

(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2011-192539

(P2011-192539A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 1	5 H O 5 O
HO 1 M	4/587	(2010.01)	HO 1 M	4/58	1 O 3	
HO 1 M	4/133	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 4	
HO 1 M	4/36	(2006.01)	HO 1 M	4/36	D	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号 特願2010-57932 (P2010-57932)
 (22) 出願日 平成22年3月15日 (2010.3.15)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100133798
 弁理士 江川 勝
 (72) 発明者 高橋 慶一
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

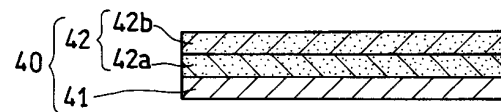
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極およびその製造方法、ならびに非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】優れたレート特性およびサイクル特性、ならびに高い容量を有する非水電解質二次電池用電極を提供する。

【解決手段】本発明の非水電解質二次電池用電極は、集電体と、集電体の表面に形成された第1合剤層と、第1合剤層の表面に形成された第2合剤層と、を有する。第1合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第1活物質と、バインダーとを含む。第2合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第2活物質と、第1合剤層よりも少量のバインダーを含む。第2合剤層のバインダーは、第1合剤層および第2合剤層の形成時に、バインダーのマイグレーションにより第1塗膜から第2塗膜へ拡散したバインダーである。第2活物質は、第1活物質よりも、活物質重量1gあたりの容量が高い。

【選択図】 図1



【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第 1 合剤層と、
前記第 1 合剤層の表面に形成された第 2 合剤層と、
を有し、
前記第 1 合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 1 活物質を含み、
前記第 2 合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 2 活物質を含み、
前記第 1 合剤層および前記第 2 合剤層は、同じバインダーおよび増粘剤を含み、
前記第 2 活物質は、前記第 1 活物質よりも、活物質重量 1 g あたりの容量が高く、
前記第 1 合剤層中の前記バインダーの含有量 B 1 は、前記第 1 活物質 100 重量部あたり 1.0 重量部以上であり、
前記第 2 合剤層中の前記バインダーの含有量 B 2 は、前記第 2 活物質 100 重量部あたり 0.5 重量部以下であり、
前記バインダーの含有量 B 2 と、前記バインダーの含有量 B 1 との比：B 2 / B 1 は、0.1 ~ 0.5 である非水電解質二次電池用電極。

10

【請求項 2】

前記第 1 活物質は、ソフトカーボンまたはハードカーボンであり、
前記第 2 活物質は、黒鉛である請求項 1 記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 3】

前記第 1 活物質は、平均粒子径 15 ~ 25 μm である請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用電極。

20

【請求項 4】

前記第 2 活物質は、平均粒子径 5 ~ 15 μm である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 5】

前記第 2 活物質は、前記第 1 活物質よりも、リチウム金属に対する反応電位が低い請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 6】

前記第 1 活物質は、前記第 2 活物質よりも、リチウム吸蔵時の膨張率が小さい請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

30

【請求項 7】

前記バインダーは、アクリル酸系ポリマー、フッ素樹脂、およびジエン系ゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 8】

前記バインダーは、ポリアクリル酸塩、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、およびスチレンブタジエンゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 9】

前記増粘剤は、ポリエチレンオキシドまたはセルロース誘導体である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

40

【請求項 10】

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、および酢酸フタル酸セルロースからなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用電極。

【請求項 11】

一对の電極、前記一对の電極の間に配されたセパレータ、および非水電解質を備えた非水電解質二次電池であって、

前記一对の電極の少なくとも一方は、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電極であ

50

ることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 12】

(1) リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第1活物質、バインダー、および第1分散媒を含む第1スラリーを得る工程と、

(2) 集電体の表面に、前記第1スラリーを塗布し、第1塗膜を得る工程と、

(3) 前記第1塗膜を乾燥する工程と、

(4) リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第2活物質、増粘剤、および第2分散媒を含む第2スラリーを得る工程と、

(5) 前記第1塗膜の表面に、前記第2スラリーを塗布し、第2塗膜を得る工程と、

(6) 前記第1塗膜および前記第2塗膜を乾燥し、第1合剤層および第2合剤層を得る工程と、

を含み、

前記工程(1)における前記第1スラリー中の前記バインダー含有量は、前記第1活物質100重量部あたり1.1重量部以上であり、

前記工程(4)における前記第2スラリーは、バインダーを含まない、または前記工程(1)のバインダーと同じバインダーを前記第2活物質100重量部あたり0.3重量部以下含み、

前記第2活物質は、前記第1活物質よりも、活物質重量1gあたりの容量が高いことを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、詳しくは非水電解質二次電池に用いる電極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノートパソコンなどのポータブル機器の発展に伴い、その電源に用いられるリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の需要が増大している。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きく起電力も高いことから、ポータブル機器の電源への搭載のみならず、電気自動車やハイブリッド自動車用の二次電池としての開発が進められている。

【0003】

非水電解質二次電池は、一对の電極、前記一对の電極の間に配されたセパレータ、および非水電解質を備える。電極は、集電体、および前記集電体の表面に形成された合剤層を有する。合剤層は、活物質およびバインダーを含む。合剤層は、一般的に、活物質およびバインダーを分散媒に分散させたスラリーを、集電体に塗布して塗膜を形成し、前記塗膜を乾燥することにより得られる。

【0004】

正極活物質には、例えば、 Li_xCoO_2 および Li_xNiO_2 (但し、 x は電池の充放電により変化)のようなリチウム含有複合酸化物が用いられる。負極活物質には、難黒鉛化炭素のような炭素材料が用いられる。

【0005】

非水電解質二次電池では、高い電流密度(ハイレート)での充放電特性(充放電レート特性)の改善が要求されている。電流密度が高くなると、正極および負極の間を単位時間あたりに移動するリチウムイオン量が増える。

【0006】

しかし、負極では、充電電流密度が高くなると、リチウムイオンの一部は負極活物質と反応しきれずに、負極表面に析出する可能性がある。負極表面に析出したリチウムは電池反応には関与しない。このため、負極特性が劣化し、析出したリチウムにより電池の安全性が低下する場合がある。この負極特性の劣化は低温環境下で起こり易い。

10

20

30

40

50

よって、非水電解質二次電池の性能向上に関しては、特に、低温環境下での負極の充電レート特性を改善することが非常に重要である。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 では、負極集電体の表面に負極合剤層が形成された負極において、負極合剤層を複数の層で構成することが提案されている。具体的には、集電体に近い負極合剤層（負極活物質）ほど反応電位が高くなるように、複数の負極合剤層を形成することが提案されている。これにより、充電時の負極表面でのリチウムの析出を抑制することができる。特許文献 1 の実施例 1 では、活物質としてハードカーボン 90 重量部、およびバインダーとして P V D F 10 重量部を含む第 1 負極合剤層を集電体の表面に形成し、活物質として黒鉛 90 重量部、およびバインダーとして P V D F 10 重量部を含む第 2 負極合剤層を第 1 負極合剤層の表面に形成している。

10

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 では、負極集電体の表面に負極合剤層が形成された負極において、負極合剤層を複数の層で構成することが提案されている。具体的には、負極集電体側に第 1 の負極合剤層を配置し、正極側に第 1 の負極合剤層と比べて充電レート特性が高い第 2 の負極合剤層を配置することが提案されている。第 1 の負極合剤層の負極活物質には人造黒鉛を用い、第 2 の負極合剤層の負極活物質には天然黒鉛を用い、（第 1 の負極合剤層の塗布量）／（第 2 の負極合剤層の塗布量）を 10 / 90 ~ 70 / 30 とすることが記載されている。これにより、電池の充電レート特性が改善する。特許文献 2 の実施例 1 では、活物質として人造黒鉛 95 重量部、およびバインダーとして P V D F 3 重量部を含む第 1 負極合剤層を集電体の表面に形成し、活物質として天然黒鉛 95 重量部、およびバインダーとして P V D F 3 重量部を含む第 2 負極合剤層を第 1 負極合剤層の表面に形成している。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 9 - 9 8 5 8 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 9 - 6 4 5 7 4 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

30

しかし、特許文献 1 および 2 では、高容量化に対する検討は不十分である。

レート特性の向上および高容量化を両立するためには、例えば、合剤層中のバインダー量を減らし、活物質量を増やすことが考えられる。しかし、合剤層中のバインダー量を減らすと、合剤層と集電体との間の密着強度が低下し、充放電の繰り返しのに伴い活物質が脱落し、充放電サイクル特性が低下する場合がある。よって、レート特性の向上、サイクル特性の向上、および高容量化をすべて満たすことは困難であった。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明は、高容量を有し、かつレート特性およびサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用電極およびその製造方法を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 2 】

本発明の一面は非水電解質二次電池用電極に関し、集電体と、前記集電体の表面に形成された第 1 合剤層と、前記第 1 合剤層の表面に形成された第 2 合剤層と、を有し、

前記第 1 合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 1 活物質を含み、

前記第 2 合剤層は、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 2 活物質を含み、

前記第 1 合剤層および前記第 2 合剤層は、同じバインダーおよび増粘剤を含み、

前記第 2 活物質は、前記第 1 活物質よりも、活物質重量 1 g あたりの容量が高く、

前記第 1 合剤層中の前記バインダーの含有量 B 1 は、前記第 1 活物質 100 重量部あたり 1 . 0 重量部以上であり、

前記第 2 合剤層中の前記バインダーの含有量 B 2 は、前記第 2 活物質 100 重量部あた

50

り 0.5 重量部以下であり、

前記バインダーの含有量 B2 と、前記バインダーの含有量 B1 との比：B2 / B1 は、0.1 ~ 0.5 であることを特徴とする。

【0013】

前記第 1 活物質は、ソフトカーボンまたはハードカーボンであり、前記第 2 活物質は、黒鉛であるのが好ましい。

【0014】

前記第 1 活物質は、平均粒子径 15 ~ 25 μm であるのが好ましい。

前記第 2 活物質は、平均粒子径 5 ~ 15 μm であるのが好ましい。

【0015】

前記第 2 活物質は、前記第 1 活物質よりも、リチウム金属に対する反応電位が低いのが好ましい。

前記第 1 活物質は、前記第 2 活物質よりも、リチウム吸蔵時の膨張率が小さいのが好ましい。

【0016】

前記バインダーは、アクリル酸系ポリマー、フッ素樹脂、およびジエン系ゴムからなる群より選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。

前記バインダーは、ポリアクリル酸塩 (PAA)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、およびスチレンブタジエンゴム (SBR) からなる群より選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。

【0017】

前記増粘剤は、ポリエチレンオキシドまたはセルロース誘導体であるのが好ましい。

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース (CMC)、メチルセルロース (MC)、および酢酸フタル酸セルロース (CAP) からなる群より選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。

【0018】

本発明の一局面は、一对の電極、前記一对の電極の間に配されたセパレータ、および非水電解質を備える非水電解質二次電池に関し、前記一对の電極の少なくとも一方は、上記電極であることを特徴とする。

【0019】

本発明の一局面は、非水電解質二次電池の製造方法に関し、

(1) リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 1 活物質、バインダー、および第 1 分散媒を含む第 1 スラリーを得る工程と、

(2) 集電体の表面に、前記第 1 スラリーを塗布し、第 1 塗膜を得る工程と、

(3) 前記第 1 塗膜を乾燥する工程と、

(4) リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第 2 活物質、増粘剤、および第 2 分散媒を含み、バインダーを含まない第 2 スラリーを得る工程と、

(5) 前記第 1 塗膜の表面に、前記第 2 スラリーを塗布し、第 2 塗膜を得る工程と、

(6) 前記第 1 塗膜および前記第 2 塗膜を乾燥し、第 1 合剤層および第 2 合剤層を得る工程と、

を含み、

前記工程 (1) における前記第 1 スラリー中の前記バインダー含有量は、前記第 1 活物質 100 重量部あたり 1.1 重量部以上であり、

前記工程 (4) における前記第 2 スラリーは、バインダーを含まない、または前記工程 (1) のバインダーと同じバインダーを前記第 2 活物質 100 重量部あたり 0.3 重量部以下含み、

前記第 2 活物質は、前記第 1 活物質よりも、活物質重量 1 g あたりの容量が高いことを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

10

20

30

40

50

本発明によれば、優れたレート特性およびサイクル特性、ならびに高い容量を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【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電極の概略縦断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の概略縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の非水電解質二次電池用電極の一実施形態を、図1を参照しながら説明する。

10

図1に示すように、電極40は、集電体41および集電体41の表面に形成された合剤層42からなる。合剤層42は、集電体41の表面に形成された第1合剤層42a、および第1合剤層42aの表面に形成された第2合剤層42bからなる。第1合剤層42aは、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第1活物質、およびバインダーを含む。第2合剤層42bは、リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第2活物質、増粘剤を含む。第2合剤層42bは、さらにバインダーを少量含む、もしくはバインダーを実質的に含まない。第2活物質は、第1活物質よりも、活物質重量1gあたりの容量（容量密度）が高い。

【0023】

20

第1合剤層42a中のバインダーの含有量B1は、第1活物質100重量部あたり1.0重量部以上である。このため、集電体41と合剤層42との間に良好な密着性が得られる。充放電反応は、合剤層42の集電体近傍から合剤層42の表面側に向かって順に進行するため、集電体41と第1合剤層42aとの間の密着強度を十分に確保しておく必要がある。

これにより、第1合剤層42aを介して、第2合剤層42bを集電体42の表面に強固に保持することができる。充放電の繰り返し時において、集電体41と合剤層42との間の良好な密着性を維持することができ、充放電サイクル特性が向上する。

【0024】

第2合剤層42bは、容量密度の高い第2活物質を含み、第1合剤層よりも少量のバインダーを含む。すなわち、第2合剤層42b中のバインダーの含有量B2は、第2活物質100重量部あたり0.5重量部以下であり、第2合剤層42b中のバインダー含有量B2と第1合剤層42a中のバインダー含有量B1との比： $B2/B1$ は、 $0.1 \sim 0.5$ である。

30

【0025】

第2合剤層42bは、第1合剤層42aを介して集電体41の表面に配されており、集電体41の表面に直接密着していない。このため、第2合剤層42bでは、集電体との良好な密着性を得るためにバインダー量を多くする必要がない。よって、第2合剤層42bでは、第1合剤層42aよりも、バインダー量を大幅に減らすことにより、電極の表面抵抗を低減することができる。その結果、活物質と非水電解質との間をリチウムイオンがスムーズに移動することができ、レート特性を改善することができる。充電時の電極表面でのリチウムの析出が抑制される。

40

また、第2合剤層42bでは、高容量の活物質を多く含ませることができ、電極の高容量化が可能である。

【0026】

上記の点から、本発明の電極を用いることにより、高容量を有し、かつ充放電サイクル特性および充放電レート特性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。常温環境下だけでなく、低温環境下においても優れた電池特性が得られる。

【0027】

第1合剤層42aの容量の観点から、第1合剤層42a中のバインダーの含有量B1は

50

、第1活物質100重量部あたり2重量部以下がより好ましい。

第1合剤層42aと第2合剤層42bとの密着性の観点から、第2合剤層42b中のバインダーの含有量B2は、好ましくは第2活物質100重量部あたり0.1重量部以上、より好ましくは第2活物質100重量部あたり0.2重量部以上である。

第2合剤層42b中のバインダー含有量B2と第1合剤層42a中のバインダー含有量B1との比： $B2/B1$ は、好ましくは0.1～0.3、より好ましくは0.1～0.25である。

【0028】

第2合剤層42b中のバインダーの多くは、第1合剤層42aとの界面付近に存在するのが好ましい。また、第2合剤層42bのバインダー量は、表面に向かうにつれて、徐々に減少していることがより好ましい。集電体41、第1合剤層42a、および第2合剤層42bは、集電体41、第1合剤層42a、および第2合剤層42bの積層体を厚み方向に圧縮することにより密着する。このとき、第1合剤層42aと第2合剤層42bとの界面にて良好な密着性を容易に得ることができる。また、第2合剤層42bの表面に、バインダーがほとんど存在しないため、電極の表面抵抗が小さくなり、活物質と非水電解質との間にリチウムイオンはスムーズに移動することができる。

10

【0029】

バインダーには、スラリー中で分散媒に分散または溶解する材料を用いるのが好ましい。

バインダーは、アクリル酸系ポリマー、フッ素樹脂、およびジエン系ゴムからなる群より選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

20

バインダーは、ポリアクリル酸塩(PAA)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、およびスチレンブタジエンゴム(SBR)からなる群より選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

【0030】

第1活物質は、第2活物質よりも、リチウム金属に対する反応電位が高いのが好ましい。

集電体側の第1合剤層(第1活物質)で優先的にリチウムが吸蔵され、特に充電初期の電極のリチウム受け入れ性が向上する。充電時の電極表面でのリチウムの析出が抑制される。

30

充電時の電極表面でのリチウム析出抑制、および電池の作動電圧の安定性の観点から、第2活物質の反応電位E2と第1活物質の反応電位E1との比： $E2/E1$ は、0.1以上1.0未満が好ましい。

【0031】

第1活物質は、第2活物質よりも、リチウム吸蔵時の膨張率が小さいのが好ましい。第1活物質は、充放電時の膨張および収縮による体積変化が小さいため、充放電サイクルに伴う集電体41と第1合剤層42aとの界面の密着強度の低下が抑制される。

【0032】

第1活物質および第2活物質には、例えば、天然黒鉛および人造黒鉛のような各種黒鉛、ソフトカーボン、またはハードカーボンが用いられる。

40

ソフトカーボンは、非晶質炭素の一つであり、高温(例えば、2800)の熱処理によって容易に黒鉛化する易黒鉛化性炭素材料である。その炭素結晶子は等方性配向する。すなわち、黒鉛のような微小結晶子がほぼ同一方向に配列した構造を有する。

ハードカーボンは、非晶質炭素の一つであり、高温(例えば、2800)で熱処理してもほとんど黒鉛化しない難黒鉛化性炭素材料である。その炭素結晶子は異方性配向する。すなわち、黒鉛のような微小結晶子が同一方向に配列した構造を有さず、乱層構造を有する。

【0033】

第1活物質は、充放電時の膨張および収縮による体積変化が小さい点で、ソフトカーボンまたはハードカーボンが好ましい。リチウムとの反応電位が高く、不可逆容量が小さく

50

、電子伝導性が高い点で、ソフトカーボンがより好ましい。

第2活物質は、容量が高い点で、黒鉛またはソフトカーボンが好ましく、天然黒鉛がより好ましい。

【0034】

第1活物質がソフトカーボンである場合、第2活物質は黒鉛であるのが好ましい。黒鉛は、ソフトカーボンよりも、容量が高い。ソフトカーボンは、黒鉛よりも、充放電時の体積変化が小さく、反応電位が高く、リチウム受け入れ性に優れている。なかでも、リチウムとの反応電位が低く、容量が高い点で、第2活物質は、天然黒鉛がより好ましい。

第1活物質がハードカーボンである場合、第2活物質はソフトカーボンまたは黒鉛であるのが好ましい。

黒鉛は、ハードカーボンよりも、容量が高い。ハードカーボンは、黒鉛よりも、充放電時の体積変化が小さく、反応電位が高く、リチウム受け入れ性に優れている。

【0035】

第1活物質は、体積基準の平均粒子径(D50)15~25 μ mが好ましい。このとき、活物質粒子同士の間において良好な接着強度が得られる。第1活物質の平均粒子径が15 μ m未満であると、比表面積が大きな黒鉛粒子では、凝集作用により集電体との界面で空隙が形成され易く、第1合剤層42aと集電体41との間の密着強度が低下する場合がある。第1活物質の平均粒子径が25 μ m超であると、活物質粒子と集電体との間の接触面積が小さくなり、集電性が低下する場合がある。

【0036】

第1合剤層42aと第2合剤層42bとの間にて良好な密着性を得るためには、第2活物質は、体積基準の平均粒子径(D50)5~15 μ mが好ましい。

【0037】

第1合剤層42aおよび第2合剤層42bは、必要に応じて、さらに導電剤を含んでもよい。合剤層に導電剤を含ませることにより、活物質同士の間および活物質と集電体との間の電子伝導性が改善される。充放電サイクル末期にて活物質自体の電子伝導性がある程度維持される場合、合剤層は導電剤を含まなくてもよい。

第1合剤層42a中の導電剤の含有量は、第1活物質100重量部あたり1~20重量部が好ましい。

第2合剤層42b中の導電剤の含有量は、第2活物質100重量部あたり1~40重量部が好ましい。

【0038】

増粘剤は、スラリーの良好な分散性および塗膜の安定性を確保する目的で少量用いられる。合剤層の容量を高めるためには、合剤層中の増粘剤の量は、上記目的が達成される範囲において、できるだけ少ないのが好ましい。

第1合剤層42aが増粘剤を含む場合、増粘剤の含有量は、第1活物質100重量部あたり0.3~3.0重量部が好ましい。第1合剤層中の増粘剤の含有量が、0.3重量部未満であると、上記目的が十分に達成されない場合がある。第1合剤層中の増粘剤の含有量が、3.0重量部超であると、第2合剤層中の活物質量が減少し、第2合剤層の高容量化が不十分となる場合がある。

【0039】

第2合剤層42b中の増粘剤の含有量は、第2活物質100重量部あたり、0.3~3.0重量部であるのが好ましい。第2合剤層中の増粘剤の含有量が、0.3重量部未満であると、上記目的が十分に達成されない場合がある。第2合剤層中の増粘剤の含有量が、3.0重量部超であると、第2合剤層中の活物質量が減少し、第2合剤層の高容量化が不十分となる場合がある。

【0040】

増粘剤には、スラリー中で分散媒に分散または溶解する材料を用いるのが好ましい。

増粘剤は、ポリエチレンオキシドまたはセルロース誘導体のような水溶性高分子であるのが好ましい。

10

20

30

40

50

増粘剤は、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース（ＭＣ）、および酢酸フタル酸セルロース（ＣＡＰ）からなる群より選択される少なくとも１種であるのが好ましい。これらの中でも、特に、ＣＭＣが好ましい。

【００４１】

第１合剤層は、好ましくは、厚み２～４０μｍ、より好ましくは、厚み４～２０μｍである。

第２合剤層は、好ましくは、厚み２０～８０μｍ、より好ましくは、厚み３０～６０μｍである。

レート特性、サイクル特性、および電極容量をバランス良く得るためには、第１合剤層の厚みＴ１と第２合剤層の厚みＴ２との比：Ｔ１／Ｔ２は、好ましくは、０．１～１．１、より好ましくは、０．２～１．０である。

10

【００４２】

集電体４１には、例えば、厚み５～３０μｍ程度の金属箔が用いられる。

正極の場合、集電体にはアルミニウム箔を用いるのが好ましい。

負極の場合、集電体には銅箔を用いるのが好ましい。

【００４３】

本発明の非水電解質二次電池用電極の製造方法の一局面は、

（１）リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第１活物質、バインダー、および第１分散媒を含む第１スラリーを得る工程（第１スラリー調製工程）と、

（２）集電体の表面に、前記第１スラリーを塗布し、第１塗膜を得る工程（第１塗布工程）と、

20

（３）前記第１塗膜を乾燥する工程（第１乾燥工程）と、

（４）リチウムを可逆的に吸蔵および放出可能な第２活物質、増粘剤、および第２分散媒を含む第２スラリーを得る工程（第２スラリー調製工程）と、

（５）前記第１塗膜の表面に、前記第２スラリーを塗布し、第２塗膜を得る工程（第２塗布工程）と、

（６）前記第２塗膜を乾燥する工程（第２乾燥工程）と、

を含む。

第２活物質は、第１活物質よりも、活物質重量１ｇあたりの容量が高い材料を用いる。

【００４４】

30

第２スラリーは、バインダーを含まない、または工程（１）のバインダーと同じバインダーを第２活物質１００重量部あたり０．３重量部以下含む。第２スラリー中のバインダー含有量が、第２活物質１００重量部あたり０．３重量部を超えると、第１スラリー中のバインダーのマイグレーションにより、第２合剤層中のバインダー含有量を第２活物質１００重量部あたり０．５重量部以下にすることが困難となる。

【００４５】

第２塗布工程は、第１乾燥工程の前に行ってもよく、第１乾燥工程の後に行ってもよい。

例えば、第１塗布工程の直後に、第２塗布工程を実施した後、第１乾燥工程および第２乾燥工程を同時に実施してもよい。すなわち、第１塗膜を形成した直後に、第２塗膜を形成し、第１塗膜および第２塗膜の乾燥を、同時に行ってもよい。

40

第１乾燥工程の途中で、第２塗布工程および第２乾燥工程を実施してもよい。すなわち、第１塗膜をある程度乾燥させた後、第１塗膜が完全に乾燥する前に、第１塗膜の表面に第２塗膜を形成してもよい。

【００４６】

第１分散媒および第２分散媒には、例えば、水またはＮ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰ）が用いられる。

さらに、上記製造方法において、集電体、第１合剤層、および第２合剤層からなる積層体を、ロールプレス等にて所定の線圧で圧縮して、集電体、第１合剤層、および第２合剤層を密着させる工程（７）を含むのが好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

第 2 塗布工程において、バインダーのマイグレーションにより、第 1 塗膜中のバインダーは集電体から遠ざかるように拡散する。すなわち、第 1 塗膜から第 2 塗膜に向けてバインダーが拡散する。さらに、第 1 塗膜中のバインダーのごく一部が第 2 塗膜内に拡散し、第 2 合剤層は、第 1 合剤層との界面付近において、少量のバインダーを含む。よって、第 1 合剤層と第 2 合剤層との間に良好な結着性が得られる。また、第 2 合剤層側には、第 1 合剤層よりバインダーが少量しか存在しないため、電極の表面抵抗が小さくなり、活物質と非水電解質との間にてリチウムイオンはスムーズに移動することができる。

工程 (7) の積層体の圧縮時に、第 1 合剤層と第 2 合剤層とを容易に密着させることができる。

10

【 0 0 4 8 】

第 1 スラリー調製工程における第 1 スラリー中のバインダー含有量は、第 1 活物質 1 0 0 重量部あたり 1 . 1 重量部以上である。その後、第 2 塗布工程 (バインダーのマイグレーション) を経ることにより、第 1 合剤層中のバインダー含有量 B 1 が、第 1 活物質 1 0 0 重量部あたり 1 . 0 重量部以上であり、第 2 合剤層中のバインダー含有量 B 2 が、第 2 活物質 1 0 0 重量部あたり 0 . 5 重量部以下であり、第 1 合剤層中の第 1 活物質 1 0 0 重量部あたりのバインダー含有量 B 1 と、第 2 合剤層中の第 2 活物質 1 0 0 重量部あたりのバインダー含有量 B 2 との比 : B 1 / B 2 が、0 . 1 ~ 0 . 5 である、電極を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

20

第 1 スラリー中のバインダー含有量は、第 1 活物質 1 0 0 重量部あたり 2 . 5 重量部以下が好ましい。第 1 スラリー中のバインダー含有量が第 1 活物質 1 0 0 重量部あたり 2 . 5 重量部超であると、バインダーのマイグレーションにより第 2 塗膜に移動するバインダー量が多くなり、第 2 合剤層の高容量化が困難となる場合がある。

第 1 スラリー中のバインダー含有量は、第 1 活物質 1 0 0 重量部あたり 1 . 2 重量部以上がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

バインダーのマイグレーションは、第 1 塗膜の乾燥速度を調整することにより制御することができる。乾燥速度が遅いほど、すなわち乾燥初期にて粘度が低い状態が継続する時間が長いほど、マイグレーションが起こり易い。

30

乾燥速度が過度に速いと、バインダーのマイグレーションが不十分となる場合がある。乾燥速度が過度に遅いと、バインダーのマイグレーションによる拡散が過度に進み、バインダーが表面付近に偏析し、電極の表面抵抗が高くなり、レート特性が低下する場合がある。

【 0 0 5 1 】

バインダーのマイグレーションによる第 1 塗膜から第 2 塗膜への拡散性の観点から、第 1 スラリー調製工程の第 1 スラリー中にて第 1 分散媒が占める比率 A は、5 0 ~ 7 0 重量 % であるのが好ましい。比率 A が 7 0 重量 % 超であると、第 1 スラリー中の分散媒の量が過度に多くなり、集電体に第 1 スラリーを安定して塗布し難い場合がある。比率 A が 5 0 重量 % 未満であると、乾燥時にバインダーが移動し難くなり、マイグレーションが不十分となる場合がある。

40

【 0 0 5 2 】

バインダーのマイグレーションによる第 1 塗膜から第 2 塗膜へのバインダーの拡散性の観点から、第 2 スラリー調製工程の第 2 スラリー中にて第 2 分散媒が占める比率 B は、5 0 ~ 7 0 重量 % であるのが好ましい。比率 B が 7 0 重量 % 超であると、第 2 スラリー中の分散媒の量が過度に多くなり、第 1 塗膜の表面に第 2 スラリーを安定して塗布し難い場合がある。比率 B が 5 0 重量 % 未満であると、バインダーが第 2 塗膜へ移動し難くなる場合がある。

【 0 0 5 3 】

バインダーのマイグレーションの観点から、乾燥温度は、2 0 ~ 8 0 が好ましく、2

50

0 ~ 60 がより好ましい。乾燥時間は、0.5 ~ 2 時間が好ましく、0.5 ~ 1 時間がより好ましい。乾燥は大気中で実施してもよく、非酸化性雰囲気（例えば、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気）中で実施してもよい。

【0054】

上記の製法方法で形成された第1合剤層および第2合剤層中のバインダー量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフィーにより求めることができる。

また、バインダーがフッ素樹脂の場合、別の方法としてはEPMAにより電極断面でのフッ素原子のマッピング図（分散状態）を得、それに基づいて、バインダー量を求めることもできる。

【0055】

増粘剤は、第2スラリーの良好な分散性および第2塗膜の安定性を確保する目的で少量用いられる。第2合剤層の容量を高めるためには、第2スラリー中の増粘剤の量は、上記目的が達成される範囲において、できるだけ少ないのが好ましい。

第2スラリー中の増粘剤の含有量は、第2活物質100重量部あたり0.3 ~ 3.0重量部であるのが好ましい。第2スラリー中の増粘剤の含有量が、第2活物質100重量部あたり0.3重量部未満であると、上記目的が十分に達成されない場合がある。第2スラリー中の増粘剤の含有量が、第2活物質100重量部あたり3.0重量部超であると、第2合剤層中の活物質量が減少し、第2合剤層の高容量化が不十分となる場合がある。

【0056】

また、必要に応じて、第1スラリーに増粘剤を添加してもよい。第1スラリーに増粘剤を添加する場合、第1スラリー中の増粘剤の含有量は、第1活物質100重量部あたり0.3 ~ 3.0重量部であるのが好ましい。第1スラリー中の増粘剤の含有量が、第1活物質100重量部あたり0.3重量部未満であると、上記目的が十分に達成されない場合がある。第1スラリー中の増粘剤の含有量が、第1活物質100重量部あたり3.0重量部超であると、第1合剤層中の活物質量が減少し、第1合剤層の容量が小さくなる場合がある。

なお、本実施形態では、集電体41の片面に合剤層42が形成された電極について説明したが、集電体41の両面に合剤層42が形成されていてもよい。

【0057】

以下、本発明に係るリチウムイオン二次電池の一実施形態を、図2を参照しながら説明する。

図2に示すように、リチウムイオン二次電池1は、正極活物質を含む正極10、負極活物質を含む負極11、正極10と負極11との間に配されたセパレータ13、および非水電解質を備える。

負極11は、負極集電体22、および負極集電体22の表面に形成された負極合剤層23からなる。負極合剤層23は、負極集電体22の表面に形成された第1負極合剤層12a、および第1負極合剤層12aの表面に形成された第2負極合剤層12bを有する。負極11には、上記の電極40が用いられる。第1負極合剤層12aは、第1合剤層42aである。第2負極合剤層12bは、第2合剤層42bである。

【0058】

正極10は、正極集電体20および正極集電体の表面に形成された正極合剤層21からなる。正極合剤層21は、少なくとも、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極活物質を含む。正極活物質の平均粒子径(D50)は、例えば、5 ~ 20 μm である。正極合剤層21は、必要に応じて、バインダーおよび炭素材料等の導電剤を含んでもよい。

【0059】

正極活物質には、例えば、層状構造またはスピネル構造のリチウム含有金属酸化物が用いられる。リチウム含有金属複合酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 が用いられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせる混合物または複合物として用いてもよい。

正極集電体には、金属箔が用いられる。正極集電体には、アルミニウム箔を用いるのが

10

20

30

40

50

好ましい。正極集電体の厚みは5～30 μmが好ましい。

【0060】

正極10、負極11、およびセパレータ13は、外装ケース17の内部に収納されている。外装ケース17内には、電解質が充填されている。電解質の一部は、セパレータ13内に含まれる。外装ケース17の開口17aおよび17bは、樹脂材料16を介して熱融着により密閉されている。

【0061】

負極リード15の一端は、負極集電体22に接続されている。これにより、負極リード15は負極11と電氣的に接続されている。負極リード15の他端は、外装ケース17の開口17bより電池1の外部へ引き出されている。

正極リード14の一端は、正極集電体20に接続されている。これにより、正極リード14は正極10と電氣的に接続されている。正極リード14の他端は、外装ケース17の開口17aより電池1の外部へ引き出されている。

【0062】

セパレータ13は、所定のイオン透過度および機械的強度を有する、絶縁性の微多孔性薄膜であることが好ましい。微多孔性薄膜の材質としては、耐電解質性に優れ、かつ疎水性を有するポリプロピレンおよびポリエチレンのようなポリオレフィンが好ましい。セパレータ13の孔径は、例えば、0.01 μm以上1 μm以下である。セパレータ13の厚みは、例えば、10 μm以上300 μm以下である。セパレータ13の空孔率は、例えば、30%以上80%以下である。

【0063】

非水電解質は、例えば、非水溶媒および前記非水溶媒中に溶解するリチウム塩を含む。

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)、およびブチレンカーボネート(BC)のような環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、およびエチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)のような鎖状カーボネート類；または1,2-ジメトキシエタン(DME)および1,2-ジエトキシエタン(DEE)のような鎖状エーテル類が用いられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかでも、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒、または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0064】

リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、またはリチウムイミド塩が用いられる。これらを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかでも、 LiPF_6 を用いるのが特に好ましい。電解質中のリチウム塩の濃度は特に限定されないが、電解質中のリチウム塩の濃度は0.2 mol/L以上2 mol/L以下が好ましく、0.5 mol/L以上1.5 mol/L以下がより好ましい。

【実施例】

【0065】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

《実施例1～11》

(1) 第1スラリーの調製

第1活物質としてソフトカーボン(日立化成(株)製)100重量部に、増粘剤としてCMC(日本ゼオン(株)製)0.5重量部と、バインダーとしてSBR(日本ゼオン(株)製)1.5重量部と、分散媒として水150重量部と、を加え、混合物を得た。この混合物を、プライミクス社製のFilmic sを用いて十分攪拌し、第1スラリーを得た。

このとき、ソフトカーボンの平均粒子径を表1に示す値に変えた。ソフトカーボンの平均粒子径は、篩を用いて分級により調整した。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

【 表 1 】

	第 1 活物質		第 2 活物質		合剤層
	種類	平均粒子径 (μm)	種類	平均粒子径 (μm)	密度 (g/cm^3)
実施例 1	ソフトカーボン	11.6	天然黒鉛	12.4	1.5
実施例 2	ソフトカーボン	11.6	天然黒鉛	12.4	1.6
実施例 3	ソフトカーボン	15.2	天然黒鉛	12.4	1.6
実施例 4	ソフトカーボン	16.9	天然黒鉛	4.3	1.6
実施例 5	ソフトカーボン	16.9	天然黒鉛	6.6	1.6
実施例 6	ソフトカーボン	16.9	天然黒鉛	12.4	1.6
実施例 7	ソフトカーボン	16.9	天然黒鉛	15.2	1.6
実施例 8	ソフトカーボン	16.9	天然黒鉛	17.4	1.6
実施例 9	ソフトカーボン	25.1	天然黒鉛	12.4	1.6
実施例 10	ソフトカーボン	29.7	天然黒鉛	12.4	1.5
実施例 11	ソフトカーボン	29.7	天然黒鉛	12.4	1.6
実施例 12	ハードカーボン	24.8	天然黒鉛	12.4	1.6
比較例 1	ソフトカーボン	11.6	—	—	1.6
比較例 2	—	—	天然黒鉛	12.4	1.6

10

20

【 0 0 6 7 】

(2) 第 2 スラリーの調製

第 2 活物質として天然黒鉛 (日立化成 (株) 製) 100 重量部に、増粘剤として CMC (日本ゼオン (株) 製) 0.5 重量部と、分散媒として水 150 重量部と、を加え、混合物を得た。この混合物を、プライミクス社製の Filmics を用いて十分攪拌し、第 2

30

スラリーを得た。
このとき、天然黒鉛の平均粒子径を表 1 に示す値に変えた。天然黒鉛の平均粒子径は、篩を用いて分級により調整した。

【 0 0 6 8 】

(3) 負極の作製

ドクターブレード法にて、圧延銅箔からなる負極集電体の片面に第 1 スラリーを塗布し、第 1 塗膜 (厚さ $25\mu\text{m}$) を形成した。

次いで、ドクターブレード法にて、第 1 塗膜の表面に第 2 スラリーを塗布し、第 2 塗膜 (厚さ $25\mu\text{m}$) を形成した。

その後、第 1 塗膜および第 2 塗膜を、室温で 2 時間静置し、乾燥させ、第 1 合剤層および第 2 合剤層を形成した。

40

乾燥時において、第 1 塗膜中に分散するバインダーはマイグレーションにより、第 1 塗膜中にて表面側に移動し、バインダーの一部は第 2 塗膜に達した。

実施例 1 および 10 では、合剤層の密度が $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ となるように、 $450\text{N}/\text{mm}$ の線圧にて、ロールプレスにより、第 1 合剤層および第 2 合剤層を圧縮した。

実施例 2 ~ 9 および 11 ~ 12 では、合剤層の密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ となるように、 $500\text{N}/\text{mm}$ の線圧にて、ロールプレスにより、第 1 合剤層および第 2 合剤層を圧縮した。

【 0 0 6 9 】

負極から、第 1 合剤層および第 2 合剤層の一部を、それぞれ剥離させ、試料を得た。試

50

料中に含まれるバインダー（SBR）を熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析し、試料中のバインダー含有量を測定した。試料の数は、3個とし、その平均値を求めた。

その結果、第1合剤層中のバインダー含有量は、第1活物質100重量部あたり約1.2重量部であった。第2合剤層中のバインダー含有量は、第2活物質100重量部あたり約0.3重量部であった。バインダーのほとんどは第1合剤層に存在し、バインダーのごく一部がマイグレーションによって第2合剤層に分散したことを確認した。

【0070】

《実施例12》

第1活物質にソフトカーボンの代わりに、平均粒子径が $24.8\mu\text{m}$ のハードカーボン（クレハ化学（株）製）を用いた以外、実施例2と同様の方法により負極を作製した。合剤層の密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

10

【0071】

《比較例1》

ソフトカーボン（日立化成（株）製）100重量部に、増粘剤としてCMC（日本ゼオン（株）製）0.5重量部と、バインダーとしてSBR（日本ゼオン（株）製）1.0重量部と、分散媒として水150重量部と、を加え、混合物を得た。この混合物を、プライミクス社製のFilmicsを用いて十分攪拌し、負極スラリーを得た。

ドクターブレード法にて、圧延銅箔からなる負極集電体の片面に負極スラリーを塗布し、厚さ $50\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

その後、塗膜を、室温で2時間静置し、乾燥させ、負極合剤層を形成した。

20

所定の線圧にて、ロールプレスにより、負極合剤層を圧縮した。

このとき、合剤層の密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0072】

《比較例2》

天然黒鉛（日立化成（株）製）100重量部に、増粘剤としてCMC（日本ゼオン（株）製）0.5重量部と、バインダーとしてSBR（日本ゼオン（株）製）1.0重量部と、分散媒として水150重量部と、を加え、混合物を得た。この混合物を、プライミクス社製のFilmicsを用いて十分攪拌し、負極スラリーを得た。

ドクターブレード法にて、圧延銅箔からなる負極集電体の片面に負極スラリーを塗布し、厚さ $50\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。

30

その後、塗膜を、室温で2時間静置し、乾燥させ、負極合剤層を形成した。

所定の線圧にて、ロールプレスにより、負極合剤層を圧縮した。

このとき、合剤層の密度は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0073】

[評価]

a) 試験セルの作製

上記で得られた負極を、 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ のサイズに打ち抜き、リードを付けて、対極に円盤状の金属リチウム金属（厚み： $150\mu\text{m}$ ）を用いて試験セルを構成した。

電解質には、ECおよびEMCの混合溶媒（体積比1:3）中に LiPF_6 が $1.0\text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解した非水電解質を用いた。

40

【0074】

b) $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電容量（容量A）の測定

$0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、 0.01V （vs. Li/Li^+ ）までリチウムを負極内に吸蔵（充電）させ充電処理した。

負極の放電容量Aは、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、 1.1V （vs. Li/Li^+ ）まで放電し、このときの容量A（初期容量）を求めた。

【0075】

c) $6\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電容量（容量B）の測定

上記b)の放電後、さらに、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、 0.01V （vs. Li/Li^+ ）まで充電した。

50

その後、 $6 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で、 1.1 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) まで放電し、このときの容量 B を求めた。

そして、下記式 (A) より放電レートを求めた。

$$\text{放電レート}(\%) = \text{容量 } B / \text{容量 } A \times 100 \quad (\text{A})$$

容量 A および容量 B の測定を、 25°C の環境下で実施した。

【0076】

d) 充放電サイクル試験

10°C の環境下にて、 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で、 $0.01 \text{ V} \sim 1.1 \text{ V}$ の範囲で、100 サイクル充放電を100回繰り返した。下記式 (B) より容量維持率を求めた。

$$\text{容量維持率}(\%) = (100 \text{ サイクル目の放電容量} / \text{初期容量}) \times 100 \quad (\text{B})$$

【0077】

e) 密着強度の測定

電極 (大きさ $20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$) の両面にテープを貼付し、テープ剥離法により、合剤層と集電体との間の密着強度を測定した。装置には、引張試験機 (島津製作所 (株) 製、オートグラフ) を用いた。剥離条件は $1 \text{ mm} / \text{mm}$ とした。

評価結果を表 2 に示す。

【0078】

【表 2】

	合剤層 密着強度 (MPa)	初期 容量 (mAh)	放電 レート (%)	容量 維持率 (%)
実施例 1	12.4	25.6	92.1	72
実施例 2	15.2	28.5	90.8	71
実施例 3	21.7	29.4	91.4	75
実施例 4	23.4	29.5	91.1	85
実施例 5	24.5	29.6	90.6	83
実施例 6	27.2	29.8	90.2	78
実施例 7	27.4	30.2	89.7	75
実施例 8	28.1	30.3	89.2	72
実施例 9	24.6	29.3	88.3	75
実施例 10	14.5	28.4	87.3	78
実施例 11	13.2	26.5	83.6	73
実施例 12	18.2	24.1	89.4	83
比較例 1	15.0	23.8	90.5	85
比較例 2	23.3	33.1	74.0	70

【0079】

実施例 1 ~ 12 の負極を用いた試験セルは、比較例 1 および 2 の負極を用いた試験セルに比べて、初期容量が高く、優れたレート特性および充放電サイクル特性を示した。低い温度環境下で、高いレートで充放電を繰り返した場合において、優れた充放電サイクル特性が得られた。

第 1 活物質の平均粒子径が $15 \sim 25 \mu\text{m}$ である実施例 3 ~ 9 の負極では、第 1 合剤層と集電体との間の密着強度が高く、優れた信頼性が得られた。

【0080】

10

20

30

40

50

実施例 2 の負極では、実施例 1 の負極と比べて、合剤層の密度が増大したため、合剤層の密着強度がある程度改善した。しかし、平均粒子径が $15\ \mu\text{m}$ 未満のソフトカーボンは凝集し易い。この凝集により、集電体と合剤層との界面で空隙が形成され、集電体とバインダーとの接触面積を大幅に増大させることができず、合剤層の密着性は大幅に改善されなかった。

実施例 11 の負極では、実施例 10 の負極と比べて、合剤層の密度が増大したが、ソフトカーボンの平均粒子径が $25\ \mu\text{m}$ 超であり、粒子サイズが大きいため、集電体とソフトカーボン粒子との接触面積を大幅に増大させることができず、合剤層の密着強度はほとんど変わらなかった。

【0081】

第 2 活物質（天然黒鉛）の平均粒子径が $5 \sim 15\ \mu\text{m}$ である実施例 5 ～ 7 の負極では、第 1 合剤層と第 2 合剤層との間に良好な密着性が得られた。

第 1 活物質にソフトカーボンを用いた実施例 1 ～ 11 の電池では、第 1 活物質にハードカーボンを用いた実施例 12 の電池と比べて、初期容量が増大した。

【0082】

《実施例 13》

第 1 スラリーの調製において、第 1 活物質として平均粒径 $16.9\ \mu\text{m}$ のソフトカーボン（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、バインダーとして SBR（日本ゼオン（株）製）1.1 重量部と、分散媒として水 150 重量部と、を加えた。

第 2 スラリーの調製において、第 2 活物質として平均粒径 $12.4\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、分散媒として水 130 重量部と、を加えた。

第 1 合剤層および第 2 合剤層の形成において、第 1 塗膜および第 2 塗膜を、室温で 2 時間静置し、乾燥させた。

乾燥時において、第 1 塗膜中に分散するバインダーはマイグレーションにより、第 1 塗膜中にて集電体と反対側に移動し、バインダーの一部は第 2 塗膜に達した。

上記以外、実施例 6 と同様の方法により負極を作製し、この負極を用いて上記と同じ評価を実施した。

【0083】

《実施例 14》

第 1 スラリーの調製において、第 1 活物質として平均粒径 $16.9\ \mu\text{m}$ のソフトカーボン（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、バインダーとして SBR（日本ゼオン（株）製）1.2 重量部と、分散媒として水 150 重量部と、を加えた。

第 2 スラリーの調製において、第 2 活物質として平均粒径 $12.4\ \mu\text{m}$ の天然黒鉛（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、バインダーとして SBR（日本ゼオン（株）製）0.3 重量部と、分散媒として水 150 重量部と、を加えた。

第 1 合剤層および第 2 合剤層の形成において、第 1 塗膜および第 2 塗膜を、室温で 2 時間静置し、乾燥させた。

乾燥時において、第 1 塗膜中に分散するバインダーはマイグレーションにより、第 1 塗膜中にて集電体と反対側に移動し、バインダーの一部は第 2 塗膜に達した。

上記以外、実施例 6 と同様の方法により負極を作製し、この負極を用いて上記と同じ評価を実施した。

【0084】

《比較例 3》

第 1 スラリーの調製において、第 1 活物質として平均粒径 $16.9\ \mu\text{m}$ のソフトカーボン（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、バインダーとして SBR（日本ゼオン（株）製）1.8 重量部と、分散媒

10

20

30

40

50

として水 200 重量部と、を加えた。

第 2 スラリーの調製において、第 2 活物質として平均粒径 12.4 μm の天然黒鉛（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、分散媒として水 200 重量部と、を加えた。

第 1 合剤層および第 2 合剤層の形成において、第 1 塗膜および第 2 塗膜を、室温で 2 時間静置し、乾燥させた。

乾燥時において、第 1 塗膜中に分散するバインダーはマイグレーションにより、第 1 塗膜中にて集電体と反対側に移動し、バインダーの一部は第 2 塗膜に達した。

上記以外、実施例 6 と同様の方法により負極を作製し、この負極を用いて上記と同じ評価を実施した。

10

【0085】

《比較例 4》

第 1 スラリーの調製において、第 1 活物質として平均粒径 16.9 μm のソフトカーボン（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、バインダーとして SBR（日本ゼオン（株）製）2.2 重量部と、分散媒として水 200 重量部と、を加えた。

第 2 スラリーの調製において、第 2 活物質として平均粒径 12.4 μm の天然黒鉛（日立化成（株）製）100 重量部に、増粘剤として CMC（日本ゼオン（株）製）0.5 重量部と、分散媒として水 200 重量部と、を加えた。

第 1 合剤層および第 2 合剤層の形成において、第 1 塗膜および第 2 塗膜を、室温で 2 時間静置し、乾燥させた。

20

乾燥時において、第 1 塗膜中に分散するバインダーはマイグレーションにより、第 1 塗膜中にて集電体と反対側に移動し、バインダーの一部は第 2 塗膜に達した。

上記以外、実施例 6 と同様の方法により負極を作製し、この負極を用いて上記と同じ評価を実施した。

実施例 6、13、および 14、ならびに比較例 3 および 4 のバインダー量を表 3 にまとめる。また、これらの評価結果を表 4 に示す。

【0086】

【表 3】

30

	バインダー添加量		第 1 合剤層 バインダー 含有量 B 1 (重量部)	第 2 合剤層 バインダー 含有量 B 2 (重量部)	B 2 / B 1
	第 1 スラリー (重量部)	第 2 スラリー (重量部)			
実施例 13	1.1	0	1.0	0.1	0.1
実施例 6	1.5	0	1.2	0.3	0.25
実施例 14	1.2	0.3	1.0	0.5	0.5
比較例 3	1.8	0	1.0	0.8	0.8
比較例 4	2.2	0	1.1	1.1	1.0

40

【0087】

【表 4】

	合剤層 密着強度 (MPa)	初期 容量 (mAh)	放電 レート (%)	容量 維持率 (%)
実施例 1 3	22.5	29.9	91.8	75
実施例 6	27.2	29.8	90.2	78
実施例 1 4	25.3	29.5	88.3	80
比較例 3	25.5	29.6	76.5	78
比較例 4	26.4	29.5	74.8	73

10

【0088】

実施例 6、1 3、および 1 4 の電池では、初期容量が高く、優れたレート特性および充放電サイクル特性を示した。

比較例 3 および 4 の電池では、第 2 合剤層のバインダー量が多く、負極の表面抵抗が増大したため、放電レート特性が低下した。

【産業上の利用可能性】

【0089】

20

本発明の非水電解質二次電池は、高容量および高出力が要求される機器用の電源として好適に用いられる。

【符号の説明】

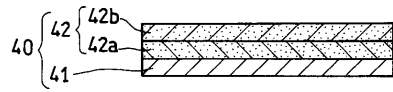
【0090】

- 1 リチウムイオン二次電池
- 1 0 正極
- 1 1 負極
- 1 2 a 第 1 負極合剤層
- 1 2 b 第 2 負極合剤層
- 1 3 セパレータ
- 2 0 正極集電体
- 2 1 正極合剤層
- 2 2 負極集電体
- 2 3 負極合剤層
- 1 4 負極リード
- 1 5 正極リード
- 1 6 樹脂材料
- 1 7 外装ケース
- 1 7 a、1 7 b 開口
- 4 0 電極
- 4 1 集電体
- 4 2 合剤層
- 4 2 a 第 1 合剤層
- 4 2 b 第 2 合剤層

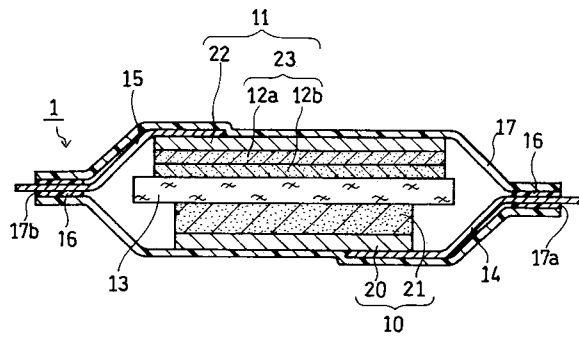
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/1393 (2010.01) H 0 1 M 4/02 1 1 1

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB07 CB08 CB29
DA11 DA14 EA23 EA24 FA02 FA12 GA02 GA10 GA22 GA26
HA01 HA05 HA18 HA19