

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/156095 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/001626
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)
- (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 2013-073254 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 杉森 仁徳(SUGIMORI, Masanori). 竹内 正信(TAKEUCHI, Masanobu). 柳田 勝功(YANAGIDA, Katsunori).
- (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

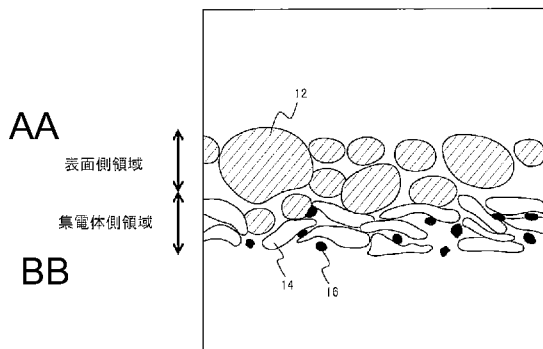
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

[図2]



AA Surface-side region
BB Collector-side region

(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery is equipped with a negative electrode plate having a negative electrode mixture layer formed on a negative electrode collector, said negative electrode mixture layer having: a negative electrode active material; a binder (A) containing a rubber polymer compound as a binder; and another binder (B) containing a water-soluble polymer compound. In the non-aqueous electrolyte secondary battery, when a section of the negative electrode mixture layer in a thickness direction thereof is halved into a collector-side region and a surface-side region, the sum of the peripheral length of the negative electrode active material per unit area of the section is more distributed in the collector-side region than in the surface-side region and the binder (A) is more distributed in the collector-side region than in the surface-side region.

(57) 要約: 負極集電体上に、負極活物質と、結着剤としてゴム系高分子化合物を含む結着剤 A と水溶性高分子化合物を含む結着剤 B と、を有する負極合剤層が形成された負極板を備えており、負極合剤層の厚み方向の断面を集電体側領域と表面側領域とに半分に分割したとき、断面の単位面積あたりの負極活物質の周囲長の和が表面側領域よりも集電体側領域に多く分布し、かつ結着剤 A が表面側領域よりも集電体側領域に多く分布している非水電解質二次電池である。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、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、電力の供給不安問題等を踏まえて、バックアップ電源や、太陽光発電や風力発電等の再生エネルギーの保存等の産業用での需要が高まっている。これらの分野では、非水電解質二次電池には、高容量、かつ、大電流サイクルでの長期寿命が求められるようになってきている。

[0003] 電池の高容量化を達成する手法として、電極の高密度化が広く知られており、プレスによる圧縮、活物質の大きさや形状の制御による密充填化等が実施されている。しかし、プレスにより圧縮密度を上げた場合には、リチウムイオンの拡散経路が減少することで、大電流サイクルでの長期寿命が達成されにくいという問題がある。

[0004] また、大電流サイクルでの長期寿命を達成するためには、電極の合剤層と集電体との密着性や、合剤層内の活物質の密着性が大きいことが望ましいが、そのためには結着剤の量を増やす必要が生じるため、電池の容量が犠牲になることがある。

[0005] 以上の例のように、高容量化と大電流サイクルでの長期寿命とはトレードオフの関係になる場合が多いため、それぞれの用途に適した電池特性が得られるように、活物質、導電剤、結着剤等の添加剤の組成や構造等を制御して調整された電極が作製されている。例えば、特許文献1～4では、活物質層を多層にし、極板物性を制御する提案がなされている。

[0006] しかしながら、昨今の非水電解質二次電池には、より多岐にわたる電池性能が求められており、特許文献1～4のような提案では不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平9－320569号公報

特許文献2：特開2003－077542号公報

特許文献3：特開2009－004181号公報

特許文献4：特開2013－012391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、高容量でありながら、大電流サイクルでの長期寿命が得られる非水電解質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

[0009] 本発明のある態様の非水電解質二次電池は、負極集電体上に、負極活物質と、結着剤としてゴム系高分子化合物を含む結着剤Aと水溶性高分子化合物を含む結着剤Bと、を有する負極合剤層が形成された負極板を備えており、前記負極合剤層の厚み方向の断面を集電体側領域と表面側領域とに半分に分割したとき、前記断面の単位面積あたりの前記負極活物質の周囲長の和が表面側領域よりも集電体側領域に多く分布し、かつ前記結着剤Aが表面側領域よりも集電体側領域に多く分布している。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高容量でありながら、大電流サイクルでの長期寿命が得られる非水電解質二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る円筒型の非水電解質二次電池の概略構造を示す縦断面模式図である。

[図2]図2は、実験例1の負極合剤層の断面を示す概略図である。

[図3]図3は、実験例5の負極合剤層の断面を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施す

る一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0013] <非水電解質二次電池>

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、負極集電体上に、負極活物質と、結着剤としてゴム系高分子化合物を含む結着剤Aと水溶性高分子化合物を含む結着剤Bと、を有する負極合剤層が形成された負極板を備えており、負極合剤層の厚み方向の断面を集電体側領域と表面側領域とに半分に分割したとき、断面の単位面積あたりの負極活物質の周囲長の和が表面側領域よりも集電体側領域に多く分布し、かつ結着剤Aが表面側領域よりも集電体側領域に多く分布しているものである。また、結着剤Bは、少なくとも負極活物質の周囲に存在していることが好ましい。本実施形態に係る非水電解質二次電池では、負極活物質と結着剤の適性配置により、電極内で略均一なSEI皮膜を形成することで、高容量でありながら、大電流サイクルでの長期寿命が得られる非水電解質二次電池を提供するものである。

[0014] 上記構成であれば、負極合剤層の表面側に配置された負極活物質が密充填されにくいことと、その負極活物質の形状からリチウムイオンの拡散経路が短くなり、集電体側に配置された負極活物質へのリチウムイオン挿入、引き抜きが容易になり、大きな電流値で充放電させた際の負極活物質上でのリチウムイオンの失活が抑制されと考えられる。

[0015] そして、集電体側に配置された周囲長の和が大きい負極活物質群が高密度で充填され、高容量が達成されるとともに、結着剤Aが捕液性能を有するため、充電時に負極活物質が膨張し、空隙量が著しく減少した状態でも、電極内部に電解液が保持されと考えられる。

[0016] すなわち、非水電解質二次電池においては、負極活物質を不活性化、安定化させるSEI皮膜が電解液の還元的分解により形成されるが、負極活物質の周囲長の和が大きいと、電解液との界面が多いため、略均一な皮膜を得るためには、多くの電解液が必要になる。そこで、負極活物質の周囲長の和に伴って、捕液性能の高い結着剤Aを傾斜配置させることにより、電極表面側と集電体側でのSEI皮膜形成の不均一化が抑制され、リチウムイオン失活

も抑制されるため、サイクル特性を高めることができると考えられる。

[0017] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、長期での使用が望まれる、産業用途等において極めて重要である。

[0018] 負極活物質の周囲長の和は、負極合剤層の断面の単位面積あたりの個々の負極活物質粒子の断面の端縁部分の長さの和である。負極活物質の周囲長の和は、例えば断面SEM画像を用いて、画像解析することによって定量化することができる。つまり、負極合剤層の厚さ方向の断面SEM画像を撮影し、断面SEMの単位面積あたりに観察された個々の負極活物質粒子の周囲長を取得、その和を求める。それぞれの負極合剤層において、表面側領域と集電体側領域とに半分に分割すれば、その存在比率を求められる。本構成での効果を得るには、集電体側領域に観察された負極活物質の周囲長の和が、負極合剤層全体の負極活物質の総量に対して60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

[0019] 上記負極活物質としては、リチウムを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料や、リチウムと合金化する金属または合金材料や、金属酸化物等を用いることができる。

[0020] 集電体側に配置された負極活物質の周囲長の和を大きくし、表面側に配置された負極活物質の周囲長の和を小さくする具体的な手段としては、例えば、集電体側の負極活物質に、塊状や鱗片状等の上記材料を用いることや、小サイズ化や表面改質により比表面積を増大させること等が挙げられる。また、負極活物質の粒度分布を調整し、幾何学的に充填されやすくする方法も挙げられる。また、表面側にアスペクト比の小さい材料を用いることや、球状に加工された材料を用いることが挙げられる。

[0021] そして、例えば、周囲長の和が大きい負極活物質と、表面側よりも多い量の結着剤Aと、結着剤Bと、水等の溶媒とを混合して、集電体側用の負極スラリを調製し、周囲長の和が小さい負極活物質と、集電体側よりも少ない量の結着剤Aと、結着剤Bと、水等の溶媒とを混合して、表面側用の負極スラリを調製し、負極集電体の両面に、集電体側用の負極スラリを塗布、乾燥し

た後、集電体側用の負極スラリによる層の上に、表面側用の負極スラリを両面に塗布、乾燥することにより、負極合剤層を形成することができる。この方法では、結着剤Aおよび結着剤Bの量が不連続に変化する構成となるが、集電体側用の負極スラリによる層が完全に乾燥しきる前に、表面側用の負極スラリによる層を形成することにより、結着剤Aおよび結着剤Bの量が連続的に変化する構成としてもよい。

[0022] 例えば、下記式で示される負極活物質粒子の形状係数を、表面側領域で1.0以上2.8未満の範囲とし、集電体側領域で2.8以上10以下の範囲とすることが好ましい。形状係数は、画像解析ソフト（*image-Pro Plus Ver. 4.0*（オラネトロン製）等）を用いて、求めることができる。負極合剤層の断面の単位面積あたりに表れた負極活物質粒子それぞれについて最大長（*L*）と投影面積（*A*）を測定し、さらに下記式の値を算出し、これを平均した値を形状係数として求める。

$$\text{形状係数} = (L^2 / A) \times (\pi / 4)$$

（ただし、上記式において、*L*は負極活物質粒子の最大長（ μm ）を表し、*A*は負極活物質粒子の投影面積（ μm^2 ）を表す。）

[0023] なお、本構成を得るには、多彩な形状が可能であり、かつ工業的な加工実績も豊富な炭素材料を用いることが適しており、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維（*MCF*）、メソカーボンマイクロビーズ（*MCMB*）、コークス、ハードカーボン等が挙げられる。つまり、表面側に*MCMB*等の球状の黒鉛を、集電体側に塊状または鱗片状といった非球状の黒鉛を用いることが好ましい。特に集電体側には、形状係数が2.8以上5以下である塊状黒鉛を用いることがより好ましい。

[0024] ゴム系高分子化合物を含む結着剤Aとしては、弾性を有する高分子化合物であればよく、特に制限はないが、スチレンブタジエンゴム、ハイスチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、クロロプレナム、ブタジエンゴム、イソプレナム、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、シリコンゴム等のゴムバインダを

1 種単独で、または 2 種以上を混合して使用することができる。

[0025] 負極合剤層の質量に占める結着剤 A の質量割合は、0.5～2 質量%であることが好ましい。そして、集電体側領域に存在する結着剤 A の量が、負極合剤層に存在する結着剤 A の総量の 60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。ここで、集電体側領域に存在する結着剤 A の、結着剤 A の総量に対する上限は特にはない。それは、集電体側領域に存在する結着剤 A が 100%、つまり表面側に 0%であっても、結着剤 B により、必要な結着力が確保されるためと、表面側領域に空隙が多く、セパレータ等から電解液が流入しやすいためとである。

[0026] なお、結着剤 A の定量方法としては、クロスセクションポリッシャによる負極極板の断面作製後、四酸化オスミウム等の染色剤で染色し、電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer、略称: EPMA) や、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、略称: EDX, EDS) 等で検出する方法が知られている。

[0027] 水溶性高分子化合物を含む結着剤 B としては、水溶性の高分子化合物であればよく、特に制限はないが、ポリマ系水溶性高分子化合物（以下「ポリマ系化合物」とする）、多糖系水溶性高分子化合物（以下「多糖系化合物」とする）等の 1 種単独で、または 2 種以上を混合して使用することができる。ポリマ系化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、これらの誘導体等を使用することができ、多糖系化合物としては、セルロース、カルボキシメチルセルロース等を使用することができる。中でも、電気化学的な安定性等の観点から、カルボキシメチルセルロースが好適である。また、負極合剤層の質量に占める結着剤 B の質量割合は、0.5～2 質量%であることが好ましい。

[0028] ただし、結着剤 B においては、負極合剤層内の負極活物質同士の密着性の確保と、SEI 皮膜形成を略均一にするために、少なくとも負極活物質の周囲に存在していることが好ましい。

- [0029] 正極活物質としては、遷移金属として、コバルト、ニッケル、マンガンまたはアルミニウム等を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物等が挙げられる。コバルト、ニッケル、マンガンまたはアルミニウム等を含むリチウム含有遷移金属複合酸化物としては、リチウム－コバルトの複合酸化物、リチウム－ニッケルの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルトの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウムの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガンの複合酸化物等が挙げられる。
- [0030] ただし、リチウム含有遷移金属酸化物の種類は上記のものに限定するものではなく、一般式 LiMePO_4 (MeはFe、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種) で表されるオリビン構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなるもの、一般式 LiMe_2O_4 (MeはFe、Ni、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種) で表されるスピネル構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物からなるもの等であってもよい。なお、リチウム含有遷移金属酸化物は、マグネシウム、アルミニウム、チタン、クロム、バナジウム、鉄、銅、亜鉛、ニオブ、モリブデン、ジルコニウム、錫、タングステン、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種をさらに含んでもよい。
- [0031] 非水電解質の溶媒は特に限定するものではなく、非水電解質二次電池に従来から用いられてきた溶媒を使用することができる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネートや、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステルを含む化合物や、プロパンスルホン等のスルホン基を含む化合物や、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテルを含む化合物や、ブチロニトリル、バレロニトリル、n-ヘプタンニトリル、スクシノニトリル、グルタルニ

トリル、アジポニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等のニトリルを含む化合物や、ジメチルホルムアミド等のアミドを含む化合物等を用いることができる。特に、これらのHの一部がFにより置換されている溶媒が好ましく用いられる。また、これらを単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよく、特に環状カーボネートと鎖状カーボネートとを組み合わせた溶媒や、さらにこれらに少量のニトリルを含む化合物やエーテルを含む化合物が組み合わされた溶媒が好ましい。

[0032] また、非水電解質の非水系溶媒としてイオン性液体を用いることもでき、この場合、カチオン種、アニオン種については特に限定されるものではないが、低粘度、電気化学的安定性、疎水性等の観点から、カチオンとしては、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、4級アンモニウムカチオンを、アニオンとしては、フッ素含有イミド系アニオンを用いた組み合わせが特に好ましい。

[0033] さらに、上記の非水電解質に用いる溶質としても、従来から非水電解質二次電池において一般に使用されている公知のリチウム塩を用いることができる。そして、このようなりチウム塩としては、P、B、F、O、S、N、Clの中の一種類以上の元素を含むリチウム塩を用いることができ、具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いることができる。特に、非水電解質二次電池における高率充放電特性や耐久性を高めるためには、 LiPF_6 を用いることが好ましい。

[0034] セパレータとしては、従来から用いられてきたセパレータを用いることができる。具体的には、ポリエチレンを含むセパレータのみならず、ポリエチレンの表面にポリプロピレンを含む層が形成されたものや、ポリエチレンのセパレータの表面にアラミド系の樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。

[0035] 正極とセパレータとの界面、および、負極とセパレータとの界面には、従

来から用いられてきた無機物のフィラーを含む層を形成してもよい。該フィラーとしても、従来から用いられてきたチタン、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等を単独または複数用いた酸化物やリン酸化合物、またその表面が水酸化物等で処理されているものを用いることができる。また、上記フィラー層の形成は、正極、負極、またはセパレータに、フィラー含有スラリを直接塗布して形成する方法や、フィラーで形成したシートを、正極、負極、またはセパレータに貼り付ける方法等を用いることができる。

[0036] 以上に説明したように、本実施形態に係る非水電解質二次電池によれば、高容量でありながら、大電流でのサイクル特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。

[0037] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、電気自動車、HEVや電動工具等の高出力が要求される駆動電源や、太陽光発電や風力発電等の再生エネルギーの保存、バックアップ電源等の、長期寿命が要求される産業用途の電源に展開が期待できる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施するための形態について実験例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実験例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

[0039] (実験例1)

[正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン酸リチウムの粒子94質量部に、炭素導電剤としてのカーボンブラック4質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン2質量部とを混合し、さらに、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を適量加えることにより正極スラリを調製した。次に、該正極スラリを、アルミニウムを含んでなる正極集電体の両面に塗布、乾燥した。そして、ローラーを用いて圧延し、所定の電極サイズに切り取り、さらに、正極リードを取り付けることにより、

正極を作製した。

[0040] [負極の作製]

周囲長の和が大きく、かつ結着剤 A が多い集電体側領域の負極活物質として、塊状の黒鉛粉末 100 質量部と、結着剤 B であるカルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量部と、水と、を混合した。この混練物に結着剤 A であるスチレンブタジエンゴム (SBR) 1.5 質量部と、水と、を混合し、負極スラリー (1) を調製した。つまり、黒鉛粉末 : CMC : SBR = 100 : 1 : 1.5 の質量比である。

[0041] また、周囲長の和が小さく、かつ結着剤 A が少ない表面側領域の負極活物質として、球状の黒鉛であるメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 100 質量部と、結着剤 B であるカルボキシメチルセルロース (CMC) 1 質量部と、水と、を混合した。この混練物に結着剤 A であるスチレンブタジエンゴム (SBR) 0.5 質量部と、水と、を混合し、負極スラリー (2) を調製した。つまり、MCMB : CMC : SBR = 100 : 1 : 0.5 の質量比である。

[0042] 次に、負極スラリー (1) を、厚みが $12\ \mu\text{m}$ の銅箔製の負極集電体の両面に塗布、乾燥した。この後、負極スラリー (1) による層の上に、負極スラリー (2) を、両面に塗布、乾燥した。

[0043] この際、負極スラリー (1) による層に含まれる負極活物質の質量と、負極スラリー (2) による層に含まれる負極活物質の質量と、を同じとした。つまり、負極合剤層全体では、黒鉛粉末 : MCMB : CMC : SBR = 50 : 50 : 1 : 1 の組成比である。

[0044] そして、ローラーを用いて圧延し、所定の電極サイズに切り取り、負極リードを取り付けることにより、負極板を作製した。

[0045] [非水電解液の調製]

EC (エチレンカーボネート) と DMC (ジメチルカーボネート) と EMC (エチルメチルカーボネート) を 25 : 65 : 10 の体積比で混合した混合溶媒に、FEC (フルオロエチレンカーボネート) が 5 質量% となるよう

に加え、そして溶質としての LiPF_6 を1.2モル／リットルの割合で溶解させて、非水電解液を調製した。

[0046] [電池の作製]

上記正極と上記負極とを、ポリエチレン製微多孔膜を含んでなるセパレータを介して対向配置した後、巻き芯を用いて渦巻状に巻回した。次に、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製し、この電極体を金属製の外装缶に挿入した後、上記非水電解液を注入し、さらに封口することによって、電池サイズが直径18mmで、高さ65mmの18650型の非水電解質二次電池（容量：2.0Ah（4.2V－2.75Vの測定条件））を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A1と称する。

[0047] なお、図1は、上述のようにして作製した非水電解質二次電池10の模式的断面図であり、符号の1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は電極体、5は負極缶、6は封口体、7は正極集電体および8は負極集電体を示している。また、図2に負極合剤層の断面の概略図を示す。なお、図2において、12は球状の黒鉛であるMCMBを、14は塊状黒鉛を、16は結着剤AであるSBRを示す。

[0048] (実験例2)

負極活物質として塊状の黒鉛粉末100質量部を用いた負極スラリ(1)を用い、負極活物質として塊状の黒鉛粉末100質量部を用いた負極スラリ(2)を用いたこと以外は、実験例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A2と称する。

[0049] (実験例3)

負極活物質としてMCMB100質量部を用いた負極スラリ(1)を用い、負極活物質としてMCMB100質量部を用いた負極スラリ(2)を用いたこと以外は、実験例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A3と称する。

[0050] (実験例4)

スチレンブタジエンゴム(SBR)を1質量部として負極スラリ(1)を

作製し、スチレンブタジエンゴム（SBR）を1質量部として負極スラリ（2）を作製したこと以外は実験例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A4と称する。

[0051]（実験例5）

塊状の黒鉛粉末50質量部と、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）50質量部と、結着剤Bであるカルボキシメチルセルロース（CMC）1質量部と、水と、を混合した。この混練物に結着剤Aであるスチレンブタジエンゴム（SBR）1質量部と、水と、を混合し負極スラリ（3）を調製した。つまり、黒鉛粉末：MCMB：CMC：SBR＝50：50：1：1の質量比である。負極スラリ（3）を、厚みが12 μ mの銅箔製の集電体の両面に、実験例1での負極スラリ（1），（2）の合計の塗布量と同じになるよう塗布した。この後、乾燥し、以降は実験例1と同様に18650電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A5と称する。図3に負極合剤層の断面の概略図を示す。

[0052]（実験例6）

塊状の黒鉛粉末100質量部と、結着剤Bであるカルボキシメチルセルロース（CMC）1質量部と、水と、を混合した。この混練物に結着剤Aであるスチレンブタジエンゴム（SBR）1質量部と、水と、を混合し負極スラリ（4）を調製した。負極スラリ（4）を、厚みが12 μ mの銅箔製の集電体の両面に、実験例1での負極スラリ（1），（2）の合計の塗布量と同じになるよう塗布した。この後、乾燥し、以降は実験例1と同様に18650電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、電池A6と称する。

[0053]（実験）

[電力維持率]

上記電池A1～A6について、下記条件で500サイクル充放電し、下記式（1）に示す電力維持率を調べた。その結果を表1に示す。

[0054]＜充放電条件＞

25℃の温度条件下、1.6It(3.2A)の充電電流で電池電圧4.1Vまで定電流充電を行い、さらに、電池電圧4.1Vの定電圧で電流が0.016It(0.032A)になるまで定電圧充電を行った。次に、各セルを1.6It(3.2A)の放電電流で3.0Vまで定電流放電を行った。

電力維持率 = (500サイクル目の放電電力量 / 1サイクル目の放電電力量) × 100 ……式(1)

[0055] [状態解析]

上記電池A1～A6の負極極板の状態解析を行った。負極極板それぞれにおいて、クロスセクションポリッシャ(日本電子製)にて断面を作製した。断面を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、略称:SEM)により観察し、500倍の画像を得た。次に負極合剤層部分を抜き出し、負極合剤層の厚み方向に半分に分割し、表面側領域と集電体側領域の画像を作成した。このとき得られた画像は、表面側領域と集電体側領域それぞれ、縦幅(厚み)約30μm、横幅約120μmを含んでいた。これらの画像を、解析ソフトであるImage-Pro Plus Ver. 4.0(オラネトロン製)により解析し、観測された負極活物質粒子のそれぞれの周囲長を求めた。そして、現れた負極活物質の周囲長の和を求め、同一面積内における負極活物質の周囲長の存在比率を算出した。得られた周囲長の存在比率を表1に示す。また、表面側領域と集電体側領域それぞれの負極活物質粒子の平均の形状係数を算出し、表1に示した。さらに、表面側領域と集電体側領域それぞれの同一面積でのSBR含有量を求め、負極合剤層全体に対しての存在比率を算出し、表1に示した。

[0056]

[表1]

	電池	活物質の種類	結着剤A(SBR)の量		周囲長存在比率		平均の形状係数		電力維持率[%]
			表面側[%]	集電体側[%]	表面側[%]	集電体側[%]	表面側	集電体側	
実験例 1	A1	表面側に MCMB が多い 集電体側に塊状黒鉛が多い	40	60	30	70	2.7	3.3	92.8
実験例 2	A2	塊状黒鉛	39	61	52	48	3.2	3.2	90.4
実験例 3	A3	MCMB	—	—	—	—	—	—	500 サイクル不可
実験例 4	A4	表面側に MCMB が多い 集電体側に塊状黒鉛が多い	62	38	31	69	2.6	3.3	90.6
実験例 5	A5	MCMB と塊状黒鉛の混合	63	37	56	44	3.2	3.2	87.8
実験例 6	A6	塊状黒鉛	62	38	57	43	3.0	3.0	89.7

[0057] 上記表 1 から明らかなように、実験例 1 の電池 A 1 は実験例 2 ～ 6 の電池 A 2 ～ A 6 に比べて、電力維持率が高くなっていることが認められる。負極活物質と結着剤 A であるスチレンブタジエンゴム（SBR）の存在比率を調整することで、大電流サイクルでの劣化が抑制されたといえる。

[0058] この理由について定かではないが、実験例 1 の電池 A 1 では、表面側領域に配置された M C M B が充填されにくいことと、その形状から、集電体側に配置された塊状の黒鉛の充放電に必要なリチウムイオンの移動経路が確保された、そして、集電体側に多く配置されたスチレンブタジエンゴム（S B R）が電解液を捕液していたことから、充電状態に近く、活物質が膨張したときでも、S E I 皮膜形成やリチウムイオン挿入、引き抜きに必要な電解液を保持できたことが考えられる。そして、負極活物質上の S E I 皮膜形成が略均一に進行し、また、リチウムイオンの失活も抑制されることから、サイクル時の劣化が抑制されたと考えられる。

[0059] 一方、実験例 2 ～ 6 を見ると、電池 A 2 および A 4 では、電池 A 6 からの特性向上はみられなかった。これは、電池 A 2 では、表面側でのリチウムイオンの拡散経路が電池 A 6 とほとんど同じであり、リチウムイオンの拡散が不十分であることから、電池 A 4 では、電池 A 6 に比べて表面側のリチウムイオンの拡散経路は短くなるものの集電体側の S B R が少ないままであり、電解液の補液が不十分であることから、電池の特性向上がみられなかったと考えられる。また、電池 A 3 および A 5 では、導電性の不足による抵抗の上昇により、電池特性が悪化した。

[0060] 上記実験例 1 の電池 A 1 では、結着剤 A および結着剤 B の量が不連続に変化する構成としたが、連続的に変化する構成であってもよい。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の一局面の偏平形非水電解質二次電池は、例えば、携帯電話、ノートパソコン、タブレットパソコン等の移動情報端末の駆動電源で、特に高エネルギー密度が必要とされる用途に適用することができる。また、電気自動車（E V）、ハイブリッド電気自動車（H E V、P H E V）や電動工具のような高出力用途への展開も期待できる。

符号の説明

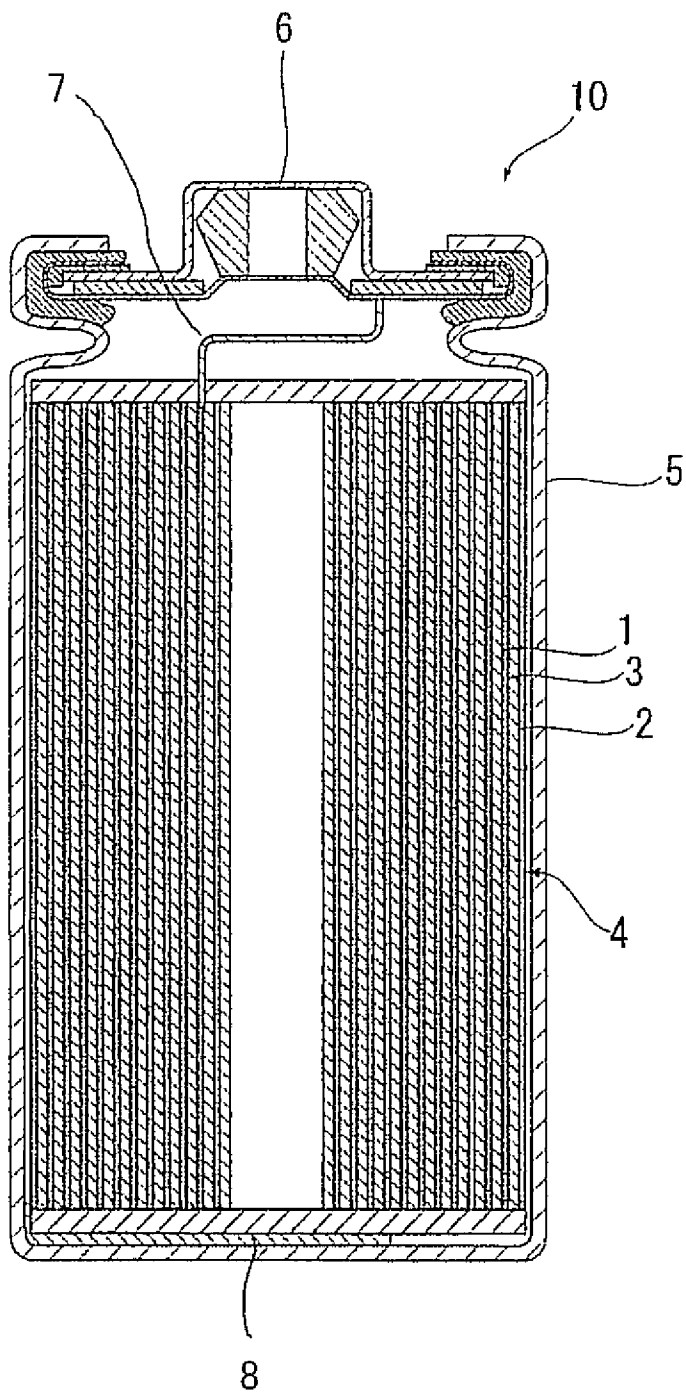
- [0062] 1 正極
 2 負極

- 3 セパレータ
- 4 電極体
- 5 負極缶
- 6 封口体
- 7 正極集電体
- 8 負極集電体
- 10 非水電解質二次電池
- 12 M C M B
- 14 塊状黒鉛
- 16 S B R

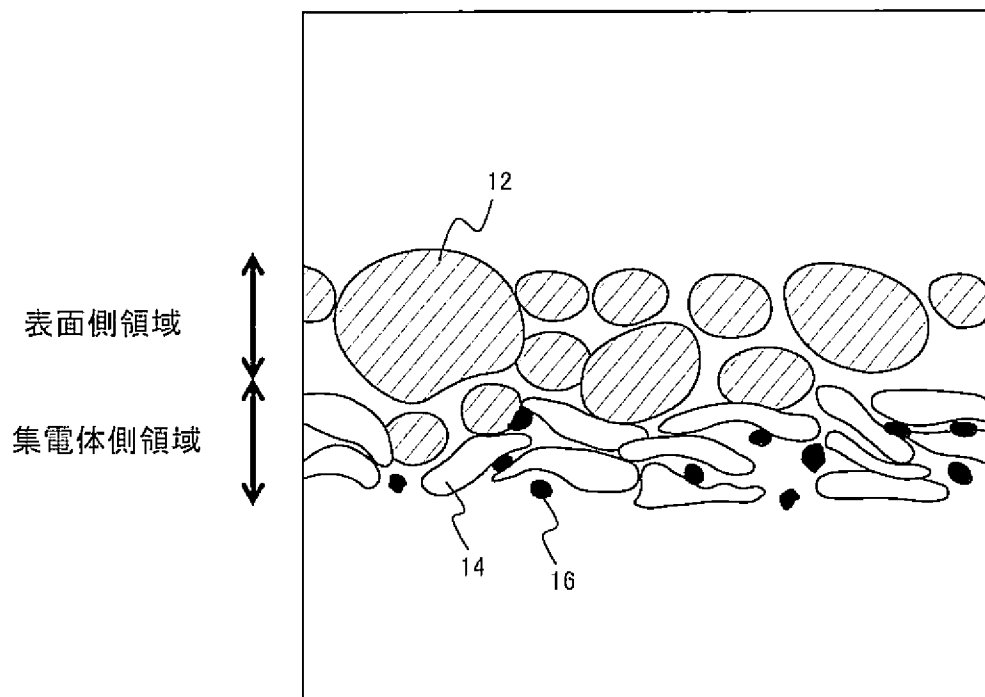
請求の範囲

- [請求項1] 負極集電体上に、負極活物質と、結着剤としてゴム系高分子化合物を含む結着剤Aと水溶性高分子化合物を含む結着剤Bと、を有する負極合剤層が形成された負極板を備えており、
- 前記負極合剤層の厚み方向の断面を集電体側領域と表面側領域とに半分に分割したとき、前記断面の単位面積あたりの前記負極活物質の周囲長の和が表面側領域よりも集電体側領域に多く分布し、かつ前記結着剤Aが表面側領域よりも集電体側領域に多く分布している、非水電解質二次電池。
- [請求項2] 請求項1に記載の非水電解質二次電池であって、
- 前記集電体側領域に存在する負極活物質の周囲長の和が、前記負極合剤層に存在する負極活物質の総量の60%以上である、非水電解質二次電池。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の非水電解質二次電池であって、
- 前記集電体側領域に存在する結着剤Aの量が、前記負極合剤層に存在する結着剤Aの総量の60%以上である、非水電解質二次電池。
- [請求項4] 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であって、
- 前記結着剤Bは、カルボキシメチルセルロースを含む、非水電解質二次電池。
- [請求項5] 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であって、
- 前記集電体側領域に存在する負極活物質の平均の形状係数が2.8以上10以下の範囲である、非水電解質二次電池。
- [請求項6] 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であって、
- 前記表面側領域に存在する負極活物質の平均の形状係数が1.0以上2.8未満の範囲である、非水電解質二次電池。

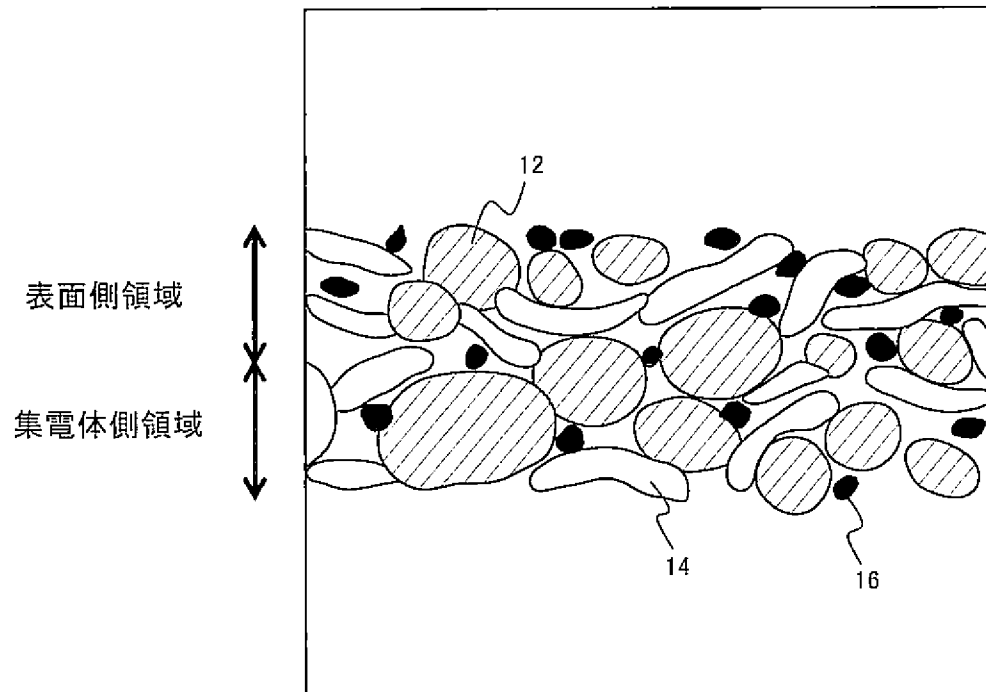
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/13(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) H01M4/13, 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-192539 A (Panasonic Corp.),	1-6
Y	29 September 2011 (29.09.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
Y	WO 2012/001814 A1 (Toyota Motor Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
Y	JP 2006-210003 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
☒ 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 09 April, 2014 (09.04.14)		Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-71918 A (JFE Chemical Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/13(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（I P C）） Int.Cl. H01M4/13, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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）			
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	
X	JP 2011-192539 A（パナソニック株式会社）2011.09.29, 全文、全図（ファミリーなし）	1-6	
Y		1-6	
Y	WO 2012/001814 A1（トヨタ自動車株式会社）2012.01.05, 全文、全図（ファミリーなし）	1-6	
Y	JP 2006-210003 A（日産自動車株式会社）2006.08.10, 全文、全図（ファミリーなし）	1-6	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 09.04.2014		国際調査報告の発送日 22.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号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） ▲辻▼ 弘輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 2 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2005-71918 A (J F E ケミカル株式会社) 2005. 03. 17, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1-6