

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-87748

(P2009-87748A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1M 4/04 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 O 8	5 H O 5 O
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 O 1	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256428 (P2007-256428)	(71) 出願人	000002897
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007. 9. 28)		大日本印刷株式会社
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	菊地 史陽
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA08 AA19 BA17 CA02
			CA05 CA08 CA09 CA11 CB07
			CB08 CB09 DA04 DA11 DA14
			DA18 EA23 EA28 GA10 GA22
			HA01

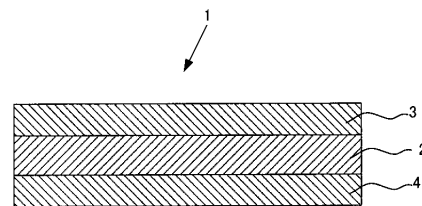
(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池負極用電極板及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】水系の活物質層用塗工組成物を用いて形成することが可能であり、しかも、高出力充放電時にその容量を十分に生かすことが可能となるような初期充放電効率に優れる非水電解液二次電池負極用電極板を提供することにある。

【解決手段】非水電解液二次電池負極用電極板は、集電体の少なくとも一面に、少なくとも負極活物質と、増粘剤としてのDNAと、結着剤と、水を主体とする水系溶媒とを含む塗工組成物を、該集電体上に塗布することによって形成された負極活物質層を備えることを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体の少なくとも一面に、
少なくとも負極活物質と、増粘剤としての DNA と、結着剤と、水を主体とする水系溶媒とを含む塗工組成物を、

該集電体上に塗布することによって形成された負極活物質層を備えることを特徴とする、非水電解液二次電池負極用電極板。

【請求項 2】

前記塗工組成物中の前記負極活物質の含有量を 100 重量部としたときに、
前記 DNA が 0.5 重量部以上 3 重量部以下の範囲で、
前記塗工組成物中に含まれていることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解液二次電池負極用電極板。

10

【請求項 3】

前記塗工組成物中の前記負極活物質の含有量を 100 重量部としたときに、
前記結着剤が 0.5 重量部以上 3 重量部以下の範囲で、
前記塗工組成物中に含まれていることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の非水電解液二次電池負極用電極板。

【請求項 4】

前記結着剤がゴム系樹脂を主成分とした材料であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の非水電解液二次電池負極用電極板。

20

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の非水電解液二次電池負極用電極板を用いていることを特徴とする、非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池に用いられる負極用電極板及び非水電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池は、高エネルギー密度、高電圧を有し、また充放電時におけるメモリ効果（完全に放電させる前に電池の充電を行なうと次第に電池容量が減少していく現象）が無いことから、携帯機器、大型機器など様々な分野で用いられている。

30

一般的な非水電解液二次電池は、集電体上に活物質層を設けた正極板と負極板、これら正・負極板の間に介在し両極間を電氣的に遮断するセパレータを容器に収納し、容器内空間に有機電解液を充填し、密閉した構造を有している。

【0003】

近年、特に電気自動車、ハイブリッド自動車そしてパワーツールなどの高出力特性が必要とされる分野に向けて大容量の二次電池の開発が進んでいる。

40

しかしながら、インピーダンスが高い電池は高出力充放電時にその大容量を十分に生かすことができない。そのため、電極活物質層を薄膜大面積化して、電池のインピーダンスを下げる方法が用いられている。

また、リチウムイオン二次電池で用いられる非水電解液は、一般的に水系電解液に比べて抵抗が高いことから、開発当初から鉛蓄電池などの他の電池に比べて、薄く広い面積の電極を使用し、かつ正極と負極との極板間距離を短くする形態が開発されている。

【0004】

非水電解液二次電池の正極板及び負極板は、充放電可能な活物質、増粘剤、結着剤、必要に応じて導電剤などを混合してスラリー状の電極活物質層用塗工組成物を調製し、当該塗工組成物を金属箔などの集電体の上に塗布して塗膜を形成し乾燥し、必要に応じて焼成

50

して電極活物質層を作製することで得られる。

従来、電極活物質層の結着剤にはフッ素系樹脂、ポリイミド樹脂などが使用され、これらの結着剤を使用する場合には、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 或いはこれらの混合物である有機系溶媒が用いられる。

【0005】

しかしながら、高出力化及び大容量化の観点から正極板及び負極板の薄膜・大面積化が進むと、電極板製造時に活物質及び有機溶媒の使用量が増大すると予想される。有機溶媒の使用量が増えると、電極板の製造コストがかさみ、気化させた溶媒の回収装置が大型化し、且つ、自然環境へ悪影響を及ぼす可能性が高くなる。

特に、フッ素系樹脂の一つであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) を結着剤として用いる場合には、電極活物質層用塗工組成物を調製するための溶媒としてNMPが好適に用いられるが、NMPの沸点 (204℃) は、水よりもはるかに高いため、乾燥除去するのに大きなエネルギーが必要とされる。

【0006】

そのため、電極活物質層用塗工組成物を調製する際に、従来の有機溶媒に替えて、水を主体とした水系溶媒を用いることが検討されている。

水系溶媒を用いる方法としては、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) などの水溶性高分子、及び結着剤としてスチレンブタジエンゴム (SBR) などを、水を主体とする水系溶媒に分散させてスラリー状の塗工組成物を調製し、使用方法が知られている。

【0007】

ところで、非水電解液二次電池が高出力・大容量の電源として通用するためには、持続的な高出力特性が要求されることは勿論であるが、その他の点として、初期充放電効率にも優れていて、二次電池の充放電開始直後から十分な電力を外部装置に対して供給できることが望ましい。

【0008】

特許文献1には、マンガン化合物、及びリン酸を含む天然系リン酸ポリマー（代表的にはデオキシリボ核酸（以下、「DNA」と称する。））から反応前駆体を合成して、その反応前駆体を結晶化しない温度で焼成することにより、多孔質状のリン酸マンガン ($Mn(PO_4)_x$) からなる活物質を有するリチウムイオン二次電池が得られることが記載されている。

【0009】

しかしながら、特許文献1において、DNAは、リン酸供給源として用いられているに過ぎず、また、活物質を合成する際に加えられる熱の温度は、400～600℃という高温であり、DNAは変性していると考えられる。また、特許文献1は、出力密度、及びサイクル特性を向上させることを目的としており、DNAの添加と初期充放電効率との関係については言及されていない。

【0010】

【特許文献1】特開2003-77465号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の実状に鑑みて成し遂げられたものであり、その第1の目的は、水系溶媒をベースとした活物質層用塗工組成物を用いて形成することが可能であり、しかも、高出力充放電時にその容量を十分に生かすことが可能となるような初期充放電効率に優れる非水電解液二次電池負極用電極板を提供することにある。

【0012】

また、本発明の第2の目的は、上記した初期充放電効率に優れる負極用電極板を用いた非水電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明に係る非水電解液二次電池負極用電極板は、集電体の少なくとも一面に、少なくとも負極活物質と、増粘剤としてのDNAと、結着剤と、水を主体とする水系溶媒とを含む塗工組成物を、該集電体上に塗布することによって形成された負極活物質層を備えることを特徴とする。

【0014】

前記塗工組成物中の前記負極活物質の含有量を100重量部としたときに、前記DNAが0.5重量部以上3重量部以下の範囲で、前記塗工組成物中に含まれていることが好ましい。

前記塗工組成物中の前記負極活物質の含有量を100重量部としたときに、前記結着剤が0.5重量部以上3重量部以下の範囲で、前記塗工組成物中に含まれていることが好ましい。

前記結着剤がゴム系樹脂を主成分とした材料であることが好ましい。

【0015】

また、本発明に係る非水電解液二次電池は、前記何れかに記載の非水電解液二次電池負極用電極板を用いていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、水系溶媒をベースとした活物質層用塗工組成物を調製する際に、増粘剤としてDNAを含有させることによって、集電体上に塗布するのに適した粘度に調節することができるので、該水系溶媒をベースとした負極活物質層を形成することができる。

水系溶媒を用いると、溶媒そのもののコストを減らすことができるだけでなく、塗工組成物を乾燥する際の揮発成分の回収コストも低減（乾燥エネルギーの減少）させることができ、及び環境配慮にも優れる。

また、その塗工組成物から形成される負極活物質層を有する負極板は、初期充放電効率が高い。

また、本発明によれば、上記した本発明に係る負極用電極板を用いることによって、初期充放電効率に優れた非水電解液二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明に係る非水電解液二次電池負極用電極板は、集電体の少なくとも一面に、少なくとも負極活物質と、増粘剤としてのDNAと、結着剤と、水を主体とする水系溶媒とを含む塗工組成物を、該集電体上に塗布することによって、形成された負極活物質層を備えることを特徴とする。

【0018】

（負極板）

図1は、本発明に係る負極板（負極用電極板）の層構成の一例を模式的に示した断面図である。図1の負極板1は、集電体2の表面側に負極活物質層3が形成されている。また、図1では裏面にも負極活物質層4が形成されているものを示しているが、本発明に係る正極板1は、集電体2の両面の何れか一面に負極活物質層が形成されていればよい。また、本発明に係る負極板は図示した形態に限定されるものではない。

【0019】

二次電池の負極集電体は、従来から非水電解液二次電池の負極集電体として用いられている材料であれば、特に限定されるものではないが、電解銅箔や圧延銅箔等の銅箔などが好ましく用いられる。

なお、負極集電体の厚みは、特に限定されるものではないが、通常は5～50μm程度のものを用いる。

【0020】

本発明において、負極活物質層用塗工組成物（以下、「塗工組成物」と称す。）を構成する成分として、負極活物質、増粘剤としてのDNA、結着剤、及び水を主体とする水系

10

20

30

40

50

溶媒を用い、さらに必要に応じて、導電剤等のその他の添加剤を用いてもよい。

【0021】

本発明において、負極活物質は、従来から非水電解液二次電池の負極活物質として用いられている材料を用いることができる。

負極活物質としては、例えば、天然グラファイト、人造グラファイト、アモルファス炭素、カーボンブラック、又は、これらの成分に異種元素を添加した炭素質材料などが好ましく用いられる。

また、負極活物質の粒子形状は、特に限定されるものではないが、例えば、鱗片状、塊状、繊維状、及び球状等の形状を有するものが使用可能である。

【0022】

本発明において、水系溶媒をベースとする正極活物質層用塗工組成物の増粘剤として、DNAを用いる。

DNAは、水を主体とする水系溶媒に比較的容易に溶解させることができ、溶解後は溶液に対して増粘作用が発揮して、塗布性が良好なスラリー状の塗工組成物が得られる。

また、塗工組成物中に、DNAを含有させることにより、該塗工組成物から形成される負極活物質層を有する負極板の初期充放電効率を向上させることもできる。

DNAを塗工組成物中に含有させることにより、負極板の初期充放電効率が向上する理由は定かではないが、DNAが有する特殊な二重らせん構造が起因して、負極板に、導電性、及びイオン伝導性などの効果が付与されるのではないかと推定される。

そのため、DNAを含有した塗工組成物から形成される負極活物質層の表面には、イオン伝導性が高い膜（以下、「イオン透過膜」と称する。）が形成され、負極板に均一な導電性、及びイオン伝導性などの効果が付与された結果、負極板の初期充放電効率が向上すると考えられる。

【0023】

DNAを得る方法としては、サケの精巢、ホタテ貝の生殖巣などの魚類試料を用いて、DNAを抽出する方法が代表的に挙げられる。魚類試料の中でも、サケの精巢は、多量の細胞を含み、DNAを多量に抽出できることから好ましく用いられている。

【0024】

サケの精巢からDNAを抽出する方法の一例を以下に挙げる。

まず、サケの精巢1gをシャーレにのせ、蒸留水10mlを加えながら薬さじを用いて、すり潰す。すり潰した精巢を、フィルターで漉してビーカーに移し、蒸留水30mlを加える。

次いで、このビーカーに、細胞膜を壊すために、界面活性剤（10%SDS溶液）4mlを加え、ゆっくり攪拌する。さらに、タンパク質を除去するために、2M NaCl溶液10mlを加え、ゆっくり攪拌する。

このビーカーを、60℃のお湯で湯煎しながら、粘度が低くなるまでゆっくりと約5分間攪拌する。お湯からビーカーを取り出し、残存しているタンパク質を除去するために、2M NaCl溶液30mlを加え、ゆっくり攪拌しながら、室温程度まで溶液を冷ます。

次いで、このビーカーに、攪拌棒を伝わせて100%エタノールを適量加えることにより、DNAを沈殿させる。抽出されたDNAは、糸状の白い構造体として現れるため、攪拌棒でかき混ぜることで容易に巻取れる状態で得られる。

【0025】

塗工組成物中のDNAの含有量は、塗工組成物中の負極活物質を100重量部としたときに、0.5重量部以上3重量部以下であることが好ましく、1重量部以上2重量部以下であることがより好ましい。

上記塗工組成物中のDNAの含有量が、上記範囲未満である場合には、集電体上に塗布するのに適した粘度に調節すること難しくなり、負極板の初期充放電効率を低下させる場合がある。一方、上記塗工組成物中のDNAの含有量が、上記範囲を超える場合には、塗工組成物の粘度が高くなり過ぎ、取り扱いが不自由になる場合がある。

10

20

30

40

50

【0026】

増粘剤として用いるDNAは、1種を単独で用いることもできるが、カルボキシメチルセルロース(CMC)及びその塩などの水溶性高分子と併用して用いることもできる。

【0027】

本発明において、結着剤は、水系溶媒をベースとした塗工組成物との相溶性或いは分散性が良好となる高分子材料を用いることができる。これらの高分子材料の中でも、形成される負極活物質層に、柔軟性や耐久性を付与させることができることから、ゴム系樹脂を主成分とする材料であることが好ましい。

ゴム系樹脂としては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ハイスチレンゴム(HSR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)、クロロプレンゴム(CR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、及びシリコーンゴム等が挙げられる。これらの中でも、スチレンブタジエンゴム(SBR)が特に好ましく用いられる。

【0028】

塗工組成物中の結着樹脂の含有量は、塗工組成物中の負極活物質を100重量部としたときに、0.5重量部以上3重量部以下であることが好ましく、1重量部以上2重量部以下であることがより好ましい。

上記塗工組成物中の結着樹脂の含有量が、上記範囲未満である場合には、塗工組成物を集電体上に固定させる効果が弱まり、均質性が劣る場合がある。一方、上記塗工組成物中の結着樹脂の含有量が、上記範囲を超える場合には、相対的に負極活物質の量が減少し、導電性効果が十分に得られない場合がある。

【0029】

本発明で用いる溶媒は、水を主体とする水系溶媒を用いる。本発明で用いる溶媒は、NMPなどの高沸点有機溶媒を用いる必要がないため、塗工組成物を乾燥する際に大きなエネルギーを必要としない。

水を主体とする水系溶媒は、溶媒そのもののコストを減らすことができるだけでなく、塗工組成物を乾燥する際の揮発成分の回収コストの低減(乾燥エネルギーの減少)、及び環境配慮にも優れる。

水を主成分とする水系溶媒は、通常は水単独で用いるが、アルコール等の水溶性有機溶媒を数%程度水に含有させて用いてもよい。

【0030】

負極活物質は、それ自体が導電性の高いものが多いため、負極活物質層には導電剤を含有させる必要は必ずしもないが、必要に応じて含有させてもよい。

導電剤としては、従来から非水電解液二次電池の導電剤として用いられている材料であれば、特に限定されるものではないが、例えば、グラファイト、カーボンブラックまたはアセチレンブラック等の炭素質材料などが挙げられる。

なお、塗工組成物中への導電剤の含有量は、特に限定されるものではない。

【0031】

塗工組成物の調製方法は、DNAの増粘作用、及びイオン伝導性などの特性を消失しないように調製される限り、特に限定されない。

塗工組成物の調製方法の一例を以下に挙げる。

水を主体とする水系溶媒に、増粘剤であるDNAを加えて分散させ、さらに、負極活物質を加えて分散させて、水系分散液を得る。該水系分散液に、結着剤を加えて分散させて、スラリー状の塗工組成物を調製する。

さらに、上記の成分の他に、必要に応じて導電剤、その他の増粘剤などを加えて、塗工組成物の調製を行なってもよい。また、粘度を調節するために、水を主体とする水系溶媒をさらに加えて、塗工組成物の調製を行なってもよい。

【0032】

上記に挙げた調製方法の一例のように、成分を順次加えて分散させて調製を行なってもよいし、成分を一度に加えて分散させて調製を行なってもよい。また、各成分の分散には

10

20

30

40

50

、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、プラネタリーミキサーなどの分散機を用いて塗工組成物の調製を行なってもよい。

なお、分散機を用いた際の分散時間は、特に限定されるものではないが、10分以上120分以下であることが好ましい。

【0033】

本発明において、塗工組成物の調製に際して重要なことは、DNAの特性を消失させないように、水系分散液の温度調整などを十分に行なうということである。

DNAの特性を消失させない水系分散液の温度の一例としては、10℃以上100℃以下の温度範囲を挙げることができる。

【0034】

集電体上への塗工組成物の塗工方法は、DNAの増粘作用、及びイオン伝導性などの特性を消失しないように塗工される限り、特に限定されないが、例えば、スプレー、ディップコート、グラビアコート、及びダイコート等の塗工方法が代表的に挙げられる。このような塗工方法を用いて、塗工組成物を集電体に対して間欠的に塗布する。

【0035】

塗工組成物の粘度が比較的低い場合には、スプレー、ディップコートなどの塗工方法が好ましく用いられる。一方、塗工組成物の粘度が比較的高い場合には、グラビアコート、ダイコートなどの塗工方法が好ましく用いられる。

本発明において用いる塗工方法としては、ダイコート、コンマコートが好ましく用いられる。

【0036】

集電体上へ塗工された塗工組成物中に残存する溶媒の除去方法は、DNAの増粘作用、及びイオン伝導性などの特性を消失しないように除去される限り、特に限定されないが、組成成分の耐熱性、溶媒の除去効率、乾燥後の負極活物質層の膜厚分布の一樣さなどをも考慮して最適な乾燥方法を選択する。

乾燥方法としては、例えば、温風乾燥、接触乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、及びフリーズドライ乾燥等の乾燥方法が代表的に挙げられる。また、焼成を行なうことによって乾燥させることもできる。このような乾燥方法を用いて、塗工組成物中に残存する溶媒を除去する。

【0037】

本発明において、塗工組成物中に残存する溶媒の除去に際して重要なことは、DNAの特性を消失させないように、乾燥時の温度調整などを十分に行なうということである。

DNAの特性を消失させない乾燥時の温度の一例としては、80℃以上120℃以下の温度範囲を挙げることができる。

【0038】

上記にて塗工組成物中に残存する溶媒の除去（乾燥）を行なって形成される負極活物質層は、さらに、プレス加工することにより、負極活物質層の密度、並びに、集電体に対する密着性及び均質性を向上させることができる。

プレス加工としては、例えば、金属ロール、弾性ロール、加熱ロール、ロールプレス、及びシートプレス等を用いて行うことができる。これらの中でも、ロングシート状の電極板を連続的にプレス加工できる観点から、ロールプレス、及びシートプレスが好ましく用いられる。

【0039】

ロールプレスを用いてプレス加工を行う場合には、定位プレス、定圧プレスのいずれで行っても良い。プレスのライン速度は、通常5～50m/minとする。ロールプレスの圧力を線圧で管理する場合、加圧ロールの直径に応じて調節するが、通常は線圧を4.9N(0.5kgf/cm)～9.8kN(1tf/cm)とする。

【0040】

シートプレスを用いてプレス加工を行う場合には、プレスの圧力は、通常4903～73550N/cm²(500～7500kgf/cm²)であり、好ましくは29420

10

20

30

40

50

～49033 N/cm² (3000～5000 kgf/cm²) の範囲に圧力を調節する。

プレス圧力が小さ過ぎると、負極活物質層内での均質性が得られ難い場合がある。一方、プレス圧力が大き過ぎると、集電体を含めて電極板自体を破壊してしまう場合がある。

負極活物質層は、一回のプレスで所定の厚さにしてもよく、均質性を向上させる目的で数回に分けてプレスしてもよい。

【0041】

本発明において、プレス加工するに際して重要なことは、DNAの特性を消失させないように、プレス加工時の温度調整などを十分に行なうということである。

DNAの特性を消失させないプレス加工時の温度の一例としては、20℃以上120℃以下の温度範囲を挙げることができる。

10

【0042】

集電体上へ塗工する塗工組成物の量は、乾燥後の塗工組成物の塗工量が20 g/m²～250 g/m²の範囲となるように塗工することが好ましい。

得られた負極活物質層の厚みは、乾燥及びプレス加工後に、好ましくは10 μm～200 μm、より好ましくは50 μm～170 μmの範囲となるように塗工することが好ましい。

【0043】

また、得られた負極活物質層の密度は、乾燥後には1.0 g/cm³程度であるが、プレス加工後には1.5 g/cm³以上（通常は1.5 g/cm³～1.75 g/cm³程度）まで増大させることができる。

20

したがって、プレス加工を支障なく行って体積エネルギー密度を向上させることにより、電池の高容量化を図ることができる。以上の工程を経て負極板が作製される。

【0044】

(正極板)

正極集電体としては、従来から非水電解液二次電池の正極集電体として用いられている材料を用いることができる。

例えば、アルミニウム箔が好ましく用いられる。

なお、正極集電体の厚みは特に限定されるものではないが、通常は5～50 μm程度のものを用いる。

30

【0045】

正極活物質としては、従来から非水電解液二次電池の正極活物質として用いられている材料であれば、特に限定されずに用いることができる。

正極活物質としては、例えば、LiMn₂O₄（マンガン酸リチウム）、LiCoO₂（コバルト酸リチウム）、及びLiNiO₂（ニッケル酸リチウム）等のリチウム複合酸化物、並びに、TiS₂、MnO₂、MoO₃、及びV₂O₅等のカルコゲン化合物；等が好ましく用いられる。

【0046】

正極活物質用塗工組成物の調製・塗工・乾燥などの方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用でき、また前述した負極活物質用塗工組成物の調製・塗工・乾燥などの方法を適用してもよい。

40

例えば、正極活物質、増粘剤、結着剤、導電剤（例えば、グラファイトなど）、必要に応じて分散剤などを有機溶媒または水系溶媒に混合してスラリー状の正極活物質層用塗工組成物を調製する。なお、正極活物質用塗工組成物も、水を主体とする水系溶媒を用いて調製することが好ましい。

そして、調製された正極活物質層用塗工組成物を、正極集電体上に、塗工、乾燥を行ない、正極活物質層を形成して正極板を得る。

【0047】

(電解液)

非水電解液二次電池の代表例であるリチウムイオン二次電池を作製する際には、電解液

50

として、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解液が用いられる。

リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、及び LiBr 等の無機リチウム塩、並びに、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、及び $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩；等が代表的に挙げられる。

リチウム塩の溶解に用いられる有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、及び鎖状エーテル類などを例示できる。

【0048】

環状エステル類としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、及び γ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0049】

鎖状エステル類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、及び酢酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0050】

環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、及び1,4-ジオキソラン等が挙げられる。

【0051】

鎖状エーテル類としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、及びテトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられる。

【0052】

(非水電解液二次電池)

前述した方法で得られる負極活物質層を備えた負極集電体は、非水電解液二次電池負極用電極板として用いられる。

非水電解液二次電池は、公知の正極板、及び本発明に係る負極板を、ポリエチレン製多孔質フィルムのようなセパレータを介して巻き回して、電池容器内に収納する。そして、電池容器内に非水電解液を充填することにより組み立てられる。

【実施例】

【0053】

<実施例1>

(DNA水溶液の作製)

まず、サケの精巢1gをシャーレにのせ、蒸留水10mlを加えながら薬さじを用いて、すり潰した。すり潰した精巢を、フィルターで漉してビーカーに移し、蒸留水30mlを加えた。次いで、このビーカーに、細胞膜を壊すために、界面活性剤(10%SDS溶液)4mlを加え、ゆっくり攪拌した。さらに、タンパク質を除去するために、2M NaCl溶液10mlを加え、ゆっくり攪拌した。

このビーカーを、60℃のお湯で湯煎しながら、粘度が低くなるまでゆっくりと約5分間攪拌した。お湯からビーカーを取り出し、残存しているタンパク質を除去するために、2M NaCl溶液30mlを加え、ゆっくり攪拌しながら、室温程度まで溶液を冷ました。次いで、このビーカーに、攪拌棒を伝わせて100%エタノールを適量加えることにより、DNAを沈殿させた。DNAは、糸状の白い構造体として現れるため、攪拌棒でかき混ぜることで容易に巻取れる状態で得た。

10

20

30

40

50

得られたDNAの濃度が1重量%となるように、蒸留水で濃度調整し、1重量% DNA水溶液を作製した。

【0054】

(塗工組成物の調製)

負極活物質である平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末100重量部に、上記にて作製した増粘剤である1重量% DNA水溶液のDNA成分が1.5重量部となるよう加え、分散させて、水系分散液を得た。また必要に応じて蒸留水を加えるなどして粘度調整した。

該DNAの濃度調整をした水系分散液に、結着剤として40% SBR分散液(日本ゼオン社製、BM400B)1.5重量部を加え、分散させて、スラリー状の塗工組成物を調製した。

なお、塗工組成物を調製する際には、水系分散液の温度が $20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように温度調節し、DNAの変性を防止した。

【0055】

(負極用電極板の作製)

上記にて調製したスラリー状の塗工組成物を、負極集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔上に、塗工、乾燥を行ない、負極活物質層を形成させた。

このとき、乾燥後の塗工組成物の塗工量が $100\text{ g}/\text{m}^2$ となるように負極活物質層を形成させた。

なお、塗布、乾燥を行なう際には、銅箔の温度が $80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲となるように温度調節し、DNAの変性を防止した。

さらに、得られた負極活物質層の密度が $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$ となるように、ロールプレス機を用いてプレスした後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜き、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて12時間、真空乾燥させて、負極用電極板を作製した。

【0056】

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を体積比1:1で混合した溶媒に、溶質としてLiPF₆を加え、該LiPF₆の濃度が $1\text{ mol}/\text{l}$ となるように濃度調整して、非水電解液を作製した。

【0057】

(三電極式コインセルの作製)

作用極として上記にて作製した負極用電極板、対極及び参照極として金属リチウム、及びセパレータとして多孔性ポリエチレンシートを用い、上記にて作製した非水電解液を注入して、実施例1の三電極式コインセルを作製し、下記充放電試験に供した。

【0058】

(試験方法)

(充放電試験)

上記にて作製した三電極式コインセルを、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ の環境下にて、充放電試験を行なった。

1C(キャパシタンス;放電レートを意味する。なお、1Cとは公称容量値を有する電池を定電流放電して、ちょうど1時間で放電終了となる電流値であり、本実施例1においては 6.2 mA である。)で参照極に対して 0.01 V になるまで充電した。

その後に充電電流が、放電レート1Cの5%以下(すなわち、 0.3 mA 以下)となるまで参照極に対して 0.01 V にて定電圧充電を行って充電を完了した。

その後、10分間休止し、放電レートを一定の1Cとして参照極に対して 2.0 V になるまで放電した。

横軸を放電容量(放電時間)、縦軸をセル電圧として、1Cにおける充電放電カーブを算出し、1Cにおける放電容量(mAh/g)を求めた。

1サイクル目の充電容量(初期充電容量)、及び1サイクル目の放電容量(初期放電容量)を測定し、それぞれの測定値を負極活物質の重量あたりに換算し、下記計算式1より、初期充放電効率(%)を算出した。

【0059】

10

20

30

40

50

【数 1】

計算式 1 :

$$\text{初期充放電効率(\%)} = \frac{\text{初期放電容量(mAh/g)}}{\text{初期充電容量(mAh/g)}} \times 100$$

【0060】

< 比較例 1 >

実施例 1 において増粘剤として用いた DNA を、CMC ナトリウム塩（第一工業製薬社製、セロゲン 4H）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の三極式コインセルを作製し、充放電試験に供した。

10

【0061】

（結果）

実施例 1 及び比較例 1 で作製した三極式コインセルの充放電試験の結果を、表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

表1

	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)
実施例1	373.9	357.8	95.7
比較例1	392.3	358.2	91.3

20

【0063】

（結果のまとめ）

表 1 に記載されている充放電試験の結果より、以下のことが分かる。

比較例 1 の三極式コインセルは、増粘剤として従来の CMC ナトリウム塩を用いて作製した負極用電極板であったことに起因し、初期充放電効率が低かった。

これに対して、実施例 1 の三極式コインセルは、増粘剤として DNA を用いて作製した負極用電極板であったことに起因し、初期充放電効率が優れていた。

30

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】図 1 は、本発明に係る非水電解液二次電池負極用電極板の要部断面図である。

【符号の説明】

【0065】

- 1 負極板
- 2 集電体
- 3 負極活物質層
- 4 負極活物質層

【図 1】

