

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5961922号
(P5961922)

(45) 発行日 平成28年8月3日(2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日(2016.7.8)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13		
HO 1 M 4/133 (2010.01)	HO 1 M 4/133		
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139		

請求項の数 14 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-109105 (P2011-109105)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成23年5月16日 (2011.5.16)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2012-15099 (P2012-15099A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成24年1月19日 (2012.1.19)	(74) 代理人	110000671
審査請求日	平成26年3月18日 (2014.3.18)		八田国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	特願2010-124823 (P2010-124823)	(72) 発明者	小原 健児
(32) 優先日	平成22年5月31日 (2010.5.31)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	須賀 創平
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	太田 康雄
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体と、

前記集電体の表面に形成された、負極活物質粒子を含む負極活物質層と、
を有する二次電池用負極であって、

前記負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないように、前記負極活物質層において前記負極活物質粒子間にパーコレーション閾値よりも多い重量部の絶縁材料が配置されており、

前記負極活物質粒子の構成材料が導電性材料であり、

前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、絶縁材料からなる被膜が形成されてなり、

前記絶縁材料が金属酸化物であり、前記被膜の厚さが1 ~ 500 nmである、二次電池用負極。

【請求項2】

集電体と、

前記集電体の表面に形成された、負極活物質粒子を含む負極活物質層と、
を有する二次電池用負極であって、

前記負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないように、前記負極活物質層において前記負極活物質粒子間にパーコレーション閾値よりも多い重量部の絶縁材料が配置されており、

前記負極活物質粒子の構成材料が導電性材料であり、

前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、絶縁材料からなる被膜が形成されてなり、

前記絶縁材料がイオン透過性樹脂であり、前記被膜の厚さが $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である、二次電池用負極。

【請求項 3】

前記イオン透過性樹脂がポリエチレンオキシドである、請求項 2 に記載の二次電池用負極。

【請求項 4】

集電体と、

前記集電体の表面に形成された、負極活物質粒子を含む負極活物質層と、を有する二次電池用負極であって、

前記負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないように、前記負極活物質層において前記負極活物質粒子間にパーコレーション閾値よりも多い重量部の絶縁材料が配置されており、

前記負極活物質粒子の構成材料が導電性材料であり、

前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、絶縁材料からなる被膜が形成されてなり、

前記絶縁材料が合成ゴム系接着剤であり、前記被膜の厚さが $0.2 \sim 8 \mu\text{m}$ である、二次電池用負極。

【請求項 5】

前記合成ゴム系接着剤がスチレンブタジエンゴムラテックスである、請求項 4 に記載の二次電池用負極。

【請求項 6】

前記負極活物質粒子の構成材料がカーボンである、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極。

【請求項 7】

集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極と、集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極とが、活物質層同士が向き合うように電解質層を介して積層されてなる単電池層を含む発電要素を有する二次電池であって、

集電体の一方の面に正極活物質層が形成され、他方の面に負極活物質層が形成されてなる双極型電極を有する双極型電池であり、前記双極型電極が前記二次電池用負極の構成を有し、かつ、前記集電体は導電性を有する樹脂層を含む樹脂集電体であり、

前記負極が、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用負極である、二次電池。

【請求項 8】

前記負極活物質層の体積抵抗率の値が、前記正極活物質層の体積抵抗率の値に対して、 $0.1 \sim 1$ 倍である、請求項 7に記載の二次電池。

【請求項 9】

負極活物質粒子と、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにパーコレーション閾値よりも多い重量部の絶縁材料と、を混合して、前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に、前記絶縁材料を点着させるか、または前記絶縁材料からなる被膜を形成することにより、負極活物質粒子 - 絶縁材料複合体を得る第 1 工程と、

前記第 1 工程において得られた前記負極活物質粒子 - 絶縁材料複合体と、バインダと、溶媒とを混合することにより、負極活物質スラリーを得る第 2 工程と、

前記負極活物質スラリーを集電体の表面に塗布し乾燥することにより、前記集電体の表面に負極活物質層を形成する第 3 工程と、

を含み、前記負極活物質粒子の構成材料が導電性材料である、二次電池用負極の製造方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記絶縁材料が樹脂であり、前記樹脂の配合量が、前記第3工程において得られる負極活物質層の全量100質量%に対して0.5～30質量%である、請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】

前記樹脂がイオン透過性樹脂である、請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】

前記絶縁材料が合成ゴム系接着剤と水溶性高分子との混合物であり、前記合成ゴム系接着剤および前記水溶性高分子の配合量が、前記第3工程において得られる負極活物質層の全量100質量%に対して、それぞれ4～12質量%および0.5～1.7質量%である、請求項9に記載の製造方法。

10

【請求項13】

前記水溶性高分子が、1質量%水溶液とした際の粘度が500～6000 mPa・sとなるカルボキシメチルセルロースまたはその塩である、請求項12に記載の製造方法。

【請求項14】

導電性を有する樹脂層を含む樹脂集電体と、
前記樹脂集電体の表面に形成された、負極活物質粒子を含む負極活物質層と、
を有し、
前記負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないように、前記負極活物質層において前記負極活物質粒子間に絶縁材料が配置されており、
前記負極活物質粒子の構成材料が導電性材料である、二次電池用負極。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は二次電池用負極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が盛んに行われている。

30

【0003】

モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウムイオン二次電池と比較して極めて高い出力特性、及び高いエネルギーを有することが求められている。従って、全ての電池の中で比較的高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質を含むセパレータを介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。

40

【0005】

リチウムイオン二次電池等の二次電池の実用化に向けた1つの課題として、セパレータを介して隔離されている正極活物質層と負極活物質層とが何らかの原因によって短絡する、いわゆる内部短絡の問題がある。この内部短絡が発生すると、外部負荷に接続されていなくとも発電要素の内部で電流が流れ続けるという現象が発生する。そうすると、電池が発熱し、場合によっては電池の機能に悪影響が出るなどの問題が生じる。したがって、かような内部短絡 - 電池発熱という問題の発生を効果的に抑制しうる手段の開発が望まれているが、いまだ十分な解決策が確立されていないのが現状である。また、かような手段を開発する際には、一方でさらなる改善が要求されている電池性能に悪影響を及ぼさないものであることも必要である。

50

【 0 0 0 6 】

なお、特許文献 1 には、リチウムイオン電池の負極活物質層に、炭素材料からなる負極活物質に加えて、アルミナなどのセラミックからなるナノ粒子を含有させる技術が開示されている。従来、リチウムイオン電池のエネルギー密度を向上させるべく負極活物質層の厚さを厚くすると、負極にかかる充電密度が増大することに伴いリチウム金属が析出しやすくなるという問題があった。特許文献 1 に記載の技術は、かような問題の解決を図ったものであり、上述した内部短絡やそれに伴う電池の発熱の抑制を意図した技術ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 0 5 5 4 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、二次電池において、電池性能を確保しつつ、内部短絡による短絡電流の発生とそれに伴う電池の発熱を効果的に抑制しうる手段を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の二次電池用負極は、集電体と、集電体の表面に形成された、負極活物質粒子を含む負極活物質層とを有する。そして、負極活物質層において、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないように、負極活物質粒子間に絶縁材料が配置されている点に特徴を有する。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の二次電池用負極においては、内部短絡が発生した場合であっても、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じない。このため、内部短絡による短絡電流の発生とそれに伴う電池の発熱を効果的に抑制することができる。また、本発明の構成とすることによる負極自体の電気抵抗の上昇はわずかなものである。このため、電池性能も十分に確保されうる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極を示す模式断面図である。

【図 2】第 1 実施形態における、負極活物質粒子の様子を表す概略図である。

【図 3】第 2 実施形態における、負極活物質粒子の様子を表す概略図である。

【図 4】本発明の一実施形態に係る双極型リチウムイオン二次電池の概要を模式的に表した断面概略図である。

【図 5】実施例 1 - 2 で得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したときの画像である。

【図 6】実施例 3 - 2 で得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したときの画像である。

【図 7】実施例 3 - 2 で得られた負極活物質について誘導結合プラズマ発光分光分析によりアルミニウム量を定量した結果を示す図である。

【図 8】実施例 5 - 1 で得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したときの画像である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

まず、本発明者らが本発明を完成させるに至った経緯について、簡単に説明する。なお、下記のメカニズムに関する記載については、一部推測に基づくものも含まれている可能性があるが、本発明の技術的範囲は当該メカニズムに何ら拘束されるものではない。

10

20

30

40

50

【0013】

上述した内部短絡 - 電池発熱の問題に対して、本発明者らは以前に、発電要素を構成する集電体の電気抵抗を小さくすることで内部短絡の発生部位への短絡電流の集中を抑制するという解決策を試みたことがある。例えば、金属からなる集電体の厚さを薄くすることで、内部短絡の発生部位を短絡電流によるジュール熱で溶断し、さらなる短絡電流の発生を防止することを試みた。この試みは非常に有効であり、内部短絡 - 電池発熱の問題の解決において一定の成果を上げつつある。

【0014】

ところで、近年、二次電池の高出力化を目的として、集電体の両面に正負の極性の異なる活物質層が形成されてなる電極（双極型電極）を発電要素に含む電池（双極型二次電池）の開発が盛んに進められている。この双極型二次電池の発電要素においては単電池が電極面を介して直列接続されていることから、双極型二次電池の使用時には発電要素の内部をその積層方向に電流が流れる。また、やはり近年、二次電池の軽量化などを目的として、発電要素を構成する集電体の構成材料として金属材料に代えて樹脂を採用した、いわゆる「樹脂集電体」を用いる技術が提案されている。なお、この樹脂集電体は、非導電性樹脂からなる基材に導電性フィラーが分散されてなるか、または、導電性樹脂からなる樹脂層を有する。

10

【0015】

本発明者らは、上述した2つの技術を組み合わせた電池（すなわち、樹脂集電体を採用した双極型二次電池）における内部短絡についても検討を行なった。ここで、樹脂集電体そのものの電気抵抗は従来の金属からなる集電体と比較して大きい。このため、一見すると、樹脂集電体を採用した双極型二次電池では、金属集電体を用いた双極型二次電池よりも、内部短絡による短絡電流の発生が抑制されやすいように思われる。しかしながら、本発明者らによる検討の結果、上記のような従来の技術常識には反する現象が観察された。すなわち、樹脂集電体を用いた双極型二次電池において内部短絡が発生した場合であっても、金属集電体の場合と同様に、短絡電流が流れ続けることが判明したのである。

20

【0016】

そこで本発明者らは、その原因をさらに探索した結果、樹脂集電体を用いた双極型電池において内部短絡が発生した場合の短絡電流は、負極活物質層を介することで流れ続けることが可能となっていることを突き止めた。

30

【0017】

以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明するが、以下に説明するいくつかの実施形態に係る発明は、上述したような知見に基づく検討の結果完成されたものである。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0018】

[負極：第1実施形態]

図1は、本発明の一実施形態（第1実施形態）に係るリチウムイオン二次電池用負極を示す模式断面図である。以下、図1に示すリチウムイオン二次電池用負極を例に挙げて説明するが、本発明の技術的範囲はかような形態のみに制限されない。

40

【0019】

図1に示す負極1は、集電体2の表面に、負極活物質粒子（図示せず）を含む負極活物質層3が形成された構造を有する。以下、本実施形態の負極1を構成する部材について説明するが、下記の形態のみに制限されることはなく、従来公知の形態が同様に採用される。

【0020】

（集電体）

集電体は導電性材料から構成され、その一方の面または両面（通常は両面）に活物質層が配置される。集電体を構成する材料に特に制限はなく、例えば、金属や、導電性高分子

50

材料または非導電性高分子材料に導電性フィラーが添加された導電性を有する樹脂（樹脂集電体）が採用されうる。

【0021】

金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材、あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく用いられうる。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位の観点からは、アルミニウム、ステンレス鋼、および銅が好ましい。

【0022】

また、導電性高分子材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、およびポリオキサジアゾールなどが挙げられる。かような導電性高分子材料は、導電性フィラーを添加しなくても十分な導電性を有するため、製造工程の容易化または集電体の軽量化の点において有利である。

【0023】

非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE））、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、およびポリスチレン（PS）などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有しうる。

【0024】

上記の導電性高分子材料または非導電性高分子材料には、必要に応じて導電性フィラーが添加されうる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、およびKからなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はないが、アセチレンブラック、バルカン、ブラックパール、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、5～35質量%程度である。なお、本実施形態の作用効果をより一層発揮させるという観点からは、集電体が樹脂集電体であることが好ましい。

【0025】

集電体の大きさは、電池の使用用途に応じて決定される。例えば、高エネルギー密度が要求される大型の電池に用いられるのであれば、面積の大きな集電体が用いられる。集電体の厚さについても特に制限はないが、通常は1～100μm程度である。

【0026】

（負極活物質層）

負極活物質層3は負極活物質粒子を含み、必要に応じて従来公知の添加剤をさらに含む。従来公知の添加剤としては、例えば、電気伝導性を高めるための導電剤、バインダ、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）などが挙げられる。

【0027】

負極活物質粒子は、放電時にイオンを放出し、充電時にイオンを吸蔵できる組成を有する。負極活物質粒子は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる材料からなる粒子であれば特に制限されないが、負極活物質粒子を構成する材料の例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、もしくはハードカーボンなどのカーボン、SiやSnなどの金属、あるいはTiO、Ti₂O₃、TiO₂、もしくはSiO₂、SiO、SnO₂などの金属酸化物、Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄もしくはLi₇MnNなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物、Li-Pb系合金、Li-Al系合金、Liなどが好ましく挙げられる。また、本実施形態の作用効果を十分に発揮するという観点からは、負極活物質は、カーボン、金属、合金などの導電性材料を含むことが好ましく、カーボンを含むことがより好ましい。なお、負極活物質粒子は、1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。負極活物質がカーボンなどの導電性材料を含むと、内部短絡の発生に伴う短絡電流の継続的な流通を防止するという本実施形態の作用効果がより顕著に発現しうる。

10

【0028】

負極活物質粒子の平均粒径（メジアン径）は、特に制限されないが、負極活物質の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、好ましくは1～100μm、より好ましくは5～30μmである。このような範囲であれば、二次電池は、高出力条件下での充放電時における電池の内部抵抗の増大が抑制され、十分な電流を取り出しうる。負極活物質粒子の平均粒径（メジアン径）は、レーザー回折法を用いて測定されうる。なお、負極活物質粒子の形状は、その種類や製造方法等によって取りうる形状が異なり、例えば、球状、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるが、これらに限定されることはない。ただし、負極活物質粒子の形状は、球状であることが好ましい。負極活物質粒子の形状が球状であると、活物質間のエッジ面が減少し、活物質粒子の表面に絶縁材料を均一に点着させることができ、少量で電極内抵抗の制御が可能となる。

20

【0029】

図2は、本実施形態における、負極活物質粒子の様子を表す概略図である。図2に示すように、本実施形態においては、負極活物質粒子4の表面に絶縁材料（具体的には、アルミナ粒子5）が点着されている点に特徴がある。負極活物質粒子4の表面への絶縁材料の点着は、可能である場合には絶縁材料自身の点着性を利用したものであってもよいし、バインダ（図示せず）を介したものであってもよい。バインダを用いて点着を確保しようとする場合、用いられうるバインダとしては特に制限されず、電池の技術分野において従来公知のバインダが同様に用いられうる。かようなバインダとしては、例えば、カルボキシメチルセルローズ（CMC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ酢酸ビニル（PVA）、ポリイミド（PI）、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、スチレンブタジエンゴム（SBR）などが挙げられる。なかでも、本実施形態では、点着のためのバインダとして、CMCが好ましく用いられうる。特に、1質量%の粘度が5～1000mPa・sであるCMCを用いると、絶縁材料間での接着や凝集を低減させることができ、負極活物質粒子の表面に絶縁材料を効率的に点着させることができるという点で、好ましい。なお、上述したCMCの1質量%水溶液の粘度の値は、25においてB型粘度計を用いて測定される値である。

30

40

【0030】

本実施形態の構成によれば、負極活物質粒子4の表面に点着されたアルミナ粒子5が負極活物質粒子4間に配置されることで、負極活物質層3の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにされている。以下、この点についてより詳細に説明する。

【0031】

一般に、導電性材料と絶縁材料との混合物からなる多成分系を考えた場合、絶縁材料に対する導電性材料の相対的な配合割合が増えていくと、まず、局所的に導電性材料の配合量が多い領域（クラスター）が生まれる。各クラスターを微視的に観察すると、各クラス

50

ターの内部ではトンネル効果によって導電性材料間を電子（電流）が流通することができる。この現象を「パーコレーション現象」と称し、この現象に起因する導電パスを「パーコレーションパス」と称する。一方、絶縁材料によって分断されている各クラスター間にはトンネル効果が働かないことから、パーコレーションパスによる導電性は各クラスターの内部のみに限定されており、系全体にわたる導電性は生じていない。この状態でさらに導電性材料の相対割合を増やしていくと、ある値（パーコレーション閾値）を境として、あたかもサイズ無限大のクラスターが生成したようになり、系全体にパーコレーション現象が生じるようになる。そうすると、当該系へ電子（電流）が流入したときには、系全体にわたってその電子（電流）が流れる可能性が生まれ、これによって系全体の導電性が急激に上昇する現象が観察される。

10

【0032】

ここで、電池全体の内部抵抗を可能な限り低減させたいという要望から、負極活物質層の内部抵抗も可能であれば下げたいという知見が本願出願時の技術常識として存在していた。よって、従来技術においては、負極活物質粒子間に絶縁材料など配合しないか、または、負極活物質粒子間に絶縁材料が配合されていたとしても、当該絶縁材料の配合割合は本実施形態における形態よりも極めて少なかった。その結果、従来技術において、導電性材料としての負極活物質粒子の配合割合は、系（負極活物質層）の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じるほど多かったものと考えられる。そして、このことが電池の内部短絡時に短絡電流が流れ続ける原因となっていることを、本発明者らは見出したのである。換言すれば、電池の内部短絡に起因する短絡電流の発生・継続的な流通を防ぐという点では、従来技術における負極活物質層の電気抵抗は小さすぎたのである。上述した特許文献1に記載の技術においても、ナノ粒子が単に負極活物質層に混合分散されているのみであることから、やはり負極活物質層の電気抵抗は低い。このため、電池に内部短絡が発生した場合には、そのまま流れ続けてしまう可能性がある。

20

【0033】

一方、本実施形態では、多成分系としての負極活物質層3における絶縁材料（アルミナ粒子5）の導電性材料（負極活物質粒子4）に対する配合量が、従来技術における形態よりも多めである（つまり、パーコレーション閾値よりも絶縁材料は多めに存在する）。このため、負極活物質層3の全体にわたってはパーコレーションパスによる導電性は生じないように制御されている。このため、電池の内部において内部短絡が発生した場合であっても、内部短絡による短絡電流の流通をクラスター内部にとどめておくことができ、その結果、当該短絡電流に起因する電池の発熱を効果的に抑制することができる。

30

【0034】

このように、本実施形態によれば、負極活物質層3における絶縁材料の配合割合を従来技術における形態よりもあえて多くすることで、短絡電流の負極活物質層3全体への伝播を防止できるという予期せぬ効果が得られる。そして、本実施形態では、負極活物質層に含まれる材料の配合割合を制御するというきわめて簡便な手法によって、上述したような効果が得られる。このように、負極活物質層その他の電極構造体の構成自体とは無関係なパラメータの制御によって優れた作用効果を達成できる本願発明の技術的思想は、従来技術に対してきわめて優位性の高いものであると言える。一方、本発明者らは、さらに驚くべき知見を知得した。すなわち、短絡電流の発生を防止するという課題の解決に必要なとされる程度にまで絶縁材料の配合割合を増やしたところで電池全体の電気抵抗に及ぼす影響は極めて微弱であることもまた、本発明者らが今回初めて見出した事実として重要である。例えば、負極活物質層3の電子抵抗値を100倍に上昇させたとしても、電池全体の内部抵抗値は0.5%しか増加しない。これは、負極活物質の多くが絶縁材料（アルミナ粒子）を介して隣接しているため、負極活物質層3内をリチウムイオンが効率よく拡散できることによるものと考えられる。このことから、本実施形態により提供される解決手段は、従来と変わらぬ電池性能を確保したいという要請にも十分に応えるものである。

40

【0035】

なお、負極活物質層間に絶縁材料が配置された構成を有するある負極活物質層3におい

50

て、当該絶縁材料が、「負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性を生じないように」配置されているか否かは、例えば以下のように判断することができる。すなわち、当該負極活物質層において用いられているのと同じ材料を用いて、絶縁材料の量と導電性材料（負極活物質）の量との相対割合を変化させてこれを横軸とし、導電性の指標となりうるパラメータ（例えば、体積抵抗率）を縦軸としたグラフを作成する。次いで、このグラフに基づいてパーコレーション閾値に相当する割合を算出する。そして、対象とする負極活物質層がこのパーコレーション閾値を上回るような（つまり、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じない量の）絶縁材料を含んでいるときに、上記規定を満足するものである、と判定することができる。

【0036】

なお、負極活物質層3の電子抵抗値は従来技術における値よりも比較的大きめとなるように制御されているが、その具体的な形態については用いる材料の種類や配合量に応じて変動しうるため、一義的に規定することは困難である。ただし、特に後述する双極型電池に用いられる場合（さらに特には、樹脂集電体が用いられる場合）には、当該双極型電池を構成する他の部材の電子抵抗値との相対的な関係による規定が有効である。すなわち、かような場合には、負極活物質層3の体積抵抗率の値が、「集電体」または「正極を構成する正極活物質層」の体積抵抗率のいずれか小さい方の値に対して、0.1～100倍の範囲内の値となることが好ましい。かような構成によれば、集電体どうしが接触した場合であっても、電極活物質層間での短絡の発生を効果的に防止することが可能となる。また、特に正極活物質層との対比で言えば、負極活物質層の体積抵抗率の値は、正極活物質層の体積抵抗率の値に対して、0.1～1倍であることが好ましい。かような構成によれば、負極活物質層における電子抵抗が正極活物質層における電子抵抗に近い値となる。その結果、電池性能の低下を抑えつつ、負極活物質層を介した短絡電流の発生がより効果的に抑制され、電池の発熱も防止されうるという利点がある。なお、体積抵抗率の値としては、後述する実施例に記載の手法により測定される値を採用するものとする。

【0037】

本実施形態においては、上述した以外の構成ももちろん採用可能である。例えば、絶縁材料としては、アルミナ以外の材料も用いられうる。例えば、アルミナ以外の金属酸化物として、シリカ、ジルコニア、マグネシア、チタニアなどが用いられうる。また、絶縁材料としては、金属酸化物以外にも、樹脂が用いられうる。かような樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、液晶性ポリマー、ポリフェニレンサルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、パーフロロアルキルビニールエーテル、ポリオキシメチレンなどが挙げられる。なお、絶縁材料としては1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、金属酸化物と樹脂とが併用されてもよい。金属酸化物や樹脂は絶縁材料として汎用されているものであり、安価で取扱いも容易であるという利点がある。また、これらの材料を本実施形態の絶縁材料として用いることで、負極活物質層3の導電性/絶縁性を所望の形態に容易に制御することができる。

【0038】

また、粒子状の絶縁材料が用いられる本実施形態において、絶縁材料（アルミナ粒子5）は、0.1～5 μm の平均粒径（メジアン径）を有することが好ましい。ただし、この範囲を外れる平均粒径を有する絶縁材料が用いられてもよく、より好ましくは0.3～4 μm である。他の好ましい形態において、絶縁材料の平均粒径（メジアン径）は、負極活物質粒子の平均粒径（メジアン径）の1/4以下であることが好ましい。これらの構成によれば、適切な量の絶縁材料（アルミナ粒子）を負極活物質粒子4の表面に点着させることができ、内部短絡による短絡電流の継続的な流通を効果的に抑制することができる。なお、絶縁材料（アルミナ粒子5）の形状についても、その種類や製造方法等によって取りうる形状が異なり、例えば、球状、板状、針状、柱状、角状などが挙げられるが、これらに限定されることはない。好ましくは、粒子状の絶縁材料の形状は、球状である。

10

20

30

40

50

【0039】

また、本実施形態において、負極活物質層3における絶縁材料の配合量は、採用する負極活物質や絶縁材料の形態に応じて、活物質層全体にわたるパーコレーションパスが生じないように、適宜決定されうる。このため絶縁材料の好ましい配合量を一義的に記載することは困難であるが、一例として、負極活物質層3における絶縁材料の配合量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは1~40質量%である。また、絶縁材料の配合量は、3~30質量%であることがより好ましい。かような範囲内の値とすることにより、短絡電流の流通を防止しつつ、電池のエージング後容量も高い値に確保することが可能となる。

【0040】

本実施形態において、負極活物質層3は、上述した成分以外の従来公知の成分をも含むうる。かような成分としては、例えば、バインダ、電解質、リチウム塩などが挙げられる。本実施形態で用いられるバインダは、絶縁材料が点着されてなる負極活物質粒子どうしを互いに結合させておくための結合剤として機能する。かようなバインダとしては特に制限はなく、点着のためのバインダとして上述した形態が同様に採用されうる。なお、点着のためのバインダではなく負極活物質粒子どうしを結合させるためのバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)が好ましく用いられる。

【0041】

電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、それらの共重合体などのリチウム塩を含むイオン伝導性ポリマー(固体高分子電解質)などが挙げられるが、これらに制限されることはない。リチウム塩としては、以下に制限されないが、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩； LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩が挙げられる。これらのバインダ、電解質、リチウム塩などの追加の成分は、1種のみが単独で使用されてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

【0042】

負極活物質層3の厚さについて特に制限はなく、リチウムイオン二次電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、負極活物質層3の厚さは、2~100 μm 程度である。

【0043】

[負極の製造方法：第1実施形態]

本実施形態の二次電池用負極の製造方法について特に制限はなく、従来公知の方法を適用して作製することができる。以下、本実施形態の負極の製造方法を説明する。

【0044】

本実施形態の製造方法では、まず、負極活物質粒子と絶縁材料とを混合して、負極活物質粒子の表面の少なくとも一部に絶縁材料を点着させる。これにより、負極活物質粒子-絶縁材料複合体を得る(第1工程)。なお、この工程において、用いられうる材料(負極活物質粒子、絶縁材料)の具体的な形態については上述したとおりであるため、ここでは詳細な説明を省略する。負極活物質粒子の表面に絶縁材料を点着させる具体的な手段についても特に制限はないが、乾式の手法として、例えば、ハイブリダイゼーションシステム(株式会社奈良機械製作所製)、コスモス(川崎重工業株式会社製)、メカノフュージョン(ホソカワミクロン株式会社製)、サーフュージングシステム(日本ニューマチック工業株式会社製)、メカノミル、スピードニーダー、スピードミル、スピラコーター(以上、岡田精工株式会社製)などが挙げられる。場合によっては、特殊な装置を用いなくとも、負極活物質粒子と絶縁材料とを単純混合することによって、点着操作を行なってもよい。

【0045】

一方、湿式による点着が行なわれてもよい。かような場合には、例えば、負極活物質粒子および絶縁材料を混合する際に、系内に点着用バインダおよび溶媒を同時に存在させて

10

20

30

40

50

、ともに混合すればよい。この際に用いられうる点着用バインダの具体的な形態は上述したとおりであり、CMCが好ましく用いられる。また、用いられうる溶媒についても特に制限はないが、本実施形態においては水が好ましく用いられる。

【0046】

あるいは、水等の溶媒中にバインダおよび絶縁材料を溶解・分散させた溶液をまず調製し、この溶液を負極活物質粒子に対して噴霧等することによって、負極活物質粒子の表面に絶縁材料を点着させることとしてもよい。かような形態によれば、防爆などの装置上の制約が少ないという製造上の利点も得られるため、好ましい。また、かような場合に用いられうる具体的な装置としては、例えば、マルチプレックス（株式会社パウレック製）などの転動流動コーティング装置が例示されうる。

10

【0047】

なお、第1工程における各成分の配合量について特に制限はなく、所望の量の絶縁材料を負極活物質粒子の表面に対して点着させることができるように、適宜調節すればよい。

【0048】

続いて、上記第1工程において得られた負極活物質粒子・絶縁材料複合体と、バインダと、溶媒とを混合する。これにより、負極活物質スラリーを得る（第2工程）。この際に用いられるバインダの具体的な形態についても上述したとおりであり、PVdFが好ましく用いられる。また、用いられうる溶媒について特に制限はなく、電池の製造時に用いられるスラリー粘度調整溶媒として従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、N-メチル-2-ピロリドンが用いられる。

20

【0049】

電解質やリチウム塩といった他の成分を負極活物質層に含ませたい場合には、この第2工程において、スラリー中に含ませることとすればよい。また、スラリー中に含まれる各成分の配合量について特に制限はなく、得られる負極が上述の作用効果を発揮できるように、所望の値とすべく適宜調節すればよい。

【0050】

さらに、上記第2工程において得られた負極活物質スラリーを集電体の表面に塗布し乾燥する。これにより、集電体の表面に負極活物質層を形成する（第3工程）。

【0051】

用いられる集電体の具体的な形態については上述したとおりであるため、ここでは詳細な説明を省略する。また、負極活物質スラリーを集電体に塗布するための塗布手段は特に限定されないが、例えば、自走型コーター、ドクターブレード法、スプレー法などの一般に用いられる手段が採用されうる。また、集電体の表面に形成された塗膜を乾燥させることにより、塗膜中の溶媒が除去される。塗膜を乾燥させるための乾燥手段も特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、加熱処理が例示される。乾燥条件（乾燥時間、乾燥温度など）は、スラリーの塗布量やスラリー粘度調整溶媒の揮発速度に応じて適宜設定されうる。得られた乾燥物はプレスすることによって電極の密度、空孔率や厚さが調整される。なお、このプレス処理は乾燥前に行なわれてもよい。これにより、集電体の表面に負極活物質層が形成される。

30

【0052】

上述したような製造方法によれば、本実施形態の二次電池用負極を簡便な手法によりながらも精密に制御しつつ製造することができる。

40

【0053】

[負極：第2実施形態]

図1を参照して、第2実施形態に係る二次電池用負極1は、負極活物質層3において、負極活物質粒子間に絶縁材料が配置されているという点では、上記の第1実施形態と共通している。また、かような構成によって、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにされている点でも、第1実施形態と共通である。

【0054】

図3は、本実施形態における、負極活物質粒子の様子を表す概略図である。図3に示す

50

ように、本実施形態においては、負極活物質粒子4の表面に絶縁材料からなる被膜（具体的には、アルミナ被膜6）が形成されている点に特徴がある。なお、図3では、負極活物質粒子4の全表面に被膜が形成されているように表現されているが、かような形態のみには限定されず、少なくとも一部に被膜が形成されていれればよい。被覆の程度は、所望の作用効果の発現の程度を考慮して、適宜調節されうる。

【0055】

本実施形態においては、負極活物質粒子4の表面に形成されたアルミナ被膜6が負極活物質粒子4間に配置されることで、負極活物質層3の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにされている。その結果得られる作用効果、その発現メカニズム、およびその判定手法は上述した第1実施形態と同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

10

【0056】

なお、負極活物質層3の体積抵抗率の値に関する好ましい規定についても、上述の第1実施形態と同様である。

【0057】

本実施形態においては、上述した以外の構成ももちろん採用可能である。例えば、絶縁材料としては、第1実施形態で説明した金属酸化物や樹脂が同様に用いられうる。

【0058】

また、本実施形態において、絶縁材料からなる被膜（アルミナ被膜6）の厚さは、内部短絡による短絡電流の発生をより効果的に防止するという観点からは、1～500nmであることが好ましい。ただし、この範囲を外れる厚さを有する被膜が用いられてもよく、上記の観点からは、より好ましくは10～500nmである。一方、電池のエージング後容量を確保するという観点からは、被膜の厚さは好ましくは100nm以下であり、より好ましくは50nm以下である。

20

【0059】

なお、本実施形態において、負極活物質層3における絶縁材料の配合量は、採用する負極活物質や絶縁材料の形態に応じて、活物質層全体にわたるパーコレーションパスが生じないように、適宜決定されうる。ただし、点着の形態である第1実施形態とは異なり、本実施形態では、負極活物質粒子の表面に絶縁材料からなる被膜が形成されている。よって、第2実施形態では第1実施形態よりも絶縁材料の配合量が比較的少なめであっても、同様に活物質層全体にわたるパーコレーションパスの発生を防止することができる。かような観点から、一例として、本実施形態の負極活物質層3における絶縁材料としての金属酸化物の配合量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは0.1～20質量%であり、より好ましくは1～20質量%である。一方、電池のエージング後容量を確保するという観点からは、絶縁材料としての金属酸化物の配合量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは1～5.5質量%であり、より好ましくは1～3質量%である。これに対し、絶縁材料としての樹脂の配合量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは0.5～30質量%であり、より好ましくは1～5質量%である。かような構成とすることにより、負極活物質層3における反応抵抗の上昇やこれに伴うリチウムイオン伝導性の低下を最小限に抑制しつつ、負極活物質層3の導電性/絶縁性を適切に制御することができる。

30

40

【0060】

負極活物質層3がバインダその他の従来公知の添加剤を含みうることや、負極活物質層3の厚さの好ましい形態については、上述した第1実施形態と同様である。

【0061】

[負極の製造方法：第2実施形態]

本実施形態の二次電池用負極の製造方法について特に制限はなく、従来公知の方法を適用して作製することができる。以下、本実施形態の負極の製造方法を説明する。

【0062】

本実施形態の製造方法は、第1実施形態に係る二次電池用負極の製造方法と比較して、

50

第1工程が異なる。具体的には、第1実施形態の製造方法の第1工程では、負極活物質粒子と絶縁材料とを混合して、負極活物質粒子の表面に絶縁材料を点着させる。これに対し、第2実施形態の製造方法の第1工程では、負極活物質粒子と絶縁材料とを混合して、負極活物質粒子の表面に絶縁材料からなる被膜を形成する。なお、この工程において、用いられうる材料（負極活物質粒子、絶縁材料）の具体的な形態については上述したとおりであるため、ここでは詳細な説明を省略する。負極活物質粒子の表面に絶縁材料からなる被膜を形成させる具体的な手段についても特に制限はないが、乾式の手法として、例えば、化学気相蒸着（CVD）法、物理気相蒸着（PVD）法、パルスレーザ蒸着（PLD）法、スパッタリング法などが挙げられる。一方、湿式による被覆が行なわれてもよい。さらに、従来公知の手法として、国際公開第2007/094253号パンフレットに記載の手法により、負極活物質粒子の表面に絶縁体めっき（コーティング）を行なう方法もまた、用いられうる（実施例3-1～3-5を参照）。

10

【0063】

なお、第1工程における各成分の配合量について特に制限はなく、所望の量（厚さ）の絶縁材料からなる被膜を負極活物質粒子の表面に形成することができるように、適宜調節すればよい。

【0064】

続いて、上記第1工程において得られた負極活物質粒子-絶縁材料複合体を用いて負極活物質スラリーを調製し（第2工程）、これを集電体の表面に塗布し乾燥して、集電体の表面に負極活物質層を形成する（第3工程）。第2工程および第3工程の詳細については、第1実施形態と同様であるため、詳細な説明を省略する。

20

【0065】

上述したような製造方法によれば、本実施形態の二次電池用負極を簡便な手法によりながらも精密に制御しつつ製造することができる。

【0066】

[負極：第2実施形態の第1変形例]

第2実施形態の第1変形例では、上述した第2実施形態と同様、図3に示すように、負極活物質粒子4の表面に絶縁材料からなる被膜が形成される。ただし、被膜を構成する材料がアルミナではなく、イオン透過性樹脂（例えば、ポリエチレンオキシド）である。かような構成とすることによってもまた、当該樹脂からなる被膜が負極活物質粒子4間に配置されることで、負極活物質層3の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにされている。その結果得られる作用効果、その発現メカニズム、およびその判定手法は上述したのと同様である。なお、負極活物質層3の体積抵抗率の値に関する好ましい規定についても、上述の第2実施形態と同様である。

30

【0067】

本変形例においては、上述した以外の構成ももちろん採用可能である。例えば、絶縁材料として用いられるイオン透過性樹脂としては、ポリエチレンオキシド以外にも、電池を構成するゲル電解質に用いられうる従来公知のイオン透過性樹脂が用いられうる。かようなイオン透過性樹脂としては、例えば、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ピリニデン、ポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。これら以外の材料が用いられても、もちろんよい。なお、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルは、末端に（メタ）アクリル基などの官能基が導入されたものであってもよい。なかでも、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテルが好ましく用いられうる。これらの材料は重合度や分子構造、官能基構造などの制御が容易であり、これらの形態を制御することで負極活物質層3のリチウムイオン伝導性を制御することができるためである。さらに、これらの材料は重合開始剤を用いて重合処理を施すことにより、三次元ネットワーク状の構造を形成することができる。かような構成を達成するのに用いられる重合開始剤の具体的な形態について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、パーオキシケタール化合物等の有機過酸化物などが用いられうる。

40

50

【0068】

また、本変形例において、絶縁材料（イオン透過性樹脂）からなる被膜の厚さは、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。ただし、この範囲を外れる厚さを有する被膜が用いられてもよい。かような構成とすることにより、負極活物質層3における反応抵抗の上昇やこれに伴うリチウムイオン伝導性の低下を最小限に抑制しつつ、負極活物質層3の導電性/絶縁性を適切に制御することができる。

【0069】

なお、本変形例において、負極活物質層3における絶縁材料（イオン透過性樹脂）の配合量は、採用する負極活物質や絶縁材料（イオン透過性樹脂）の形態に応じて、活物質層全体にわたるパーコレーションパスが生じないように、適宜決定されうる。一例として、本実施形態の負極活物質層3における絶縁材料（イオン透過性樹脂）の配合量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは $0.5 \sim 30$ 質量%であり、より好ましくは $1 \sim 5$ 質量%である。

10

【0070】

負極活物質層3がバインダその他の従来公知の添加剤を含みうることや、負極活物質層3の厚さの好ましい形態については、上述した第2実施形態と同様である。ここで、本変形例において負極活物質粒子4の表面に配置される絶縁材料であるイオン透過性樹脂は、リチウムイオンを溶解させることができる。よって、本変形例における絶縁材料（イオン透過性樹脂）からなる被膜は、リチウム塩を含有するものであることがより好ましい。この際のリチウム塩の含有量を調節することで、被膜中の（ひいては負極活物質層3の）リチウムイオン伝導性を制御することが可能となる。この際、イオン透過性樹脂におけるリチウム塩の含有量については、負極活物質層3における所望のリチウムイオン伝導性を考慮して、適宜決定されうる。

20

【0071】

さらに、本変形例においては、負極活物質層3の密度の好ましい値も規定されうる。具体的には、本変形例において、負極活物質層3の密度は、好ましくは $0.9 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であり、より好ましくは $1.2 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$ である。かような構成とすることにより、被膜の厚さをある一定レベルに保つことができ、被膜が薄くなりすぎることに伴う負極活物質の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性の発生を防止することができる。

30

【0072】

本変形例の二次電池用負極を製造するには、上述した第2実施形態の製造方法が同様に用いられうる。すなわち、まず、第1工程では、負極活物質粒子と絶縁材料（イオン透過性樹脂）とを混合して、負極活物質粒子の表面に絶縁材料（イオン透過性樹脂）からなる被膜を形成する。この際、混合は、溶媒中に行なわれうる。溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）等の有機溶媒が例示され、イオン透過性樹脂が溶解しうるものであることが好ましい。また、負極活物質粒子とイオン透過性樹脂との混合時には、重合開始剤やリチウム塩をさらに添加してもよい。なお、負極活物質粒子以外の成分のみを予め混合した溶液を別途調製しておき、これに負極活物質粒子を添加して、混合処理を行なってもよい。

40

【0073】

上記溶液中に重合開始剤を添加した場合には、開始剤の応答対象（熱、光など）に応じて、重合工程を行なうことができる。かような重合工程を行なうことで、負極活物質粒子の表面に三次元ネットワーク構造を有するイオン透過性樹脂からなる被膜が形成されうる。

【0074】

なお、第1工程における各成分の配合量について特に制限はなく、所望の量（厚さ）の絶縁材料（イオン透過性樹脂）からなる被膜を負極活物質粒子の表面に形成することができるように、適宜調節すればよい。一例として、絶縁材料としてのイオン透過性樹脂の配

50

含量は、負極活物質粒子の配合量100質量%に対して、好ましくは0.5~30質量%であり、より好ましくは1~5質量%である。また、重合開始剤の量を調節することで、被膜を構成するイオン透過性樹脂の架橋の程度を制御することができる。一例として、重合開始剤の配合量は、イオン透過性樹脂の配合量100質量%に対して、数千質量ppm程度である。

【0075】

続いて、上記第1工程において得られた負極活物質粒子-絶縁材料複合体を用いて負極活物質スラリーを調製し(第2工程)、これを集電体の表面に塗布し乾燥して、集電体の表面に負極活物質層を形成する(第3工程)。第2工程および第3工程の詳細については、第1実施形態と同様であるため、詳細な説明を省略する。

10

【0076】

[負極：第2実施形態の第2変形例]

第2実施形態の第2変形例では、上述した第2実施形態と同様、図3に示すように、負極活物質粒子4の表面に絶縁材料からなる被膜が形成される。ただし、被膜を構成する材料がアルミナではなく、合成ゴム系接着剤(スチレンブタジエンゴムラテックス)である。かような構成とすることによってもまた、合成ゴム系接着剤からなる被膜が負極活物質粒子4間に配置されることで、負極活物質層3の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じないようにされている。その結果得られる作用効果、その発現メカニズム、およびその判定手法は上述したのと同様である。なお、負極活物質層3の体積抵抗率の値に関する好ましい規定についても、上述の第2実施形態と同様である。

20

【0077】

本変形例においては、上述した以外の構成ももちろん採用可能である。例えば、絶縁材料として用いられる合成ゴム系接着剤としては、スチレンブタジエンゴムラテックス以外にも、従来公知の形態が用いられうる。なかでも、スチレンブタジエンゴムラテックスが好ましく用いられうる。かような形態によれば、容易に負極活物質粒子の表面に被膜を形成でき、最終的な作用効果の発現も効果的に達成することが可能となる。また、本変形例では、負極活物質層3が、水溶性高分子を含むことが好ましい。負極活物質層3が水溶性高分子を含むと、負極活物質層3の膜厚のパラツキが抑制され、活物質層の内部における容量比(A/Cバランス)も制御しやすいという利点がある。かような水溶性高分子としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アクリルアミド、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、グアーガム、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、キサンタンガムおよびこれらの塩などが挙げられる。なかでも、CMCまたはその塩が水溶性高分子として採用されることが好ましい。特に、水溶性高分子としてCMCまたはその塩が用いられる場合、当該CMC(塩)は、自身を1質量%水溶液とした際の粘度が500~6000mPa·sとなるものであることが好ましい。かような構成とすることにより、負極活物質層3の膜厚のパラツキが抑制され、容量比が制御しやすいという効果がより一層顕著に発現しうる。なお、上述した水溶性高分子はいわゆるバインダとして機能しうる。このため、負極活物質層3が当該水溶性高分子を含む場合、別途のバインダの使用は割愛されうる。

30

【0078】

また、本変形例において、絶縁材料(合成ゴム系接着剤)からなる被膜の厚さは、0.2~8μmであることが好ましく、0.6~6μmであることがより好ましく、1~4μmであることがさらに好ましい。ただし、この範囲を外れる厚さを有する被膜が用いられてもよい。かような構成とすることにより、負極活物質層3の導電性/絶縁性を適切に制御することができる。

40

【0079】

なお、本変形例において、負極活物質層3における絶縁材料(合成ゴム系接着剤)の配合量は、採用する負極活物質や絶縁材料(合成ゴム系接着剤)の形態に応じて、活物質層全体にわたるパーコレーションパスが生じないように、適宜決定されうる。一例として、本実施形態の負極活物質層3における絶縁材料(合成ゴム系接着剤)の配合量は、負極活

50

物質粒子の配合量 100 質量%に対して、好ましくは 4 ~ 12 質量%であり、より好ましくは 7 ~ 12 質量%である。この配合量が下限値以上であれば、本変形例の作用効果が十分に発揮されうる。一方、この配合量が上限値以下であれば、電池に用いられた際のサイクル維持率が十分に確保されうる。また、負極活物質層 3 が水溶性高分子を含む場合における当該水溶性高分子の配合量についても特に制限はない。一例として、水溶性高分子の配合量は、負極活物質粒子の配合量 100 質量%に対して、好ましくは 0.5 ~ 1.7 質量%であり、より好ましくは 0.8 ~ 1.3 質量%である。この配合量が下限値以上であれば、負極活物質スラリーの粘度が適当に制御され、容易にスラリー化が行なわれうる。一方、この配合量が上限値以下であれば、水溶性高分子の添加に多量の溶媒を要することがないため、負極活物質スラリーを塗布した際の塗布量のバラツキを抑えることができる。

10

【0080】

負極活物質層 3 がバインダその他の従来公知の添加剤をさらに含むことや、負極活物質層 3 の厚さの好ましい形態については、上述した第 2 実施形態と同様である。

【0081】

本変形例の二次電池用負極を製造するには、上述した第 2 実施形態の製造方法が同様に用いられうる。すなわち、まず、第 1 工程では、負極活物質粒子と絶縁材料（合成ゴム系接着剤）とを混合して、負極活物質粒子の表面に絶縁材料（合成ゴム系接着剤）からなる被膜を形成する。この際、混合は、溶媒中で行なわれうる。溶媒としては、例えば、水が例示され、水溶性高分子をさらに添加する場合には溶媒が水であることが特に好ましい。なお、水溶性高分子のみを予め溶解させた水溶液を別途調製しておき、これに負極活物質粒子および合成ゴム系接着剤を添加して、混合処理を行なってもよい。

20

【0082】

なお、第 1 工程における各成分の配合量について特に制限はなく、所望の量（厚さ）の絶縁材料（合成ゴム系接着剤）からなる被膜を負極活物質粒子の表面に形成することができるように、適宜調節すればよい。一例として、絶縁材料としての合成ゴム系接着剤の配合量は、負極活物質粒子の配合量 100 質量%に対して、好ましくは 4 ~ 12 質量%であり、より好ましくは 7 ~ 12 質量%である。また、水溶性高分子の配合量を調節することで、負極活物質スラリーの粘度を制御することができる。一例として、水溶性高分子の配合量は、負極活物質粒子の配合量 100 質量%に対して、好ましくは 0.5 ~ 1.7 質量%であり、より好ましくは 0.8 ~ 1.3 質量%である。

30

【0083】

続いて、上記第 1 工程において得られた負極活物質粒子 - 絶縁材料複合体を用いて負極活物質スラリーを調製し（第 2 工程）、これを集電体の表面に塗布し乾燥して、集電体の表面に負極活物質層を形成する（第 3 工程）。第 2 工程および第 3 工程の詳細については、第 1 実施形態と同様であるため、詳細な説明を省略する。

【0084】

[電池]

上記実施形態に係る二次電池用負極は、二次電池に用いられうる。すなわち、本発明の一形態は、集電体の表面に正極活物質層が形成されてなる正極と、集電体の表面に負極活物質層が形成されてなる負極とが、活物質層同士が向き合うように電解質層を介して積層されてなる単電池層を含む発電要素を有する二次電池を提供する。そして、当該形態に係る二次電池を構成する負極は、上記の実施形態に係る二次電池用負極である。二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池が例示されるが、上述した実施形態に係る二次電池用負極は、リチウムイオン二次電池以外の二次電池にも用いられうる。二次電池の構造および形態は、双極型電池、積層型電池など特に制限されず、従来公知のいずれの構造にも適用されうる。以下、二次電池の一例として、双極型リチウムイオン二次電池の構造を説明する。

40

【0085】

図 4 は、本発明の一実施形態である双極型リチウムイオン二次電池（以下、単に「双極

50

型二次電池」とも称する)の概要を模式的に表した断面概略図である。

【0086】

図4に示す本実施形態の双極型二次電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、電池外装材であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。

【0087】

図4に示すように、本実施形態の双極型二次電池10の発電要素21は、集電体11の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層13が形成され、前記集電体11の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層15が形成された複数の双極型電極を有する。各双極型電極は、電解質層17を介して積層されて発電要素21を形成する。なお、電解質層17は、基材としてのセパレータの面方向中央部に電解質が保持されてなる構成を有する。この際、一の双極型電極の正極活物質層13と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層15とが電解質層17を介して向き合うように、各双極型電極および電解質層17が交互に積層されている。すなわち、一の双極型電極の正極活物質層13と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層15との間に電解質層17が挟まれて配置されている。

【0088】

隣接する正極活物質層13、電解質層17、および負極活物質層15は、一つの単電池層19を構成する。したがって、双極型二次電池10は、単電池層19が積層されてなる構成を有するともいえる。また、電解質層17からの電解液の漏れによる液絡を防止する目的で、単電池層19の外周部にはシール部31が配置されている。該シール部31を設けることで、隣接する集電体11間を絶縁し、隣接する電極間の接触による短絡を防止することもできる。なお、発電要素21の最外層に位置する正極側の最外層集電体11aには、片面のみに正極活物質層13が形成されている。また、発電要素21の最外層に位置する負極側の最外層集電体11bには、片面のみに負極活物質層15が形成されている。ただし、正極側の最外層集電体11aの両面に正極活物質層13が形成されてもよい。同様に、負極側の最外層集電体11bの両面に負極活物質層15が形成されてもよい。

【0089】

さらに、図4に示す双極型二次電池10では、正極側最外層集電体11aに隣接するように正極集電板25が配置され、これが延長されて電池外装材であるラミネートシート29から導出している。一方、負極側最外層集電体11bに隣接するように負極集電板27が配置され、同様にこれが延長されて電池の外装であるラミネートシート29から導出している。

【0090】

以下、双極型二次電池を構成する負極以外の構成要素について、簡単に説明するが、下記の形態のみには限定されない。

【0091】

[正極(正極活物質層)]

正極活物質層13は正極活物質を含み、必要に応じて他の添加剤を含みうる。正極活物質層13の構成要素のうち、正極活物質以外は、負極活物質層15について上述したのと同様の形態が採用されうるため、ここでは説明を省略する。正極活物質層13に含まれる成分の配合比および正極活物質層の厚さについても特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。

【0092】

正極活物質は、特にリチウムの吸蔵放出が可能な材料であれば特に限定されず、リチウムイオン二次電池に通常用いられる正極活物質が利用されうる。具体的には、リチウム-遷移金属複合酸化物が好ましく、例えば、 LiMn_2O_4 などのLi-Mn系複合酸化物、 LiNiO_2 などのLi-Ni系複合酸化物、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などのLi-Ni-Mn系複合酸化物が挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

〔 電 解 質 層 〕

電解質層 17 は、正極活物質層と負極活物質層との間の空間的な隔壁（スペーサ）として機能する。また、これと併せて、充放電時における正負極間でのリチウムイオンの移動媒体である電解質を保持する機能をも有する。

【 0 0 9 4 】

電解質層を構成する電解質に特に制限はなく、液体電解質、ならびに高分子ゲル電解質および高分子固体電解質などのポリマー電解質が適宜用いられうる。

【 0 0 9 5 】

液体電解質は、有機溶媒にリチウム塩が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が挙げられる。また、リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 などの電極の活物質層に添加されうる化合物を同様に用いることができる。

【 0 0 9 6 】

一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない高分子固体電解質に分類される。

【 0 0 9 7 】

ゲル電解質は、リチウムイオン伝導性を有するマトリックスポリマーに、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。リチウムイオン伝導性を有するマトリックスポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、およびこれらの共重合体などが挙げられる。かようなマトリックスポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

【 0 0 9 8 】

なお、電解質層が液体電解質やゲル電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いてもよい。セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンやポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン（PVdF - HFP）等の炭化水素、ガラス繊維などからなる微多孔膜が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

高分子固体電解質は、上記のマトリックスポリマーに支持塩（リチウム塩）が溶解してなる構成を有し、可塑剤である有機溶媒を含まない。したがって、電解質層が高分子固体電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上しうる。

【 0 1 0 0 】

高分子ゲル電解質や高分子固体電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発揮しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合などの重合処理を施せばよい。なお、上述したように、電解質は、電極の活物質層中に含まれていてもよい。

【 0 1 0 1 】

〔 シール部 〕

シール部 31 は、双極型二次電池に特有の部材であり、電解質層 17 の漏れを防止する目的で単電池層 19 の外周部に配置されている。このほかにも、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こったりするのを防止することもできる。図 4 に示す形態において、シール部 31 は、隣接する 2 つの単電池層 19 を構成するそれぞれの集電体 11 で挟持され、電解質層 17 の基材であるセパレータの外周縁部を貫通するように、単電池層 19 の外周部に配置されている。シール部 31 の構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、ポリイミドなどが挙げられる。なかでも、耐食性、耐薬品性、製膜性、経済性などの観点からは、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

10

20

30

40

50

【0102】

〔正極集電板および負極集電板〕

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板25と負極集電板27とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。また、図4に示すように最外層集電体(11a、11b)を延長することにより集電板としてもよいし、別途準備したタブを最外層集電体に接続してもよい。

10

【0103】

〔正極リードおよび負極リード〕

また、図示は省略するが、集電体11と集電板(25、27)との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品(例えば、自動車部品、特に電子機器等)に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

【0104】

〔外装〕

外装としては、図4に示すようなラミネートシート29が用いられうる。ラミネートシートは、例えば、ポリプロピレン、アルミニウム、ナイロンがこの順に積層されてなる3層構造として構成されうる。なお、場合によっては、従来公知の金属缶ケースもまた、外装として用いられうる。

20

【0105】

本実施形態の双極型二次電池10は、上述した実施形態に係る二次電池用負極を用いている。よって、これらの電池では、動作時における内部短絡の発生および短絡電流の継続的な流通、これに伴う電池の劣化が効果的に抑制されうる。このため、本実施形態によれば、信頼性の高い電池が提供されうる。

【0106】

以上、本発明の好適な実施形態について示したが、本発明は、以上の実施形態に限られず、当業者によって種々の変更、省略、および追加が可能である。

30

【実施例】

【0107】

以下、本発明の実施形態に係る負極およびこれを用いた二次電池の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明するが、本発明の技術的範囲は以下の実施例に限定されるものではない。

【0108】

〔比較例1〕

負極活物質として球状黒鉛(メジアン径:25 μ m)、および、バインダとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を、94:6の質量比で混合した。得られた混合物に、スラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を全体の固形分が55質量%前後となるように添加し、十分に混練して、負極活物質スラリーを調製した。

40

【0109】

一方、負極集電体として、銅箔を準備した。この銅箔の片面に、上記で調製した負極活物質スラリーをバーコーターを用いて目付量10mg/cm²となるように塗布し、ホットプレートで50 $^{\circ}$ Cにて5分間乾燥後、100 $^{\circ}$ Cにて10分間乾燥して、負極活物質層を形成した。得られた積層体を直径14mmのサイズに打ち抜き、コイン電池用負極を作製した。

【0110】

50

なお、同様の手法により、銅箔に代えてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの片面に負極活物質層を形成した。この負極活物質層の体積抵抗率の値を4探針法により測定したところ、 $0.3 \cdot \text{cm}$ であった。下記の実施例についても、同様の手法により測定した体積抵抗率の値を下記の表1に示す。

【0111】

上記で作製した負極と、対極として金属リチウム箔（直径14mm）と、セパレータとしてガラスウールとを用い、これらの積層体に電解液を充填して、コイン電池を作製した。なお、電解液としては、リチウム塩（LiPF₆）が1mol/Lの濃度で溶解した2EC3DECを用いた。

【0112】

[実施例1-1]

以下の手法により得られた負極活物質を用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0113】

まず、絶縁材料である平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子100質量部に対して、水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース（CMC）（第一工業製薬株式会社製、PL-15）3.3質量部を混合した。得られた混合物にイオン交換水を添加して、粘度 $8.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の水溶液を調製した。なお、下記の表1に記載の粘度の値は、用いたCMCを1質量%水溶液とした際の粘度を25でB型粘度計を用いて測定した値である。

【0114】

一方、負極活物質の原料として、黒鉛系活物質であるMCMB（平均粒径： $20 \mu\text{m}$ ）を準備した。このMCMBに対して、上記で調製した水溶液を転動流動コーティング装置（株式会社パウレック製、マルチプレックス）を用いて吹き付けることにより、MCMBの表面にアルミナ粒子が点着されてなる負極活物質を得た。なお、MCMB表面に点着されたアルミナ粒子の量は、MCMB90質量部に対して10質量部であった。

【0115】

[実施例1-2]

負極活物質の表面に点着させるためのアルミナ粒子として、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ のものを用いたこと以外は、上述した実施例1-1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0116】

[実施例1-3]

負極活物質の表面に点着させるためのアルミナ粒子として、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ のものを用いたこと以外は、上述した実施例1-1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0117】

[実施例1-4]

負極活物質の表面に点着させるためのアルミナ粒子として、平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ のものを用いたこと以外は、上述した実施例1-1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0118】

[実施例1-5]

負極活物質の表面に点着させるためのアルミナ粒子として、平均粒径 $7 \mu\text{m}$ のものを用いたこと以外は、上述した実施例1-1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0119】

[電池評価]

上記の比較例1および実施例1-1～1-5に記載の手法により作製したコイン電池について、以下の評価を行なった。これらの結果を下記の表1に示す。また、実施例1-2で得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したときの画像を図5に示す。

【0120】

作製したコイン電池について、高レート条件下での放電性能を調べる目的で、0.2C および0.05Cのそれぞれの放電電流で放電した際の放電容量の百分率(0.2C放電時の放電容量/0.05C放電時の放電容量×100)を算出した。結果を下記の表1に示す。なお、この試験は35の恒温槽内で行なった。

【0121】

また、作製したコイン電池について、長期保管により電池性能が受ける影響を調べる目的で、4.2V充電後に35の恒温槽内に1ヶ月間静置した際の電池電圧の低下量を測定した。この電池電圧の低下量は、電池の内部での内部短絡発生の指標として用いられ、この値が大きいほど、電池の内部においてより多くの内部短絡が発生していることを意味する。なお、表1に示す電圧低下量の値は、比較例1における電圧低下量を100%とした場合の相対値である。

10

【0122】

さらに、35の恒温槽内で0.2C放電時の放電容量を測定して、エージング後の容量維持率を測定した。表1に示すエージング後容量の値は、比較例1における容量を100%とした場合の相対値である。

【0123】

また、作製したコイン電池について、電池性能のサイクル耐久性を調べる目的で、1Cサイクル試験を100サイクル行なった。なお、この試験は35の恒温槽内で行なった。

【0124】

20

【表1】

	絶縁材料(アルミナ粒子)			CMC		負極体積抵抗率 (Ω・cm)	保管試験 電圧低下量(%)	0.2C/0.05C 維持率(%)	エージング 後容量(%)
	種類	メジアン粒径 (μm)	含有量 (重量部)	種類	粘度 (mPa・s)				
比較例1	-	-	-	-	-	0.3	100	99	100
実施例1-1	Al ₂ O ₃	0.3	10	PL-15	10-20	15	24	65	100
実施例1-2	Al ₂ O ₃	0.8	10	PL-15	10-20	9.5	27	70	100
実施例1-3	Al ₂ O ₃	4	10	PL-15	10-20	2.1	35	72	100
実施例1-4	Al ₂ O ₃	0.06	10	PL-15	10-20	122	20	31	77
実施例1-5	Al ₂ O ₃	7	10	PL-15	10-20	0.8	51	71	100

【0125】

表1に示すように、実施例1-1~1-5では、保管試験後の電圧低下量の値が比較例1と比べて大幅に低下している。これらの実施例では負極活物質層の体積抵抗率の値が比較例1と比べて上昇している。このことから、これらの実施例ではアルミナ粒子の点着により負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったものと考えられる。

30

【0126】

なお、実施例1-1~1-3と実施例1-4との比較から、絶縁材料としてのアルミナ粒子の粒径が小さいと、内部短絡は抑制されるものの、エージング後の容量が低下することがわかる。これは、体積抵抗率の大幅な上昇にも示されるように、負極活物質粒子の表面が小粒径のアルミナ粒子によってほぼ完全に被覆されることで活物質粒子間での導電パスが極端に減少してしまうことによるものと考えられる。

40

【0127】

また、実施例1-5では、比較例1よりは内部短絡は抑制されるものの、他の実施例よりは電圧低下量が比較的大きくなることがわかる。これは、絶縁材料としてのアルミナ粒子の粒径が大きいことで、負極活物質粒子の表面に十分にアルミナ粒子が点着されず、負極活物質層の一部ではパーコレーションパスによる導電性が生じたことによるものと考えられる。

【0128】

[実施例1-6]

アルミナ粒子およびCMCを含む水溶液の吹き付け量を調節して、MCMB表面に点着されたアルミナ粒子の量をMCMB90質量部に対して3質量部としたこと以外は、上述

50

した実施例 1 - 2 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 2 9 】

[実施例 1 - 7]

アルミナ粒子および CMC を含む水溶液の吹き付け量を調節して、M C M B 表面に点着されたアルミナ粒子の量を M C M B 9 0 質量部に対して 2 5 質量部としたこと以外は、上述した実施例 1 - 2 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 3 0 】

[実施例 1 - 8]

アルミナ粒子および CMC を含む水溶液の吹き付け量を調節して、M C M B 表面に点着されたアルミナ粒子の量を M C M B 9 0 質量部に対して 1 質量部としたこと以外は、上述した実施例 1 - 2 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 3 1 】

[実施例 1 - 9]

アルミナ粒子および CMC を含む水溶液の吹き付け量を調節して、M C M B 表面に点着されたアルミナ粒子の量を M C M B 9 0 質量部に対して 3 5 質量部としたこと以外は、上述した実施例 1 - 2 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 3 2 】

[電池評価]

上記の実施例 1 - 6 ~ 1 - 9 に記載の手法により作製したコイン電池について、上記と同様の評価を行なった。これらの結果を、比較例 1 および実施例 1 - 2 の結果と併せて下記の表 2 に示す。

【 0 1 3 3 】

【 表 2 】

	絶縁材料(アルミナ粒子)			CMC		負極体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	保管試験 電圧降下量(%)	0.2C/0/0.5C 維持率(%)	エージング 後容量(%)
	種類	メジアン粒径 (μm)	含有量 (重量部)	種類	粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)				
比較例1	-	-	-	-	-	0.3	100	99	100
実施例1-6	Al_2O_3	0.8	3	PL-15	10-20	2.4	34	71	98
実施例1-2	Al_2O_3	0.8	10	PL-15	10-20	9.5	27	70	100
実施例1-7	Al_2O_3	0.8	25	PL-15	10-20	18	21	67	100
実施例1-8	Al_2O_3	0.8	1	PL-15	10-20	0.9	48	72	82
実施例1-9	Al_2O_3	0.8	35	PL-15	10-20	32	20	54	100

【 0 1 3 4 】

表 2 に示すように、実施例 1 - 6 ~ 1 - 9 では、保管試験後の電圧降下量の値が比較例 1 と比べて大幅に低下している。これらの実施例では負極活物質層の体積抵抗率の値が比較例 1 と比べて上昇している。このことから、これらの実施例ではアルミナ粒子の点着により負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったものと考えられる。

【 0 1 3 5 】

なお、実施例 1 - 2、1 - 6 および 1 - 7 と実施例 1 - 8 との比較から、絶縁材料としてのアルミナ粒子の点着量が少ないと、比較例 1 より内部短絡が抑制されるものの、電圧降下量およびエージング後容量の特性が多少悪化することがわかる。これは、負極活物質がアルミナ粒子によって十分に被覆されず、負極活物質層の一部ではパーコレーションパスによる導電性が生じたことによるものと考えられる。このことから、アルミナ粒子の点着量はある程度の量が確保されることが好ましいことが示唆される。

【 0 1 3 6 】

また、実施例 1 - 2、1 - 6 および 1 - 7 と実施例 1 - 9 との比較から、絶縁材料としてのアルミナ粒子の点着量が多いと、内部短絡防止(電圧降下量)の観点からは好ましいものの、容量維持率(レート特性)が多少悪化することがわかる。これは、負極活物質がアルミナ粒子によって完全に被覆されてしまい、電池動作に必要な活物質間のパーコレーションパスが少なくなりすぎたことによるものと考えられる。このことから、アルミナ粒子の点着量にはある好ましい範囲が存在することが示唆される。

【 0 1 3 7 】

[実施例 1 - 1 0]

CMCとして、PL-15に代えてWS-C（第一工業製薬株式会社製）を用いたこと以外は、上述した実施例1-2と同様の手法により、負極活物質を得た。

【 0 1 3 8 】

[実施例 1 - 1 1]

CMCとして、PL-15に代えてBS-H（第一工業製薬株式会社製）を用いたこと以外は、上述した実施例1-2と同様の手法により、負極活物質を得た。

【 0 1 3 9 】

[電池評価]

上記の実施例1-10～1-11に記載の手法により作製した負極活物質について、負極活物質の作製時における負極活物質原料（MCMB）やアルミナ粒子の凝集の有無を調べた。これらの結果を、実施例1-2における結果と併せて下記の表3に示す。

【 0 1 4 0 】

【表3】

	絶縁材料(アルミナ粒子)			CMC		凝集の有無
	種類	メジアン粒径 (μm)	含有量 (重量部)	種類	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	
実施例1-2	Al_2O_3	0.8	10	PL-15	10-20	なし
実施例1-10	Al_2O_3	0.8	10	WS-C	150-250	なし
実施例1-11	Al_2O_3	0.8	10	BS-H	500-800	なし

【 0 1 4 1 】

表3に示すように、粘度特性の異なるCMCを用いた場合であっても、負極活物質原料（MCMB）やアルミナ粒子が凝集することなく、効率的に造粒操作を行なうことができることがわかる。

【 0 1 4 2 】

[実施例 1 - 1 2]

上述した比較例1で用いた球状黒鉛（メジアン径：25 μm ）100質量%に対して、アルミナ粒子（メジアン径：50 nm）1.0質量%を単純混合することにより、球状黒鉛の粒子表面にアルミナ粒子が点着されてなる負極活物質を得た。

【 0 1 4 3 】

このようにして得られた負極活物質を、球状黒鉛に代えて用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 4 4 】

[実施例 1 - 1 3]

アルミナ粒子の混合量を、球状黒鉛100質量%に対して3.0質量%としたこと以外は、上述した実施例1-12と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 4 5 】

[電池評価]

上記の実施例1-12～1-13に記載の手法により作製したコイン電池について、上記と同様の手法により、負極体積抵抗率、0.2C/0.05C容量維持率、保管試験電圧降下量、およびエージング後容量の評価を行なった。これらの結果を、比較例1における結果と併せて下記の表4に示す。

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

【表 4】

	配合比 (wt%)		負極体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	コイン電池		
	炭素	PVdF		0.2C/0.05C 容量維持率 (%)	保管試験 電圧低下量 (%)	エージング 後容量 (%)
比較例1	94	6	0.3	99	100.0	100.0
実施例1-12	93.92	6	0.32	99	80.0	99.0
実施例1-13	91.18	6	0.32	99	80.5	97.0

【0147】

表4に示す結果から、負極活物質とアルミナ粒子とを単純混合することで負極活物質粒子の表面にアルミナ粒子を点着させた場合であっても、かような処理を行わない場合（比較例1）と比較して、保管試験における電圧低下が抑制されることがわかる。つまり、かような処理もまた、内部短絡の発生を抑制するための手段として、有用である。

【0148】

[比較例2]

高分子材料としてのポリプロピレン（30体積%）の内部に導電性粒子としてのカーボン微粒子（平均粒径：0.8 μm ）（70体積%）が分散されてなる樹脂集電体（厚さ：20 μm ）を準備した。

【0149】

正極活物質として LiMn_2O_4 （93質量%）、導電助剤としてアセチレンブラック（2質量%）、バインダとしてPVdF（5質量%）、スラリー粘度調整溶媒としてNMP（適量）を混合して、正極活物質スラリーを調製した。

【0150】

上記で準備した集電体の片面に、同じく上記で調製した正極活物質スラリーを塗布し、乾燥させて、正極活物質層を形成した。

【0151】

一方、上述した比較例1と同様の手法により、上記で準備した樹脂集電体の他方の面に負極活物質層を形成した。得られた積層体を140 \times 90mmのサイズに切断し、電極の周辺部には10mmの幅で正極活物質層および負極活物質層が塗布されていない部分を設けた。これにより、中央の120 \times 70mmの範囲に正極活物質層および負極活物質層が塗布されてなる双極型電極を完成させた。

【0152】

上記で作製した双極型電極（5層）を、間にポリプロピレン混合セパレータ（厚さ：30 μm ）を挟みながら正極活物質層と負極活物質層とが対向するように積層して、発電要素を作製した。なお、電解液としては2EC3DEC（1M LiPF₆）を用いた。

【0153】

上記で作製した発電要素の最外層の両活物質層の投影面全体を、130 \times 80mmのサイズのアルミニウム板（厚さ：100 μm ）からなる強電端子2枚により挟んだ。そして、アルミラミネートフィルム中に発電要素を真空密閉しつつ、強電端子の一部を外部に引き出した。発電要素を大気圧により加圧することで、強電端子および発電要素間の接触を高め、双極型電池を完成させた。

【0154】

[実施例2]

負極活物質層を形成するための負極活物質スラリーとして、上述した実施例1-2で調製したものをを用いたこと以外は、上述した比較例2と同様の手法により、双極型電池を作製した。

【0155】

[電池評価]

上記の比較例2および実施例2に記載の手法により作製した双極型電池を、それぞれ0

10

20

30

40

50

．5 mAの電流で12.5 Vまで定電流（CC）で充電し、その後定電圧（CV）で充電した（合計10時間）。その後、35の恒温槽中に1ヶ月間保管して、保管後の電圧低下量を測定した。これらの結果を、比較例2の結果と併せて、下記の表5に示す。なお、表5に記載の電極の体積抵抗率の測定は、まず、PETシートに電極を塗布し、80 mm × 50 mmにカットし、ロレスターEP MCP-T-360（三菱化学アナリテック社製）を用いて、シート対角線交点へプローブ形状ASP端子を当てて測定した。得られた値に補正係数RCF = 4.2353を乗じて表面抵抗率（ Ω/sq ）を得て、さらにシート内の電極層膜厚t（cm）を乗じて体積抵抗率（ $\Omega \cdot cm$ ）を算出した。また、集電体の体積抵抗率についても、同様の手法により算出したものである。

【0156】

10

【表5】

	絶縁材料(アルミナ粒子)			CMC		負極 体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	正極 体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	集電体 体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	保管試験後 電圧
	種類	メジアン 粒径(μ)	含有量 (重量部)	種類	粘度 (mPa·s)				
比較例2	-	-	-	-	-	0.3	3.5	3.2	12.40V
実施例2	Al ₂ O ₃	0.8	10	PL-15	10-20	9.5	3.5	3.2	12.45V

【0157】

表5に示すように、実施例2で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧低下量が小さく、電極活物質層間での内部短絡の発生が抑制されたことがわかる。一方、比較例2で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧低下量が大きく、内部短絡の発生が十分に抑制できなかったことがわかる。実施例2ではアルミナ粒子の点着により負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったことによるものと考えられる。この仮説は、実施例2において負極体積抵抗率が比較例2の30倍以上に増加していることから裏づけられる。

20

【0158】

[実施例3 - 1 ~ 3 - 5]

上述した比較例1で用いた球状黒鉛（メジアン径：25 μm ）と、絶縁材料であるアルミナとを用い、国際公開第2007/094253号パンフレットに記載の手法により、球状黒鉛の表面に絶縁体めっき（コーティング）を行ない、負極活物質を得た。この際、球状黒鉛に対するアルミナの量比を調節することにより、アルミナによるコーティングの厚さを制御した。それぞれの実施例において得られた負極活物質におけるコーティング厚さ、並びにアルミニウムおよびアルミナの量比（質量%）の値を下記の表6に示す。なお、アルミニウムおよびアルミナの量比の値は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（SPS-1700HV R型）を用いてアルミニウムの量を定量することにより得られたものである。また、実施例3-2で得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したときの画像を図6に示す。さらに、図7は、同じ負極活物質について誘導結合プラズマ発光分光分析によりアルミニウム量を定量した結果を示す図である。

30

【0159】

【表6】

	被覆層厚さ (nm)	Al量比 (wt%)	Al ₂ O ₃ 量比 (wt%)
実施例3-1	1	0.05	0.094
実施例3-2	10	0.5	0.944
実施例3-3	50	1.6	3.02
実施例3-4	100	3.0	5.67
実施例3-5	500	15	28.3

40

【0160】

上記で得られた負極活物質をそれぞれ、球状黒鉛に代えて用いたこと以外は、上述した比較例1と同様の手法により、実施例3-1~3-5のコイン電池を作製した。

【0161】

50

【電池評価】

上記の実施例 3 - 1 ~ 3 - 5 に記載の手法により作製したコイン電池について、上記と同様の手法により、負極体積抵抗率、0.2C/0.05C 容量維持率、保管試験電圧降下量、およびエージング後容量の評価を行なった。これらの結果を、比較例 1 における結果と併せて下記の表 7 に示す。

【0162】

【表 7】

	被膜厚さ (nm)	配合比 (wt%)		負極体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	コイン電池		
		炭素	PVdF		0.2C/0.05C 容量維持率 (%)	保管試験 電圧降下量 (%)	エージング 後容量 (%)
比較例1	-	94.00	6	0.30	99	100.0	100.0
実施例3-1	1	93.92	6	0.32	99	40.3	99.9
実施例3-2	10	93.25	6	0.40	99	30.0	99.2
実施例3-3	50	91.18	6	0.65	99	29.5	97.0
実施例3-4	100	89.30	6	1.76	99	28.0	95.0
実施例3-5	500	79.90	6	7.29	99	28.8	85.0

10

【0163】

表 7 に示すように、実施例 3 - 1 ~ 3 - 5 で作製したコイン電池では、アルミナで被覆していない比較例 1 と比較して、保管試験後の電圧降下量が大幅に減少することがわかる。特に、アルミナのめっきの厚さが 10 nm ~ 500 nm である場合（実施例 3 - 2 ~ 実施例 3 - 5）には、保管試験後の電圧降下量が著しく減少することがわかる。

20

【0164】

【実施例 4】

負極活物質として、上述した実施例 3 - 3 で得られたものを用いたこと以外は、上述した比較例 2 と同様の手法により、双極型電池を作製した。

【0165】

【電池評価】

上記の実施例 4 に記載の手法により作製した双極型電池を、それぞれ 0.5 mA の電流で 12.5 V まで定電流 (CC) で充電し、その後定電圧 (CV) で充電した (合計 10 時間)。その後、35 の恒温槽中に 1 ヶ月間保管して、保管後の電圧降下量を測定した。

30

【0166】

【表 8】

	配合比 (wt%)		負極 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	正極 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	集電体 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	保管試験後 電圧
	炭素	PVdF				
比較例2	94	6	0.30	3.5	3.2	12.40V
実施例4	91.18	6	0.65	3.5	3.2	12.45V

【0167】

表 8 に示すように、実施例 4 で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧降下量が小さく、電極活物質層間での内部短絡の発生が抑制されたことがわかる。一方、比較例 2 で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧降下量が大きく、内部短絡の発生が十分に抑制できなかったことがわかる。実施例 4 ではアルミナのめっき (コーティング) により負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったことによるものと考えられる。この仮説は、実施例 4 において負極体積抵抗率が比較例 2 の 2 倍以上に増加していることから裏づけられる。

40

【0168】

【比較例 5 - A】

コイン電池を作製する際に、得られた負極活物質層をロールプレス装置を用いてプレス

50

処理し、電極密度を 1.35 g/cm^3 としたこと以外は、上述した比較例 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0169】

[比較例 5 - B]

コイン電池を作製する際に、得られた負極活物質層をロールプレス装置を用いてプレス処理し、電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した比較例 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0170】

[実施例 5 - 1]

ポリマー成分としてポリエチレンオキシドアクリレートであるエレクセル TA - 140 (第一工業製薬株式会社製) 100 質量部と、リチウム塩である LiTFSI 40 質量部と、重合開始剤として有機過酸化物(パーカドックス 16、化薬アクゾ株式会社製) 3000 質量 ppm と、溶媒として適量のジメチルカーボネート(DMC)とを均一に混合して、重合調製液を調製した。

【0171】

上記で調製した重合調製液を比較例 1 で用いた粒状黒鉛と混合し、50 にて減圧下で脱溶媒・分散させた後、80 にて 2 時間熱重合反応させることにより、粒状黒鉛にポリマー被覆層を形成させて、負極活物質を得た。なお、粒状黒鉛 100 質量% に対するポリマー被覆層の量比の値を下記の表 9 に示す。また、得られた負極活物質を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したときの画像を図 8 に示す。

【0172】

上記で得られた負極活物質を用い、得られた負極活物質層をロールプレス装置を用いてプレス処理し、電極密度を 1.35 g/cm^3 としたこと以外は、上述した比較例 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0173】

[比較例 5 - 1]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例 5 - 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0174】

[実施例 5 - 2]

ポリマー成分として、ポリエチレンオキシドアクリレートであるエレクセル PE - 300 (第一工業製薬株式会社製)を用いたこと以外は、上述した実施例 5 - 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0175】

[比較例 5 - 2]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例 5 - 2 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0176】

[実施例 5 - 3]

ポリマー成分として、ポリエチレンオキシドアクリレートであるエレクセル PE - 600 (第一工業製薬株式会社製)を用いたこと以外は、上述した実施例 5 - 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0177】

[比較例 5 - 3]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例 5 - 3 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0178】

[実施例 5 - 4]

ポリマー成分として、ポリエチレンオキシドアクリレートであるエレクセル BPE - 4 (第一工業製薬株式会社製)を用いたこと以外は、上述した実施例 5 - 1 と同様の手法に

10

20

30

40

50

より、コイン電池を作製した。

【0179】

[比較例5-4]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例5-4と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0180】

[実施例5-5]

ポリマー成分による粒状黒鉛の被覆量を変えたこと以外は、上述した実施例5-4と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0181】

[比較例5-5]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例5-5と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0182】

[実施例5-6]

ポリマー成分として、ポリエチレンオキシドアクリレートであるエルクセルBPE-10（第一工業製薬株式会社製）を用いたこと以外は、上述した実施例5-1と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0183】

[比較例5-6]

プレス処理によって、負極活物質層の電極密度を 1.65 g/cm^3 としたこと以外は、上述した実施例5-6と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【0184】

[電池評価]

上記の比較例5-Aおよび5-B、比較例5-1～5-6、並びに実施例5-1～5-6に記載の手法により作製したコイン電池について、50mV充電後、0.1C容量測定を行なった。また、1.0Cおよび3.0Cの各容量を測定し、0.1C容量に対する容量維持率を算出した。

【0185】

さらに、0.1C容量の50%容量条件下において、電気化学的インピーダンス分光法により、セルインピーダンスを測定した。周波数は100kHz～0.1mHzの範囲で測定し、電解液抵抗および反応抵抗を算出した。

【0186】

【表9】

	被覆量 (wt%)	電極密度 (g/cm^3)	0.1C 放電容量 (mAh/g)	1.0C/0.1C 容量維持率 (%)	3.0C/0.1C 容量維持率 (%)	電解液抵抗 (Ω)	反応抵抗 (Ω)
実施例5-1	2.3	1.35	330	97.2	68.2	4.2	36.3
実施例5-2	2.4	1.35	345	98.2	64.4	6.3	16.0
実施例5-3	1.7	1.35	333	99.1	59.4	4.3	26.0
実施例5-4	1.9	1.35	337	99.1	62.9	4.0	38.0
実施例5-5	4.5	1.35	335	97.3	64.8	5.0	60.9
実施例5-6	1.8	1.35	343	97.7	65.5	4.4	24.2
比較例5-A	-	1.35	342	99.7	78.8	4.0	11.2
比較例5-B	-	1.65	340	99.4	76.5	4.0	13.0
比較例5-1	2.3	1.65	330	93.9	55.2	4.2	40.5
比較例5-2	2.4	1.65	344	98.2	64.5	6.3	23.5
比較例5-3	1.7	1.65	330	100.0	54.0	4.0	37.7
比較例5-4	1.9	1.65	335	98.5	55.2	4.0	45.8
比較例5-5	4.5	1.65	337	97.3	62.5	4.2	70.5
比較例5-6	1.8	1.65	337	98.8	65.3	5.1	25.4

【0187】

表 9 に示すように、本発明の一実施形態である粒状黒鉛の表面にポリマー被覆層を設けた構成によれば、リチウムイオン透過性の指標となる反応抵抗を大きく上昇させることなく負極活物質の表面に絶縁材料を配置することができる。これにより、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じず、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けることを防止することができると考えられる。なお、表 9 に示す結果から、実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 の構成によっても、放電容量や容量維持率などの電池特性には大きな悪影響は生じないことも確認された。

【 0 1 8 8 】

[実施例 6 - 1 ~ 6 - 2]

負極活物質として球状黒鉛（メジアン径：25 μm）、水溶性高分子であるカルボキシメチルセルロース（CMC）のナトリウム塩、および合成ゴム系接着剤として SBR（スチレンブタジエンゴム）ラテックスをイオン交換水中に添加した。この際、CMC が 2 質量% の濃度となるようにイオン交換水の量を調節した。また、各成分の配合比（質量比）を下記の表 10 に示す。得られた混合物をスリーワン・モーターで 2 時間攪拌して溶解させ、1 日放置して気泡を抜いた。その後、イオン交換水を用いて全体の固形分比が 60 質量% 前後となるように調節して、負極活物質スラリーを調製した。得られた負極活物質スラリーはいずれも、容易にスラリー化が可能であり、塗布後の面内バラツキも 1% 以下と、優れた性能を示した。

【 0 1 8 9 】

【表 10】

	配合比 (wt%)			スラリー化	塗布 バラツキ
	炭素	CMC	SBR		
実施例6-1	94.5	0.5	5	○	○
実施例6-2	93.5	1.5	5	○	○

【 0 1 9 0 】

[実施例 6 - 3 ~ 6 - 6]

各成分の配合比を、下記の表 11 に示すように変更したこと以外は、上述した実施例 6 - 1 および 6 - 2 と同様の手法により、負極活物質スラリーを調製した。

【 0 1 9 1 】

そして、負極活物質層を形成するための負極活物質スラリーとして、上述したそれぞれのスラリーを用いたこと以外は、上述した比較例 1 と同様の手法により、コイン電池を作製した。

【 0 1 9 2 】

[電池評価]

上記の実施例 6 - 3 ~ 6 - 6 に記載の手法により作製したコイン電池について、上記と同様の手法により、負極体積抵抗率、0.2C / 0.05C 容量維持率、および保管試験電圧降下量の評価を行なった。また、35 の恒温槽内で 1C サイクル試験を行ない、100 サイクル後の容量維持率を測定した。これらの結果を、比較例 1 における結果と併せて下記の表 11 に示す。

【 0 1 9 3 】

【表 11】

	配合比 (wt%)			負極 体積抵抗率 (Ω・cm)	コイン電池		
	炭素	CMC	SBR		0.2C/0.05C 容量維持率 (%)	保管試験 電圧降下量 (%)	エージング 後容量(%)
比較例1	94	6(PVdF)		0.3	99	100	75
実施例6-3	95	1	4	1.5	99	35	82
実施例6-4	92	1	7	3.1	99	30	83
実施例6-5	90	1	9	3.9	99	30	85
実施例6-6	89	1	10	4.5	99	29	85

【 0 1 9 4 】

表 1 1 に示すように、実施例 6 - 3 ~ 6 - 6 では、保管試験後の電圧降下量の値が比較例 1 と比べて大幅に低下している。これらの実施例では負極活物質層の体積抵抗率の値が比較例 1 と比べて 5 ~ 1 5 倍に上昇している。これらの実施例では負極活物質粒子の表面に合成ゴム系接着剤 (S B R) による被膜が形成されていると考えられる。そしてこれに起因して、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったものと考えられる。

【 0 1 9 5 】

[実施例 6 - 7 ~ 6 - 1 0]

負極活物質スラリー中の各成分の配合比を、下記の表 1 2 に示すように変更したこと以外は、上述した実施例 6 - 3 ~ 6 - 6 と同様の手法により、コイン電池を作製した。なお、実施例 6 - 7 では、電極粘度が低すぎて塗布が困難であったため、CMC の配合比を 1 . 5 質量%とした。また、実施例 6 - 1 0 では C M C の粘度が高すぎて C M C 2 % 溶液が調製できなかったため、1 % 溶液を用いて電極を作製した。

【 0 1 9 6 】

[電池評価]

上記の実施例 6 - 7 ~ 6 - 1 0 に記載の手法により作製したコイン電池について、上記と同様の手法により、負極体積抵抗率、0 . 2 C / 0 . 0 5 C 容量維持率、保管試験電圧降下量、およびサイクル維持率の評価を行なった。これらの結果を、比較例 1 における結果と併せて下記の表 1 2 に示す。

【 0 1 9 7 】

【表 1 2】

	材料				負極 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	コイン電池		
	炭素 配合比	CMC 1%粘度	CMC 配合比	SBR 配合比		0.2C/0.05C 容量維持率 (%)	保管試験 電圧降下量 (%)	サイクル試 験維持率 (%)
比較例1	94	-	6(PVdF)		0.3	99	100	75
実施例6-7	91.5	300	1.5	7	3.6	96	30	77
実施例6-8	92	500	1	7	3.0	99	30	85
実施例6-9	92	6000	1	7	3.1	99	30	85
実施例6-10	92.5	10000	1	7	3.1	99	35	85

【 0 1 9 8 】

表 1 2 に示すように、実施例 6 - 7 ~ 6 - 1 0 では、保管試験後の電圧降下量の値が比較例 1 と比べて大幅に低下している。これらの実施例では負極活物質層の体積抵抗率の値が比較例 1 と比べて 1 0 倍以上に上昇している。これらの実施例では負極活物質粒子の表面に合成ゴム系接着剤 (S B R) による被膜が形成されていると考えられる。そしてこれに起因して、負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったものと考えられる。

【 0 1 9 9 】

なお、CMC の配合比が比較的大きい実施例 6 - 7 では、負極活物質の配合比が相対的に減少したことに伴い、容量維持率が低下した。また、CMC の粘度が大きい実施例 6 - 1 0 では、CMC 1 % 溶液を用いて電極を作製したことに伴い C M C 溶液を多量に添加する必要があった。このため負極活物質スラリーの固形分比が低下した。その結果、乾燥後の塗布面内における目付け量のバラツキ (± 3 % 以上) がみられた。

【 0 2 0 0 】

[実施例 6 - 1 1]

粒状黒鉛に代えて板状黒鉛を用いたこと以外は、上述した実施例 6 - 4 と同様の手法により、コイン電池を作製した。その結果、負極の体積抵抗率が 3 . 1 $\cdot \text{cm}$ から 2 . 2 $\cdot \text{cm}$ へとわずかに低下し、保管試験電圧降下量が 3 0 % から 3 2 % にわずかに増加した。この結果から、本実施形態に用いるには板状黒鉛よりも球状黒鉛の方が好ましいことが示唆される。

【 0 2 0 1 】

[実施例 7]

負極活物質層を形成するための負極活物質スラリーとして、上述した実施例 6 - 4 で調製したものをを用いたこと以外は、上述した比較例 2 と同様の手法により、双極型電池を作製した。

【 0 2 0 2 】

[電池評価]

上記の実施例 7 に記載の手法により作製した双極型電池を、それぞれ 0 . 5 m A の電流で 1 2 . 5 V まで定電流 (C C) で充電し、その後定電圧 (C V) で充電した (合計 1 0 時間) 。その後、 3 5 の恒温槽中に 1 ヶ月間保管して、保管後の電圧降下量を測定した。これらの結果を、比較例 2 の結果と併せて、下記の表 1 3 に示す。なお、表 1 3 に記載の電極の体積抵抗率の測定は、まず、 P E T シートに電極を塗布し、 8 0 m m x 5 0 m m にカットし、ロレスター EP MCP-T-360 (三菱化学アナリテック社製) を用いて、シート対角線交点へプローブ形状 A S P 端子を当てて測定した。得られた値に補正係数 R C F = 4 . 2 3 5 3 を乗じて表面抵抗率 (/ s q) を得て、さらにシート内の電極層膜厚 t (c m) を乗じて体積抵抗 (・ c m) を算出した。また、集電体の体積抵抗率についても、同様の手法により算出したものである。

10

【 0 2 0 3 】

【表 1 3】

	配合比 (wt%)		負極 体積抵抗率 (Ω・cm)	正極 体積抵抗率 (Ω・cm)	集電体 体積抵抗率 (Ω・cm)	保管試験後 電圧
	炭素	PVdF				
比較例2	94	6	0.30	3.5	3.2	12.40V
実施例7	92	6	0.65	3.5	3.2	12.45V

20

【 0 2 0 4 】

表 1 3 に示すように、実施例 7 で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧降下量が小さく、電極活物質層間での内部短絡の発生が抑制されたことがわかる。一方、比較例 2 で得られた双極型電池においては、保管試験後の電圧降下量が大きく、内部短絡の発生が十分に抑制できなかったことがわかる。実施例 7 では合成ゴム系接着剤のスチレンブタジエンゴムの添加により負極活物質層の全体にわたるパーコレーションパスによる導電性が生じなくなった結果、内部短絡が発生しても短絡電流が流れ続けなくなったことによるものと考えられる。この仮説は、実施例 7 において負極体積抵抗率が比較例 2 の 2 倍以上に増加していることから裏づけられる。

30

【符号の説明】

【 0 2 0 5 】

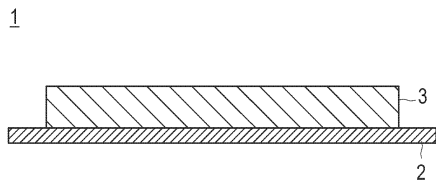
- 1 負極、
- 2 集電体、
- 3 負極活物質層、
- 4 負極活物質粒子、
- 5 アルミナ粒子
- 6 アルミナ被膜、
- 1 0 双極型二次電池、
- 1 1 集電体、
- 1 1 a 正極側最外層集電体、
- 1 1 b 負極側最外層集電体、
- 1 3 正極活物質層、
- 1 5 負極活物質層、
- 1 7 電解質層、
- 1 9 単電池層、
- 2 1 発電要素、
- 2 5 正極集電板、
- 2 7 負極集電板、

40

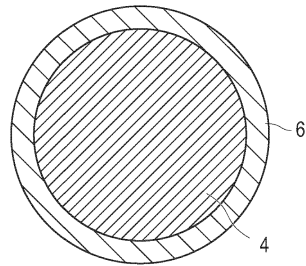
50

2 9 ラミネートシート、
3 1 シール部。

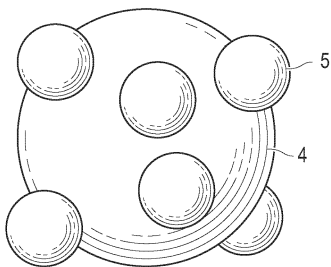
【図1】



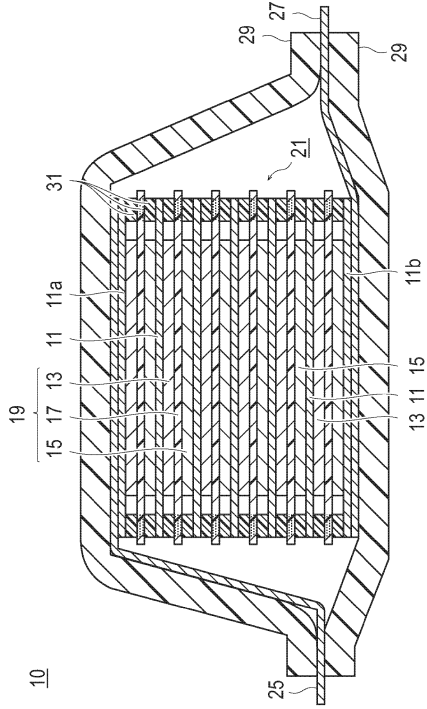
【図3】



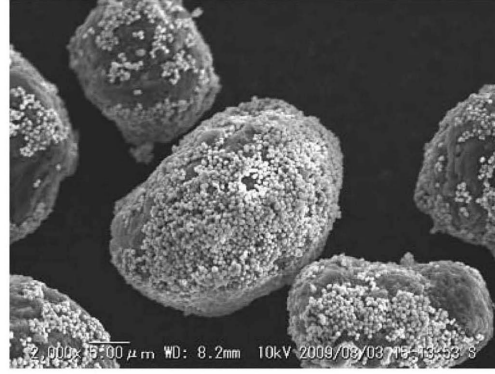
【図2】



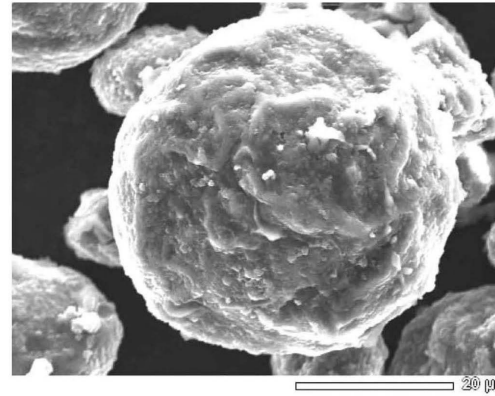
【 図 4 】



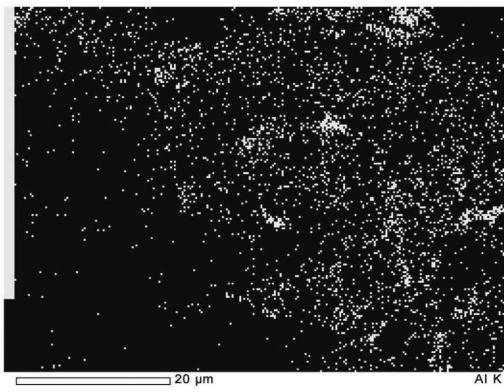
【 図 5 】



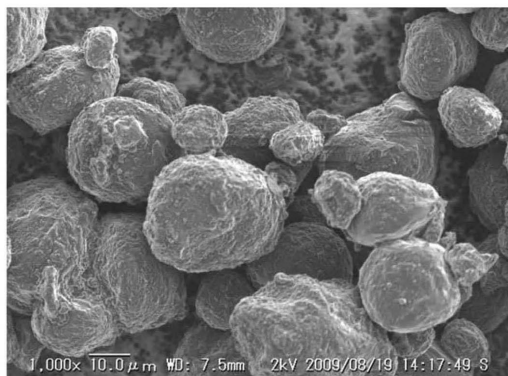
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	10/0585	(2010.01)	H 0 1 M	10/0585	
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A

(72)発明者 久保田 智也
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 坂本 和幸
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 安部 孝昭
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 市川 聡
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 保坂 賢司
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 萩山 康介
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 宮窪 博史
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2008-027879(JP,A)
 特開2008-041465(JP,A)
 特開平07-220759(JP,A)
 特開2010-061912(JP,A)
 特開2007-213930(JP,A)
 特開2010-073500(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 1 3 3
 H 0 1 M 4 / 1 3 9
 H 0 1 M 4 / 3 6
 H 0 1 M 4 / 6 2
 H 0 1 M 4 / 6 6
 H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5