質として SiO_x で表される酸化ケイ素を含むものを用いた場合において、負極芯体としての

銅箔の厚みを薄くしながら、さらなる高容量かつ優れた容量維持率を達成できる非水電解質二次電池が求められている。

- [0013] なお、上記特許文献4には、負極活物質として炭素質物を用いる際に、結着剤としてカルボキシルメチルセルロース（CMC）－アンモニウム塩を含むものを用いた負極板を有する非水電解質二次電池の発明が開示されている。上記特許文献4に開示されている非水電解質二次電池によれば、結着剤の一部として用いられているCMC－アンモニウム塩が負極活物質粒子の表面を安定的に覆うことができ、過充電時の異常発熱が抑制されるようになる。しかしながら、上記特許文献4には、CMC－アンモニウム塩を負極活物質として酸化ケイ素を含む場合に結着剤ないし増粘剤として用いることないしその場合の作用効果を示唆する記載はない。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の一態様の非水電解質二次電池用負極板によれば、
負極芯体上に配置されたりチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極合剤層を有し、
前記負極芯体は、厚みが $5.9 \sim 8.1 \mu\text{m}$ 、表面粗さ R_z が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の銅箔であり、
前記負極合剤層は、黒鉛材料及び SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素との混合物からなる負極活物質と、結着剤と、CMC－アンモニウム塩と、を含み、
前記酸化ケイ素の含有割合は全負極活物質中の $0.5 \sim 20$ 質量%である、
非水電解質二次電池用負極板が提供される。
- [0015] 本発明の一態様の非水電解質二次電池用負極板においては、負極活物質として、黒鉛だけでなく、 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素を含んでおり、この酸化ケイ素の含有割合は全負極活物質中の $0.5 \sim 20$ 質量%とされている。この酸化ケイ素は、充放電に伴う体積変化が黒鉛材料よりも大きい、理論容量値は黒鉛材料よりも大きい。そのため、本発明

の非水電解質二次電池用負極板によれば、黒鉛材料のみからなる負極活物質を用いた非水電解質二次電池用負極板よりも電池容量を大きくすることができる。

[0016] しかも、本発明の一態様の非水電解質二次電池用負極板においては、負極合剤層中にCMC-アンモニウム塩が含まれている。CMC-アンモニウム塩は負極活物質の表面を安定的に覆うことができる。そのため、負極芯体である銅箔の表面粗さ R_z が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ と小さくても、負極活物質間及び負極活物質と負極芯体との間に強固な結合性が得られる。これにより、負極板の製造時に負極合剤層形成のために圧縮しても負極芯体が破断することが抑制され、かつ、充放電時の酸化ケイ素の膨張・収縮が大きくても負極活物質の剥離を抑制することができ、良好な容量維持率を達成し得る非水電解質二次電池を得ることができるようになる。

[0017] 加えて、負極芯体として厚みが $5.9 \sim 8.1 \mu\text{m}$ と薄い銅箔を用いる分だけ負極板における負極合剤層の占める割合を大きくすることができるため、高容量の非水電解質二次電池が得られるようになる。特に、前記一態様の非水電解質二次電池用負極板を、扁平状巻回電極体の場合に適用すると、巻回電極体を圧縮して扁平状にする際にも負極芯体としての銅箔が破断し難くなるので、高容量化されかつ優れた容量維持率を示す非水電解質二次電池が得られるようになる。

[0018] なお、負極活物質中の酸化ケイ素の含有割合が全負極活物質中の 0.5 質量%未満であると、負極活物質として酸化ケイ素を用いることの高容量化という効果が奏されなくなる。同じく負極活物質中の SiO_x で表される酸化ケイ素の含有割合が全負極活物質中の 20 質量%を超える場合には、充放電による酸化ケイ素の大きな膨張・収縮に基づく負極活物質の微粉化や導電性ネットワークの崩壊のため、容量維持率が低下する。

[0019] 負極芯体としての銅箔の厚みが 5.9 mm 未満となると、銅箔の強度が弱くなるので、負極合剤層形成のために圧縮するときに破断し易くなる。同じく銅箔の厚みが $8.1 \mu\text{m}$ を超える場合には、銅箔の厚みが厚くなるに従っ

てその分だけ負極活物質量が減るため、電池容量が低下する。また、負極芯体である銅箔の表面粗さ R_z が $0.8 \mu\text{m}$ 未満では、負極活物質と銅箔との間の密着性が低下するため、容量維持率が低下する。同じく銅箔の表面粗さ R_z が $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、厚みのうち凹凸部分が占める領域が多くなり、銅箔に部分的な厚みが薄い部分が形成されるので、その部分が負極合剤層形成のために圧縮する際に破断し易くなる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、各実験例に共通するラミネート型非水電解質二次電池の斜視図である

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための形態について各実験例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す各実験例は、本発明の技術思想を具体化するために例示するものであり、本発明をこれらの実験例に限定することを意図するものではない。本発明は、特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも適用し得る。

[0022] まず、各実験例に共通する非水電解質二次電池の構成について具体的に説明する。

[正極板の作製]

正極板は、以下のようにして作製した。炭酸コバルト (CoCO_3) の合成時に、コバルトに対して $0.1 \text{ mol}\%$ のジルコニウムと、それぞれ $1 \text{ mol}\%$ のマグネシウムとアルミニウムとを共沈させ、これを熱分解反応させて、ジルコニウム・マグネシウム・アルミニウム含有四酸化三コバルトを得た。これにリチウム源としての炭酸リチウム (Li_2CO_3) を混合し、 850°C で20時間焼成して、ジルコニウム・マグネシウム・アルミニウム含有リチウムコバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{0.979}\text{Zr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。

[0023] 正極活物質として上記のようにして合成したジルコニウム・マグネシウム・アルミニウム含有リチウムコバルト複合酸化物粉末を95質量部、導電剤としての炭素材料粉末を2.5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデ

ン（P V d F）粉末を2.5質量部となるように混合し、これをN-メチルピロリドン（NMP）溶媒と混合して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚み15 μm のアルミニウム製の芯体の両面にドクターブレード法により正極芯体の両面に塗布した。その後、乾燥してNMPを除去した後、圧縮ローラーを用いて圧延し、所定サイズに裁断して正極芯体の両面に正極合剤層が形成された正極板を作製した。

[0024] [負極板の作製]

（酸化ケイ素負極活物質の調製）

金属ケイ素粉末と二酸化ケイ素粉末とを混合し、減圧熱処理を行い、組成が SiO （ SiO_x において $x=1$ に対応）の酸化ケイ素を得た。次いで、この酸化ケイ素を粉碎・分級した後、約1000℃に昇温し、アルゴン雰囲気下でCVD法によりこの粒子の表面を炭素材料で被覆した。その際、炭素材料の被覆量は、炭素材料を含めた酸化ケイ素の全量の5質量%となるようにした。そして、これを解砕・分級し、平均粒径が5 μm の、表面が炭素材料で被覆された酸化ケイ素からなる負極活物質を調製した。

[0025] この SiO で表される酸化ケイ素の粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製SALD-2000A）を用い、水を分散媒に用い、屈折率は1.70-0.01iとして求めた。平均粒子径は、体積基準での積算粒子量が50%となる粒子径（ D_{50} ）とした。

[0026] （負極合剤層の形成）

上述のようにして調製された SiO で表される酸化ケイ素と平均粒径21 μm の黒鉛とを、それぞれ下記表1に示した配合割合となるように秤量・混合して負極活物質として用いた。次いで、この負極活物質と、増粘剤としてのCMC-アンモニウム塩（実験例1～4、6～10）又はナトリウム塩（実験例5）と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム（SBR）とを、質量比で97.0：1.5：1.5となるように水中で混合し、負極合剤スラリーを調製した。負極芯体としては、厚みが6 μm （実験例1～5、7～10）及び8 μm （実験例6）であり、表面粗さ R_z が1.4 μm （実験例1

～6)、1.7 μm (実験例7)、1.5 μm (実験例8)、0.8 μm (実験例9) 及び0.7 μm (実験例10) のものを用いた。

[0027] なお、表面粗さ R_z は、JIS法による10点平均粗さを示している。このようにして調製された負極合材スラリーを、各銅箔からなる負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布した。次いで、乾燥して水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて所定厚みに圧縮し、所定サイズに裁断して、負極芯体の両面に負極合剤層が形成された負極板を作製した。

[0028] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、メチルエチルカーボネート (MEC) と、ジエチルカーボネート (DEC) とを、25℃において、体積比で30 : 60 : 10の割合で混合した後、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を濃度が1 mol/Lとなるように溶解した。さらに、ビニレンカーボネート (VC) を非水電解液全体に対して2.0質量%、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を1.0質量%となるように添加して溶解させ、非水電解液を調製した。

[0029] [電池の作製]

上記のようにして作製した正極板及び負極板を、ポリエチレン製微多孔質膜からなるセパレータを介して巻回し、最外周にポリプロピレン製のテープを張り付けて円筒状の巻回電極体を作製し、プレスして偏平状の巻回電極体 (図示省略) を作製した。次いで、正極板に正極集電タブを、負極板に負極集電タブを、それぞれ溶接することにより取り付けた。

[0030] ここで、図1を用いて各実験例に共通するラミネート型非水電解質二次電池の構成について説明する。樹脂層 (ポリプロピレン) / 接着剤層 / アルミニウム合金層 / 接着剤層 / 樹脂層 (ポリプロピレン) の5層構造から成るシート状のアルミラミネート材を用意し、このアルミラミネート材を折り返して底部を形成し、カップ状の電極体収納空間を有するラミネート外装体11を作製した。次いで、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で、ラミネート外装体11の内部に偏平状の巻回電極体を非水電解液とともに収容し、ラ

ミネート外装体 11 の溶着封止部 12 から、偏平状の巻回電極体の正極板及び負極板にそれぞれ接続されている正極集電タブ 13 及び負極集電タブ 14 を突出させた。

[0031] この後、ラミネート外装体 11 を減圧してセパレータ内部に非水電解質を含浸させ、ラミネート外装体 11 の開口部を溶着封止部 12 において封止した。なお、ラミネート外装体 11 において、正極集電タブ 13 及び負極集電タブ 14 とラミネート外装体 11 との間には、正極集電タブ 13 及び負極集電タブ 14 とラミネート外装体 11 との間の密着性向上及び正極集電タブ 13 及び負極集電タブ 14 とラミネート外装体 11 を構成するアルミニウム合金層との間の短絡を防止するため、それぞれ正極集電タブ樹脂 15、負極集電タブ樹脂 16 を配置した。得られた各実験例に共通するラミネート型非水電解質二次電池 10 は、高さ 62 mm、幅 35 mm、厚み 3.6 mm（溶着封止部 12 のサイズを除く）であり、設計容量は充電終止電圧 4.4 V で、800 mAh である。

[0032] 次に、各実験例の非水電解質二次電池について、それぞれの相違する構成について説明する。

[実験例 1 ～ 4]

実験例 1 ～ 4 の非水電解質二次電池としては、全負極活物質に対する SiO で表される酸化ケイ素の含有量を、0.3 質量%（実験例 1）、0.5 質量%（実験例 2）、20.0 質量%（実験例 3）及び 22.0 質量%（実験例 4）と変化させた負極板を用いた。その際、CMC としては全てアンモニウム塩を使用し、負極芯体としては厚みが 6 μ m で、表面粗さ R_z が 1.4 μ m の銅箔を使用した。

[0033] [実験例 5 及び 6]

実験例 5 の非水電解質二次電池としては、負極芯体として厚みが 6 μ m で、表面粗さ R_z が 1.4 μ m の銅箔を用い、全負極活物質に対する SiO で表される酸化ケイ素の含有量を 1.0 質量%及び CMC としてナトリウム塩を使用して作製した負極板を用いた。実験例 6 の非水電解質二次電池として

は、負極芯体として厚みが $8\mu\text{m}$ で、表面粗さ R_z が $1.4\mu\text{m}$ の銅箔を用い、全負極活物質に対する SiO_2 で表される酸化ケイ素の含有量を 1.0 質量%及びCMCとしてアンモニウム塩を使用して作製した負極板を用いた。

[0034] [実験例7～10]

実験例7～10の非水電解質二次電池としては、全負極活物質に対する SiO_2 で表される酸化ケイ素の含有割合が全て 1.0 質量%一定となるようにし、負極芯体としての銅箔の厚みを $6\mu\text{m}$ （実験例7～10）とするとともに、銅箔の表面粗さ R_z を $1.7\mu\text{m}$ （実験例7）、 $1.5\mu\text{m}$ （実験例8）、 $0.8\mu\text{m}$ （実験例9）及び $0.7\mu\text{m}$ （実験例10）として作製した。その際、CMCとしては全てアンモニウム塩を使用した。

[0035] [負極板密着性の測定]

負極板の剥離強度は、負極合材スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布及び乾燥して水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて所定厚みに圧縮した。その後、負極合剤層の表面に粘着テープを貼り付け、この粘着テープに所定の強度を加えて剥がし、負極合剤層が剥離した時の強度を測定した。

[0036] [圧縮性の測定]

実験例1～10のそれぞれの負極板について、負極合材スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布及び乾燥して水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて所定厚みに圧縮した際の負極板表面状態を目視により観察した。測定は、実験例1～10のそれぞれについて10個ずつ行った。その際、全ての負極芯体に破断が生じなかったものを「○」で表し、一部にでも破断が生じたものを「×」で表した。

[0037] [300サイクル後、容量維持率の測定]

実験例1～10のそれぞれの非水電解質二次電池を、 25°C において、 $1\text{It} = 800\text{mA}$ の定電流で電池電圧が 4.4V となるまで充電した後、 4.4V の定電圧で電流が 40mA に収束するまで充電した。次いで、 $1\text{It} = 800\text{mA}$ の定電流で電池電圧が 2.5V になるまで放電し、その際に流

れた電流を1サイクル目の放電容量として求めた。この充放電サイクルを繰り返し、300サイクル目の放電容量を求め、以下の計算式により300サイクル後の容量維持率として求めた。

300サイクル後の容量維持率 (%)

$$= (300 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0038] 実験例1～10の測定結果を、負極活物質中のSiOで表される酸化ケイ素の含有量、CMCの塩の種類、負極芯体としての銅箔の物性及び1サイクル目の放電容量とともに、表1にまとめて示した。

[0039] [表1]

	SiO 含有量 (質量%)	CMC-種	芯体厚み (μm)	表面粗さ RZ(μm)	極板密着性 (mN/cm^2)	圧縮性 (目視)	1サイクル目 の放電容量 (mAh)	300サイクル後 容量維持率 (%)
実験例1	0.3	アンモニウム塩	6	1.4	168	○	753	85.7
実験例2	0.5	アンモニウム塩	6	1.4	181	○	819	86.5
実験例3	20.0	アンモニウム塩	6	1.4	176	○	844	84.9
実験例4	22.0	アンモニウム塩	6	1.4	165	○	858	65.2
実験例5	1.0	ナトリウム塩	6	1.4	107	○	809	61.3
実験例6	1.0	アンモニウム塩	8	1.4	174	○	812	85.8
実験例7	1.0	アンモニウム塩	6	1.7	168	×(破断)	—	—
実験例8	1.0	アンモニウム塩	6	1.5	177	○	—	—
実験例9	1.0	アンモニウム塩	6	0.8	174	○	816	85.9
実験例10	1.0	アンモニウム塩	6	0.7	123	○	—	—

[0040] 表1に示した実験例1～4及びの測定結果から以下のことがわかる。すなわち、増粘剤としてCMC-アンモニウム塩を用い、厚みが6 μm であり、表面粗さが1.4 μm の負極芯体としての銅箔を用いた場合、負極活物質中の酸化ケイ素の含有量が0.5～20質量%であれば、極板密着性、圧縮性、1サイクル目の放電容量及び300サイクル後の容量維持率が良好な結果が得られている。

[0041] それに対し、負極活物質中の酸化ケイ素の含有量が0.3質量%と少ない実験例1の場合は、圧縮性及び300サイクル後の容量維持率は良好であるが、極板密着性及び1サイクル目の放電容量が実験例2及び3のものよりも劣っている。さらに、負極活物質中の酸化ケイ素の含有量が22質量%と多い実験例4の場合は、圧縮性及び1サイクル目の放電容量は良好であるが、極板密着性及び300サイクル後の容量維持率が実験例2及び3のものより

も劣っている。

[0042] このような実験例 1 の測定結果は、負極活物質中の酸化ケイ素の含有量が少ないため、酸化ケイ素の容量増大効果が奏されなくなり、しかも充放電による膨張・収縮が小さくなるために容量維持率が良好となったものと考えられる。実験例 4 の測定結果は、実験例 1 の場合とは逆に、負極活物質中の酸化ケイ素の含有量が多いため、1 サイクル目の放電容量が大きくなるが、充放電による膨張・収縮が大きくなるので極板密着性及び 300 サイクル後の容量維持率が低下したものと考えられる。

[0043] また、実験例 5、実験例 2 及び 3 の測定結果を対比すると以下のことが分かる。すなわち、実験例 5 の極板密着性及び 300 サイクル後の容量維持率は実験例 2 及び 3 の場合よりも大幅に低下している。実験例 5 の負極活物質中の酸化ケイ素の含有割合は、実験例 2 と実験例 3 との中間の値であるから、本来は極板密着性及び 300 サイクル後の容量維持率ともに実験例 2 及び 3 の場合と同等の結果が得られるはずである。そうすると、実験例 5 と実験例 2 及び 3 との間の構成の差異は、実質的に CMC としてアンモニウム塩（実験例 2 及び 3）を用いたかナトリウム塩（実験例 5）を用いたかのみとなるから、増粘剤としては CMC－アンモニウム塩の方が CMC－ナトリウム塩よりも優れた効果を奏することが分かる。

[0044] また、実験例 6 と実験例 2 及び 3 の測定結果によれば、両者ともほぼ同等の優れた効果を奏している。実験例 6 と実験例 2 及び 3 との構成の差異は、負極芯体としての銅箔の厚みが 8 μm （実験例 6）であるか 6 μm （実験例 2 及び 3）であるかのみであるから、増粘剤として CMC－アンモニウム塩を用いる場合、負極芯体の厚みは少なくとも 6～8 μm の範囲であれば良好に使用し得ることが分かる。

[0045] また、実験例 7～10 の測定結果を対比すると以下のことが分かる。すなわち、実験例 7 の負極板は、負極合剤スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて所定厚みに圧延する際に破断してしまった。それに対し、実

験例 8～10 の負極板では、負極合剤スラリーを銅箔からなる負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して水分を除去した後、圧縮ローラーを用いて所定厚みに圧延しても、破断することはなかった。

[0046] しかしながら、実験例 7～10 の構成の差異は、負極芯体としての銅箔の表面粗さ R_z のみであるから、増粘剤として CMC－アンモニウム塩を用いる場合、負極芯体としての銅箔の表面粗さ R_z は $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましいことが分かる。この場合、負極芯体としての銅箔の厚みは、実験例 2、3、6、8 及び 9 の結果を外挿して考慮すると、 $5.9 \sim 8.1 \mu\text{m}$ の範囲では十分に使用し得ると考えられる。

[0047] なお、各実験例においては、酸化ケイ素として組成が SiO (SiO_x において $x = 1$ に対応) のものを使用した。が、 $0.5 \leq x < 1.6$ の範囲内であれば同様に良好な効果を奏する。 x が 0.5 未満の場合には、 Si 成分が多くなるため、充放電に伴う膨張・収縮が大きくなるために、容量維持率が低下する。 x が 1.6 以上の場合には、 SiO_2 成分が多くなるため、負極容量の増大効果が低下する。

[0048] なお、各実験例においては、 SiO で表される酸化ケイ素として平均粒径が $5 \mu\text{m}$ のものを用いたが、酸化ケイ素の平均粒径としては $4 \sim 12 \mu\text{m}$ のものであれば同様に良好な効果を奏する。また、黒鉛として平均粒径が $21 \mu\text{m}$ のものを使用した。が、黒鉛の平均粒径は $16 \sim 24 \mu\text{m}$ の範囲内であれば同様に良好な効果を奏する。

[0049] また、負極合剤中の CMC 添加量及び SBR 添加量をそれぞれ全負極合剤の 1.5 質量%となるようにした例を示したが、それぞれ $0.5 \sim 2$ 質量%の範囲内であれば同様に良好な効果を奏する。同じく非電解液全量に対して、VC の添加量を 2.0 質量%及び FEC の添加量を 1.0 質量%とした例を示したが、VC の添加量は $1 \sim 5$ 質量%、FEC の添加量は $0.5 \sim 5$ 質量%の範囲内であれば同様に良好な効果を奏する。さらに、 SiO で表される酸化ケイ素の表面を被覆している炭素材料の被覆量を、この炭素材料を含めた酸化ケイ素の全量の 5 質量%とした例を示したが、 $1 \sim 10$ 質量%の範囲

であれば同様に良好な効果を奏する。

[0050] また、各実験例においては、正極活物質として組成が $\text{LiCo}_{0.979}\text{Zr}_{0.001}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ であるジルコニウム・マグネシウム・アルミニウム含有リチウムコバルト複合酸化物を使用した例を示した。しかしながら、本発明においては、ジルコニウム、マグネシウム及びアルミニウム等の異種金属元素の含有量が異なる他の組成のものだけでなく、公知のリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な化合物を用いることができる。このリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な化合物としては、例えば、 LiMO_2 （ただし、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（すなわち、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ $y=0.01\sim0.99$ ）、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）等）や、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等を一種単独又はこれらから複数種を混合したものを用いることができる。

[0051] 本発明の非水電解質二次電池で使用し得る非水電解液における非水溶媒としては、例えば、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）等の環状炭酸エステル、フッ素化された環状炭酸エステル； γ -ブチロラクトン（ γ -BL）、 γ -バレロラクトン（ γ -VL）等の環状カルボン酸エステル；ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、ジブチルカーボネート（DBC）等の鎖状炭酸エステル；フッ素化された鎖状炭酸エステル；ピバリン酸メチルや、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネート等の鎖状カルボン酸エステル；N，N'-ジメチルホルムアミドや、N-メチルオキサゾリジノン等のアミド化合物；スルホラン等の硫黄化合物；テトラフルオロ硼酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム等の常温溶融塩等を用いることができる。また、これらを2種以上混合して用いるようにしてもよい。

[0052] 本発明の非水電解質二次電池で使用し得る非水電解液における非水溶媒中

に溶解させる電解質塩としては、非水電解質二次電池において一般に電解質塩として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなリチウム塩としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 等を一種単独又はこれらから複数種を混合したものをを用いることができる。これらの中でも、 LiPF_6 が特に好ましい。また、非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、 $0.8 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

[0053] 本発明の非水電解質二次電池の非水電解液中には、電極の安定化用化合物として、例えば、ビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、無水コハク酸 (SUCAH)、無水マレイン酸 (MAAH)、グリコール酸無水物、エチレンサルファイト (ES)、ジビニルスルホン (VS)、ビニルアセテート (VA)、ビニルピバレート (VP)、カテコールカーボネート、ビフェニル (BP)等を添加するようにしてもよい。これらの化合物は、2種以上を適宜に混合して用いるようにしてもよい。

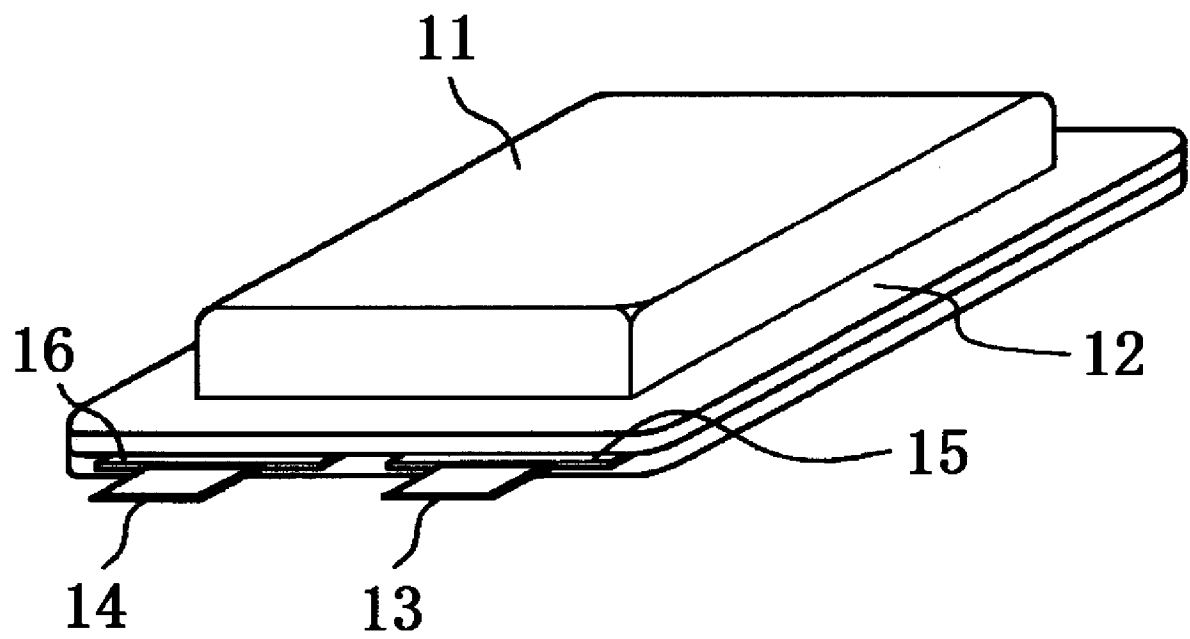
符号の説明

[0054] 10…ラミネート型非水電解質二次電池
 11…ラミネート外装体
 12…溶着封止部
 13…正極集電タブ
 14…負極集電タブ
 15…正極集電タブ樹脂
 16…負極集電タブ樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 負極芯体上に配置されたりチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を含む負極合剤層を有し、
前記負極芯体は、厚みが $5.9 \sim 8.1 \mu\text{m}$ 、表面粗さ R_z が $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の銅箔であり、
前記負極合剤層は、黒鉛材料及び SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)で表される酸化ケイ素との混合物からなる負極活物質と、結着剤と、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩と、を含み、
前記酸化ケイ素の含有割合は全負極活物質中の $0.5 \sim 20$ 質量%である、
非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項2] 前記負極合剤層は、結着剤としてスチレンブタジエンゴムを含む、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項3] 前記酸化ケイ素の表面は炭素材料で被覆されている、請求項1又は2に記載の非水電解質二次電池負極板。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の負極板と、
リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含む正極合剤層を備えた正極板と、
セパレータと、
非水電解質と、
を備えている、非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記負極板及び前記正極板が、前記セパレータを介して互いに絶縁された状態で、偏平状に巻き回された偏平状巻回電極体を備える、請求項4に記載の非水電解質二次電池。

[図1]

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/131(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/131, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0587 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), SiO, KARUBOKISHIMECHIRUSERUROSU, CMC, DENCHI (in Japanese)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/094668 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0027] to [0032]; examples & US 2014/0356724 A1 & CN 104011924 A	1-5
A	JP 2013-164939 A (Japan Capacitor Industrial Co., Ltd.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims 1 to 8; paragraph [0034] & WO 2012/115050 A1 & EP 2680286 A1 & CN 103380469 A & KR 10-2014-0010057 A	1-5
A	JP 2005-100773 A (Toshiba Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-5
☒ 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 08 April 2015 (08.04.15)		Date of mailing of the international search report 21 April 2015 (21.04.15)
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/JP2015/001508

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2014-99262 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 May 2014 (29.05.2014), claims 1 to 4; paragraphs [0022] to [0024] (Family: none)	1-5
P, A	JP 2014-67583 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims 1 to 4; paragraphs [0018] to [0019]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. H01M4/131(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. H01M4/131, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/052, H01M10/0587			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)、SiO、カルボキシメチルセルロース、CMC、電池			
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	WO 2013/094668 A1（三洋電機株式会社）2013.06.27, 請求項 1 - 4、[0027]-[0032]、実施例 & US 2014/0356724 A1 & CN 104011924 A		1-5
A	JP 2013-164939 A（日本蓄電器工業株式会社）2013.08.22, 請求項 1 - 8、【0034】 & WO 2012/115050 A1 & EP 2680286 A1 & CN 103380469 A & KR 10-2014-0010057 A		1-5
☒ 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 0 8 . 0 4 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 1 . 0 4 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 植前 充司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 9 4 4 5

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 2005-100773 A (株式会社東芝) 2005. 04. 14, 請求項 1 , 2、実施例 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2014-99262 A (三洋電機株式会社) 2014. 05. 29, 請求項 1 - 4、【0022】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2014-67583 A (三洋電機株式会社) 2014. 04. 17, 請求項 1 - 4、【0018】 - 【0019】、実施例 (ファミリーなし)	1-5