

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

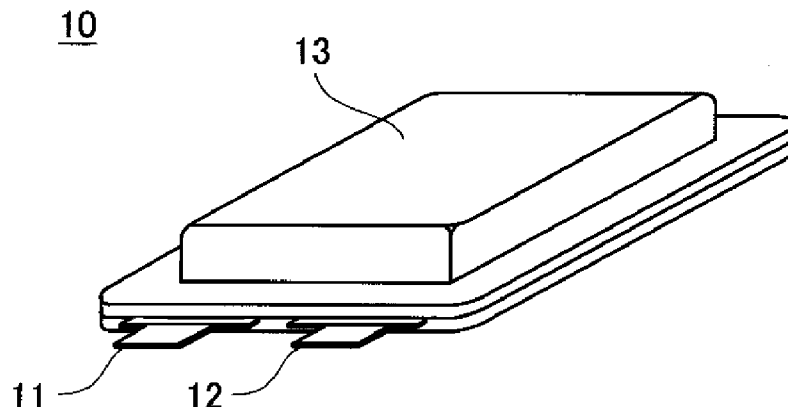


(10) 国際公開番号
WO 2016/121322 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
C08K 3/04 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
C08L 1/28 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000218
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 18 日(18.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-013072 2015 年 1 月 27 日(27.01.2015) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山本 諭(YAMAMOTO, Satoshi). 末弘 祐基(SUEHIRO, Yuki).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA, Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING SAID NEGATIVE ELECTRODE PLATE

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極板及びその負極板を用いた非水電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a negative electrode plate for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has high capacity and excellent cycle characteristics; and a nonaqueous electrolyte secondary battery. A negative electrode plate for nonaqueous electrolyte secondary batteries according to the present invention is characterized by comprising: a negative electrode active material containing a carbon material and silicon oxide; a carboxymethylcellulose; a polyacrylic acid salt partially neutralized by NaOH and/or NH₃; and a copolymer which contains, as constituent units, at least two substances selected from the group consisting of styrene, butadiene, methyl acrylate, methyl methacrylate and acrylonitrile.

(57) 要約: 本発明は高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極板及び非水電解質二次電池を提供することを目的とする。本発明に係る非水電解質二次電池用負極板は、炭素材料及び酸化ケイ素を含む負極活物質と、カルボキシメチルセルロースと、NaOH又はNH₃の少なくとも一方で部分中和されたポリアクリル酸塩と、スチレン、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも2種以上を構成単位として含む共重合体と、を備えることを特徴としている。

WO 2016/121322 A1

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用負極板及びその負極板を用いた非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、炭素材料と酸化ケイ素を含む非水電解質二次電池用負極板、及びその負極板を用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池はスマートフォン、タブレット型コンピュータ、ノートパソコン及び携帯型音楽プレイヤーなどの携帯型電子機器の駆動電源として広く用いられている。これらの携帯型電子機器の小型化及び高機能化の進展に伴い、非水電解質二次電池は更なる高容量化が求められている。

[0003] 非水電解質二次電池の負極活物質としては黒鉛などの炭素材料が多く用いられている。炭素材料はリチウム金属に匹敵する放電電位を有しながら、充電時におけるリチウムのデンドライト成長を抑制することができる。そのため、炭素材料を負極活物質として用いることで安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。例えば黒鉛はリチウムイオンを LiC_6 の組成になるまで吸蔵することができ、その理論容量は 372mAh/g を示す。

[0004] ところが、現在使用されている炭素材料は既に理論容量に近い容量を示しており、炭素材料の高容量化は難しくなっている。そこで、近年は炭素材料よりも高い容量を有するケイ素やその酸化物などのケイ素材料が非水電解質二次電池の負極活物質として注目されている。例えば、ケイ素は $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ の組成となるまでリチウムイオンを吸蔵することができ、その理論容量は 4200mAh/g を示す。そのため、ケイ素材料を負極活物質として用いることで、非水電解質二次電池を高容量化することができる。

[0005] ケイ素材料は炭素材料と同様に充電時におけるリチウムのデンドライト成長を抑制することができる。しかし、ケイ素材料は炭素材料に比べて充放電

に伴う膨張収縮が大きいため、負極活物質の微粉化や導電ネットワークからの脱落によって極板抵抗が上昇し、サイクル特性が低下しやすいという課題を有する。

[0006] 特許文献1は、負極活物質としての SiO と、結着剤としてのポリアクリル酸を含む負極合剤を用いた非水電解質二次電池を開示している。この技術は、ポリアクリル酸を結着剤として用いることで、負極合剤同士の密着性、及び負極合剤と負極集電体との密着性を向上させ、電池の劣化を抑制することを目的としたものである。

[0007] 特許文献2は、表面に触媒元素を担持させてカーボンナノファイバを成長させた負極活物質としての SiO と、結着剤としてのポリアクリル酸又はポリアクリル酸塩を含む負極合剤を用いた非水電解質二次電池を開示している。この技術は、 SiO 粒子間の導電ネットワークを確保するだけでなく、ポリアクリル酸などのアクリル酸ポリマーを結着剤に用いた場合に極板の可撓性が失われるという課題を解決することを目的としたものである。

[0008] 特許文献3は、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) で表される酸化ケイ素と黒鉛を有する負極板と、少なくとも Ni と Mn を含むリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極板を備える非水電解質二次電池を開示している。特許文献3には、 SiO_x と黒鉛の合計質量に対して SiO_x の含有量を20質量%以下とすることで充放電に伴う SiO_x の体積膨張に起因する電池特性の低下が抑制されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-348730号公報

特許文献2：特開2006-339093号公報

特許文献3：特開2010-212228号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 酸化ケイ素はケイ素に比べて充放電時の膨張収縮量は小さい。しかし、特許文献 1 及び特許文献 2 に記載されている技術のみでは、炭素材料に代えて酸化ケイ素を用いた場合には十分なサイクル特性を得ることは難しい。

[0011] 特許文献 3 に記載されているように黒鉛と SiO_x を混合して用いることによって、 SiO_x によるサイクル特性への影響を抑えることができる。しかし、この手段のみでは容量とサイクル特性の間のトレードオフの関係を崩すことは難しい。

[0012] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、負極活物質として炭素材料と酸化ケイ素を含む非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために本発明に係る非水電解質二次電池用負極板は、炭素材料及び酸化ケイ素を含む負極活物質と、カルボキシメチルセルロースと、水酸化ナトリウム又はアンモニアで部分中和されたポリアクリル酸と、スチレン、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも 2 種以上を構成単位として含む共重合体と、を備えることを特徴としている。

[0014] 本発明においてポリアクリル酸は水酸化ナトリウム又はアンモニアで部分中和されている。ポリアクリル酸の中和度は特に限定されないが、0.2 以上 0.8 以下であることが好ましい。

[0015] また上記課題を解決するため、本発明に係る非水電解質二次電池は、上記の構成を有する負極板と、正極板と、セパレータと、非水電解質と、外装体とを用いて構成することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極板、及び非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] 図 1 は実施例及び比較例に用いたパウチ型非水電解質二次電池の斜視図

である。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極板は次のような手順で作製することができる。まず、活物質、増粘剤、及び結着剤を混合し、その混合物を分散媒中で混練して負極合剤スラリーを作製する。その負極合剤スラリーを負極集電体上の塗布、乾燥して負極合剤層を形成する。次いで、ローラーを用いて圧縮し、所定サイズに切断して負極板が得られる。
- [0019] 本発明では炭素材料と酸化ケイ素が負極活物質として用いられる。負極活物質中における炭素材料と酸化ケイ素のそれぞれの含有量は負極板の設計容量に応じて適宜決定することができるが、酸化ケイ素の含有量は負極活物質質量に対して0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。
- [0020] 炭素材料として黒鉛、易黒鉛化炭素、及び難黒鉛化炭素などが挙げられ、特に黒鉛を用いることが好ましい。黒鉛として人造黒鉛及び天然黒鉛のいずれも使用することができ、炭素材料は1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0021] 酸化ケイ素は、ケイ素と酸素からなる化合物であれば制限なく使用することができるが、一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される酸化ケイ素を使用することが好ましい。 SiO_x は、粒子内部でSi相と SiO_2 相の微細な二相が分散した構造を有することが好ましい。
- [0022] 酸化ケイ素は炭素材料に比べて表面抵抗が大きいため、酸化ケイ素の表面を非晶質炭素で被覆することが好ましい。非晶質炭素の被覆方法としては、例えば化学蒸着(CVD)法が挙げられる。具体的には、非酸化雰囲気下で炭化水素系のガスを熱分解させて酸化ケイ素表面に非晶質炭素を付着させることができる。非晶質炭素は酸化ケイ素の表面の全てを被覆する必要はない。非晶質炭素の被覆量は酸化ケイ素に対して0.1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。
- [0023] カルボキシメチルセルロース(CMC)は増粘剤として用いられる。カルボキシメチルセルロース(CMC)の含有量は、負極合剤スラリーの粘度を

調整するために適宜決定することができる。カルボキシメチルセルロース（CMC）の含有量は負極活物質に対して0.5質量%以上3質量%以下であることが好ましい。

[0024] ポリアクリル酸（PAA）は増粘剤や結着剤として機能する。ポリアクリル酸を水酸化ナトリウム（NaOH）やアンモニア（NH₃）で中和すると、ポリアクリル酸のカルボキシル基のプロトンがナトリウムイオン（Na⁺）やアンモニウムイオン（NH₄⁺）で置換される。ポリアクリル酸の中和度は特に限定されないが、中和度は0.2以上0.8以下であることが好ましい。ここで中和度は、ポリアクリル酸（PAA）に結合している全てのカルボキシル基の数に対する中和されたカルボキシル基の比として算出される。なお、ポリアクリル酸は架橋構造及び非架橋構造のいずれの構造を有していてもよい。

[0025] 部分中和されたポリアクリル酸の含有量は、負極活物質の質量に対して0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

[0026] 部分中和されたポリアクリル酸の重量平均分子量は、500000以上10000000以下であることが好ましい。重量平均分子量がこの範囲内であれば、部分中和されたポリアクリル酸を含む負極合剤スラリーのゲル化が抑制され、負極板の作製が容易となる。

[0027] 本発明ではスチレン、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも2種以上を構成単位として含む共重合体が用いられる。この共重合体は結着剤としての機能を発揮する。共重合体は構成単位としてスチレンとブタジエンを含むことが好ましく、スチレンとブタジエンからなることがより好ましい。

[0028] 以上、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極板について説明したが、以下に本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池について説明する。

[0029] 正極板は正極活物質を用いて負極板と同様な方法で作製することができる。正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵、放出することができるリチ

ウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、一般式 LiMO_2 (MはCo、Ni、及びMnの少なくとも1つ)、 LiMn_2O_4 、及び LiFePO_4 が挙げられる。これらは、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができ、Al、Ti、Mg、及びZrからなる群から選ばれる少なくとも1つを添加し、又は遷移金属元素と置換することができる。

[0030] セパレータは負極板と正極板を絶縁するために用いられ、負極板と正極板の間に介在する。セパレータとしては、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)のようなポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を用いることができる。微多孔膜は1層単独で、又は2層以上を積層して用いることができる。2層以上の積層セパレータにおいては、融点が高いポリエチレン(PE)を主成分とする層を中間層に、対酸化性に優れたポリプロピレン(PP)を表面層とすることが好ましい。さらに、セパレータには酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)及び酸化ケイ素(SiO_2)のような無機粒子を添加することができる。このような無機粒子はセパレータ中に担持させることができ、セパレータ表面に結着剤とともに塗布することもできる。

[0031] 非水電解質としては、非水溶媒中に電解質塩としてのリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。非水溶媒に代えて、又は非水溶媒とともにゲル状のポリマーを用いた非水電解質を用いることもできる。

[0032] 非水溶媒としては、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル及び鎖状カルボン酸エステルを用いることができ、これらは2種以上を混合して用いることが好ましい。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びブチレンカーボネート(BC)が例示される。また、フルオロエチレンカーボネート(FEC)のように、水素の一部をフッ素で置換した環状炭酸エステルを用いることもできる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)

C) 及びメチルプロピルカーボネート (MPC) などが例示される。環状カルボン酸エステルとしては γ -ブチロラクトン (γ -BL) 及び γ -バレロラクトン (γ -VL) が例示され、鎖状カルボン酸エステルとしてはピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート及びメチルプロピオネートが例示される。

[0033] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ が例示される。これらの中でも LiPF_6 が特に好ましく、非水電解質中の濃度は $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。 LiPF_6 に LiBF_4 など他のリチウム塩を混合することもできる。

実施例

[0034] 以下、本発明を実施するための形態について実施例を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明はその要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

[0035] (実施例 1)

(負極板の作製)

成型したコークスを焼成して黒鉛化した後、所定サイズに粉砕、分級して平均粒径が $20 \mu\text{m}$ の黒鉛を作製した。

[0036] ケイ素 (Si) と酸化ケイ素 (SiO_2) を混合し、減圧下で熱処理を行い、 SiO (一般式 SiO_x において $x = 1$ に対応) の組成を有する酸化ケイ素を得た。この酸化ケイ素を粉砕、分級して粒度を調整した後、アルゴン雰囲気下で化学蒸着 (CVD) 法により酸化ケイ素表面に非晶質炭素を被覆した。非晶質炭素の被覆量は酸化ケイ素に対して 5 質量%とした。これを解砕、分級して平均粒径が $10 \mu\text{m}$ の酸化ケイ素を作製した。

[0037] 上記のように作製した黒鉛が 95 質量部、上記のように作製した酸化ケイ

素が5質量部となるように混合して負極活物質を調製した。この負極活物質が100質量部、カルボキシメチルセルロース（CMC）が1質量部、水酸化ナトリウム（NaOH）で部分中和したポリアクリル酸（PAA）が0.3質量部、構成単位としてスチレンとブタジエンを有する共重合体が1質量部となるように混合した。なお、ポリアクリル酸の中和度は0.5とした。次に、その混合物を分散媒としての水中に投入し、混練して負極合剤スラリーを作製した。この負極合剤スラリーを、厚みが10 μ mの銅製の負極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥させて負極合剤層を形成した。最後に、圧縮ローラーを用いて負極合剤層を圧縮し、所定サイズに切断して負極板を作製した。

[0038] （正極板の作製）

炭酸コバルト（ CoCO_3 ）を550℃で熱分解させて四酸化三コバルト（ Co_3O_4 ）を作製した。この四酸化三コバルトをリチウム源としての炭酸リチウムとコバルトとリチウムのモル比が1：1となるように秤量して、乳鉢で混合した。この混合物を空気雰囲気下において850℃で20時間焼成して、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を作製した。得られたコバルト酸リチウムを乳鉢で平均粒径が15 μ mとなるまで粉砕して、正極活物質を作製した。

[0039] 上記のようにして得られたコバルト酸リチウムが96.5質量部、導電剤としての炭素粉末が1.5質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）が2質量部となるように混合した。その混合物を分散媒としてのN-メチルピロリドン（NMP）溶液へ投入し、混練して正極合剤スラリーを作製した。この正極合剤スラリーを厚みが15 μ mのアルミニウム製の正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥させて正極合剤層を形成した。最後に、圧縮ローラーを用いて正極合剤層を圧縮し、所定サイズに切断して正極板を作製した。

[0040] 負極活物質及び正極活物質のそれぞれの塗布量は、設計基準となる正極活物質の電位において正極と負極の充電容量比（負極充電容量／正極充電容量

）が 1. 1 となるように調整した。

[0041] （非水電解液の調製）

エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（MEC）を体積比で 30：70 の割合で混合して非水溶媒を調製した。この非水溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を濃度が 1 mol/L となるように溶解し、さらにビニレンカーボネート（VC）とフルオロエチレンカーボネート（FEC）を添加して非水電解液を調製した。なお、ビニレンカーボネートとフルオロエチレンカーボネートの添加量はいずれも非水電解液質量に対して 1 質量%とした。

[0042] （非水電解質二次電池の作製）

上記のようにして作製した負極板と正極板にそれぞれニッケル製の負極リード 11 とアルミニウム製の正極リード 12 を接続した。そして、ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して扁平状に巻回して渦巻状の電極体を作製した。

[0043] 電極体を収納する外装体として、ラミネートシートからなるラミネート外装体 13 を用いた。ラミネートシートは、樹脂層（ポリプロピレン）／接着剤層／アルミニウム合金層／接着剤層／樹脂層（ポリプロピレン）の 5 層構造とした。このラミネートシートの一部をカップ状に成型して電極体の収納空間を設け、ラミネート外装体 13 を作製した。このラミネート外装体 13 に電極体と非水電解質を収納して、800mAh の設計容量を有するパウチ型の非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0044] （実施例 2）

ポリアクリル酸の中和度を 0. 8 としたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0045] （実施例 3）

ポリアクリル酸の中和度を 0. 2 としたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0046] （実施例 4）

共重合体の構成単位としてスチレンとアクリル酸メチルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 4 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0047] (実施例 5)

共重合体の構成単位としてスチレンとメタクリル酸メチルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0048] (実施例 6)

共重合体の構成単位としてメタクリル酸メチルとアクリロニトリルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0049] (実施例 7)

ポリアクリル酸の含有量を負極活物質に対して 0.05 質量%としたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 7 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0050] (実施例 8)

ポリアクリル酸の含有量を負極活物質に対して 1 質量%としたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 8 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0051] (実施例 9)

ポリアクリル酸の含有量を負極活物質に対して 5 質量%としたこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 9 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0052] (実施例 10)

ポリアクリル酸をアンモニア (NH_3) で中和したこと以外は実施例 1 と同様にして実施例 10 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0053] (比較例 1)

ポリアクリル酸を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0054] (比較例 2)

カルボキシメチルセルロースを用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0055] (比較例 3)

共重合体を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 3 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0056] (比較例 4)

カルボキシメチルセルロースと共重合体を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 4 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0057] (比較例 5)

ポリアクリル酸の中和度を 1 としたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 5 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0058] (比較例 6)

ポリアクリル酸の中和度を 0 としたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 6 に係る非水電解質二次電池を作製した。

[0059] (サイクル試験)

実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 6 のそれぞれの電池について、次の条件でサイクル試験を行った。まず、電池を $I = 800 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 4.4 V になるまで充電し、その後 4.4 V の定電圧で電流が $I = 40 \text{ mA}$ になるまで充電した。次いで、電池を $I = 800 \text{ mA}$ の定電流で電池電圧が 3.0 V になるまで放電した。このような充放電を 25°C の環境下で 300 サイクル繰り返し、1 サイクル目の放電容量と 300 サイクル目の放電容量を求めた。そして、以下の式から 300 サイクル後の容量維持率を算出した。その結果を表 1 にまとめて示す。

300 サイクル後の容量維持率 (%)

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

[0060]

[表1]

	CMCの 含有量(質量%)	PAAの 含有量(質量%)	PAAの 中和度	PAAの 中和剤	共重合体の 構成単位	300サイクル後の 容量維持率(%)
実施例1	1	0.3	0.5	NaOH	スチレン/ブタジエン	90
実施例2	1	0.3	0.8	NaOH	スチレン/ブタジエン	91
実施例3	1	0.3	0.2	NaOH	スチレン/ブタジエン	92
実施例4	1	0.3	0.5	NaOH	スチレン/アクリル酸メチル	90
実施例5	1	0.3	0.5	NaOH	スチレン/メタクリル酸メチル	90
実施例6	1	0.3	0.5	NaOH	メタクリル酸メチル/アクリロニトリル	90
実施例7	1	0.05	0.5	NaOH	スチレン/ブタジエン	90
実施例8	1	1	0.5	NaOH	スチレン/ブタジエン	92
実施例9	1	5	0.5	NaOH	スチレン/ブタジエン	90
実施例10	1	0.3	0.5	NH ₃	スチレン/ブタジエン	90
比較例1	1	0	—	—	スチレン/ブタジエン	82
比較例2	0	0.3	0.5	NaOH	スチレン/ブタジエン	80
比較例3	1	0.3	0.5	NaOH	—	85
比較例4	0	0.3	0.5	NaOH	—	83
比較例5	1	0.3	1	NaOH	スチレン/ブタジエン	74
比較例6	1	0.3	0	—	スチレン/ブタジエン	81

CMC：カルボキシメチルセルロース

PAA：ポリアクリル酸

[0061] 実施例1～10は、表1に示すように、いずれも90%以上の容量維持率を示している。一方、カルボキシメチルセルロース、部分中和されたポリアクリル酸、及び共重合体のいずれか一つを含まない比較例1～3は85%以下の容量維持率となっている。つまり、これらの3つの要素のいずれかが欠けてもサイクル特性が大きく低下する。ところが、比較例3と比較例4を比べると、負極板が共重合体を含まない場合はカルボキシメチルセルロースが欠けても容量維持率はほとんど低下していないことがわかる。この結果は、カルボキシメチルセルロース、部分中和されたポリアクリル酸、及び共重合体の3つの要素の有機的な結びつきによってサイクル特性が向上していることを示唆している。

[0062] ポリアクリル酸の中和度が1である比較例5やポリアクリル酸の中和度が0である比較例6は、中和度が0.2～0.8の範囲にある実施例1～3に比べて容量維持率が大きく低下している。このことから、ポリアクリル酸を部分的に中和することが重要であることがわかる。ただし、実施例1～3には容量維持率の差がほとんどみられないことから、中和度が0.2～0.8の範囲外になるように部分中和されたポリアクリル酸を用いてもサイクル特性は向上するものと考えられる。

[0063] ポリアクリル酸の含有量についても、実施例 1 及び 7～8 においては容量維持率の差がほとんどみられないことから、ポリアクリル酸の含有量を負極活物質に対して 0.05～5 質量%の範囲外としてもサイクル特性は向上するものと考えられる。

[0064] 共重合体の構成単位について、実施例 1 及び 4～6 の結果から、共重合体の構成単位がスチレン、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、及びアクリロニトリルであればサイクル特性の向上効果が得られることがわかる。実施例では 2 つの構成単位を有する共重合体のみを用いたが、上記の構成単位の中から 3 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0065] ポリアクリル酸の中和剤について、実施例 1 と実施例 10 の結果から、水酸化ナトリウムに代えてアンモニアを用いても本発明の効果が同様に発揮されることがわかる。

[0066] 上記の実施例では、ラミネートシートからなるパウチ型外装体を用いたが、金属製の外装缶を用いることもできる。外装缶としては、円筒形外装缶や角形外装缶が例示される。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明によれば、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極板、及びその負極板を用いた非水電解質二次電池を提供することができる。そのため、本発明の産業上の利用可能性は大きい。

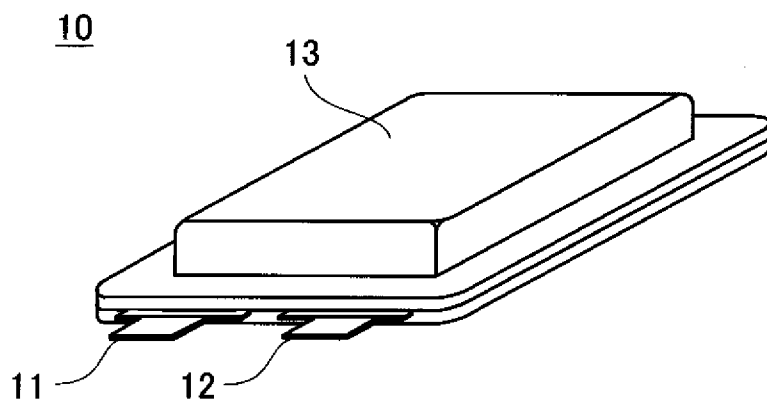
符号の説明

[0068] 10 非水電解質二次電池
11 負極リード
12 正極リード
13 ラミネート外装体

請求の範囲

- [請求項1] 炭素材料及び酸化ケイ素を含む負極活物質と、
カルボキシメチルセルロースと、
水酸化ナトリウム及びアンモニアの少なくとも一方で部分中和されたポリアクリル酸と、
スチレン、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも2種以上を構成単位として含む共重合体と、
を備える非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項2] 前記ポリアクリル酸の中和度が0.2以上0.8以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項3] 部分中和された前記ポリアクリル酸の含有量が、前記負極活物質に対して0.05質量%以上5質量%以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項4] 前記共重合体がスチレンとブタジエンを含む請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項5] 前記部分中和されたポリアクリル酸の重量平均分子量が500000以上10000000以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項6] 前記酸化ケイ素は一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) で表される請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項7] 前記酸化ケイ素の前記負極活物質中の含有量は0.5質量%以上20質量%以下である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極板。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれかに記載の前記負極板と、正極板と、セパレータと、非水電解質と、外装体とを備える非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/133(2010.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L1/28(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/133, C08K3/04, C08K3/34, C08L1/28, C08L33/02, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/188734 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 November 2014 (27.11.2014), paragraphs [0149] to [0154] & CN 105229824 A	1-6, 8 7
Y	Zhen-Ji HAN et al., "Kakushu Alkali-gen de Chuwa shita Polyacrylic Acid Binder o Mochiita Si Denkyoku no Denki Kagaku Tokusei", Abstracts, Battery Symposium in Japan, 17 October 2011 (17. 10.2011), vol.52, page 209	1-6, 8
Y	Zhen-Ji HAN et al., "Koyoryo Si/Kokuen Fukugo Fukyoku-yo Binder no Sekkei", Abstracts of Annual Meeting of the Electrochemical Society of Japan, 29 March 2013 (29.03.2013), vol.80, page 221	1-6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March 2016 (23.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000218

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/065407 A1 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 01 May 2014 (01.05.2014), paragraphs [0148], [0231] to [0232], [0262] to [0265] & US 2015/0287993 A1 paragraphs [0086], [0192] to [0201], [0266] to [0270] & EP 2913874 A1 & CN 104813525 A & KR 10-2015-0090078 A	1-8
A	JP 2003-282147 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 03 October 2003 (03.10.2003), (Family: none)	1-8
P,X P,A	WO 2015/098050 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 July 2015 (02.07.2015), paragraphs [0017], [0046], [0057] to [0059], [0063] to [0064], [0095] (Family: none)	1,3-8 2
P,A	JP 2015-198038 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 November 2015 (09.11.2015), & US 2015/0287989 A1 & CN 104979524 A & KR 10-2015-0114902 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/133(2010.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08L1/28(2006.01)i, C08L33/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/133, C08K3/04, C08K3/34, C08L1/28, C08L33/02, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/48, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2014/188734 A1（日本ゼオン株式会社）2014.11.27, 段落[0149]-[0154] & CN 105229824 A	1-6, 8 7
Y	韓貞姫 ほか, 各種アルカリ源で中和したポリアクリル酸バインダーを用いたS i 電極の電気化学特性, 電池討論会講演要旨集, 2011.10.17, Vol.52, p.209	1-6, 8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 知絵

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	韓貞姫 ほか, 高容量 Si/黒鉛複合負極用バインダーの設計, 電気化学会大会講演要旨集, 2013. 03. 29, Vol. 80, p. 221	1-6, 8
A	WO 2014/065407 A1 (和光純薬工業株式会社) 2014. 05. 01, 段落[0148], [0231]-[0232], [0262]-[0265] & US 2015/0287993 A1, 段落[0086], [0192]-[0201], [0266]-[0270] & EP 2913874 A1 & CN 104813525 A & KR 10-2015-0090078 A	1-8
A	JP 2003-282147 A (東芝電池株式会社) 2003. 10. 03, (ファミリーなし)	1-8
P, X P, A	WO 2015/098050 A1 (日本ゼオン株式会社) 2015. 07. 02, 段落 [0017], [0046], [0057]-[0059], [0063]-[0064], [0095] (ファミリーなし)	1, 3-8 2
P, A	JP 2015-198038 A (信越化学工業株式会社) 2015. 11. 09, & US 2015/0287989 A1 & CN 104979524 A & KR 10-2015-0114902 A	1-8