

(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2020-4564

(P2020-4564A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	5 H O 5 0
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-121639 (P2018-121639)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成30年6月27日 (2018. 6. 27)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	大澤 良輔
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	辻子 曜
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	井上 薫
			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】 負極の製造方法、負極および非水電解液二次電池

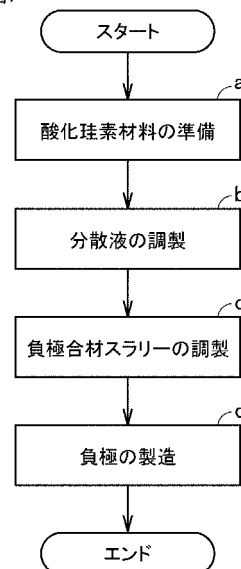
(57) 【要約】

【課題】酸化珪素材料を負極活物質として含む非水電解液二次電池において、サイクル特性の低下を抑制しつつ、初期容量を増大させること。

【解決手段】 (a) 第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料を準備する。(b) カルボキシメチルセルロース水溶液に第1酸化珪素材料を分散させることにより、分散液を調製する。(c) 分散液に第2酸化珪素材料およびバインダを分散させることにより、負極合材スラリーを調製する。(d) 負極合材スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥することにより、負極を製造する。バインダはカルボキシメチルセルロースを含まない。第1酸化珪素材料はリチウムがブレドープされていない。第2酸化珪素材料はリチウムがブレドープされている。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解液二次電池用の負極の製造方法であって、
 第 1 酸化珪素材料および第 2 酸化珪素材料を準備すること、
 カルボキシメチルセルロース水溶液に前記第 1 酸化珪素材料を分散させることにより、
 分散液を調製すること、
 前記分散液に前記第 2 酸化珪素材料およびバインダを分散させることにより、負極合材
 スラリーを調製すること、
 および
 前記負極合材スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥することにより、負極を製造
 すること、
 を少なくとも含み、
 前記バインダはカルボキシメチルセルロースを含まず、
 前記第 1 酸化珪素材料はリチウムがブレドープされておらず、
 前記第 2 酸化珪素材料はリチウムがブレドープされている、
 負極の製造方法。

【請求項 2】

前記第 1 酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まず、
 前記第 2 酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含む、
 請求項 1 に記載の負極の製造方法。

【請求項 3】

前記バインダはスチレンブタジエンゴムを含む、
 請求項 1 または請求項 2 に記載の負極の製造方法。

【請求項 4】

前記第 2 酸化珪素材料は、前記第 1 酸化珪素材料および前記第 2 酸化珪素材料の合計に
 対して 10 質量%以上 50 質量%以下の比率を有する、
 請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極の製造方法。

【請求項 5】

非水電解液二次電池用の負極であって、
 負極集電体および負極合材を少なくとも含み、
 前記負極合材は前記負極集電体の表面に配置されており、
 前記負極合材は第 1 酸化珪素材料、第 2 酸化珪素材料、カルボキシメチルセルロースお
 よびスチレンブタジエンゴムを少なくとも含み、
 前記第 1 酸化珪素材料はリチウムがブレドープされておらず
 前記第 2 酸化珪素材料はリチウムがブレドープされており、
 前記負極合材の熱重量曲線は下記式 (I) :

$$w_2 / (w_1 + w_2) \geq 0.9 \quad \cdots (I)$$

 [ただし式 (I) 中、 w_1 は前記熱重量曲線における 180℃から 230℃までの重量
 減少量を示し、 w_2 は前記熱重量曲線における 250℃から 300℃までの重量減少量を
 示す]

を満たす、
 負極。

【請求項 6】

前記第 1 酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まず、
 前記第 2 酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含む、
 請求項 5 に記載の負極。

【請求項 7】

前記第 2 酸化珪素材料は、前記第 1 酸化珪素材料および前記第 2 酸化珪素材料の合計に
 対して 10 質量%以上 50 質量%以下の比率を有する、
 請求項 5 または請求項 6 に記載の負極。

【請求項 8】

請求項 5～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の前記負極を少なくとも含む、
非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は負極の製造方法、負極および非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特開 2017-188319 号公報（特許文献 1）は、酸化珪素材料に予めリチウム（10
Li）をドーピングしておくことを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2017-188319 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

非水電解液二次電池（以下単に「電池」とも記される）の負極活物質として、酸化珪素材料が検討されている。従来、負極活物質には黒鉛が使用されている。酸化珪素材料は、20
黒鉛に比して大きな比容量（単位：mA h/g）を有し得る。ただし酸化珪素材料は初回充放電時の不可逆容量が大きい傾向がある。

【0005】

酸化珪素材料に予め Li をドーピングしておくこと（Li のプレドーピング）が提案されている。Li のプレドーピングにより、不可逆容量が低減し、初期容量（初期の放電容量）の増大が期待される。

【0006】

以下本明細書では、Li がプレドーピングされていない酸化珪素材料が「SiO_x（undoped）」とも記される。「Li がプレドーピングされている酸化珪素材料」が「SiO_x（Li-doped）」とも記される。30

【0007】

ところで電池の負極は、負極合材スラリーが負極集電体の表面に塗布されることにより製造されている。環境負荷等の観点から、負極合材スラリーの溶媒は水であることが望ましい。

【0008】

一般に水系スラリーには、分散安定剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）が使用されている。CMC はバインダとしても機能し得る。ただし CMC の結着力は弱いいため、別途、結着力が強いバインダが併用されている。以下、本明細書において「バインダ」は特に断りの無い限り、CMC を含まないものとする。

【0009】40

SiO_x（Li-doped）は水中でアルカリ性を示す傾向がある。水系スラリーの調製時、CMC が SiO_x（Li-doped）と接触することにより、CMC が変性し、アルカリ変性 CMC が生成されると考えられる。アルカリ変性 CMC は、SiO_x（Li-doped）の表面に堆積すると考えられる。アルカリ変性 CMC は、バインダの結着作用を阻害すると考えられる。これにより電池のサイクル特性が低下する可能性がある。

【0010】

本開示の目的は、酸化珪素材料を負極活物質として含む非水電解液二次電池において、サイクル特性の低下を抑制しつつ、初期容量を増大させることである。

【課題を解決するための手段】50

【0011】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により特許請求の範囲が限定されるべきではない。

【0012】

〔1〕本開示の負極の製造方法では非水電解液二次電池用の負極が製造される。本開示の負極の製造方法は、以下の（a）～（d）を少なくとも含む。

（a）第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料を準備する。

（b）カルボキシメチルセルロース水溶液に第1酸化珪素材料を分散させることにより、分散液を調製する。

（c）分散液に第2酸化珪素材料およびバインダを分散させることにより、負極合材スラリーを調製する。

（d）負極合材スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥することにより、負極を製造する。

バインダはカルボキシメチルセルロースを含まない。第1酸化珪素材料はリチウムがブレドープされていない。第2酸化珪素材料はリチウムがブレドープされている。

【0013】

本開示の負極の製造方法では、第1酸化珪素材料が SiO_x （undoped）であり、第2酸化珪素材料が SiO_x （Li-doped）である。 SiO_x （Li-doped）は、 SiO_x （undoped）に比して不可逆容量が小さいことが期待される。 SiO_x （undoped）および SiO_x （Li-doped）の併用により、 SiO_x （undoped）の単独使用に比して、初期容量の増大が期待される。

【0014】

本開示の負極の製造方法では、まず上記（b）に示されるように、 SiO_x （undoped）とCMCとが接触することになる。これによりCMCの少なくとも一部が SiO_x （undoped）の表面に付着すると考えられる。

【0015】

次いで上記（c）に示されるように、 SiO_x （Li-doped）が追加される。このときCMCの少なくとも一部は、既に SiO_x （undoped）の表面に付着している。そのためCMCと SiO_x （Li-doped）との接触が抑制されると考えられる。すなわちアルカリ変性CMCの生成が抑制されると考えられる。これによりバインダが所望の結着力を発揮することが期待される。すなわちサイクル特性の低下が抑制されることが期待される。

【0016】

以上より本開示の負極の製造方法によれば、酸化珪素材料を負極活物質として含む非水電解液二次電池において、サイクル特性の低下が抑制されつつ、初期容量が増大することが期待される。

【0017】

〔2〕第1酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まず、第2酸化珪素材料は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含んでもよい。

【0018】

SiO_x （undoped）であるか、または SiO_x （Li-doped）であるかは、例えば $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相の有無によって判断され得る。

【0019】

酸化珪素材料にLiがドープされることにより、酸化珪素材料の内部に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相、 Li_4SiO_4 相、 Li_2SiO_3 相等が生成され得る。すなわち SiO_x （Li-doped）は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含み得る。他方 SiO_x （undoped）は、初回充電時にLiと反応することにより、その内部に Li_4SiO_4 相等が形成され得る。しかし充放電反応によっては、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相は形成されないと考えられる。よって $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相の有無により、 SiO_x （undoped）であるか、または SiO_x （Li-doped）であるかを判断され得る。

oped) であるかが判別され得ると考えられる。Li₂Si₂O₅相は、例えばX線回折 (x-ray diffraction, XRD) により検出され得る。

【0020】

〔3〕バインダは例えばスチレンブタジエンゴム (SBR) を含んでいてもよい。SBR は水系スラリーに適し、所望の結着力を有すると考えられる。

【0021】

〔4〕第2酸化珪素材料は、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して10質量%以上50質量%以下の比率を有していてもよい。これにより初期容量の増大およびサイクル特性の向上が期待される。

【0022】

〔5〕本開示の負極は非水電解液二次電池用である。負極は負極集電体および負極合材を少なくとも含む。負極合材は負極集電体の表面に配置されている。負極合材は第1酸化珪素材料、第2酸化珪素材料、カルボキシメチルセルロースおよびスチレンブタジエンゴムを少なくとも含む。第1酸化珪素材料はリチウムがブレドープされていない。第2酸化珪素材料はリチウムがブレドープされている。

負極合材の熱重量曲線は下記式 (I) :

$$w_2 / (w_1 + w_2) \geq 0.9 \quad \cdots (I)$$

〔ただし式 (I) 中、w₁は熱重量曲線における180℃から230℃までの重量減少量を示し、w₂は熱重量曲線における250℃から300℃までの重量減少量を示す〕

を満たす。

【0023】

本開示の負極は、第1酸化珪素材料 [SiO_x (undoped)] および第2酸化珪素材料 [SiO_x (Li-doped)] の両方を含む。SiO_x (undoped) および SiO_x (Li-doped) の併用により、SiO_x (undoped) の単独使用に比して、初期容量の増大が期待される。

【0024】

本開示の負極合材は熱重量 (thermogravimetric, TG) 曲線に特徴を有する。TG曲線において180℃から230℃までの重量減少量 (w₁) は、アルカリ変性CMCに由来すると考えられる。TG曲線において250℃から300℃までの重量減少量 (w₂) は、変性していないCMCに由来すると考えられる。したがって上記式 (I) の左辺「w₂ / (w₁ + w₂)」は、負極合材に含まれるCMCのうち、変性していないCMCの割合を示していると考えられる。変性していないCMCが、CMC全体の9割以上を占めるように負極が製造されていることにより、バインダ (SBR) が所望の結着力を発揮することが期待される。すなわちサイクル特性の低下が抑制されることが期待される。

【0025】

〔6〕第1酸化珪素材料はLi₂Si₂O₅相を含まず、第2酸化珪素材料はLi₂Si₂O₅相を含んでもよい。

【0026】

〔7〕第2酸化珪素材料は、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して10質量%以上50質量%以下の比率を有していてもよい。

【0027】

〔8〕本開示の非水電解液二次電池は、上記〔5〕～〔7〕のいずれか1つに記載の負極を少なくとも含む。本開示の非水電解液二次電池は、初期容量が大きく、なおかつ良好なサイクル特性を示すことが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は本実施形態の負極の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図2】図2は本実施形態の非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図3】図3は負極合材のTG曲線を説明するための図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本開示の実施形態（本明細書では「本実施形態」とも記される）が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0030】

<負極の製造方法>

本実施形態の負極の製造方法では、非水電解液二次電池用の負極が製造される。非水電解液二次電池の詳細は後述される。

【0031】

図1は本実施形態の負極の製造方法の概略を示すフローチャートである。

10

本実施形態の負極の製造方法は、「(a)酸化珪素材料の準備」、「(b)分散液の調製」、「(c)負極合材スラリーの調製」および「(d)負極の製造」を少なくとも含む。

【0032】

《(a)酸化珪素材料の準備》

本実施形態の負極の製造方法は、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料を準備することを含む。

【0033】

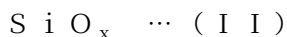
酸化珪素材料は負極活物質である。酸化珪素材料は黒鉛に比して大きな比容量を有し得る。酸化珪素材料は典型的には粉体（粒子群）である。酸化珪素材料は例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下のD50を有していてもよい。「D50」は、体積基準の粒度分布において微粒側からの積算粒子体積が全粒子体積の50%になる粒径を示す。D50は例えばレーザ回折式粒度分布測定装置等により測定され得る。酸化珪素材料は例えば $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下のD50を有していてもよい。

20

【0034】

酸化珪素材料は珪素（Si）および酸素（O）を必須成分として含む化合物である。

酸化珪素材料は例えば下記式（II）：



〔ただし式（II）中、 x は $0 < x < 2$ を満たす。〕

により表されてもよい。

30

【0035】

上記式（II）中、「 x 」はSiの原子濃度に対するOの原子濃度の比を示す。 x は例えばオージェ電子分光法、グロー放電質量分析法、誘導結合プラズマ発光分析法等により測定され得る。 x は少なくとも3回測定され得る。少なくとも3回の算術平均値が採用され得る。

【0036】

上記式（II）中、 x は例えば $0.5 \leq x \leq 1.5$ を満たしてもよい。 x は例えば $0.8 \leq x \leq 1.2$ を満たしてもよい。酸化珪素材料は実質的にSiおよびOのみからなる化合物であってもよい。酸化珪素材料はSiおよびO以外の元素を微量に含んでいてもよい。「微量」とは例えば $1\text{mol}\%$ 以下の量を示す。微量に含まれる元素は、例えば酸化珪素材料の合成時に不可避免的に混入する元素等であり得る。

40

【0037】

（第1酸化珪素材料）

第1酸化珪素材料はLiがブレドープされていない。すなわち第1酸化珪素材料は SiO_x （undoped）である。例えば市販の SiO_x （undoped）が購入されることにより、第1酸化珪素材料が準備されてもよい。例えば SiO_x （undoped）が合成されることにより、第1酸化珪素材料が準備されてもよい。

【0038】

酸化珪素材料が SiO_x （undoped）であることは、例えば固体NMR（nuclear magnetic resonance）スペクトルにおいて確認され得る。す

50

なわち SiO_x (undoped) は、MAS (magic angle spinning) 法により測定される ^{29}Si -MAS-NMR スペクトルにおいて、「 -110 ppm $\sim -120\text{ ppm}$ 」の化学シフトと、「 -90 ppm $\sim -80\text{ ppm}$ 」の化学シフトとの各々にシグナルを有する。 SiO_x (undoped) は、実質的に SiO_x 相のみからなっているてもよい。 SiO_x (undoped) の一部に、例えば Si 相等が含まれていてもよい。

【0039】

(第2酸化珪素材料)

第2酸化珪素材料は Li がブレドープされている。すなわち第2酸化珪素材料は SiO_x (Li -doped) である。 SiO_x (Li -doped) は、 SiO_x (undoped) に比して不可逆容量が小さいことが期待される。 SiO_x (undoped) および SiO_x (Li -doped) の併用により、 SiO_x (undoped) の単独使用に比して、初期容量の増大が期待される。

【0040】

例えば市販の SiO_x (Li -doped) が購入されることにより、第2酸化珪素材料が準備されてもよい。例えば SiO_x (undoped) に Li がブレドープされることにより、第2酸化珪素材料が準備されてもよい。

【0041】

ブレドープ方法は特に限定されるべきではない。例えば次の方法により、ブレドープが実施され得る。例えば SiO_x (undoped) の粉体と、 Li 原料の粉体とが準備される。 Li 原料は例えば水素化リチウム (LiH) 等であってもよい。 SiO_x (undoped) と Li 原料とが混合されることにより、混合物が調製される。例えばアルゴン (Ar) 雰囲気下において、混合物が 1000°C 程度で60分間程度加熱される。これにより SiO_x (undoped) に Li がブレドープされ得る。すなわち SiO_x (Li -doped) が生成され得る。 SiO_x (Li -doped) は、例えば無機酸 (例えば塩酸等) によって洗浄されてもよい。洗浄により例えば不純物等が低減され得る。

【0042】

SiO_x (Li -doped) は、ブレドープの結果として、各種のリチウムシリケート相を含み得る。 SiO_x (Li -doped) は、例えば $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含んでもよい。他方 SiO_x (undoped) は $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まないと考えられる。すなわち本実施形態では、第1酸化珪素材料が $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まず、第2酸化珪素材料が $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含んでもよい。なお第2酸化珪素材料には、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相の他、 SiO_x 相、 Si 相、 Li_4SiO_4 相、 Li_2SiO_3 相等がさらに含まれていてもよい。

【0043】

(XRD)

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相の有無は、例えば粉末XRDの回折チャートにおいて確認され得る。酸化珪素材料に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相が含まれている場合、回折チャートは次の特徴を有し得る。すなわち、 $45\sim 50^\circ$ の回折角 (2θ) に現れるピークの高さ ($P2$) に対する、 $24.5\sim 25.0^\circ$ の回折角 (2θ) に現れるピークの高さ ($P1$) の比 ($P1/P2$) が 0.1 以上である。

【0044】

$45\sim 50^\circ$ の回折角 (2θ) に現れるピークは Si 相に由来すると考えられる。 $24.5\sim 25.0^\circ$ の回折角 (2θ) に現れるピークは $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相に由来すると考えられる。ピーク高さの比 ($P1/P2$) が 0.1 以上であれば、酸化珪素材料に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相が含まれていると考えられる。ピーク高さの比 ($P1/P2$) が 0.1 未満であれば、酸化珪素材料に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相が実質的に含まれていないと考えられる。

【0045】

粉末XRDの測定条件は例えば次のとおりであり得る。

測定温度：室温 ($20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$)

10

20

30

40

50

モノクロメータ：黒鉛単結晶
 カウンタ：シンチレーションカウンタ
 X線源：Cu-K α 線（波長 1.54051 Å）
 管電圧：50 kV
 管電流：300 mA
 測定範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$
 スキャンスピード： $10^\circ/\text{min}$
 ステップ幅： 0.02°

【0046】

（第2酸化珪素材料の比率）

10

第2酸化珪素材料が、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して例えば10質量%以上90質量%以下の比率を有するように、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料が準備されてもよい。第2酸化珪素材料が、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して例えば10質量%以上50質量%以下の比率を有するように、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料が準備されてもよい。これにより初期容量の増大およびサイクル特性の向上が期待される。

【0047】

《（b）分散液の調製》

本実施形態の負極の製造方法は、CMC水溶液に第1酸化珪素材料を分散させることにより、分散液を調製することを含む。

20

【0048】

（分散液）

CMC水溶液に第1酸化珪素材料が分散することにより、分散液が形成される。分散操作には、一般的な攪拌機、分散機（例えばホモディスパー、プラネタリミキサ等）が使用され得る。第1酸化珪素材料〔SiO_x（undoped）〕の詳細は前述のとおりである。CMC水溶液中に第1酸化珪素材料が分散する過程で、CMCの少なくとも一部が第1酸化珪素材料の表面に付着すると考えられる。

【0049】

（CMC水溶液）

例えばCMCの粉体が水（例えばイオン交換水等）に溶解することにより、CMC水溶液が形成される。溶解操作には一般的な攪拌機、分散機等が使用され得る。CMCは、その全量が水に溶解することが望ましい。ただしCMCの一部が溶解せず、CMC水溶液に懸濁していてもよい。すなわちCMCは、その少なくとも一部が水に溶解していればよい。

30

【0050】

CMC水溶液の濃度は特に限定されるべきではない。CMC水溶液の濃度は、例えば0.1～2質量%程度であってもよい。例えば100質量部の負極活物質〔第1酸化珪素材料と、第2酸化珪素材料と、その他の負極活物質（後述）との合計〕に対して、CMCが0.1質量部以上5質量部以下となるように、CMC水溶液の濃度が決定されてもよい。例えば100質量部の負極活物質に対して、CMCが0.5質量部以上1.5質量部以下となるように、CMC水溶液の濃度が決定されてもよい。

40

【0051】

本実施形態のCMCには、CMCの金属塩（例えばナトリウム塩等）も含まれる。CMCは例えば1万以上50万以下の重量平均分子量を有していてもよい。CMCは例えば5万以上20万以下の重量平均分子量を有していてもよい。「重量平均分子量」は、例えばサイズ排除クロマトグラフィ（size exclusion chromatography, SEC）等により測定され得る。

【0052】

（導電材）

分散液は導電材をさらに含むように調製されてもよい。導電材は、第1酸化珪素材料の

50

分散に先立ち、CMC水溶液に分散されてもよい。導電材は、第1酸化珪素材料の分散後、分散液に分散されてもよい。導電材は特に限定されるべきではない。導電材は例えばカーボンプラック〔例えばアセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB，登録商標）等〕、グラフェンフレーク、カーボンナノチューブ等であってもよい。1種の導電材が単独で使用されてもよい。2種以上の導電材が組み合わせられて使用されてもよい。導電材の使用量は、100質量部の負極活物質に対して例えば1質量部以上10質量部以下であってもよい。

【0053】

第1酸化珪素材料および導電材の分散後、分散液に水が追加されてもよい。すなわち分散液が希釈されてもよい。

【0054】

《（c）負極合材スラリーの調製》

本実施形態の負極の製造方法は、分散液に第2酸化珪素材料およびバインダを分散させることにより、負極合材スラリーを調製することを含む。

【0055】

（負極合材スラリー）

上記「（b）分散液の調製」で得られた分散液に、第2酸化珪素材料およびバインダが分散することにより、負極合材スラリーが形成される。分散操作には、一般的な攪拌機、分散機等が使用され得る。第2酸化珪素材料〔 SiO_x （ Lidoped ）〕の詳細は前述のとおりである。本実施形態では、第2酸化珪素材料の投入時、CMCの少なくとも一部が第1酸化珪素材料の表面に付着しているため、第2酸化珪素材料とCMCとの接触が抑制されることが考えられる。

【0056】

第2酸化珪素材料とバインダとは分散液に順次投入されてもよい。バインダの投入に先立ち、第2酸化珪素材料が分散液に投入されてもよい。第2酸化珪素材料の投入後、バインダが分散液に投入されてもよい。第2酸化珪素材料とバインダとが分散液に同時投入されてもよい。材料投入の都度、分散操作が実施されてもよい。材料が順次投入された後、まとめて分散操作が実施されてもよい。粘度調整等のため、水がさらに追加されてもよい。

【0057】

（バインダ）

本実施形態のバインダはCMCを含まない。すなわち本実施形態のバインダはCMC以外の材料である。バインダは例えば粉体であってもよい。バインダは例えば液体であってもよい。バインダは、例えばSBR、ポリアクリル酸（PAA）、ポリアクリル酸エステル、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等であってもよい。1種のバインダが単独で使用されてもよい。2種以上のバインダが組み合わせられて使用されてもよい。すなわちバインダはSBRを含んでもよい。バインダの使用量は、100質量部の負極活物質に対して例えば1質量部以上10質量部以下であってもよい。バインダの使用量は、100質量部の負極活物質に対して例えば4質量部以上6質量部以下であってもよい。

【0058】

（その他の負極活物質）

負極合材スラリーは、酸化珪素材料以外の負極活物質（以下「その他の負極活物質」とも記される）をさらに含むように調製されてもよい。その他の負極活物質としては、例えば黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、珪素、錫、酸化錫、チタン酸リチウム等が考えられる。その他の負極活物質は1種単独で使用されてもよい。その他の負極活物質は2種以上が組み合わせられて使用されてもよい。その他の負極活物質は、任意のタイミングで追加され得る。すなわちCMC水溶液、分散液および負極合材スラリーからなる群より選択される少なくとも1種に、その他の負極活物質が投入されてもよい。

【0059】

酸化珪素材料（第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計）と、その他の負極活

10

20

30

40

50

物質とは、例えば「酸化珪素材料：その他の負極活物質＝５：９５～９５：５（質量比）」の関係を満たしてもよい。酸化珪素材料と、その他の負極活物質とは、例えば「酸化珪素材料：その他の負極活物質＝５：９５～５０：５０（質量比）」の関係を満たしてもよい。

【００６０】

《（ｄ）負極の製造》

本実施形態の負極の製造方法は、負極合材スラリーを負極集電体の表面に塗布し、乾燥することにより、負極を製造することを含む。

【００６１】

塗布操作には一般的な塗布機（例えばダイコータ、グラビアコータ等）が使用され得る。乾燥操作には一般的な乾燥機（例えば熱風乾燥機、赤外線乾燥機等）が使用され得る。負極集電体は特に限定されるべきではない。負極集電体は例えば銅（Ｃｕ）箔等であってもよい。負極集電体は例えば５μｍ以上５０μｍ以下の厚さを有していてもよい。負極集電体の表面に負極合材スラリーが塗布され、乾燥されることにより、負極集電体の表面に負極合材が配置される。負極合材は負極集電体の片面のみに配置されてもよい。負極合材は負極集電体の表裏両面に配置されてもよい。負極集電体の表面において、負極合材は層を形成していてもよい。

【００６２】

負極は電池仕様に合わせて、所定の厚さを有するように圧延されてもよい。負極は電池仕様に合わせて、所定の平面寸法を有するように切断されてもよい。

以上より本実施形態の負極が製造され得る。

【００６３】

<非水電解液二次電池>

図２は本実施形態の非水電解液二次電池の構成の一例を示す概略図である。

電池１００は非水電解液二次電池である。電池１００はケース５０を含む。ケース５０は円筒形である。ただしケース５０は円筒形に限定されるべきではない。ケース５０は角形であってもよい。

【００６４】

ケース５０は密閉されている。ケース５０は例えば樹脂製、鉄（Ｆｅ）製、ステンレス製、アルミニウム（Ａｌ）製、Ａｌ合金製等であってもよい。ケース５０は例えばアルミラミネートフィルム製のパウチ等であってもよい。すなわち電池１００はラミネート電池であってもよい。ケース５０に例えば電流遮断機構（current interrupt device, CID）、ガス排出弁、注液孔等が設けられていてもよい。

【００６５】

ケース５０は電極群４０および電解液（不図示）を収納している。電極群４０は正極１０、負極２０およびセパレータ３０を含む。すなわち電池１００は負極２０を少なくとも含む。電極群４０は巻回型である。電極群４０は正極１０、セパレータ３０、負極２０およびセパレータ３０がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより形成されている。

【００６６】

電極群４０はスタック型であってもよい。すなわち電極群４０は正極１０と負極２０とが交互にそれぞれ１枚以上積層されることにより形成されていてもよい。正極１０と負極２０との各間にはセパレータ３０がそれぞれ配置される。

【００６７】

《負極》

負極２０はシートである。負極２０は負極集電体および負極合材を少なくとも含む。負極集電体の詳細は前述のとおりである。

【００６８】

（負極合材）

負極合材は負極集電体の表面に配置されている。負極合材は負極集電体の片面のみに配

10

20

30

40

50

置られていてもよい。負極合材は負極集電体の表裏両面に配置されていてもよい。負極集電体の表面において、負極合材は層を形成していてもよい。負極合材からなる層は、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有していてもよい。

【0069】

負極合材は、第1酸化珪素材料、第2酸化珪素材料、CMCおよびSBRを少なくとも含む。負極合材は実質的にこれらの材料のみからなっている。負極合材は、これらの材料に加えて、導電材、その他の負極活物質等をさらに含んでもよい。各材料の詳細は前述のとおりである。本実施形態の負極合材は、第1酸化珪素材料〔 SiO_x (undoped)〕および第2酸化珪素材料〔 SiO_x (Li-doped)〕の両方を含む。よって電池100が大きな初期容量を有することが期待される。

10

【0070】

第1酸化珪素材料が $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含まず、第2酸化珪素材料が $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相を含んでもよい。

【0071】

第2酸化珪素材料は、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して例えば10質量%以上90質量%以下の比率を有していてもよい。第2酸化珪素材料は第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対して例えば10質量%以上50質量%以下の比率を有していてもよい。これにより初期容量の増大およびサイクル特性の向上が期待される。

【0072】

20

負極合材にCMCおよびSBRが含まれることは、例えばGC-MS (gas chromatography - mass spectrometry) 等により確認され得る。CMCは、負極合材のマスペクトルに、質量電荷比 (m/z) = 177のピークを与えると考えられる。SBRは、負極合材のマスペクトルに、 m/z = 54のピークと、 m/z = 122のピークとを与えると考えられる。

【0073】

(TG曲線)

図3は負極合材のTG曲線を説明するための図である。

本実施形態の負極合材のTG曲線は下記式(I)：

$$w_2 / (w_1 + w_2) \geq 0.9 \quad \cdots (I)$$

30

〔ただし式(I)中、 w_1 はTG曲線における180℃から230℃までの重量減少量を示し、 w_2 はTG曲線における250℃から300℃までの重量減少量を示す。〕を満たす。

【0074】

本実施形態の負極合材では、アルカリ変性CMCの生成が抑制されている。アルカリ変性CMCの生成が抑制されていることにより、SBRが所望の結着力を発揮し、サイクル特性の低下が抑制されることが期待される。

【0075】

上記式(I)の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」は、負極合材に含まれるCMCのうち、変性していないCMCの割合を示していると考えられる。上記式(I)の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」が0.9以上であることにより、サイクル特性の低下が抑制されることが期待される。

40

【0076】

上記式(I)の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」は例えば0.92以上であってもよい。これによりサイクル特性の向上が期待される。上記式(I)の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」は例えば1以下であってもよい。上記式(I)の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」は例えば0.96以下であってもよい。

【0077】

TGの測定試料(負極合材)が電池100内から回収された場合、前処理として測定試料がジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等で洗浄さ

50

ることが望ましい。TG曲線は一般的なTG装置により取得され得る。TG装置は、熱重量および示差熱の同時測定が可能なTG-DTA (thermogravimetry - differential thermal analysis) 装置であってもよい。TG曲線は少なくとも3回取得される。「 w_1 」および「 w_2 」の各々は、少なくとも3つのTG曲線における算術平均値である。

【0078】

TGの測定条件は例えば次のとおりであり得る。

測定範囲：室温～1000℃

昇温速度：10℃/min

測定雰囲気：Ar

10

【0079】

《正極》

正極10はシートである。正極10は正極集電体および正極合材を含む。正極集電体は例えばAl箔等であってもよい。正極集電体は例えば5μm以上50μm以下の厚さを有していてもよい。

【0080】

正極合材は正極集電体の表面に配置されている。正極合材は正極集電体の片面のみに配置されていてもよい。正極合材は正極集電体の表裏両面に配置されていてもよい。正極集電体の表面において、正極合材は層を形成していてもよい。正極合材からなる層は、例えば10μm以上200μm以下の厚さを有していてもよい。正極合材は正極活物質を少なくとも含む。正極合材は、正極活物質に加えて、例えば導電材およびバインダ等をさらに含んでいてもよい。

20

【0081】

正極活物質は例えば粉体であってもよい。正極活物質は例えば1μm以上30μm以下のD50を有していてもよい。正極活物質は特に限定されるべきではない。正極活物質は、例えばコバルト酸リチウム (LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム (LiNiO₂)、マンガニ酸リチウム (例えばLiMnO₂、LiMn₂O₄等)、ニッケルコバルトマンガニ酸リチウム (例えばLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂等)、ニッケルコバルトアルミニ酸リチウム (例えばLiNi_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O₂等)、リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) 等であってもよい。正極合材に1種の正極活物質が単独で含まれていてもよい。正極合材に2種以上の正極活物質が含まれていてもよい。

30

【0082】

導電材は特に限定されるべきではない。導電材は例えば負極合材に含まれ得る導電材として例示された材料であってもよい。導電材は、100質量部の正極活物質に対して例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。バインダも特に限定されるべきではない。バインダは例えばポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等であってもよい。バインダは、100質量部の正極活物質に対して例えば0.1質量部以上10質量部以下であってもよい。

【0083】

《セパレータ》

セパレータ30は電気絶縁性である。セパレータ30は正極10と負極20との間に配置されている。正極10および負極20はセパレータ30によって互いに隔離されている。セパレータ30は多孔質膜である。セパレータ30は電解液の透過を許す。セパレータ30は例えば10μm以上30μm以下の厚さを有していてもよい。セパレータ30は例えばポリオレフィン製の多孔質膜等であってもよい。

40

【0084】

セパレータ30は単層構造を有していてもよい。セパレータ30は例えばポリエチレン (PE) 製の多孔質膜のみから形成されていてもよい。セパレータ30は多層構造を有していてもよい。セパレータ30は例えばポリプロピレン (PP) 製の多孔質膜、PE製の多孔質膜およびPP製の多孔質膜がこの順序で積層されることにより形成されていてもよ

50

い。セパレータ 30 の表面に耐熱膜が形成されていてもよい。耐熱膜も多孔質である。耐熱膜は耐熱材料を含む。耐熱材料は例えばペーマイト、シリカ、チタニア等であってもよい。

【0085】

《電解液》

電解液は Li 塩および溶媒を少なくとも含む。Li 塩は溶媒に溶解している。Li 塩の濃度は、例えば 0.5 mol/L 以上 2 mol/L 以下 (0.5 M 以上 2 M 以下) であってもよい。Li 塩は、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等であってもよい。電解液に 1 種の Li 塩が単独で含まれていてもよい。電解液に 2 種以上の Li 塩が含まれていてもよい。

10

【0086】

溶媒は非プロトン性である。溶媒は例えば環状カーボネートおよび鎖状カーボネートの混合物であってもよい。混合比は例えば「環状カーボネート：鎖状カーボネート = 1 : 9 ~ 5 : 5 (体積比)」であってもよい。

【0087】

環状カーボネートは、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)、ブチレンカーボネート (BC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC) 等であってもよい。溶媒に 1 種の環状カーボネートが単独で含まれていてもよい。溶媒に 2 種以上の環状カーボネートが含まれていてもよい。

【0088】

鎖状カーボネートは、例えば DMC、EMC、ジエチルカーボネート (DEC) 等であってもよい。溶媒に 1 種の鎖状カーボネートが単独で含まれていてもよい。溶媒に 2 種以上の鎖状カーボネートが含まれていてもよい。

20

【0089】

溶媒は、例えばラクトン、環状エーテル、鎖状エーテル、カルボン酸エステル等を含んでいてもよい。ラクトンは、例えば γ -ブチロラクトン (GBL)、 δ -バレロラクトン等であってもよい。環状エーテルは、例えばテトラヒドロフラン (THF)、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン等であってもよい。鎖状エーテルは、例えば 1, 2-ジメトキシエタン (DME) 等であってもよい。カルボン酸エステルは、例えばメチルホルメート (MF)、メチルアセテート (MA)、メチルプロピオネート (MP) 等であってもよい。

30

【0090】

電解液は Li 塩および溶媒に加えて、各種の添加剤をさらに含んでいてもよい。電解液は例えば 0.005 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えばガス発生剤 (「過充電添加剤」とも称される)、SEI (solid electrolyte interface) 膜形成剤、難燃剤等が考えられる。

【0091】

ガス発生剤は、例えばシクロヘキシルベンゼン (CHB)、ビフェニル (BP) 等であってもよい。SEI 膜形成剤は、例えばビニレンカーボネート (VC)、ビニルエチレンカーボネート (VEC)、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 LiPO_2F_2 、プロパンサルTON (PS)、エチレンサルファイト (ES) 等であってもよい。難燃剤は例えばリン酸エステル、ホスファゼン等であってもよい。

40

【実施例】

【0092】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

【0093】

<実施例 1>

《(a) 酸化珪素材料の準備》

50

第1酸化珪素材料としてSiO (undoped) の粉体が準備された。「SiO」はSiO_x (x=1) を意味する〔上記式 (I I) を参照のこと〕。

【0094】

Li原料としてLiHの粉体が準備された。SiO (undoped) の粉体とLiHの粉体とが混合されることにより、混合物が調製された。Ar雰囲気下において、混合物が1000℃で60分間加熱された。これによりSiO (undoped) にLiがドーピングされた。すなわちSiO (Li-doped) が生成された。塩酸によりSiO (Li-doped) が洗浄された。洗浄後、SiO (Li-doped) が乾燥された。これにより第2酸化珪素材料が準備された。

【0095】

以下、下記表1の「(＊1) 負極合材スラリーの調製手順」に従って負極合材スラリーが調製された。実施例1は「手順(4)」に従って処理された。

【0096】

《(b) 分散液の調製》

イオン交換水とCMCの粉体とが準備された。CMCの粉体がイオン交換水に投入された。イオン交換水が攪拌されることにより、CMCの粉体がイオン交換水に溶解した。これによりCMC水溶液が調製された。

【0097】

導電材としてABが準備された。ABがCMC水溶液に分散された。さらに下記表1の「負極合材スラリーの調製手順」の「第1時点」で、CMC水溶液に第1酸化珪素材料〔SiO (undoped) 〕が分散された。これにより分散液が調製された。分散液に水が追加された。これにより分散液が希釈された。

【0098】

《(c) 負極合材スラリーの調製》

下記表1の「負極合材スラリーの調製手順」の「第2時点」で、分散液に第2酸化珪素材料〔SiO (Li-doped) 〕が分散された。

【0099】

バインダとしてSBRが準備された。第2酸化珪素材料の投入後、分散液にSBRが分散された。すなわち分散液に第2酸化珪素材料およびバインダが分散された。これにより負極合材スラリーが調製された。負極合材スラリーにおいて固形分の混合比は「第1酸化珪素材料：第2酸化珪素材料：AB：CMC：SBR＝10：90：5：1：5（質量比）」である。

【0100】

《(d) 負極の製造》

オールグッド社製のフィルムアプリータにより、負極合材スラリーが負極集電体の表面に塗布された。負極集電体はCu箔である。熱風乾燥機により負極合材スラリーが乾燥された。乾燥温度は80℃である。乾燥時間は5分間である。これにより負極合材が負極集電体の表面に配置された。以上より負極20が製造された。

【0101】

<電池の製造>

正極10が準備された。正極活物質はニッケルコバルトマンガン酸リチウムである。セパレータ30が準備された。セパレータ30はPE製の多孔質膜である。正極10、セパレータ30、負極20およびセパレータ30がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより電極群40が形成された。

【0102】

ケース50が準備された。ケース50は円筒形である。ケース50に電極群40が収納された。ケース50に電解液が注入された。電解液は以下の成分からなる。

【0103】

Li塩：LiPF₆（濃度 1mol/L）

溶媒：〔EC：DMC：EMC＝3：4：3（体積比）〕

10

20

30

40

50

【0104】

ケース50が密閉された。以上より電池100（円筒形非水電解液二次電池）が製造された。電池100は3.0～4.1Vの電圧範囲で動作するように設計されている。

【0105】

<実施例2および3>

下記表1に示されるように、第1酸化珪素材料および第2酸化珪素材料の合計に対する第2酸化珪素材料の比率が変更されることを除いては、実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に、負極20を含む電池100が製造された。

【0106】

<比較例1>

比較例1は、下記表1の「（*1）負極合材スラリーの調製手順」の「手順（1）」に従って処理された。すなわち「負極合材スラリーの調製手順」の「第1時点」で、CMC水溶液にSiO（undoped）が分散された。「第2時点」では材料が投入されていない。これらを除いては実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に、負極20を含む電池100が製造された。

10

【0107】

<比較例2>

比較例2は、下記表1の「（*1）負極合材スラリーの調製手順」の「手順（2）」に従って処理された。すなわち「負極合材スラリーの調製手順」の「第1時点」で、CMC水溶液にSiO（Li-doped）が分散された。「第2時点」では材料が投入されていない。これらを除いては実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に、負極20を含む電池100が製造された。

20

【0108】

<比較例3>

比較例3は、下記表1の「（*1）負極合材スラリーの調製手順」の「手順（3）」に従って処理された。すなわち「負極合材スラリーの調製手順」の「第1時点」で、CMC水溶液にSiO（undoped）およびSiO（Li-doped）が同時に分散された。「第2時点」では材料が投入されていない。これらを除いては実施例1と同様に負極20が製造された。さらに実施例1と同様に、負極20を含む電池100が製造された。

30

【0109】

<比較例4および5>

下記表1に示されるように、SiO（undoped）およびSiO（Li-doped）の合計に対するSiO（Li-doped）の比率が変更されることを除いては、比較例3と同様に負極20が製造された。さらに比較例3と同様に、負極20を含む電池100が製造された。

【0110】

<評価>

《TG曲線》

前述の測定方法に従ってTG曲線が取得された。TG曲線において「 w_1 」および「 w_2 」がそれぞれ読み取られた。上記式（I）の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」が計算された。結果は下記表1に示される。

40

【0111】

《初期容量》

室温環境下、電池100の初期容量（初回の放電容量）が測定された。初期容量は下記表1に示される。下記表1の初期容量の欄に示される値は、各例の初期容量が比較例1の初期容量で除された値の百分率である。値が高い程、初期容量が増大していると考えられる。

【0112】

《サイクル後容量維持率》

室温環境下、2Cの一定電流により、3.0～4.1Vの電圧範囲において充放電が1

50

00回繰り返された。これによりサイクル後容量維持率が測定された。サイクル後容量維持率は下記表1に示される。サイクル後容量維持率は、100回目の放電容量が初回の放電容量で除された値の百分率である。サイクル後容量維持率が高い程、サイクル特性の低下が抑制されていると考えられる。なお「2C」の電流では、電池100の設計容量が0.5時間で放電される。

【0113】

【表1】

表1

	負極合材						製造方法	評価		
	組成							TG 曲線 $w_2/(w_1+w_2)$	初期 容量	サイクル後 容量 維持率
	第 1 酸化珪素材料 (undoped)	第 2 酸化珪素材料 (Li-doped)	AB	CMC	SBR	負極合材 スラリーの 調製手順 ^(※1)				
比較例 1	100	0	5	1	5	0.95	手順 (1)	100	72	
比較例 2	0	100	5	1	5	0.34	手順 (2)	110	50	
比較例 3	10	90	5	1	5	0.54	手順 (3)	102	56	
比較例 4	50	50	5	1	5	0.72	手順 (3)	105	62	
比較例 5	90	10	5	1	5	0.87	手順 (3)	110	65	
実施例 1	10	90	5	1	5	0.90	手順 (4)	103	72	
実施例 2	50	50	5	1	5	0.92	手順 (4)	107	75	
実施例 3	90	10	5	1	5	0.96	手順 (4)	112	80	

(※1) 負極合材スラリーの調製手順

```
graph TD
    subgraph Step1 [手順(1)]
        CMC1[CMC] --> Dis1[分散]
        Water1[水] --> Dis1
    end
    subgraph Step2 [手順(2)]
        AB[AB] --> Dis2[分散]
    end
    subgraph Step3 [手順(3)]
        Dis1 --> Dis2
        Water2[水] --> Dis2
        SBR[SBR] --> Dis2
    end
    subgraph Step4 [手順(4)]
        Dis2 --> Dis3[分散]
    end
    Dis3 --> Slurry[負極合材スラリー]
```

手順(1)	手順(2)	手順(3)	手順(4)
undoped	Li-doped	undoped + Li-doped	undoped
-	-	-	Li-doped

【0114】

10

20

30

40

50

<結果>

比較例 1 は初期容量が小さい。負極合材に $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ が含まれていないためと考えられる。

【0115】

比較例 2 はサイクル特性が大幅に低下している。負極合材スラリーの調製時、 $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ と CMC との接触により、アルカリ変性 CMC が生成され、SBR の結着作用が阻害されていると考えられる。

【0116】

比較例 3～5 もサイクル特性が大幅に低下している。比較例 3～5 では $\text{SiO}(\text{undoped})$ と $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ とが同時に CMC 水溶液に分散されている。そのため $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ と CMC とが接触することにより、アルカリ変性 CMC が生成されていると考えられる。

【0117】

比較例 2～5 では、 $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ によりアルカリ変性 CMC が生成されていると考えられる。比較例 2～5 では、上記式 (I) の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」が 0.9 未満である。

【0118】

実施例 1～3 は初期容量が増大している。 $\text{SiO}(\text{undoped})$ と $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ とが併用されているためと考えられる。

【0119】

実施例 1～3 はサイクル特性の低下が抑制されている。CMC 水溶液に $\text{SiO}(\text{undoped})$ が分散された後に、 $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ が分散されることにより、 $\text{SiO}(\text{Li-doped})$ と CMC との接触が抑制されていると考えられる。

【0120】

実施例 1～3 では、アルカリ変性 CMC の生成が抑制されていると考えられる。実施例 1～3 では、上記式 (I) の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」が 0.9 以上である。

【0121】

実施例 1～3 において、上記式 (I) の左辺「 $w_2 / (w_1 + w_2)$ 」が 0.92 以上であることにより、サイクル特性が向上する傾向が認められる。

【0122】

実施例 1～3 において、第 2 酸化珪素材料が第 1 酸化珪素材料および第 2 酸化珪素材料の合計に対して 10 質量%以上 50 質量%以下の比率を有することにより、初期容量が増大し、なおかつサイクル特性が向上する傾向が認められる。

【0123】

本開示の実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲の記載によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【符号の説明】

【0124】

10 正極、20 負極、30 セパレータ、40 電極群、50 ケース、100 電池。

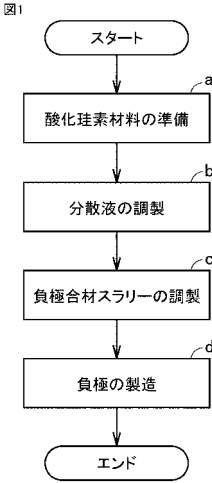
10

20

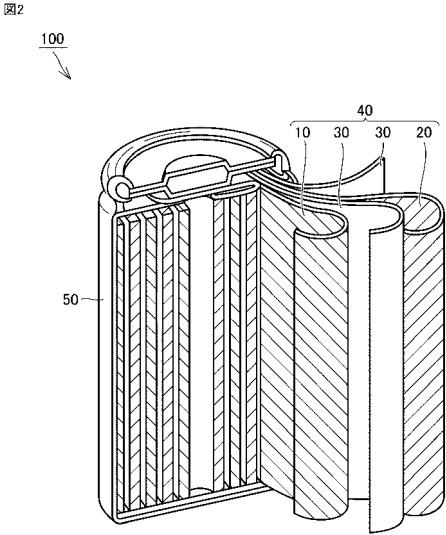
30

40

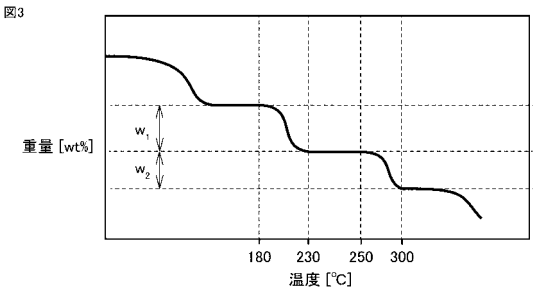
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 10/0566	

F ターム(参考)	5H029	AJ03	AK03	AL01	AL02	AM03	AM04	AM05	AM07	CJ02	CJ08
		CJ22	HJ01	HJ14							
	5H050	AA08	BA17	CA01	CA08	CA09	CB01	CB02	DA09	DA11	EA23
		GA02	GA10	GA16	HA01	HA14					