

(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
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

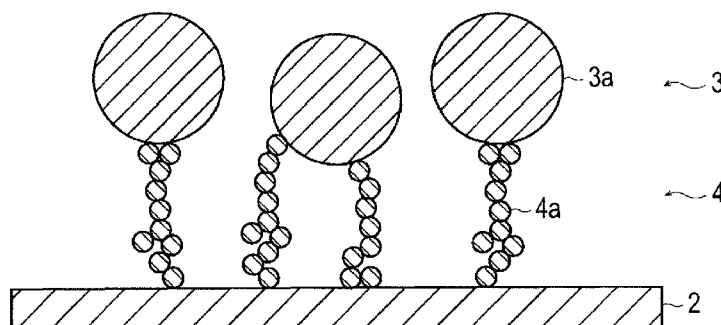
(10) 国際公開番号
WO 2010/137415 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056574
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 13 日(13.04.2010)
- (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 2009-128966 2009 年 5 月 28 日(28.05.2009) JP
特願 2009-219109 2009 年 9 月 24 日(24.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 健児 (OHARA, Kenji). 谷崎 博章(TANIZAKI, Hiroaki). 峰尾 徳一(MINEO, Norikazu).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極及びこれを用いた電池

[図2]



(57) Abstract: A negative electrode for a lithium ion secondary battery, which comprises an electrically conductive substrate, a negative electrode active material layer comprising a negative electrode active material capable of absorbing/releasing a lithium ion, and an electrically conductive member having a lower elastic modulus than that of the electrically conductive substrate, wherein at least a part of the negative electrode active material is connected to the electrically conductive substrate through the electrically conductive member; and a lithium ion secondary battery comprising the negative electrode.

(57) 要約: 本発明によれば、導電性基材と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極活物質層と、導電性基材より弾性率の低い導電部材と、を備え、負極活物質の少なくとも一部が導電部材を介して導電性基材に接続されている、リチウムイオン二次電池用負極、及び該負極を備えるリチウムイオン二次電池が提供される。



WO 2010/137415 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極及びこれを用いた電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極及びこれを用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車やハイブリッド電気自動車の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が盛んに行われている。

[0003] モータ駆動用二次電池としては、比較的高い理論エネルギーを有するリチウムイオン二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。リチウムイオン二次電池は、一般に、結着剤を用いて正極活物質等を正極集電体に塗布した正極、及び結着剤を用いて負極活物質等を負極集電体に塗布した負極が、液体又は固体状電解質層を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。そして、リチウムイオンが電極活物質中に吸蔵・放出することにより電池の充放電反応が起こる。

[0004] このようなリチウムイオン二次電池の負極用電極活物質としては、合金系材料や炭素材料などが用いられている。しかし、電池の充放電反応の際に、電極活物質はリチウムイオンの吸蔵放出に伴い膨張収縮する。例えば、グラファイトのような炭素系負極活物質を用いた場合には約１０％の、また、合金系活物質を用いた場合には２００％近くの体積変化を伴う。

[0005] 活物質の体積膨張が大きいと、充放電を繰り返した場合に当該活物質が崩壊して微細化し、集電体から活物質が脱離するおそれがある。また、薄膜状の活物質層の体積変化に伴って集電体に大きな応力が作用し、電極自体が大きくうねり変形する虞もある。このため、充放電サイクルを繰り返していく

うちに、電極の構造が変化して活物質間のコンタクトが低下し、ひいては電池のサイクル特性の低下を招きやすいという問題がある。

- [0006] 上記の問題を解決すべく、特許文献1には、集電体として金属発泡体を用い、当該金属発泡体に活物質としてシリコンを保持させた非水電解質二次電池の負極が開示されている。かような構成とすることにより、充放電サイクルにおける活物質の脱離が抑制され、充放電サイクル特性が向上しうると報告されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2004-259636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、特許文献1の負極では、集電体として用いられている金属発泡体の表面積が大きいため、保持されるシリコン活物質と集電体との接触面積が大きい。したがって、充放電時における当該活物質の膨張収縮により生じる応力もこれに伴って大きくなり、その結果、電極からの活物質の脱離を十分に抑制できない場合があるという問題がある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池用負極において、充放電時の活物質の膨張収縮に伴う集電体からの活物質の脱離を抑制しうる手段を提供することを目的とする。また、本発明は、充放電時において電極構造を保持して、優れた充放電サイクル耐久性を有するリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。
- [0010] 即ち、本発明の第1の態様によれば、導電性基材と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極活物質層と、導電性基材より弾性率の低い導電部材と、を備え、負極活物質の少なくとも一部が導電部材を介して導電性基材に接続されている、リチウムイオン二次電池用負極が提供される

。

[0011] また、本発明の第2の態様によれば、上記の負極を備えるリチウムイオン二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の断面図である。

[図2]本発明の第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の集電体、負極活物質、及び導電性材料の位置関係を示す拡大断面概略図である。

[図3]本発明の第2実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の断面図である。

[図4A]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の平面図である。

[図4B]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の断面図である。

[図5A]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の変形例を示す平面図である。

[図5B]図5Aの変形例の断面図である。

[図6A]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の他の変形例を示す平面図である。

[図6B]図6Aの変形例の断面図である。

[図7]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の多孔質構造体の拡大断面模式図である。

[図8A]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の多孔質構造体の製造方法を示す模式図である。

[図8B]本発明の第3実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の多孔質構造体の他の製造方法を示す模式図である。

[図9]本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の断面図である。

[図10]本発明の他の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の断面図である

。

[図11] リチウムイオン二次電池の外観の一例を模式的に示す斜視図である。

[図12] 実施例及び比較例の評価用セルのサイクル特性の評価結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。但し、本発明は、下記の実施形態のみに限定されず、その他の実施形態も採用されうる。図面の説明において、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0014] [リチウムイオン二次電池用負極]

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、導電性基材と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極活物質層と、導電性基材より弾性率の低い導電部材と、を備え、負極活物質の少なくとも一部が導電部材を介して導電性基材に接続されていることを特徴とする。

[0015] [第1実施形態]

図1は、本発明の第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極1の断面図である。図1に示すように、リチウムイオン二次電池用負極1は、集電体2（導電性基材）と、集電体2の表面に形成された負極活物質層3と、集電体2と負極活物質層3の間に介在する導電性緩衝層4（導電部材）を備える。第1実施形態において、集電体2は、金属箔から構成されている。負極活物質層3は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料からなる負極活物質3aを含む。導電性緩衝層4は、弾性導電性材料4aとバインダーとからなり、集電体2よりも低い弾性率を有する。

[0016] 図2は、リチウムイオン二次電池用負極1の集電体2、負極活物質層3、及び導電性緩衝層4の位置関係を示す拡大断面概略図である。実際にはこれら以外の材料も負極1に含まれるが、その図示は省略する。図2に示すように、導電性緩衝層4に含まれる導電性材料4aにより、負極活物質層3に

含まれる負極活物質 3 a は、集電体 2 の表面と電氣的に接続、且つ弾性的に結合される。この構成により、負極 1 が用いられた電池の充放電時に負極活物質 3 a が膨張収縮した場合であっても、これにより発生する応力を導電性材料 4 a が吸収することができる。

[0017] 尚、図 1 や図 2 に示す第 1 実施形態では、説明の簡略化のために、集電体 2 の片面のみに負極活物質層 3 が図示されているが、通常は集電体 2 の両面に活物質層が設けられる。この際、双極型電池に用いられる場合、集電体 2 の一方の面に正極活物質層が設けられ、他方の面に負極活物質層 3 が設けられる。また、双極型でない電池に用いられる場合は、集電体 2 の両面に負極活物質層 3 が設けられる。

[0018] 以下、負極 1 の構成部材について順を追って説明する。

[0019] [集電体]

集電体 2 は、負極活物質層 3 と外部とを電氣的に接続するための部材であって、導電性材料から構成される。集電体の具体的な形態について特に制限はない。導電性を有する限り、その材料、構造などは特に限定されず、一般的なリチウムイオン電池に用いられている従来公知の形態が採用されうる。集電体 2 の構成材料としては、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、鉄、銀、ステンレス鋼（SUS）などの導電性金属が用いられ、銅が特に好ましい。また、集電体の構造も、図 1 や図 2 に示すような箔状のほか、不織布状、多孔質状、板状などの構造であってもよい。場合によっては、2 つ以上の金属箔を張り合わせて集電体 2 を構成してもよい。集電体 2 の厚さは、特に限定されず、5 ～ 50 μm 程度であればよい。集電体 2 の大きさは、リチウムイオン二次電池の使用用途に応じて決定される。

[0020] [負極活物質層]

負極活物質層 3 は負極活物質 3 a を含み、必要に応じて電気伝導性を高めるための導電性材料、バインダ、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）などをさらに含みうる。

[0021] 負極活物質層 3 中に含まれる成分の配合比は特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより調整されうる。また、活物質層 3 の厚さについても特に制限はなく、リチウムイオン二次電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、負極活物質層 3 の厚さは、 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

[0022] (負極活物質)

負極活物質 3 a はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な材料からなるものであれば特に制限されず、従来公知の負極活物質をいずれも使用できる。

[0023] 特に、負極活物質 3 a はリチウムと合金化しうる元素を含むことが好ましい。リチウムと合金化しうる元素を含む負極活物質 3 a の形態としては、リチウムと合金化しうる元素の単体、これらの元素を含む酸化物及び炭化物等が挙げられる。リチウムと合金化しうる元素を用いることにより、従来の炭素材料に比べて高いエネルギー密度を有する高容量の電池を得ることが可能となる。また、リチウムと合金化しうる元素を含む材料からなる負極活物質 3 a は、電池の充放電時における膨張収縮に伴う体積変化が大きいため、電池の充放電時における膨張収縮に伴い発生する応力が低減されるという本発明の効果がより顕著に発揮される。

[0024] リチウムと合金化しうる元素としては、以下に制限されることはないが、具体的には、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Ga、Tl、C、N、Sb、Bi、O、S、Se、Te、Cl 等が挙げられる。これらの中でも、容量及びエネルギー密度に優れた電池を構成できる観点から、負極活物質は、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、及び Zn からなる群より選択される少なくとも 1 種の元素を含むことが好ましく、Si 又は Sn の元素を含むことがより好ましく、Si を含むことが特に好ましい。酸化物としては、一酸化ケイ素 (SiO)、 SiO_x ($0 < x < 2$)、二酸化スズ (SnO_2)、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnSiO_3 などを用いることができる。炭化物としては、炭化ケイ素 (SiC) などを用いることができる。

。

- [0025] 負極活物質 3 a として炭素材料を使用することも好ましい。炭素材料からなる負極活物質 3 a も、電池の充放電時における膨張収縮に伴う体積変化が大きいため、電池の充放電時における膨張収縮に伴い発生する応力が低減されるという本発明の効果がより顕著に発揮される。
- [0026] 炭素材料としては、高結晶性カーボンであるグラファイト（天然グラファイト、人造グラファイト等）、低結晶性カーボン（ソフトカーボン、ハードカーボン）、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等）、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどが挙げられる。
- [0027] この他、リチウム金属等の金属材料、リチウム－チタン複合酸化物（チタン酸リチウム： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）等のリチウム－遷移金属複合酸化物、及びその他の従来公知の負極活物質が使用可能である。場合によっては、これらの負極活物質が2種以上併用されてもよい。
- [0028] これらの負極活物質は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0029] 負極活物質 3 a の形状・大きさは特に限定されない。例えば、負極活物質 3 a は、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状など様々な形状の粒子形態とすることができる。この場合、活物質 3 a の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点から、その粒子径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。このような範囲であれば、高出力条件下での充放電時における電池の内部抵抗の増大が抑制され、十分な電流を取り出しうる。尚、負極活物質 3 a の粒子径は、レーザー回折法を用いて得られたメディアン径を使用することができる。
- [0030] 容量を向上させるためには、リチウムと合金化しうる元素を含む負極活物質材料を多く活物質 3 a 中に含むことが好ましい。より好ましい形態において、具体的には、負極活物質 3 a 中、リチウムと合金化しうる元素を含む活

物質材料が60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは100質量%含まれる。

[0031] 負極活物質層3の全量100質量%に対する活物質3aの含有量は、通常40～100質量%程度であり、好ましくは50～90質量%であり、さらに好ましくは70～90質量%であり、特に好ましくは75～85質量%である。

[0032] (導電性材料)

導電性材料は、負極活物質層3の導電性を向上させることを目的として配合される。導電性材料は特に制限されず、従来公知の導電材料を適宜利用することができる。例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック；気相成長炭素繊維（VGCF）等の炭素繊維；グラファイトなどの炭素材料が挙げられる。活物質層3が導電性材料を含むと、活物質層3の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与する。

[0033] 負極活物質層3の全量100質量%に対する導電性材料の含有量は、通常0～30質量%程度であり、好ましくは1～10質量%であり、さらに好ましくは3～7質量%である。

[0034] (バインダー)

バインダーとしては、以下に制限されることはないが、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ酢酸ビニル、及びアクリル樹脂（例えば、リキッドシリコンラバー（LSR））などの熱可塑性樹脂、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、及びユリア樹脂などの熱硬化性樹脂、並びにスチレンーブタジエンゴム（SBR）などのゴム系材料が挙げられる。

[0035] 負極活物質層3の全量100質量%に対するバインダーの含有量は、通常0～50質量%程度であり、好ましくは5～45質量%であり、さらに好ましくは10～25質量%であり、特に好ましくは15～20質量%である。

[0036] (電解質・支持塩)

電解質は、リチウムイオンのキャリアーとしての機能を有する限り、特に限定されないが、例えば、液体電解質やポリマー電解質が用いられる。また、イオン伝導性を高めるための支持塩（リチウム塩）も特に限定されず、有機酸陰イオン塩などが用いられる。電解質・支持塩の具体的な種類については後述する電解質層と同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。電解質・支持塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上が併用してもよい。

[0037] 電解質、支持塩の配合比は特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0038] [導電性緩衝層]

導電性緩衝層4は導電性材料4aを含み、バインダー、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、電解質支持塩（リチウム塩）などをさらに含みうる。これらの材料の具体的な種類については上述した負極活物質層3と同様であるため、以下では詳細な説明を省略する。

[0039] 導電性緩衝層4に含まれる導電性材料4aは、活物質3aを集電体2の表面に弾性的に結合する機能を有する。かような機能を発揮できる限り、負極活物質層3と同様の導電性材料を導電性材料4aとして用いることができる。但し、この機能を容易に発揮しうるという観点からは、各種のカーボンブラック（鎖状構造）や炭素繊維（繊維状構造）のような、一次元構造（直線構造又は分岐構造）を有する導電性材料が好ましく用いられる。一次元構造を有する導電性材料を用いると、充放電時に負極活物質3aが体積変化した場合であっても、導電性材料が変形してこれに追従でき、応力を緩和することができる。かような観点から、より好ましくは鎖状構造を有する材料が用いられ、特に好ましくはカーボンブラックが用いられ、最も好ましくはアセチレンブラックが用いられる。鎖状構造を有する導電性材料を用いると、導電性緩衝層と活物質との接触は面接触ではなく点接触となる。その結果、電池の充放電時において活物質自体が移動した場合であっても、導電性材料がこれに追従することができるため、好ましい。

- [0040] 一次元構造を有する導電性材料が用いられる場合、当該材料のサイズ（短径・長径・アスペクト比など）について特に制限はないが、当該材料の長径（長さ）は、負極活物質層 3 に含まれる負極活物質の平均粒径（ D_{50} ）よりも小さいことが好ましい。かような形態によれば、電池の充放電時において導電性緩衝層 4 が変形した場合であっても、導電性材料がこれに対して十分に追従することができるため、好ましい。
- [0041] 導電性緩衝層 4 に含まれるバインダーについても、活物質 3 a が集電体 2 の表面に弾性的に結合された構造が達成できる限り、負極活物質層 3 と同様のバインダーを用いることができる。但し、導電性緩衝層 4 に含まれるバインダーは弾性を有することが好ましい。この場合、活物質 3 a の体積変化に追従する導電性材料 4 a の移動を妨げることなく、導電性緩衝層 4 の結着性を確保できるという利点が得られる。かような観点から、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、カルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、アクリル樹脂（例えば、L S R）、ゴム系材料（例えば、スチレンーブタジエンゴム（S B R））が導電性緩衝層 4 を構成するバインダーとして用いられる。場合によっては、これら列挙した材料と同程度の弾性率を有するバインダーが用いられてもよい。かようなバインダーは、従来公知のものであってもよいし、将来的に新たに開発されたものであってもよい。
- [0042] 導電性緩衝層 4 中に含まれる成分の配合比は、導電性材料 4 a によって活物質 3 a が集電体 2 の表面と弾性的に結合される限り、特に限定されない。但し、導電性緩衝層 4 における導電性材料 4 a の含有量は、負極活物質層 3 と比較して相対的に多いことが好ましい。かような形態によれば、導電性緩衝層 4 を設けることによる活物質 3 a の集電体 2 表面への弾性的な結合が十分に確保されうる。ここで、導電性材料 4 a の含有量が「相対的に多い」とは、導電性緩衝層 4 の全量 100 質量%に対する導電性材料 4 a の含有量（質量%）の値（A）と、負極活物質層 3 の全量 100 質量%に対する導電性材料の含有量（質量%）の値（B）とが、 $A > B$ の関係を満たすことを意味

する。ここで、好ましくは $A > 5B$ であり、より好ましくは $A > 7B$ であり、特に好ましくは $A > 10B$ である。

[0043] 具体的な配合比として、導電性緩衝層 4（100 質量%）に対する導電性材料 4 a の含有量は、好ましくは 30～90 質量%であり、より好ましくは 40～80 質量%であり、さらに好ましくは 50～70 質量%である。また、導電性緩衝層 4（100 質量%）に対するバインダの含有量は、好ましくは 10～70 質量%であり、より好ましくは 20～60 質量%であり、さらに好ましくは 30～50 質量%である。その他の材料の配合比についても、電極の性能に悪影響を及ぼすことのない範囲で、従来公知の知見を参照しつつ適宜決定されうる。

[0044] 導電性緩衝層 4 の厚さについても特に制限はなく、好ましくは 0.2～10 μm 程度である。

[0045] 上述の通り、第 1 実施形態によれば、電池の充放電時の活物質 3 a の膨張収縮により発生する応力を導電性緩衝層 4（導電性材料 4 a）が吸収することができる。その結果、電池の充放電時に活物質 3 a や集電体 2 に加わる応力が低減され、負極 1 からの活物質 3 a の脱離を効果的に防止することができる。

[0046] また、導電性緩衝層 4 における導電性材料 4 a の含有量を負極活物質層 3 と比較して相対的に多くすることで、導電性緩衝層 4 を設けることによる活物質 3 a の集電体 2 表面への弾力的な結合が十分に確保されうる。導電性材料 4 a にアセチレンブラックなどの鎖状構造を有する材料を採用することで、充放電時に負極活物質 3 a が体積変化した場合であっても、導電性材料 4 a が変形して負極活物質 3 a の体積変化に追従でき、応力をより効果的に緩和しうる。さらに、導電性緩衝層 4 において弾性を有するバインダーを採用することで、活物質 3 a の体積変化に追従する導電性材料 4 a の移動を妨げることなく、導電性緩衝層 4 の結着性を確保できるという利点が得られる。

[0047] 従来、活物質層の集電体からの剥離を防止するための手段として、集電体と活物質層との結着力を高めうる材料を適宜選択するという化学的な手法も

提案されている。しかしながら、充放電時に膨張収縮を繰り返す活物質（特に合金系負極活物質）を用いた場合には、かような化学的手法による対処では限界がある場合も多い。これに対して、実施形態 1 では、活物質 3 a を弾性的に集電体 2 と結合させるという物理的アプローチを採用しているため、応力の緩和とこれに伴う活物質 3 a の脱離の防止という作用効果を得ることが可能となる。

[0048] [第 2 実施形態]

図 3 は、本発明の第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極 1' の断面図である。第 2 実施形態は、多孔質構造を有する集電体 2' を用いること以外は、第 1 実施形態と同様である。図 3 に示すように、多孔質集電体 2' の有する空孔の表面に負極活物質層 3 が形成され、多孔質集電体 2' と負極活物質層 3 との間に介在する導電性緩衝層 4 を介して、負極活物質 3 a が集電体 2' の表面と電氣的に接続、且つ弾性的に結合されている。

[0049] 上述したように、金属発泡体からなる集電体に活物質としてシリコンを保持させる従来技術が提案されている。しかし、金属発泡体からなる集電体は、表面積が大きく活物質との接触面積も大きいため、膨張収縮に伴い発生する応力が大きく、活物質の剥離の問題は十分に解決できないという問題があった。

[0050] これに対して、第 2 実施形態では、活物質 3 a と集電体 2' の表面とが導電性材料 4 a を介して弾性的に結合され、電池の充放電時の活物質 3 a の膨張収縮により発生する応力は導電性緩衝層 4（導電性材料 4 a）により吸収される。その結果、活物質 3 a や集電体 2' に加わる応力を緩和し、活物質 3 a の脱離を抑制することができる。このような本発明の作用効果は、活物質 3 a の膨張収縮に伴い発生する応力の問題が顕著に発現する、多孔質集電体 2' を用いた第 2 実施形態において顕著に発揮されうる。即ち、第 2 実施形態は、本発明の作用効果を有効に発揮しうる好ましい実施形態であるといえる。

[0051] 多孔質集電体 2' の具体的な材料や構造などは特に限定されず、リチウム

イオン二次電池の分野における従来公知の知見が適宜参照されうる。好ましい形態において、多孔質集電体 2' の空孔率は、好ましくは 70～95% であり、より好ましくは 80～93% であり、特に好ましくは 85～90% である。多孔質集電体 2' の空孔率の値がかような範囲内の値であれば、集電体 2' としての強度を保持しつつ、本発明の効果も十分に発現されうる。

[0052] [負極の製造方法]

第 1、2 実施形態の負極 1、1' の製造方法は特に制限されない。例えば、下記の手順により負極 1、1' を製造することができる。

[0053] まず、負極活物質層 3 を構成する材料（負極活物質 3 a、導電性材料、バインダなど）を N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの適当な溶媒に分散させたスラリー（活物質スラリー）を調製する。一方、導電性緩衝層 4 を構成する材料（導電性材料 4 a、バインダなど）を同様の溶媒に分散させたスラリー（導電性材料スラリー）を調製する。

[0054] 次いで、集電体 2、2' を別途準備する。集電体 2、2' は、市販品を購入したものであってもよいし、自ら作製したものであってもよい。多孔質集電体 2' を用いる場合、当該多孔質集電体 2' を自ら作製する手法についても特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、銅などからなる金属粒子と熱可塑性樹脂（例えば、ポリエチレン）からなる樹脂粒子とを混合し、得られた混合物に対して不活性雰囲気下で焼成処理を施し、樹脂粒子を焼き飛ばすという手法が挙げられる。かような手法によれば、金属粒子の構成材料から構成される多孔質集電体 2' が作製される。この際の焼成条件について特に制限はなく、例えば 500～700℃程度の温度で 3～6 時間程度の焼成処理を行えばよい。また、樹脂粒子を多めに配合することで、得られる多孔質集電体 2' の空孔率を高めることが可能となる。

[0055] その後、準備した集電体 2、2' の表面（多孔質集電体 2' を用いる場合には空孔の表面）に、調製した導電性材料スラリーを塗布し、乾燥させる。同様に、その上に活物質スラリーを塗布し、乾燥させる。

[0056] このような簡便な方法により、耐久性に優れた負極 1、1' を製造するこ

とができる。

[0057] 尚、第 1、2 実施形態では導電部材として導電性緩衝層 4 を設けたが、本発明の技術的範囲はかような形態のみには限定されない。場合によっては、導電部材は、導電性緩衝層 4 のような負極活物質層 3 以外の層として設けなくとも、活物質 3 a を集電体 2、2' の表面に弾性的に結合できる形態であればよい。

[0058] [第 3 実施形態]

図 4 A、図 4 B は、本発明の第 3 実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極 3 0 の平面図、断面図である。リチウムイオン二次電池用負極 3 0 は、集電体 3 1 と、第 1 の空孔 3 4 を有する多孔質構造体 3 3（導電性基材）と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質 3 6 を含む負極活物質層 3 2 と、多孔質構造体 3 3 よりも低い弾性率を有する導電性繊維 3 5（導電部材）を備える。導電性繊維 3 5 や負極活物質 3 6 は多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 内部に保持され、導電性繊維 3 5 を介して負極活物質 3 6 が多孔質構造体 3 3 の表面と電氣的に接続、且つ弾性的に結合されている。（第 3 実施形態では、導電性基材 3 3 及び導電部材 3 5 が負極活物質層 3 2 に埋設された構造となっている。）

[0059] 尚、図 4 A 及び図 4 B に示す第 3 実施形態においては、集電体 3 1 の片面のみに活物質層 3 3 が図示されているが、通常は、集電体 3 1 の両面に活物質層 3 3 が設けられる。

[0060] また、負極 3 0 は、上述した第 3 実施形態の構成に限定されず、様々な形態をとりうる。例えば、図 5 A、図 5 B、図 6 A 及び図 6 B に示すように、負極 3 0 は集電体 3 1 を含まない（負極活物質層 3 2 をそのまま負極 3 0 として用いる）形態であってもよい。また、負極 3 0 は、図 4 A、図 4 B、図 5 A、図 5 B、図 6 A 及び図 6 B に示す集電体 3 1 や活物質層 3 2 の他に、必要に応じてその他の層を含む積層体であってもよい。その他の層の形態としては、金属層や接着層などが挙げられるが、これらに制限されるわけではない。

[0061] 多孔質構造体 33 の空孔 34 に、適当な空孔率（充填率）で活物質 36 が充填されているため、活物質 36 が膨張収縮しても電極 30 全体として体積変化が生じない。また、活物質 36 と多孔質構造体 33 とは導電性繊維 35 により電氣的に接続、弾性的に結合されているので、活物質 36 が膨張収縮しても、導電性繊維 35 が活物質 36 の動きに追従して、電氣的接触が保持される。このため、電池の充放電時に活物質 36 が膨張収縮により発生する応力を緩和して、電極構造を保持し、活物質 36 の脱離を抑制することができる。そして、電池の充放電時においても、導電性繊維 35 と活物質 36 及び多孔質構造体 33 との接触が維持されるため、負極 30 内の導電パスが良好に保たれる。

[0062] 以下、負極 30 の構成部材について順を追って説明する。

[0063] [多孔質構造体]

多孔質構造体 33 は、導電性繊維 35 や活物質 36 の電極材料を内部に保持する第 1 の空孔 34 を 1 つ以上有するものをいい、導電性を有し、電池の充放電時においてもその骨格を維持することのできる機械的強度を有するものであればよい。多孔質構造体 33 は、強固な骨格を有するため、電池の充放電時においても膨張収縮などの変形が生じず、構造が保たれる。このような強固な構造内に導電性繊維 35 や活物質 36 の電極材料が適当な空間を有して保持されるため、充放電時に活物質が膨張収縮した場合であっても電極 30 の物理的形状が維持されうる。

[0064] 多孔質構造体 33 における第 1 の空孔 34 の配置は、導電性繊維 35 や活物質 36 などの電極材料を十分に保持でき、且つ機械的強度を確保できる構造であれば、特に制限されない。例えば、空孔 34 が多孔質構造体 33 全体に均一に形成されて電極材料が分散保持されていてもよいし、多孔質構造体 33 の一部に空孔 34 が設けられて電極材料が保持されていてもよい。充放電反応を迅速且つ均一に行う観点で、空孔 34 が多孔質構造体 33 全体に均一に分散して形成されることが好ましい。

[0065] 第 1 の空孔 34 の空孔率は特に制限されないが、好ましくは 20～95 体

積%であり、より好ましくは50～90体積%である。かような範囲にあれば、多孔質構造体33の機械的強度が確保でき、且つ導電性繊維35や活物質36の電極材料を十分な量を充填することができる。

[0066] 第1の空孔34の空孔径は特に制限されないが、好ましくは100 μ m～5mmであり、より好ましくは500 μ m～3mmである。かような範囲にあれば、多孔質構造体33の機械的強度を確保できるとともに、導電性繊維35や活物質36との電氣的な接触を多数とることができ、電極30の導電性が向上する。

[0067] 第1の空孔34の空孔間の幅（障壁の横幅）は、好ましくは30～200 μ mであり、より好ましくは30～100 μ mである。空孔間の幅が30 μ m以上であれば、多孔質構造体33の十分な機械的強度を確保でき、活物質36が膨張収縮した場合であっても電極構造を保持することができる。また、空孔間の幅が200 μ m以下であれば、十分な量の活物質量を充填することができるため、電池容量の低下が防止される。

[0068] 第1の空孔34の長さ（深さ）（障壁の高さ）は特に制限されず、必要とされる活物質36の量（電池の設計容量）に応じて決定すればよい。一例を挙げれば、30～100 μ m程度である。

[0069] 尚、本明細書において「第1の空孔34の空孔率」とは、多孔質構造体33の体積に対する、第1の空孔34の総体積の割合を意味する。空孔率の測定方法は特に制限されない。例えば、多孔質構造体33の嵩密度及び真密度から算出することができる。ここで「嵩密度」とは多孔質構造体33中の空孔34を考慮した密度をいい、「真密度」とは多孔質構造体33を構成する原材料の空孔34を考慮しない理論密度をいう。或いは、第1の空孔34の空孔径及び第1の空孔34の長さ（深さ）から第1の空孔34の体積を算出し、多孔質構造体33の体積に対する割合として算出してもよい。但し、後述するように多孔質構造体33が内部に空孔34以外の微細孔（第2の空孔）を含む場合には、この第2の空孔の体積を考慮して第1の空孔34の空孔率を算出する必要がある。

- [0070] また、「第 1 の空孔 3 4 の空孔径」とは、活物質 3 6 及び導電性繊維 3 5 を保持する空孔 3 4 の空孔直径の平均値をいい、第 1 の空孔 3 4 の絶対最大長を空孔直径として用いる。例えば、図 4 A、図 4 B、図 5 A、図 5 B、図 6 A 及び図 6 B において「e」として示す長さが多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 の空孔径に相当する。
- [0071] 「第 1 の空孔 3 4 の空孔間の幅（障壁の横幅）」とは、近接する第 1 の空孔 3 4 間の最短距離（空孔 3 4 の端点間の距離）をいう。例えば、図 4 A、図 4 B、図 5 A、図 5 B、図 6 A 及び図 6 B において「d 2」として示す長さが多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 の空孔間の幅に相当する。
- [0072] 「第 1 の空孔 3 4 の長さ（深さ）」とは第 1 の空孔 3 4 の平均の長さ（深さ）をいう。例えば、図 4 A、図 4 B、図 5 A、図 5 B、図 6 A 及び図 6 B において「c」として示す長さが多孔質構造体の第 1 の空孔の長さ（深さ）に相当する。
- [0073] これらの空孔径、空孔間の幅、空孔の長さ（深さ）の測定方法は特に制限されないが、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）画像により測定可能である。
- [0074] 第 1 の空孔 3 4 の形状については特に制限されず、任意の形状をとることができる。空孔 3 4 の断面形状についても特に制限されず、円形状、楕円形状、三角形状、四角形状、星型形状、十文字型形状、その他多角形状などの特定の形状のほか、不定形状であってもよい。これらの形状を単独で用いてもよいし、複数の形状を組み合わせ用いてもよい。
- [0075] また、第 1 の空孔 3 4 の配列形態は特に制限されず、規則的な配列形態であっても不規則な配列形態であってもよい。均一な導電パスが構築される観点からは、多孔質構造体 3 3 内に均質に第 1 の空孔 3 4 が配置されていることが好ましい。
- [0076] 多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 内部に存在する活物質 3 6 は、電解質層を通じてリチウムイオンを吸蔵・放出するため、空孔 3 4 は多孔質構造体 3 3 の表面に少なくとも一つの開口部を有する必要がある。例えば、空孔 3

4は一方の端のみが開口した形態（図4A、図4B、図5A及び図5Bに示す形態）であってもよいし、両方の端が開口した形態、即ち貫通孔（図6A及び図6Bに示す形態）であってもよい。但し、多孔質構造体33が集電体31の表面に形成される形態においては、空孔34は一方の端のみが開口した形態であることが好ましい。一般に集電体31に使用される金属箔は比較的滑らかな表面を有するため、導電性繊維35を集電体31に直接接触して配置させた場合には、導電性繊維35が金属箔に絡みにくく、電氣的接触を確保しにくいという問題がある。これに対して、図4A、図4B、図5A及び図5Bに示すような一方の端のみが開口した形態の多孔質構造体33を使用する場合には、導電性繊維35が集電体31ではなく多孔質構造体33と接触してこれと絡み合うため、電氣的接触を良好なものとできる。

[0077] 多孔質構造体33を構成する材質としては導電性材料であって、強固な構造を達成できるものであれば特に制限されない。但し、導電性繊維35との接触（絡み合い）を良好なものとし、且つ電極30の軽量化に寄与しうる点で、多孔質構造体33は粒子形態の導電性材料（導電性粒子）を含んで構成されることが好ましい。

[0078] 図7は、多孔質構造体33の拡大断面模式図である。図7に示すように、多孔質構造体33は、導電性材料からなる導電性粒子33a及び第1のバインダー33bから構成され、導電性粒子33aが第1のバインダー33bにより強固に結着されてなることが好ましい。実際にはこれら以外の材料も多孔質構造体33に含まれるが、その図示は省略されている。

[0079] この導電性粒子33aの存在により、多孔質構造体33は導電性が確保され、多孔質構造体33の空孔34内部に存在する電極材料（導電性繊維35、活物質36）や集電体31と電氣的に接続される。

[0080] 図7に示すように、多孔質構造体33の内部には、導電性粒子33a及び／又は第1のバインダー33bの粒子間に空孔33c（以下、「第2の空孔」と称する）を有している。第2の空孔33cとは、多孔質構造体33内部に存在する空孔をいい、前述した導電性繊維35や活物質36の電極材料が

充填される第1の空孔34とは区別される。このように、多孔質構造体33が第2の空孔33cを有することにより、導電性及び機械的強度を維持しつつも軽量の電極30が得られ、また導電性繊維35との接触（絡み合い）が向上する。

[0081] 第2の空孔33cの空孔率は多孔質構造体33の導電性及び機械的強度が確保できる限り特に制限されないが、30～50体積%であることが好ましい。30体積%以上であれば第1の空孔34内部に充填された導電性繊維との絡み合い（接触）が良好となり、50体積%以下であれば充放電時においても強固な骨格を維持することができるための機械的強度が確保される。

[0082] 本明細書において「第2の空孔の空孔率」とは、多孔質構造体33の体積に対する、多孔質構造体に存在する第2の空孔33cの総体積の割合を意味する。第2の空孔33cの空孔率の測定方法は特に制限されない。例えば、多孔質構造体33の障壁部（第1の空孔34を含まない部分）の空孔率を、多孔質構造体33の嵩密度及び多孔質構造体33を構成する材料の真密度から算出してもよい。或いは、水銀圧入法による細孔分布測定などにより多孔質構造体33に存在する空孔33c（微細孔）の体積を測定して、多孔質構造体33の体積に対する割合として求めてもよい。そして、多孔質構造体33の全体の空孔率から第2の空孔33cの空孔率を差し引くことにより前述した第1の空孔34の空孔率を算出することができる。即ち、多孔質構造体33が第2の空孔33cを有する場合には、第1の空孔34の空孔率及び第2の空孔33cの空孔率は下記式により算出することができる。

[数1]

$$\begin{aligned} \text{全空孔の空孔率 (体積\%)} &= \left\{ 1 - \frac{\text{多孔質構造体の嵩密度 (g/cm}^3\text{)}}{\text{多孔質構造体の原材料の真密度 (g/cm}^3\text{)}} \right\} \times 100 \\ &= \frac{\text{多孔質構造体中の空孔の体積 (cm}^3\text{)}}{\text{多孔質構造体の体積 (cm}^3\text{)}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\text{第1の空孔の空孔率 (体積\%)} = \{1 - \text{第2の空孔の空孔率 (体積\%)}\} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{第2の空孔の空孔率 (体積\%)} &= \left\{ 1 - \frac{\text{多孔質構造体の障壁部の嵩密度 (g/cm}^3\text{)}}{\text{多孔質構造体の障壁部の原材料の真密度 (g/cm}^3\text{)}} \right\} \times 100 \\ &= \frac{\text{多孔質構造体の障壁部内部の第2の空孔の体積 (cm}^3\text{)}}{\text{多孔質構造体の障壁部の体積 (cm}^3\text{)}} \times 100 \end{aligned}$$

[0083] 第2の空孔33cの空孔径（細孔径）は特に限定されないが、好ましくは0.1 μm ～10 μm であり、より好ましくは1 μm ～10 μm である。かような範囲にあれば、多孔質構造体33の機械的強度を確保できるとともに、活物質36の電極材料が第2の空孔33cに浸入するのを防止できる。

[0084] 本明細書において「第2の空孔33cの空孔径」とは第2の空孔33cの空孔直径の平均値をいい、第2の空孔33cの絶対最大長を空孔直径として用いる。第2の空孔33cの空孔径の測定方法は特に制限されないが、例えば水銀圧入法による細孔分布測定によって測定可能である。

[0085] 第2の空孔33cの形状についても特に制限されず、第1の空孔34の形状と同様に、任意の形状をとることができる。

[0086] 導電性材料としては、例えば、炭素材料や金属材料が挙げられ、好ましくは炭素材料である。炭素材料を使用した場合には、多孔質構造体33の電気抵抗を低く抑えることができる。炭素材料は比重が軽いため、電極30の軽量化の点でも有利である。さらに、本実施形態のように粒子形態で使用する場合に、炭素材料（炭素粒子）は、金属材料（金属粒子）に比べて粒子同士の接触が良好であるため接触抵抗が小さいためと考えられる。

[0087] 炭素材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛などが適宜採用される。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；グラ

ファイト（鱗片状黒鉛）、膨張黒鉛などの黒鉛が好ましく用いられうる。かような炭素材料としては、市販品を用いることができ、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などのオイルファーネスブラック；電気化学工業社製デンカブラックなどのアセチレンブラック等が挙げられる。また、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素などであってもよい。また、耐食性などを向上させるために、炭素材料に黒鉛化処理などの加工を行ってもよい。

[0088] 金属材料としては、鉄、チタン、アルミニウム及び銅、並びにこれらの合金；ステンレス；金や銀などの貴金属が挙げられる。具体的には、充放電の際の電位に耐えうる材料であることが好ましく、例えば、正極の場合にはアルミニウムを含むことが好ましいが、負極30に使用される場合には銅を含むことが好ましい。

[0089] これらの導電性材料は1種類単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。

[0090] 粒子形態の導電性材料（導電性粒子）の粒子径は、電氣的接触及び機械的強度を確保できる限り特に制限されないが、好ましくは0.2～5 μm 、より好ましくは0.3～1 μm である。導電性粒子の粒子径が5 μm 以下であれば表面が滑らかとなり接触抵抗の増大を抑制でき、0.2 μm 以上であるとハンドリング性が良好である。なお、導電性粒子の形状は特に限定されず、球状、棒状、針状、板状、柱状、不定形状、鱗片状、紡錘状など任意の構造をとりうる。なお、本明細書において、平均粒子径は、レーザー一回折散乱法を用いて得られたD50値（メディアン径）を採用するものとする。

[0091] 多孔質構造体33における導電性材料33aの含有量は、多孔質構造体33の全質量に対して、好ましくは60～95質量%であり、より好ましくは

70%～90質量%である。60質量%以上であれば良好な導電性を確保でき、接触抵抗が低減される。95質量%以下であれば強固な機械的強度を有する多孔質構造体を得られる。

[0092] 第1のバインダー33bは導電性粒子同士を結着させて多孔質構造体33を形成する目的で添加されるバインダーを意味し、後述する多孔質構造体33の空孔34内部に電極材料として添加される「第2のバインダー」と区別される。

[0093] 第1のバインダー33bとしては、以下に制限されることはないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料；エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂などの熱硬化性樹脂；ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、及びポリアクリロニトリル（PAN）などの熱可塑性樹脂；スチレンブタジエンゴム（SBR）などのゴム系材料が挙げられる。中でも、均一分散が可能であり、製造の際にはスラリーを容易に調製できる点で、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリイミド（PI）を用いることが好ましい。これらの第1のバインダー33bは1種類単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。また、これら以外的高分子が用いられてもよい。

[0094] 多孔質構造体33における第1のバインダー33bの含有量は、多孔質構造体33の全質量に対して、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは5～40質量%であり、さらに好ましくは10～30質量%である。5質量%以上であれば粒子同士を良好に結合でき、強固な機械的強度を有する多孔質構造体33を得られる。一方、バインダー材料は一般に絶縁性を示すため、機械的強度を確保できる限り少ない量とすることが好ましい。40質量

%以下であれば、接触抵抗の増大が抑制され、良好な導電性を確保できる。

[0095] 図7においては、多孔質構造体33が導電性粒子33aや第1のバインダー33bのような微粒子から構成されているが、多孔質構造体33の導電性と機械的強度が確保される構造であれば、多孔質構造体33は図7に示す形態に制限されるわけではない。例えば、多孔質構造体33は繊維状の導電性材料から構成されていてもよい。かような繊維状の導電性材料としては、上述した炭素材料や金属材料からなる炭素繊維や金属繊維などを使用すればよい。この他、ポーラスメタルなどを使用してもよい。多孔質構造体33は導電性材料及び第1のバインダーに加えて他の構成成分を含んでいてもよい。他の構成成分の含有量は、特に制限されず、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜調整されうる。

[0096] [負極活物質層]

負極活物質層32は、負極活物質36の他に、必要に応じて第2のバインダー、電気伝導性を高めるための導電剤、電解質（ポリマーマトリックス、イオン伝導性ポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）を含む。導電性繊維35や負極活物質36の電極材料が多孔質構造体33の第1の空孔34に配置されて、負極活物質層32が形成される。

[0097] 第1の空孔34中の電極材料の充填率は、好ましくは50～70体積%であり、より好ましくは60～70体積%である。かような範囲にあると、活物質36が膨張収縮するスペース（空隙）が十分に確保されるため、リチウム吸蔵時の電極30（特に合金成分）の体積膨張を効果的に抑制でき、その結果、電極構造の変形や破壊を防止しうる。

[0098] 本明細書において、「第1の空孔34中の電極材料の充填率」とは、多孔質構造体33の第1の空孔34の全体積に対する、電極材料の総体積の割合を意味する。充填率の測定方法は特に制限されないが、例えば上記で算出される第1の空孔34の空孔率、電極材料の嵩密度及び新真密度、並びに多孔質構造体33の体積から下記式で算出することができる。

[数2]

$$\begin{aligned}
 & \text{第1の空孔中の電極材料の充填率（体積％）} \\
 & = \left\{ \frac{\text{電極材料の嵩密度（g／cm}^3\text{）}}{\text{電極材料の真密度（g／cm}^3\text{）}} \times \frac{\text{多孔質構造体の体積（cm}^3\text{）}}{\text{第1の空孔の空孔率（体積％）}} \right\} \times 100 \\
 & = \frac{\text{電極材料の占める体積（cm}^3\text{）}}{\text{第1の空孔の体積（cm}^3\text{）}} \times 100
 \end{aligned}$$

[0099] [負極活物質]

負極活物質36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制限されず、従来公知の負極活物質をいずれも使用できるが、炭素材料又はリチウムと合金化する材料を使用することが好ましい。炭素材料やリチウムと合金化する材料は、電池の充電時の体積膨張率が大きいため、本発明の効果を顕著に発揮しうる。負極活物質36の具体的な種類については上述した実施形態1、2の負極活物質3aと同様であるため、詳細な説明を省略する。

[0100] 負極活物質は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0101] 本発明の効果を顕著に発揮するためには、炭素材料及び／又はリチウムと合金化する材料を負極活物質36中に好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは100質量%を含む。

[0102] 負極活物質36の粒子径は、特に制限されないが、活物質36の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点からは、好ましくは1～100μm、より好ましくは1～20μmである。このような範囲であれば、高出力条件下での充放電時における電池の内部抵抗の増大が抑制され、十分な電流を取り出しうる。尚、活物質33の粒子径は、レーザー回折法を用いて得られたメディアン径を使用することができる。

[0103] また、負極活物質36の形状は、例えば、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状など様々な形状であってよく、いずれの形状であってもよい。

[0104] 負極活物質36の添加量（充填量）は、多孔質構造体33の空孔34に保持される電極材料の全質量（100質量%）に対して、好ましくは60～9

5質量%であり、より好ましくは70～90質量%である。60質量%以上であれば十分な電池容量を確保でき、95質量%以下であれば膨張収縮による多孔質構造体33の破壊や導電性繊維35との電氣的接触不良が防止される。

[0105] (第2のバインダー)

「第2のバインダー」は、活物質36同士又は活物質36と導電性繊維35とを結着させて電極構造を維持する目的で添加されるバインダーを意味し、多孔質構造体33を構成する「第1のバインダー」と区別して使用される。第2のバインダーにより活物質36同士又は活物質36と導電性繊維35とが強固に結着されるため、活物質36が膨張収縮した場合であっても電氣的接触を保持することができる。これにより、電極の抵抗上昇が防止され、電池のサイクル特性が向上する。

[0106] 第2のバインダーとしては特に制限されず、第1のバインダーとして例示したものを同様に好ましく使用することができる。

[0107] 第2のバインダーの添加量（充填量）は、多孔質構造体33の空孔34に保持される電極材料の全質量（100質量%）に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。1質量%以上であれば活物質36同士又は活物質36と導電性繊維35との間が十分に結着されるため、充放電過程を繰り返した場合であっても粒子間の電氣的接触（導電ネットワーク）が良好に維持される。一方、上述したようにバインダー材料は一般に絶縁性を示すため、機械的強度を確保できる限り少ない量とすることが好ましい。10質量%以下であれば接触抵抗の増大を防止できるとともに、活物質を十分に充填できるため電池容量の低下が抑制される。

[0108] (導電剤)

導電剤は特に制限されず、従来公知の導電剤を利用することができる。導電剤の具体的な種類については上述した実施形態1、2の導電剤と同様であるため、以下では詳細な説明を省略する。活物質層32が導電性繊維35に加えて導電剤を含むことにより、電極層32の内部における電子ネットワー

クが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与しうる。導電剤の配合比は特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0109] (電解質・支持塩)

電解質は、リチウムイオンのキャリアーとしての機能を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、液体電解質やポリマー電解質が用いられる。有機酸陰イオン塩などが用いられる。第1、2実施形態と同様に、電解質・支持塩の具体的な種類については後述する電解質層と同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。電解質・支持塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上が併用してもよい。

[0110] 電解質、支持塩の配合比は特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。

[0111] [導電性繊維]

導電性繊維35は負極活物質36を担持し、多孔質構造体33と負極活物質36とを電氣的に接続、弾性的に結合する機能を有する。導電性繊維35が活物質36の動きに追従できるので、活物質36同士の間や活物質36と多孔質構造体33との間に強固な導電ネットワークが構築されうる。ここで、「追従」とは、導電性繊維35が柔軟に変形（湾曲）することにより活物質36の位置の変位に対応することを指す。このような導電性繊維35の追従により、活物質36はある特定の導電性繊維35との接触がなくなった場合であっても、隣接する他の導電性繊維35との接触を確保することができる。これにより、膨張収縮の大きい活物質36を使用した場合であっても、電極30内の導電パスを確保することができ、充放電を繰り返した場合であっても抵抗の上昇を抑制することができる。

[0112] 図4A、図4B、図5A、図5B、図6A及び図6Bに示す実施形態において、導電性繊維35は多孔質構造体33の第1の空孔34内において三次元網目構造を形成し、この三次元網目構造内に活物質36が存在している。かような形態によれば、導電性繊維35によって電極層32全体に均一な導

電パスが構築され、活物質 2 6 及び多孔質構造 3 3 と導電性繊維 3 5 との電気的接触が良好となるため、電池の出力特性やサイクル特性が一層向上する。さらに、リチウム吸蔵時の活物質 3 6 の体積膨張に追従できる。但し、多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 内における導電性繊維 3 5 の形態はかような形態に制限されるわけではない。例えば、導電性繊維 3 5 からなる二次元網目構造のシートが規則的又は不規則的に配置された形態であってもよいし、一次元構造を有する導電性繊維 3 5 が規則的又は不規則的に配置された形態であってもよい。

[0113] 導電性繊維 3 5 は、活物質 3 6 の動きに追従でき、導電性を有するものであれば特に制限されない。例えば、炭素繊維、金属繊維及び有機繊維よりなる群から選択される 1 種が挙げられる。好ましくは、多孔質集電体 3 3 との接触抵抗を低減できる点で、炭素繊維を使用する。

[0114] 炭素繊維としては、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、又はカーボンナノホーンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。これらの炭素繊維は三次元網目構造を容易に形成するため、活物質 3 6 間の距離が保持され、電極 3 0 の導電性を向上しうる。また、これらの材料は柔軟性に富むため、活物質 3 6 がリチウムを吸蔵した際の体積膨張を効果的に緩和させることができる。カーボンファイバーとしては、PAN 系、ピッチ系、又は気相成長型の炭素繊維が挙げられる。ここで、PAN 系炭素繊維とは、PAN が主成分の合成繊維を原料とする繊維であり、ピッチ系炭素繊維とは、石油・石炭・合成ピッチ等を原料とする繊維である。炭素繊維は比強度・比弾性率に優れるため、電極層 3 2 の柔軟性及び強度が向上し、より一層安定な電極構造が得られる。

[0115] 金属繊維としては、鉄、チタン、アルミニウム及び銅、並びにこれらの合金；ステンレス；金や銀などの貴金属の繊維が挙げられる。金属繊維は導電性に一層優れる。なかでも、機械的強度、汎用性、コスト面、加工容易性や高導電性の観点からいえば、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金の繊維が好ましい。

[0116] 有機繊維とは、導電化した樹脂繊維を意味し、例えば、フェノール系樹脂繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ポリブチレンテレフタレート繊維などが挙げられる。なかでも、一層確実に導電性を確保できるという観点より、フェノール系樹脂繊維を含むことが好ましい。

[0117] 導電性繊維 35 の長さは特に制限されないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上多孔質構造体 33 の第 1 の空孔 34 の空孔径以下である。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば活物質 36 と多孔質構造体 33 との電氣的接触が良好に確保でき、多孔質構造体 33 の第 1 の空孔 34 の空孔径以下であれば導電性繊維 35 を第 1 の空孔 34 内部に容易に充填することができる。

[0118] 導電性繊維 35 の線径は特に制限されないが、好ましくは $100\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。 100 nm 以上であれば分散性が良好であり、製造時において導電性繊維 35 の凝集が防止されうる。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば剛性が高くなりすぎないため、活物質 36 の膨張収縮した際の追随性を良好なものとすることができる。

[0119] 導電性繊維 35 の添加量（充填量）は、多孔質構造体 33 の空孔 34 に保持される電極材料の全質量（ $100\text{ 質量}\%$ ）に対して、好ましくは $5\sim 40\text{ 質量}\%$ であり、より好ましくは $10\sim 40\text{ 質量}\%$ である。 $5\text{ 質量}\%$ 以上であれば活物質 36 や多孔質構造体 33 との間に良好な電氣的接触を確保でき、 $40\text{ 質量}\%$ 以下であれば活物質 36 を十分に充填できるため電池容量の低下が抑制されうる。

[0120] [集電体]

集電体 31 は、負極活物質層 32 と外部とを電氣的に接続しうる限り、その材料、構造などは特に限定されず、一般的なりチウムイオン電池に用いられている従来公知の形態が採用されうる。集電体 31 の構成材料としては、実施形態 1 の集電体 2 と同様の導電性金属が用いることができ、銅が特に好ましい。また、集電体 31 の構造は箔状、不織布状、多孔質状、板状などの構造とすることができる。集電体 31 の一般的な厚さは、 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ で

ある。但し、この範囲の厚さを外れる集電体 31 を用いてもよい。また、集電体 31 の大きさは、リチウムイオン二次電池の使用用途に応じて決定される。

[0121] [負極の製造方法]

第 3 実施形態の負極 30 の製造方法は、特に制限されない。本発明の一実施形態に係る負極 30 の製造方法は、(1) 空孔 34 を有する多孔質構造体 33 を準備する工程と、(2) 活物質 36 及び導電性繊維 35 を混合し活物質スラリーを調製する工程と、(3) 活物質スラリーを多孔質構造体 33 の空孔 34 内部に塗布し、乾燥する工程とを含む。

[0122] (1) 多孔質構造体の準備工程

まず、導電性を示し、空孔 34 を有する多孔質構造体 33 を準備する。多孔質構造体 33 としては市販品をそのまま使用してもよいし、公知の方法により製造した多孔質構造体を使用してもよい。

[0123] 例えば、多孔質構造体 33 の製造方法は、(a) 導電性材料 33a 及び第 1 のバインダー 33b を混合し多孔質構造体スラリーを調製する工程と、(b) 多孔質構造体スラリーを基材の表面に塗布し、乾燥することにより導電性層を得る工程と、(c) 導電性層に空孔を形成する工程と、を含む。

[0124] (a) 多孔質構造体スラリーの調整

まず、導電性材料 33a 及びバインダー 33b を含む多孔質構造体材料をスラリー粘度調整溶媒に分散して、多孔質構造体スラリーを調製する。

[0125] スラリー粘度調整溶媒としては、特に制限されることはないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミドなどが挙げられる。スラリーはホモジナイザー又は混練装置などを用いて溶媒及び固形分よりインク化される。

[0126] 導電性材料 33a 及びバインダー 33b 並びに必要なに応じて他の添加剤などの多孔質構造体材料を混合・分散する順序は特に制限されない。これらの多孔質構造体材料を同時に混合・分散してもよいし、原料成分の種類毎に段階的に混合・分散するようにしてもよい。

[0127] (b) 塗布・乾燥工程

上記で調製した多孔質構造体スラリーを、基材 38 の表面に塗布し、塗膜を形成する。続いて、塗膜を乾燥させ、塗膜内の溶媒を揮発させることにより、基材 38 の表面に多孔質構造体材料からなる導電性層 37 が形成される（図 8 A、図 8 B の S t e p 1 を参照）。

[0128] 多孔質構造体スラリーを基材に塗布するための塗布手段は特に限定されないが、例えば、自走型コーター、ドクターブレード法、スプレー法、インクジェット法などの一般に用いられる手段が採用されうる。

[0129] 基材の材料としては特に制限されない。好ましくは、基材として集電体 31 を使用する。基材として集電体 31 を用いた場合には、集電体 31 上に多孔質構造体材料の塗膜が形成される。そして、後述する空孔形成工程によって、集電体 31 の表面に多孔質構造体 33 が形成される。かような場合には、集電体 31 と多孔質構造体 33 の積層体をそのまま電池の製造に使用することができるため好ましい。但し、集電体 31 以外の材料を基材として使用してももちろんよい。例えば、テフロン（登録商標）製シートのような樹脂シートを基材として使用し、樹脂シート上に多孔質構造体スラリーを塗布してもよい。そして、続く乾燥処理又は空孔形成処理後に、樹脂シートを導電性層から剥離させることにより、多孔質構造体 33 を得ることができる。

[0130] (c) 空孔形成工程

上記で得た導電性層に空孔（第 1 の空孔 34）を形成する。空孔 34 の形成方法は特に制限されないが、スクリーン印刷法やサンドブラスト法、などが挙げられる。図 6 A はスクリーン印刷法を使用した場合の多孔質構造体 33 の製造方法を示す模式図であり、図 6 B はサンドブラスト法を使用した場合の多孔質構造体 33 の製造方法を示す模式図である。

[0131] 図 6 A のスクリーン印刷を使用する場合には、上記「(a) 多孔質構造体スラリーの調整において調製した多孔質構造体スラリーをパターンニングされたスクリーン印刷版」（図示せず）を用いて導電性層 37 の表面に塗布し乾燥する。これにより、所望の障壁パターン 39 が形成される（図 8 A の S t

e p 2 を参照)。その後、必要に応じて基材 3 8 を多孔質構造体から剥離させることにより、多孔質構造体 3 3 が得られる (図 8 A の S t e p 3 を参照)。

[0132] 図 6 B のサンドブラスト処理を行う場合には、上記で得た導電性層 3 7 の表面をマスクパターン (図示せず) を介してサンドブラストすることにより、導電性層の表面に所望の空孔パターン 3 4 が形成される (図 8 B の S t e p 2 を参照)。その後、必要に応じて基材 3 8 を多孔質構造体から剥離させることにより、多孔質構造体 3 3 が得られる (図 8 B の S t e p 3 を参照)。

[0133] (2) 活物質スラリーの調製工程

活物質 3 6 及び導電性繊維 3 5、並びに必要に応じてバインダー (第 2 のバインダー)、導電剤及び電解質などを含む電極材料をスラリー粘度調整溶媒に分散して、活物質スラリーを調製する。

[0134] この際、スラリー粘度調整溶媒の使用量を調整することにより、多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 中の電極材料の充填率を所望の範囲に制御することができる。即ち、スラリー粘度調整溶媒の使用量が多いほど多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 中の電極材料の充填率を小さくすることができる。したがって、スラリー粘度調整溶媒は上述した多孔質構造体 3 3 の第 1 の空孔 3 4 中の電極材料の充填率が所望の範囲となる量を使用すればよい。一例を挙げると、電極材料の全質量 (100 質量%) に対して、20~80 質量% であることが好ましい。

[0135] また、活物質スラリーの調製の際に、活物質及び導電性繊維などの電極材料の分散性を向上する目的で、界面活性剤を添加してもよい。かかる場合には、続く工程を行い電極を作製した後に、エタノールなどのアルコール溶媒で洗浄することにより界面活性剤を除去すればよい。

[0136] スラリー粘度調整溶媒としては特に制限されず、多孔質構造体スラリーの調製において例示したものを同様に好ましく使用することができる。活物質及び導電性繊維並びに必要に応じてバインダー、導電剤及び電解質などの電

極材料を混合・分散する順序は特に制限されない。これらの電極材料を同時に混合・分散してもよいし、原料成分の種類毎に段階的に混合・分散するようにしてもよい。

[0137] (3) 塗布・乾燥工程

上記で調製した活物質スラリーを、多孔質構造体 33 の第 1 の空孔 34 内部に塗布する。活物質スラリーの塗布手段は特に限定されないが、例えば、自走型コーター、ドクターブレード法、スプレー法、インクジェット法などの一般に用いられる手段が採用されうる。

[0138] そして、多孔質構造体 33 の第 1 の空孔 34 内部に充填された活物質スラリーを乾燥させる。これにより、活物質スラリー中の溶媒が除去される。活物質スラリーを乾燥させるための乾燥手段も特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、加熱処理が例示される。乾燥条件（乾燥時間、乾燥温度など）は、スラリーの塗布量やスラリー粘度調整溶媒の揮発速度に応じて適宜設定されうる。

[0139] このような簡便な方法により耐久性に優れた電極 30 を製造することができる。

[0140] [リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記実施形態の負極 1、1'、30 を少なくとも 1 つ備えるものであり、その構造・形態は特に限定されず、従来公知の何れの構造を採用しうる。例えば、本発明のリチウムイオン二次電池は、双極型でも非双極型でもよく、また積層型（扁平型）でも巻回型（円筒型）でもよい。

[0141] 図 9 は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例である、双極型電池 10 の断面図である。図 9 に示すように、双極型電池 10 は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素 21 が、電池外装材であるラミネートシート 29 の内部に封止された構造を有する。

[0142] 発電要素 21 は、複数の双極型電極と電解質層 17 とで構成されている。各双極型電極は、集電体 11 と、集電体 11 の一方の面に電氣的に結合した

正極活物質層 1 3 と、集電体 1 1 の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層 1 5 を有する。また、各電解質層 1 7 は、セパレータ（基材）の面方向中央部に電解質が保持されてなる構成を有する。一の双極型電極の正極活物質層 1 3 と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層 1 5 とが電解質層 1 7 を介して向き合うように、双極型電極及び電解質層 1 7 が交互に積層されている。即ち、一の双極型電極の正極活物質層 1 3 と前記一の双極型電極に隣接する他の双極型電極の負極活物質層 1 5 との間に電解質層 1 7 が挟まれて配置されている。

[0143] 隣接する正極活物質層 1 3、電解質層 1 7、及び負極活物質層 1 5 は、一つの単電池層 1 9 を構成することから、双極型電池 1 0 は、複数の単電池層 1 9 が積層されてなる構成を有するともいえる。

[0144] また、電解質層 1 7 からの電解液の漏れによる液絡を防止する目的で、単電池層 1 9 の外周部にはシール部 3 1 が配置されている。該シール部 3 1 を設けることで、隣接する集電体 1 1 間を絶縁し、隣接する電極間の接触による短絡を防止することもできる。

[0145] 尚、発電要素 2 1 の最外層に位置する正極側の最外層集電体 1 1 a には、片面のみに正極活物質層 1 3 が形成されている。また、発電要素 2 1 の最外層に位置する負極側の最外層集電体 1 1 b には、片面のみに負極活物質層 1 5 が形成されている。但し、正極側の最外層集電体 1 1 a の両面に正極活物質層 1 3 が形成されてもよい。同様に、負極側の最外層集電体 1 1 b の両面に負極活物質層 1 3 が形成されてもよい。

[0146] さらに、双極型電池 1 0 では、正極側最外層集電体 1 1 a に隣接するように正極集電板 2 5 が配置され、これが延長されて電池外装材であるラミネートシート 2 9 から導出している。一方、負極側最外層集電体 1 1 b に隣接するように負極集電板 2 7 が配置され、同様にこれが延長されて電池の外装であるラミネートシート 2 9 から導出している。

[0147] 図 1 0 は、本発明のリチウムイオン二次電池の他の例である、非双極型積層電池 1 0'（単に、「積層型電池」とも称する）の断面図である。図 5 に

示すように、積層型電池 10' は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素 21 が、外装であるラミネートシート 29 の内部に封止された構造を有する。

[0148] 発電要素 21 は、複数の正極、負極及び電解質層 17 で構成されている。正極は、正極集電体 11 と、正極集電体 11 の両面に配置された正極活物質層 13 を有する。負極は、負極集電体 12 と、負極集電体 12 の両面に配置された負極活物質層 15 を有する。1つの正極活物質層 13 とこれに隣接する負極活物質層 15 とが、電解質層 17 を介して対向するようにして、正極、電解質層および負極がこの順に積層されている。

[0149] 隣接する正極、電解質層および負極は、1つの単電池層 19 を構成することから、積層型電池 10' は、複数の単電池層 19 が積層され、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

[0150] 発電要素 21 の両最外層に位置する最外層正極集電体には、いずれも片面のみに正極活物質層 12 が配置されている。尚、図 10 とは正極及び負極の配置を逆にすることで、発電要素 21 の両最外層に最外層負極集電体が位置するようにし、該最外層負極集電体の片面のみに負極活物質層が配置されているようにしてもよい。

[0151] 正極集電体 11 および負極集電体 12 には、各電極（正極および負極）と導通される正極集電板 25 および負極集電板 27 がそれぞれ取り付けられている。そして、これらの集電板（25、27）はそれぞれ、ラミネートシート 29 の端部に挟まれるようにしてラミネートシート 29 の外部に導出されている。正極集電板 25 および負極集電板 27 はそれぞれ、必要に応じて正極リードおよび負極リード（図示せず）を介して、各電極の正極集電体 11 および負極集電体 12 に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0152] 即ち、上記実施形態の負極 1、1'、30 は、図 9 の双極型電池 10 の負極の少なくとも 1 つや図 10 の積層型電池 10' の負極の少なくとも 1 つとして好適に用いることができる。負極活物質は電池の充放電過程における膨

張収縮が一般的に大きいため、負極活物質を含む負極（特に、充放電時の体積膨張率が5体積%以上である活物質材料を用いた電極）において本発明の効果がより顕著に発揮されうる。

[0153] 以下、負極以外の電池構成要素について簡単に説明するが、下記の形態のみには限定されない。

[0154] [正極]

正極活物質層13は正極活物質を含み、必要に応じて他の添加剤を含みうる。正極活物質層13の構成材料のうち、正極活物質以外は、負極活物質層15について上述したものと同様の形態が採用されうるため、ここでは説明を省略する。正極活物質層13に含まれる成分の配合比及び正極活物質層13の厚さについても特に限定されず、リチウムイオン二次電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0155] 正極活物質は、リチウムの吸蔵・放出が可能な材料であれば特に限定されず、リチウムイオン二次電池に通常用いられる正極活物質が利用することができる。具体的には、リチウム-遷移金属複合酸化物が好ましく、例えば、 LiMn_2O_4 などのリチウム-マンガン複合酸化物、 LiNiO_2 などのリチウム-ニッケル複合酸化物、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ などのリチウム-ニッケル-マンガン複合酸化物、 LiCoO_2 などのリチウム-コバルト複合酸化物、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ などのリチウム-ニッケル-コバルト複合酸化物、 LiFeO_2 などのリチウム-鉄複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物（ LiFePO_4 など）、およびリチウム-遷移金属硫酸化合物（ $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

[0156] 正極を、負極1、1'、30の構成と同様に、正極活物質の少なくとも一部が導電部材を介して導電性基材（集電体や多孔質構造体など）の表面に電気的に接続、且つ弾性的に結合された構成としてもよい。特に、正極を負極30と同様の構成とする場合、正極活物質の添加量（充填量）は、電極材料の全質量（100質量%）に対して、好ましくは60～95質量%であり、

より好ましくは70～90質量%である。60質量%以上であれば十分な電池容量を確保でき、95質量%以下であれば膨張収縮による多孔質構造体の破壊や導電性繊維との電氣的接触不良が防止されうる。

[0157] 正極活物質の形状・大きさは特に限定されない。例えば、正極活物質は、球状（粉末状）、板状、針状、柱状、角状など様々な形状の粒子形態とすることができる。この場合、活物質の高容量化、反応性、サイクル耐久性の観点から、その粒子径は1～100 μm であることが好ましく、1～20 μm であることがより好ましい。このような範囲であれば、高出力条件下での充放電時における電池の内部抵抗の増大が抑制され、十分な電流を取り出しうる。尚、正極活物質の粒子径は、レーザー回折法を用いて得られたメディアアン径を使用することができる。

[0158] [電解質層]

電解質層17は、正極活物質層と負極活物質層との間の空間的な隔壁（スペーサ）として機能すると共に、充放電時における正負極間でのリチウムイオンのキャリアーである非水電解質を含有・保持する機能を有する。

[0159] 非水電解質としては、特に制限はなく、液体電解質やポリマー電解質が適宜用いられうる。

[0160] 液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩（リチウム塩）が溶解した形態を有する。可塑剤として用いられる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）やプロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が挙げられる。また、支持塩（リチウム塩）としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 などの電極の活物質層に添加されうる化合物を同様に用いることができる。

[0161] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含む高分子ゲル電解質と、電解液を含まない高分子固体電解質に分類される。

[0162] 高分子ゲル電解質は、リチウムイオン伝導性を有するマトリックスポリマーに、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。リチウムイオン伝

導性を有するマトリックスポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、およびこれらの共重合体などが挙げられる。かようなマトリックスポリマーには、リチウム塩などの電解質塩がよく溶解しうる。

[0163] 尚、電解質層 17 が液体電解質やゲル電解質から構成される場合には、電解質層 17 にセパレータを用いてもよい。セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンやポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン（PVdF-HFP）等の炭化水素、ガラス繊維などからなる微多孔膜が挙げられる。

[0164] 高分子固体電解質は、上記のマトリックスポリマーに支持塩（リチウム塩）が溶解してなる構成を有し、可塑剤である有機溶媒を含まない。したがって、電解質層が高分子固体電解質から構成される場合には電池からの液漏れの心配がなく、電池の信頼性が向上しうる。

[0165] 高分子ゲル電解質や高分子固体電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発揮しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合などの重合処理を施せばよい。

[0166] 電解質層 17 に含まれる非水電解質は、1 種単独であってもよいし、2 種以上であってもよい。また、上述した活物質層 13、15（3、32）に用いた電解質と異なる電解質を用いてもよいし、同一の電解質を用いてもよい。

[0167] 電解質層 17 の厚さは特に限定されないが、内部抵抗を低減させるには電解層 17 は薄ければ薄いほどよいと言える。電解質層 17 の厚さは、1 ~ 100 μm 、好ましくは 5 ~ 50 μm とすることができる。

[0168] [シール部]

シール部 31 は、双極型電池 10 に特有の部材であり、電解質層 17 の漏れを防止する目的で単電池層 19 の外周部に配置されている。この他にも、

電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する機能も有する。

[0169] 図9の双極型電池10では、シール部31は、隣接する2つの単電池層19を構成するそれぞれの集電体11で挟持され、電解質層17の基材であるセパレータの外周縁部を貫通するように、単電池層19の外周部に配置されている。シール部31の構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、ポリイミドなどが挙げられる。なかでも、耐蝕性、耐薬品性、製膜性、経済性などの観点からは、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

[0170] [正極集電板及び負極集電板]

電力を取り出すための集電板25、27を構成する材料は特に限定されず、リチウムイオン二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板25と負極集電板27とは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。また、最外層集電体11a、11bを延長することにより集電板としてもよいし、別途準備したタブを最外層集電体に接続してもよい。

[0171] [正極リードおよび負極リード]

図示は省略するが、集電体11と集電板25、27との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウムイオン二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。外装から取り出されたリード部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

[0172] [外装]

リチウムイオン二次電池では、使用時の外部からの衝撃や環境劣化を防止するために、発電要素 21 全体を外装体に收容するのが望ましい。外装であるラミネートシート 29 としては、例えば、ポリプロピレン、アルミニウム、ナイロンがこの順に積層されてなる 3 層構造の高分子－金属複合ラミネートシートなどが用いられ、その周辺部の全部を熱融着にて接合することにより、発電要素 21 を収納し密封している。

[0173] [電池外観]

図 11 は、電池 10、10' の外観の一例を模式的に示す斜視図である。電池 10、10' の形状は特に限定されない。例えば、図 11 に示すように、発電要素 21 を長方形の扁平な形状とし、両側から集電板 25、27 が引き出された状態で、外装体 29 に密封される。集電板 25、27 の引き出しに関しても特に限定されない。図 11 に示すように負極集電板 25 と正極集電板 27 とを発電要素 21 の異なる辺から引き出すようにしてもよいが、負極集電板 25 と正極集電板 27 とを発電要素 21 の同じ辺から引き出すようにしてもよい。或いは、負極集電板 25 と正極集電板 27 をそれぞれ複数に分けて、発電要素 21 の各辺から取り出すようにしてもよい。

[0174] 或いは、巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のものであってもよいし、円筒型形状のものを変形させて、長方形の扁平な形状にしたようなものであってもよい。上記円筒型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートシートを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよく、特に制限はない。また、巻回型の双極型二次電池では、集電板に代えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成することができる。

[0175] 双極型電池 10 や積層型電池 10' は、上記実施形態の負極 1、1'、30 を用いているため、電池 10、10' の充放電時の負極活物質 3a、36 の膨張収縮に起因する応力の発生が緩和され、負極 1、1'、30 からの負極活物質 3a、36 の脱離を抑制しうる。電池 10、10' の充放電を繰り返した場合であっても、負極 1、1'、30 の電極構造を保持し、電極 1、

1'、30の抵抗の上昇を抑制することで、サイクル特性（充放電サイクル耐久性）を向上することができる。よって、これらの優れたサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池10、10'は、電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

実施例

[0176] 以下、実施例により本発明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るものではない。

[0177] [実施例1]

活物質スラリー（1）の調製

負極活物質である酸化ケイ素（SiO）（株式会社高純度化学研究所製；38 μ mパス品）、鎖状導電性材料であるアセチレンブラック（HS-100：電気化学工業株式会社製）、及びバインダの前駆体であるポリアミク酸（U-ワニス-A：宇部興産株式会社製）を、組成比が質量比で85：5：15（SiO：HS-100：ポリアミク酸）となるように混合し、スラリー粘度調整溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量添加して、活物質スラリー（1）（固形分濃度60質量%）を調製した。

[0178] 導電性材料スラリー（1）の調製

繊維状導電性材料である気相成長炭素繊維（VGCF：昭和電工株式会社製）、及びバインダの前駆体であるポリアミク酸（上記と同様のもの）を、組成比が質量比で70：30（VGCF：ポリアミク酸）となるように混合し、スラリー粘度調整溶媒としてNMPを適量添加して、導電性材料スラリー（1）（固形分濃度60質量%）を調製した。

[0179] 負極の作製

一方、集電体として、銅箔（厚さ：15 μ m）を準備した。そして、上記で調製した導電性材料スラリー（1）を、ダイコーターを用いて銅箔の片面に単位面積あたりの塗布量が0.5mg/cm²となるように塗布し、140

℃にて10分間熱処理を施して、塗膜の表面を十分に乾燥させた。次いで、得られた塗膜の表面に、上記で調製した活物質スラリー（1）を、ダイコーターを用いて単位面積あたりの塗布量が 5.0 mg/cm^2 となるように塗布した。その後、120℃にて15分間乾燥させ、真空条件下、160℃にて5時間熱処理を施すことによりポリアミック酸の一部を脱水縮合によりイミド化させて、導電性緩衝層及び負極活物質層を有する負極を完成させた。

[0180] [実施例2]

導電性材料スラリー（2）の調製

気相成長炭素繊維に代えて、鎖状導電性材料であるアセチレンブラック（HS-100：電気化学工業株式会社製）を用いたこと以外は、上述した実施例1における「導電性材料スラリー（1）の調製」の欄に記載の手法と同様の手法により、導電性材料スラリー（2）（固形分濃度60質量%）を調製した。

[0181] 負極の作製

導電性材料スラリー（1）に代えて、上記で調製した導電性材料スラリー（2）を用いたこと以外は、上述した実施例1における「負極の作製」の欄に記載の手法と同様の手法により、負極を完成させた。

[0182] [実施例3]

導電性材料スラリー（3）の調製

ポリアミック酸に代えて、フッ素系バインダであるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いたこと以外は、上述した実施例2における「導電性材料スラリー（2）の調製」の欄に記載の手法と同様の手法により、導電性材料スラリー（3）（固形分濃度60質量%）を調製した。

[0183] 負極の作製

導電性材料スラリー（1）に代えて、上記で調製した導電性材料スラリー（3）を用いたこと以外は、上述した実施例1における「負極の作製」の欄に記載の手法と同様の手法により、負極を完成させた。

[0184] [実施例4]

導電性材料スラリー（４）の調製

ポリアミックス酸に代えて、カルボキシメチルセルロース（CMC）及びステレンブタジエンゴム（SBR）をバインダーとして用い、スラリー粘度調整溶媒として水を用いたこと以外は、上述した実施例２における「導電性材料スラリー（２）の調製」の欄に記載の手法と同様の手法により、導電性材料スラリー（４）（固形分濃度４０質量％）を調製した。

[0185] 負極の作製

導電性材料スラリー（１）に代えて、上記で調製した導電性材料スラリー（４）を用い、塗膜の表面を１００℃にて２０分間の熱処理により乾燥させたこと以外は、上述した実施例１における「負極の作製」の欄に記載の手法と同様の手法により、負極を完成させた。

[0186] [実施例５]

多孔質集電体の作製

金属銅の粒子（一次粒子の $D_{50}=2\mu m$ ）と、ポリエチレン粒子（ $D_{50}=100\mu m$ ）とを、３：７の体積比（銅粒子：ポリエチレン粒子）で混合し、不活性雰囲気下、６００℃にて４時間焼成処理を施すことでポリエチレンを焼き飛ばし、多孔質構造を有する銅からなる多孔質集電体（空孔率７０％）を作製した。

[0187] 活物質スラリー（２）の調製

上述した実施例１において調製した活物質スラリー（１）にNMPを適量添加して、活物質スラリー（２）（固形分濃度２０質量％）を調製した。

[0188] 導電性材料スラリー（５）の調製

上述した実施例３において調製した導電性材料スラリー（３）にNMPを適量添加して、導電性材料スラリー（５）（固形分濃度１０質量％）を調製した。

[0189] 負極の作製

上記で作製した多孔質集電体に、上記で調製した導電性材料スラリー（５）を含浸させ、超音波振動処理を施した。これにより、多孔質集電体の有す

る空孔の表面に導電性材料スラリー（５）を塗布した。なお、多孔質集電体の単位面積あたりの導電性材料スラリー（５）の塗布量は 0.5 mg/cm^2 であった。次いで、 140°C にて１０分間熱処理を施して、塗膜の表面を十分に乾燥させた。そして、塗膜が形成された多孔質集電体に、上記で調製した活物質スラリー（２）を含浸させ、超音波振動処理を施した。これにより、空孔の表面に形成された塗膜上に、活物質スラリー（２）を塗布した。なお、多孔質集電体の単位面積あたりの活物質スラリー（２）の塗布量は 5.0 mg/cm^2 であった。その後、 120°C にて１５分間乾燥させ、真空条件下、 160°C にて５時間熱処理を施すことによりポリアミック酸の一部を脱水縮合によりイミド化させて、負極を完成させた。

[0190] [実施例 6]

導電性材料スラリー（６）の調製

上述した実施例 4 において調製した導電性材料スラリー（４）に NMP を適量添加して、導電性材料スラリー（６）（固形分濃度 10 質量％）を調製した。

[0191] 負極の作製

上述した実施例 5 において作製した多孔質集電体に、上記で調製した導電性材料スラリー（６）を含浸させ、超音波振動処理を施した。これにより、多孔質集電体の有する空孔の表面に導電性材料スラリー（６）を塗布した。なお、多孔質集電体の単位面積あたりの導電性材料スラリー（６）の塗布量は 0.5 mg/cm^2 であった。次いで、 100°C にて２０分間熱処理を施して、塗膜の表面を十分に乾燥させた。そして、塗膜が形成された多孔質集電体に、上述した実施例 5 において調製した活物質スラリー（２）を含浸させ、超音波振動処理を施した。これにより、空孔の表面に形成された塗膜上に、活物質スラリー（２）を塗布した。なお、多孔質集電体の単位面積あたりの活物質スラリー（２）の塗布量は 5.0 mg/cm^2 であった。その後、 120°C にて１５分間乾燥させ、真空条件下、 200°C にて５時間熱処理を施すことによりポリアミック酸の一部を脱水縮合によりイミド化させて、負極

を完成させた。

[0192] [比較例 1]

導電性材料スラリー（１）を用いた塗膜の形成を行なわなかった（つまり、銅箔の表面に直接、活物質スラリー（１）を塗布した）こと以外は、上述した実施例 1 と同様の手法により、負極を完成させた。

[0193] [比較例 2]

導電性材料スラリー（５）を用いた塗膜の形成を行なわなかった（つまり、多孔質集電体に活物質スラリー（２）を直接含浸させた）こと以外は、上述した実施例 5 と同様の手法により、負極を完成させた。

[0194] [電極の評価]

電極層硬さ測定

熱機械分析装置（TMA 4000SA/ブルカーエイエックス株式会社）を使って、活物質スラリーと界面を作る層（実施例 1 ～ 6 の場合は導電性材料スラリー層、比較例 1 ～ 2 の場合は集電体に該当）へ垂直方向に室温環境下のもと各 $1\ \mu\text{m}$ 押し込んだ際にかかる圧力を測定した。比較例 1 の測定値（銅箔上にかかった圧力）に対する実施例 1 ～ 6 及び比較例 2 の各測定値の百分率を、相対硬さ（TMA 値）として求めた。相対硬さの値が低いほど、活物質の膨張により生じる界面への負荷が少なく、活物質の界面への結合は弾性的であると言える。

[0195] [電池の作製と評価]

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 2 の負極を用い、金属リチウムを対極として用いて、コイン型電池（電極サイズ $14\text{mm}\phi$ ）を作製した。尚、セパレータとしてはポリプロピレン（PP）製セパレータを用い、電解液としては 2 EC 3 DEC を用いた。

[0196] 作製したそれぞれのコイン型電池について、 55°C の温度条件下で、 0.5C のレートにて充放電サイクル試験を行なった。そして、20 サイクル後の容量維持率として、「20 サイクル後の放電容量 / 1 サイクル後の放電容量」の値を算出した。

[0197] 各電池の電極構成及び評価結果を下記の表 1 に示す。

[表1]

	集電体	活物質スラリー	導電性材料スラリー	TMA 値 [%]	容量維持率 [%]
実施例 1	Cu 箔	SiO+PI	VGCF+PI	51	62
実施例 2	Cu 箔	SiO+PI	HS-100+PI	41	67
実施例 3	Cu 箔	SiO+PI	HHS-100+PVDF	37	70
実施例 4	Cu 箔	SiO+PI	HS-100+CMC	33	70
実施例 5	Cu 発泡体	SiO+PI	HS-100+PVDF	33	72
実施例 6	Cu 発泡体	SiO+PI	HS-100+CMC	29	75
比較例 1	Cu 箔	SiO+PI	—	100	55
比較例 2	Cu 発泡体	SiO+PI	—	88	60

[0198] 実施例 1 ～ 6 では、集電体と負極活物質層との間に導電性緩衝層が介在し、負極活物質層に含まれる酸化ケイ素（SiO）活物質の少なくとも一部が

集電体の表面と弾性的に結合されるように負極を構成した。その結果、表 1 に示すように、実施例 1～6 の電池では、比較例 1～2 の電池と比較して、容量維持率が向上していることが分かる。これは、上述の構成により、充放電時における酸化ケイ素（ SiO_2 ）活物質の膨張・収縮により発生する応力が緩和され、集電体と負極活物質層との剥離が防止されることによると考えられる。

[0199] 実施例 1 と実施例 2 との比較から、導電性材料として鎖状構造を有するものを用いると、容量維持率がより一層向上することがわかる。これは、導電性材料の有する鎖状構造により、酸化ケイ素（ SiO_2 ）活物質の膨張・収縮に対してより一層追随し易くなるためと考えられる。

[0200] 実施例 2 と実施例 3、4 との比較から、導電性緩衝層に含まれるバインダとしてポリイミドに代えて P V D F 又は C M C を用いると、容量維持率がより一層向上することがわかる。これは、弾性を有するバインダを採用することで、発生した応力の緩和効果がより一層向上したことによるものと考えられる。

[0201] 比較例 2 と実施例 5、6 との比較から、集電体として多孔質集電体を用いた場合であっても、上記と同様のメカニズムによって容量維持率の向上効果が得られることがわかる。特に、実施例 6 においては、融点の低いバインダである P V D F を用いていないことから、 200°C と高温の温度条件下でのイミド化が可能であった。かような高温でのイミド化によって負極活物質層においては活物質同士が強固に結着され、その結果、容量維持率がより一層向上したのと考えられる。

[0202] また、実施例 1～6 の電極の T M A 値は、比較例 1、2 の T M A 値よりも著しく低く、活物質は導電性スラリー層に弾性的に結合され、活物質の膨張により生じる負荷を低減できることが確認された。

[0203] [実施例 7]

(1) 多孔質構造体の形成

(1 a) 多孔質構造体スラリーの調製

導電性材料としてのアセチレンブラック（HS-100：電気化学工業株式会社製）及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合した。この混合物をスラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させ、多孔質構造体スラリーを調製した。この際、組成比が質量比でNMP：アセチレンブラック：PVDF=60：35：5となるようにした。このスラリーを混練機で混練し、ペースト状インクを調製した。

[0204] （1 b）導電性層の形成

上記（a）で得たインクを負極集電体としての銅箔（厚さ：20 μm ）の片面上にドクターブレードを用いて塗布することにより、厚さが60 μm の塗膜を形成した。その後、これを80℃で乾燥させることにより、負極集電体上に厚さが30 μm の導電性層を形成した。

[0205] （1 c）障壁の形成

上記で得たインク（a）を、パターニングされたスクリーン印刷版を用いて、上記導電性層の表面に塗布した後に、80℃で乾燥した。これにより、導電性層の表面に、高さが100 μm で、横幅が100 μm である障壁を、二次元方向に障壁間距離1 mmおきに形成した。

[0206] 以上により、集電体表面に、1 mm×1 mm×100 μm のサイズの空孔が二次元方向に100 μm ごとに設けられた多孔質構造体（図2に示す多孔質構造体；図2における $a=b=1\text{ mm}$ 、 $c=100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_1=d_2=100\text{ }\mu\text{m}$ ）を有する積層体を得た。

[0207] （2）活物質及び導電性繊維の充填

（2 a）活物質スラリーの調製

負極活物質としての SiO_x （ SiO と Si とのアモルファス；平均粒子径：20 μm ）、導電性繊維としてのカーボンファイバー（線径：10 μm 、長さ：30 μm ）、及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合した。この際、組成比が質量比で SiO_x ：カーボンファイバー：PVDF=70：20：10となるようにした。この混合物をスラリー

粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させることにより、負極活物質スラリーを調製した。この際、組成比が質量比でNMP：（SiO_x＋カーボンファイバー＋PVDF）＝63：37となるようにした。

[0208] （2b）塗布・乾燥

そして、多孔質構造体の（空孔障壁間の）空孔の内部を充填するように、上記で得た負極活物質スラリーを塗布し、80℃で乾燥させた。なお、多孔質構造体の空孔（第1の空孔）中の電極材料の充填率は、約60体積%であった。

[0209] 以上の工程により、多孔質構造体の空孔内部でカーボンファイバーによりSiO_xが担持された負極活物質層が負極集電体上に形成された負極を得た。

[0210] 〔実施例8〕

（1）多孔質構造体の形成

（1a）多孔質構造体スラリーの調製

実施例7と同様にして、ペースト状インクを調製した。

[0211] （1b）導電性層の形成

上記で得たインクをテフロン（登録商標）製シート（厚さ：1mm）の片面上にドクターブレードを用いて塗布することにより、厚さが500μmの塗膜を形成した。その後、これを80℃で乾燥させることにより、テフロンシート上に厚さが200μmの導電性層を形成した。

[0212] （1c）空孔の形成

この導電性層の表面に、パターニングされた厚さ200μmのSUS板を配置し、サンドブラストにより導電性層の一部を切削した。これにより、導電性層の表面に、高さ（深さ）が100μmで、横幅が1mmである空孔を、二次元方向に空孔間距離200μmおきに形成した。

[0213] 以上により、テフロン（登録商標）製シート上に、1mm×1mm×100μmのサイズの空孔が二次元方向に200μmごとに設けられた多孔質構

造体（図3に示す多孔質構造体；図3における $a = b = 1\text{ mm}$ 、 $c = 100\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_1 = d_2 = 200\text{ }\mu\text{m}$ ）を有する積層体を得た。

[0214] （2）活物質及び導電性繊維の充填

（2a）活物質スラリーの調製

負極活物質としての SiO_x （ SiO と Si とのアモルファス；平均粒子径： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）、導電性繊維としてのカーボンファイバー（線径： $10\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ： $30\text{ }\mu\text{m}$ ）、及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合した。この際、組成比が質量比で SiO_x ：カーボンファイバー：PVDF＝70：20：10となるようにした。この混合物をスラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させることにより、負極活物質スラリーを調製した。この際、組成比が質量比でNMP：（ SiO_x ＋カーボンファイバー＋PVDF）＝63：37となるようにした。

[0215] （2b）塗布・乾燥

そして、多孔質構造体の（空孔障壁間の）空孔の内部を充填するように、上記で得た負極活物質スラリーを塗布し、 80°C で乾燥させた。なお、多孔質構造体の空孔（第1の空孔）中の電極材料の充填率は、約60体積％であった。

[0216] その後、テフロンシートを剥離することにより、多孔質構造体の空孔内部でカーボンファイバーにより SiO_x が担持された負極活物質層を形成し、負極として用いた。

[0217] [比較例3]

実施例7と同様にして、負極活物質スラリーを調製した。この負極活物質スラリーを負極集電体としての銅箔（厚さ： $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の片面上にドクターブレードを用いて塗布することにより厚さが $60\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。その後、これを 80°C で乾燥させることにより、負極集電体上に厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。即ち、導電性層を形成せず、負極集電体上に、多孔質構造体を有さない負極活物質層を形成したこと以外は実施例7と同

様にして、負極を作製した。

[0218] [電極の評価]

リチウムドープ試験

実施例 7～8 及び比較例 3 で得た各負極を、電極部サイズが 20 mm×20 mm となるように、溶接するタブ部を残して打ち抜いた。これらの負極の負極活物質層表面に負極活物質層中の負極活物質の容量の 30% に相当する量のリチウム箔（厚さ：30 μm）を貼り付け、これらを電解液中に浸漬させ、50℃で3日間静置した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との等体積混合液（EC：DEC＝3：7（体積比））にリチウム塩である LiPF_6 が 1.0 M の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これにより、リチウム箔と負極活物質層との間に局部電池反応が生じ、リチウムイオン二次電池における充電時と同様に、リチウム箔中のリチウムが負極活物質にドープ（吸蔵）され、リチウムドープ後にはリチウム箔が消失した。リチウムドープ後（3日間静置後）の各電極の負極活物質層の厚みを測定した。

[0219] 試験結果を表 2 に示す。

[表2]

	リチウムドープ前の 活物質層の厚み [μm]	リチウムドープ後の 活物質層の厚み [μm]
実施例 7	130	130
実施例 8	200	200
比較例 3	30	60

[0220] 表 2 より、多孔質構造体の空孔内部に導電性繊維に担持された活物質が存在する実施例 7～8 の電極においては、活物質にリチウムをドープさせた場合であっても、活物質層の厚みは変化せず、電極構造が保持されることが確

認められた。これに対して、比較例 3 の電極においては、リチウムのドーブにより、活物質層の厚みが $30\ \mu\text{m}$ から $60\ \mu\text{m}$ へと膨張していた。

[0221] 充放電サイクル試験

1. 評価用セルの作製

上記実施例 7 及び比較例 3 で得た各負極を直径 $16\ \text{mm}$ の円盤形状に切り出し、積層用の負極とした。正極としては、金属リチウム（厚み： $200\ \mu\text{m}$ ）を直径 $16\ \text{mm}$ の円盤形状に切り出したものを使用した。各積層用の負極をセパレータ（PE 製多孔質フィルム、厚さ： $30\ \mu\text{m}$ ）2 枚を介して、正極と対向させるように積層してコインセル容器内に入れ、電解液を注入し、上蓋をすることにより評価用セル及び比較評価用セルを作製した。尚、電解液としては、上記リチウムドーブ試験で使用した電解液と同一のものを使用した。

[0222] 2. 各評価用セルの評価

上記の方法で作製した各評価用セルについて、 25°C の雰囲気下、定電流（CC、電流： $1.0\ \text{C}$ ）で充電を開始し、セル電圧が $4.0\ \text{V}$ まで達した後に、定電流定電圧方式（CCCV、電流： $1.0\ \text{C}$ 、電圧： $4.0\ \text{V}$ ）で充電を行った。充電時間は 2.5 時間とした。その後、定電流（CC、電流： $1.0\ \text{C}$ ）でセル電圧 $2.5\ \text{V}$ まで放電させた。この充放電過程を 1 サイクルとし、 100 サイクルの充放電サイクル試験をおこない、各サイクルにおける放電容量の 1 サイクル目の放電容量に対する割合（＝容量維持率 [%]）を求めた。比較例 7 で得た負極を使用した比較評価用セルについては充放電サイクル試験を途中（ 35 サイクル目まで）で終了した。

[0223] 試験結果を図 12 に示す。

[0224] 図 12 から明らかなように、実施例 7 の電極を用いた評価用セルは、比較例 3 の電極を用いた比較評価用セルに比べて、充放電サイクル特性に優れることが確認された。活物質が導電性繊維に担持されず、これらが多孔質構造体の空孔中に保持されていない比較例 1 では、電極の膨張収縮に伴って電極構造が崩壊しやすく、導電パスを保持できないため、充放電サイクルを繰り返す

返した場合に容量維持率が低下してしまうと考えられる。これに対して、多孔質構造体の空孔内部に導電性繊維に担持された活物質が保持された実施例 7、8 では、充放電サイクルを繰り返した場合であっても、電極層内の導電パスが強固に維持されるため、容量維持率が向上すると考えられる。

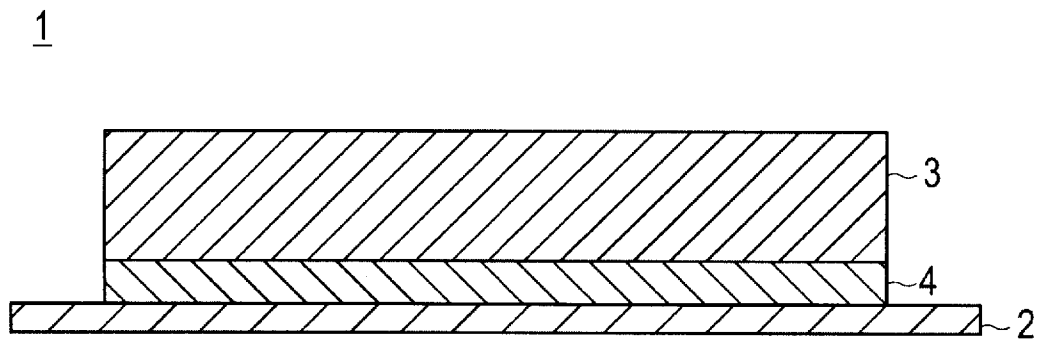
請求の範囲

- [請求項1] 導電性基材と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極活物質層と、導電性基材より弾性率の低い導電部材と、を備え、負極活物質の少なくとも一部が導電部材を介して導電性基材に接続されている、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項2] 導電性基材と導電部材とが直接接触する、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項3] 導電性基材は、多孔質構造を有する集電体であり、導電部材は集電体の多孔質構造の表面に配置される、請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項4] 導電性基材は、負極活物質を保持する1つ以上の空孔を有する多孔質構造体である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項5] 導電性基材の負極活物質層とは反対側に配置された集電体をさらに備える、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項6] 導電部材は、導電性繊維又は鎖状導電性材料から選ばれる導電性材料、もしくは導電性材料とバインダーとを含む導電層のいずれかの形態である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項7] 導電性材料は炭素材料である、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項8] バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂、スチレンーブタジエンゴムからなる群から選択される少なくとも1種である、請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項9] 導電性材料の含有量が、負極活物質の全質量に対し、5質量%以上である、請求項5乃至7のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項10] 負極活物質がリチウムと合金化する物質を含む、請求項1乃至9のい

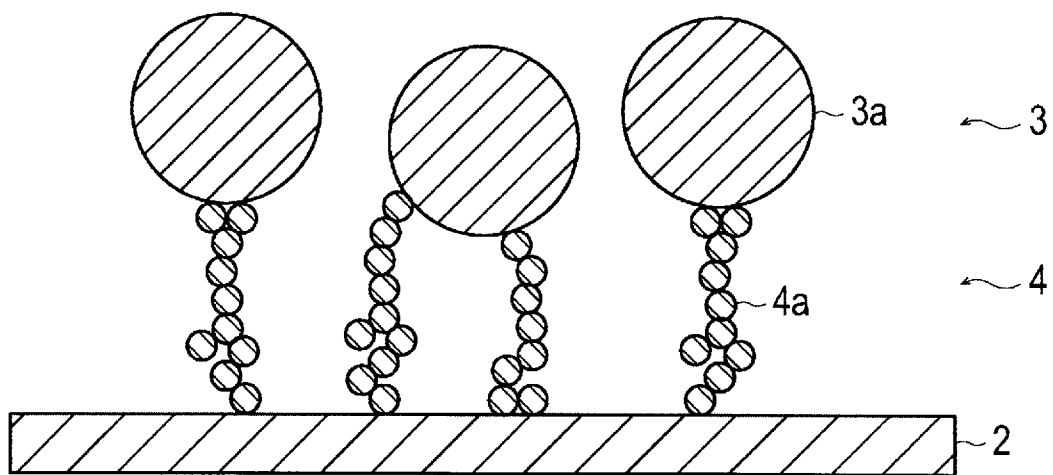
ずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項11] 請求項1乃至10のいずれか1項に記載の負極を備えた、リチウムイオン二次電池。

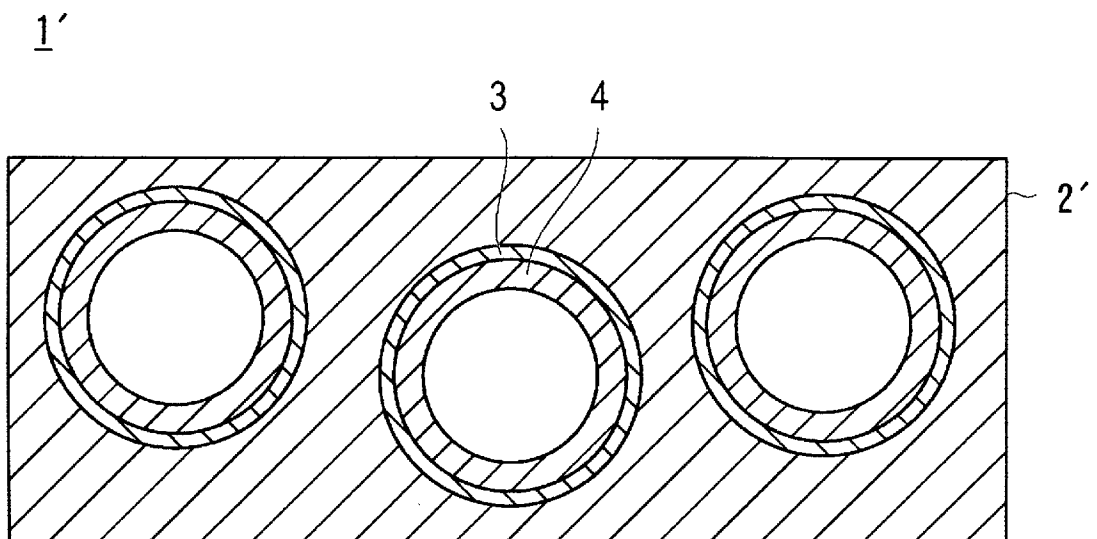
[図1]



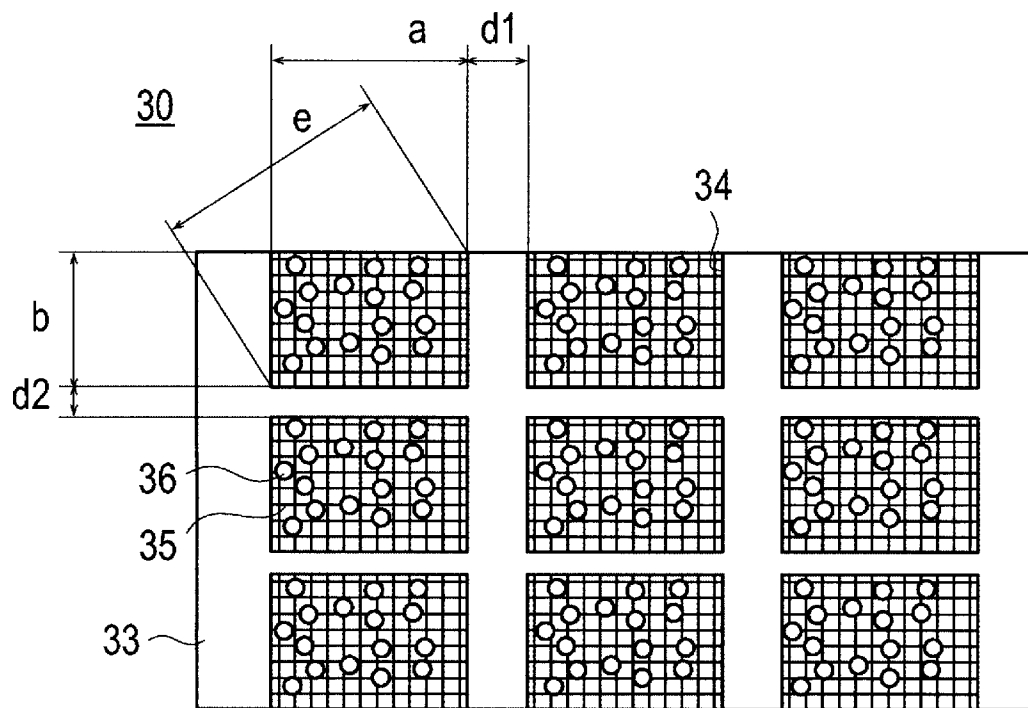
[図2]



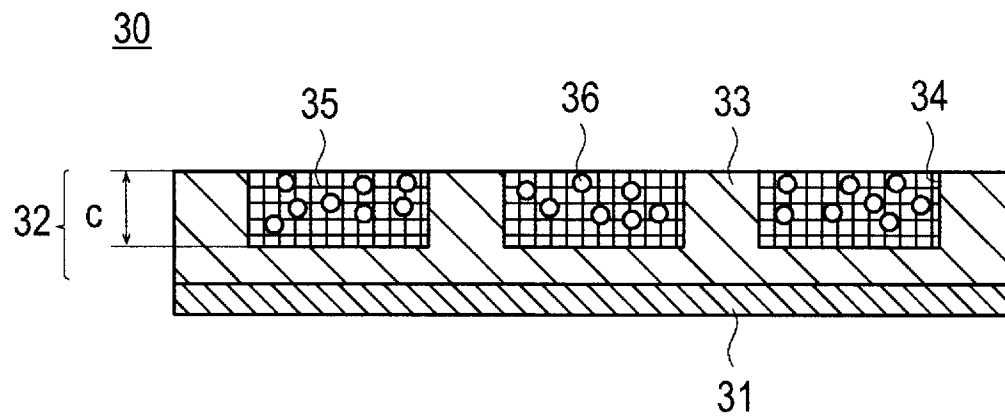
[図3]



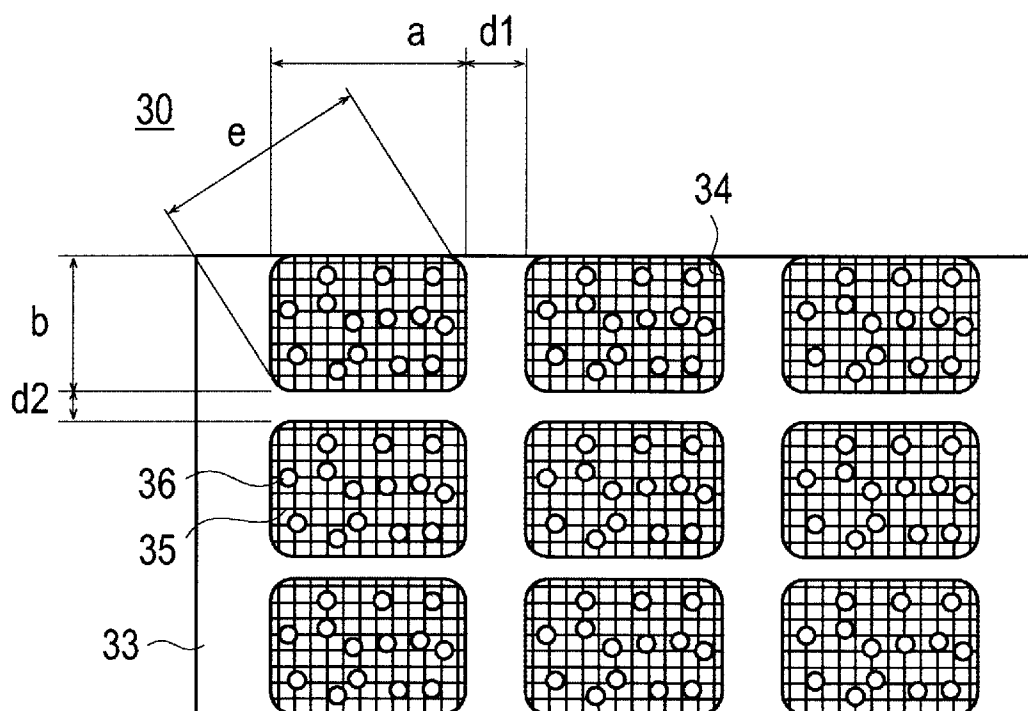
[図4A]



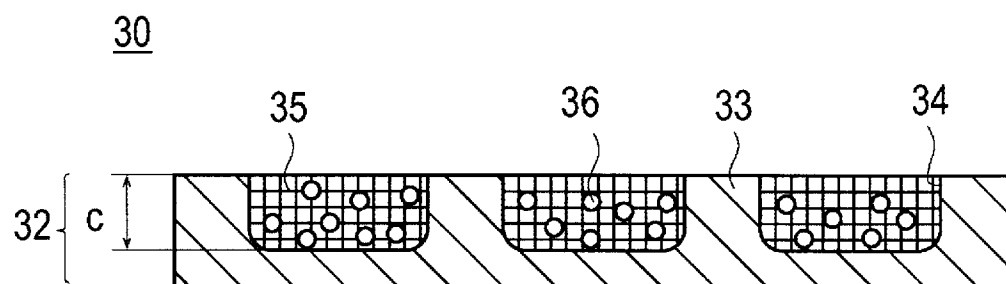
[図4B]



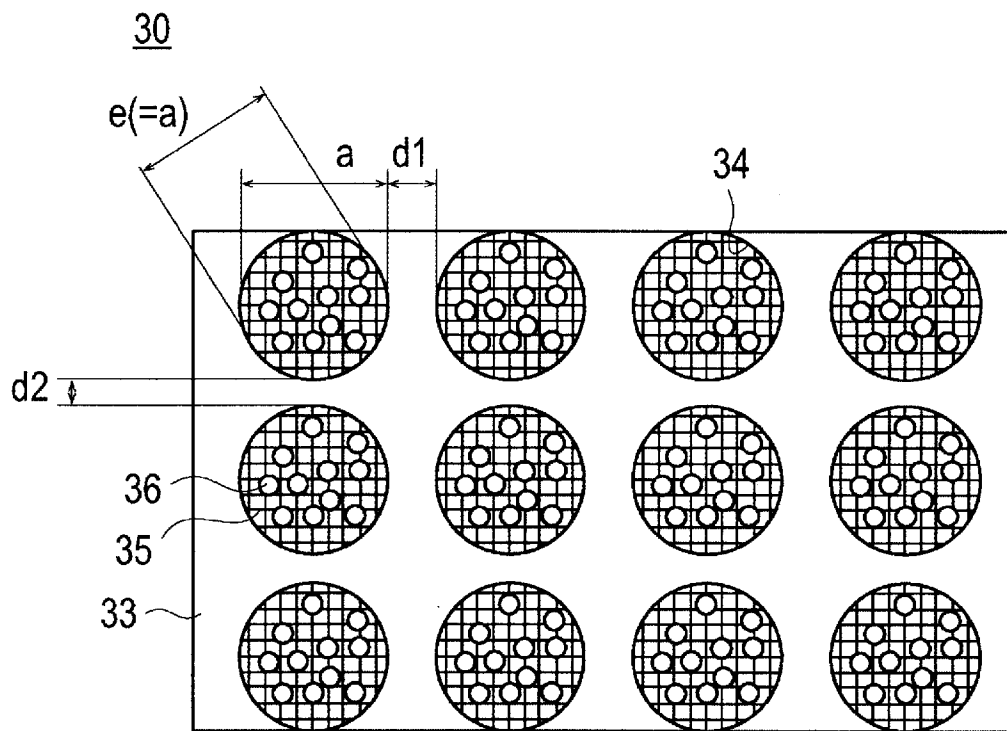
[図5A]



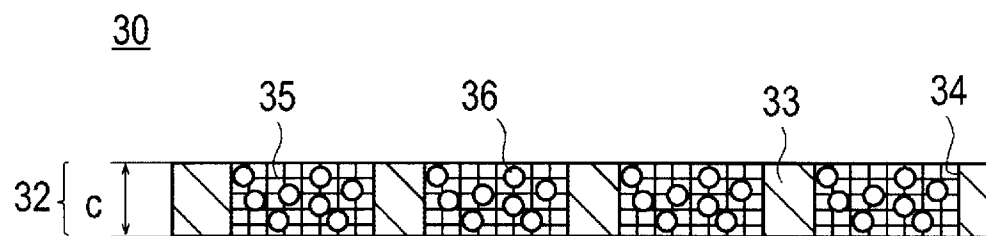
[図5B]



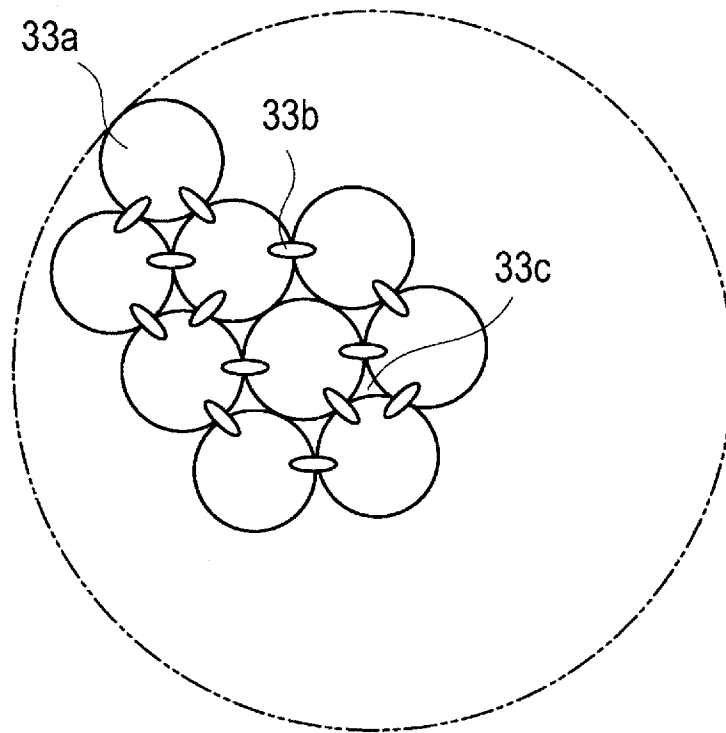
[図6A]



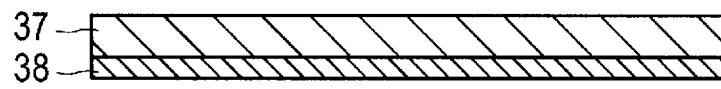
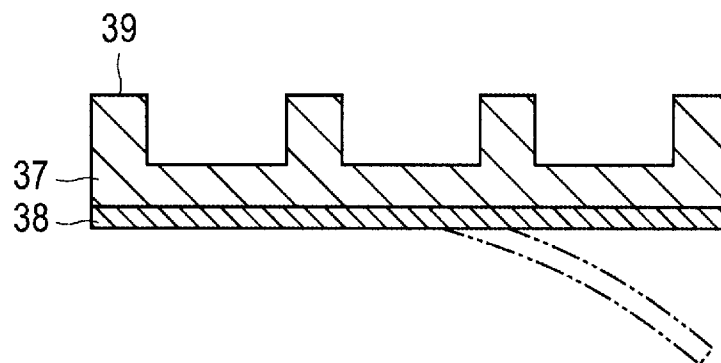
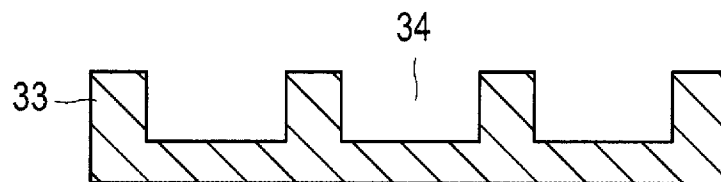
[図6B]



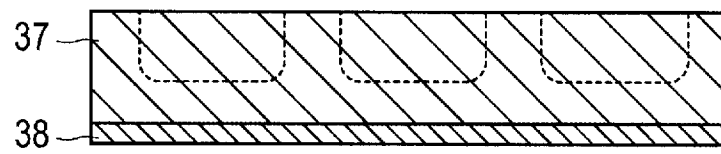
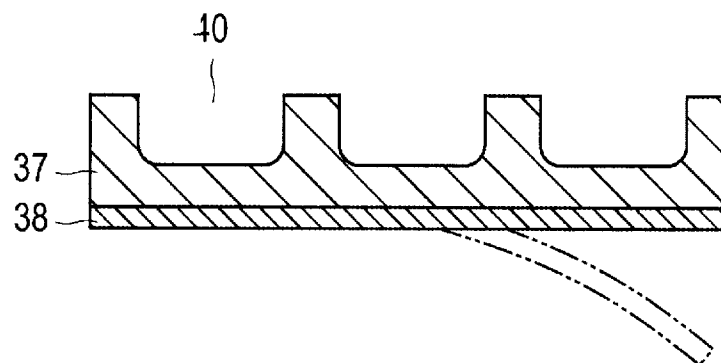
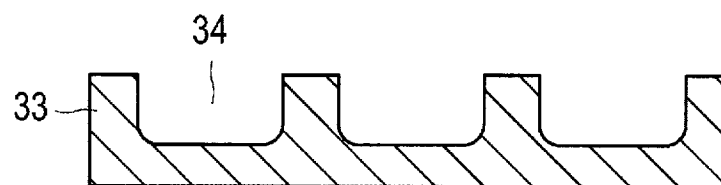
[図7]



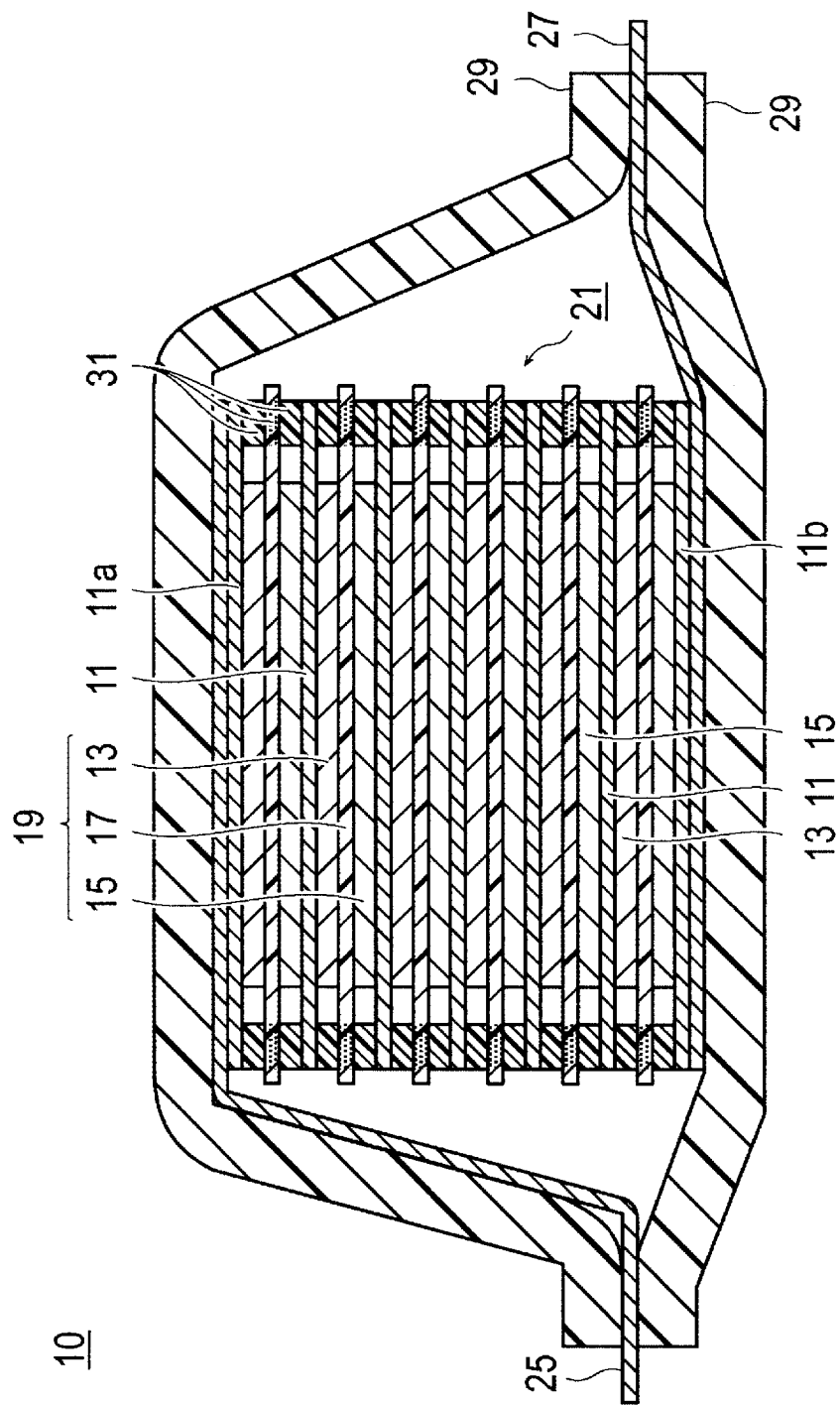
[図8A]

Step 1**Step 2****Step 3**

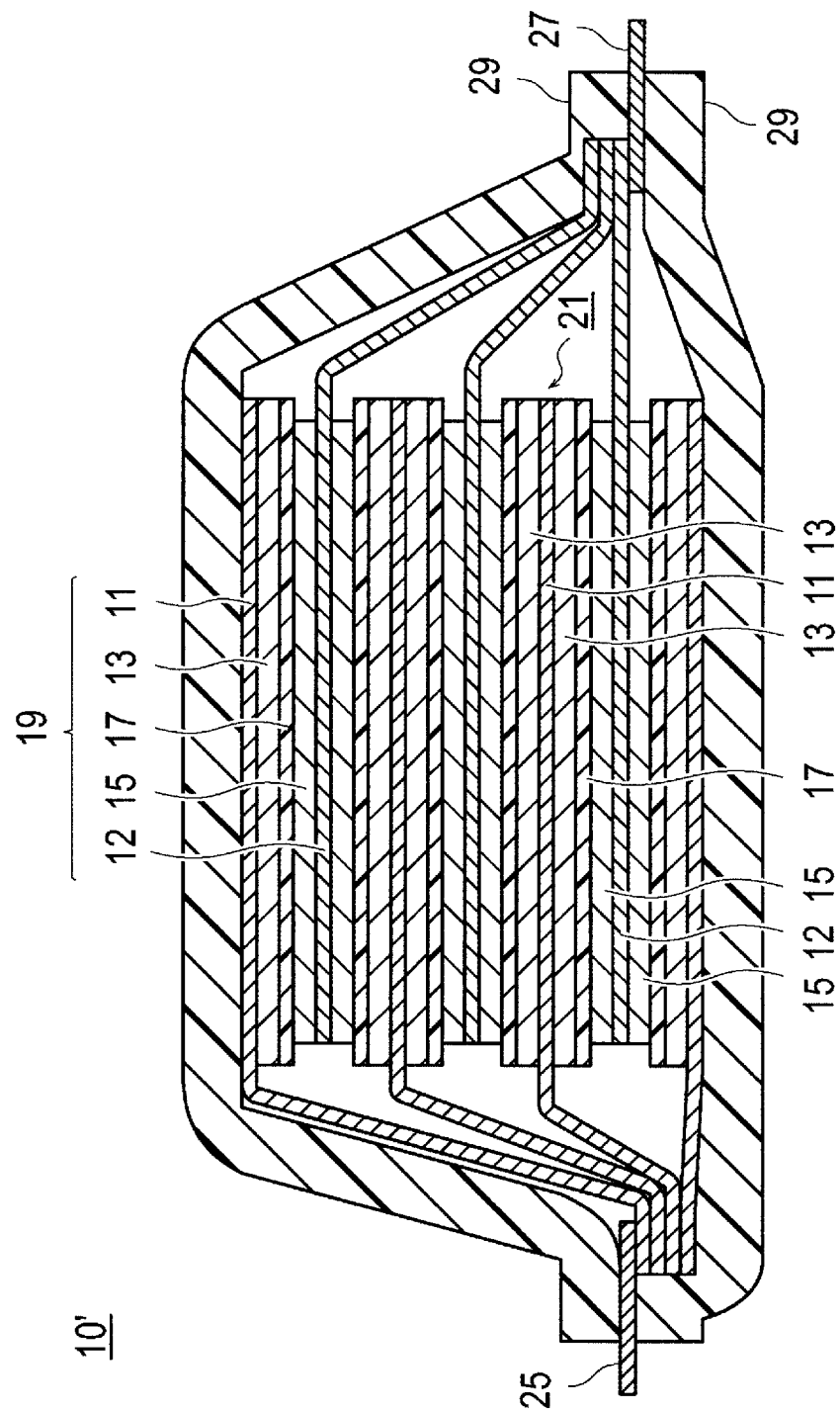
[図8B]

Step 1**Step 2****Step 3**

[図9]

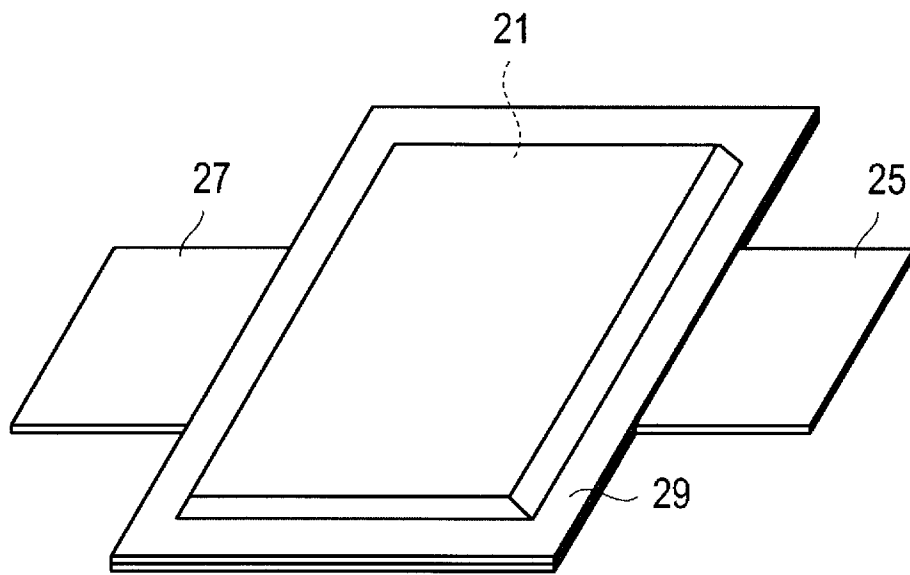


[図10]

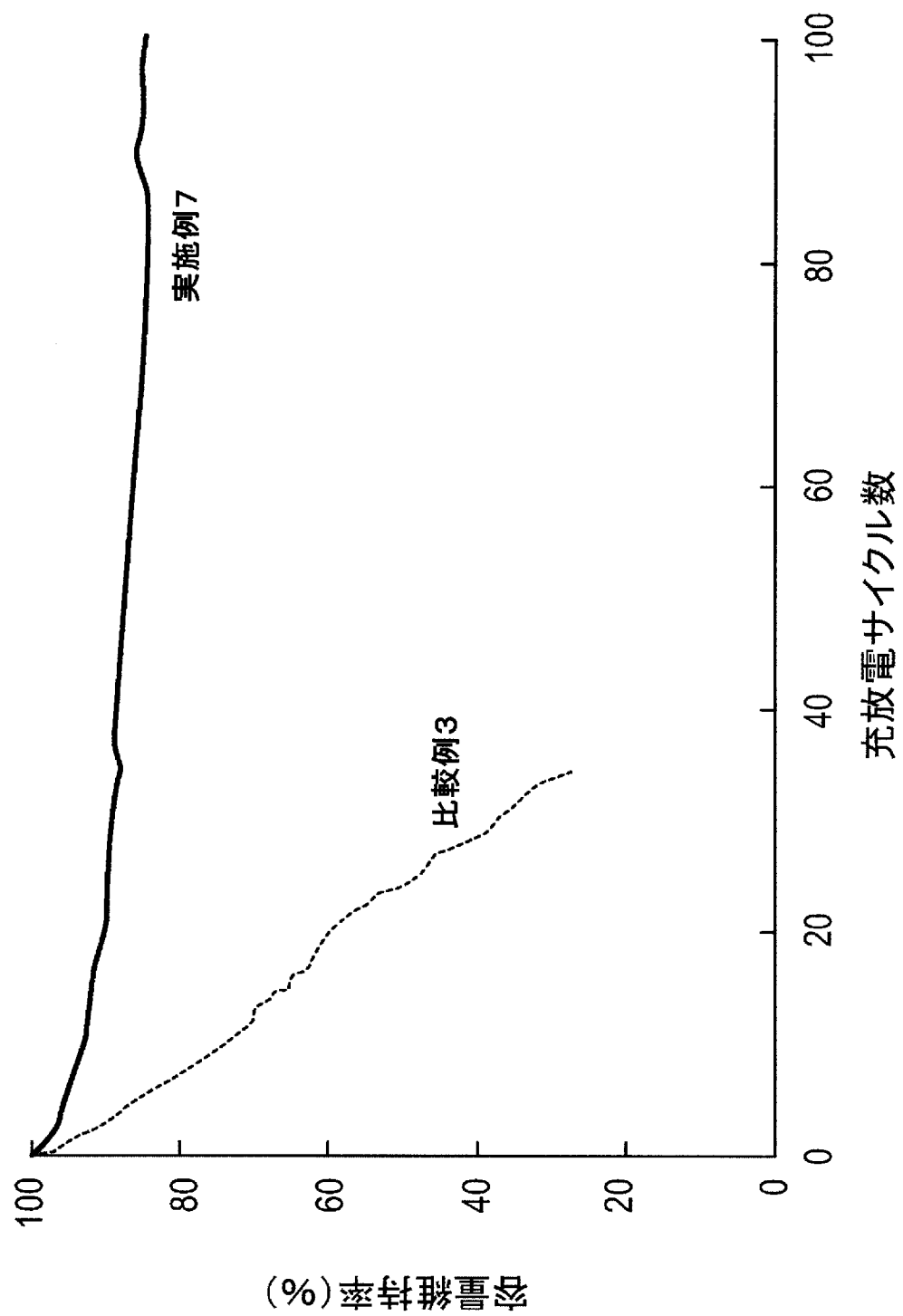


[図11]

10 (10')



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i, H01M4/66(2006.01) i, H01M4/70(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)

H01M4/00-4/84, H01M10/05-10/0587

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y A	JP 9-97625 A (Seiko Instruments Inc.), 08 April 1997 (08.04.1997), claims 1 to 3, 7, 8; paragraphs [0008] to [0011], [0023], [0024], [0027], [0031] (Family: none)	1, 2, 6, 7, 9-11 3, 8 4, 5
Y A	WO 2004/097867 A1 (Fuji Heavy Industries Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), page 13, lines 14 to 17; page 16, lines 7 to 20; page 17, line 4 to page 18, line 23; page 32, lines 23 to 27 & JP 2010-50476 A & US 2007/0002523 A1 & EP 1612819 A2 & KR 10-2006-0002906 A & CN 1768404 A	3, 8 1, 2, 4-7, 9-11

☒ 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
07 July, 2010 (07.07.10)Date of mailing of the international search report
20 July, 2010 (20.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-286427 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-80019 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), entire text & US 2004/0106042 A1 & CN 1482692 A	1-11
A	JP 2005-63953 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), entire text & US 2005/0048367 A1	1-11
A	JP 2001-357854 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December 2001 (26.12.2001), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 5-6778 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 14 January 1993 (14.01.1993), entire text (Family: none)	1-11

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, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/70(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. H01M4/00-4/84, H01M10/05-10/0587

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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 Y A	JP 9-97625 A（セイコー電子工業株式会社）1997.04.08, 【請求項1】-【請求項3】、【請求項7】、【請求項8】、【0008】-【0011】、【0023】、【0024】、【0027】、【0031】（ファミリーなし）	1, 2, 6, 7, 9-11 3, 8 4, 5
Y A	W0 2004/097867 A1（富士重工業株式会社）2004.11.11, 第13頁第14行目～第17行目、第16頁第7行目～第20行目、第17頁第4行目～第18頁第23行目、第32頁第23行目～第27行目 & JP 2010-50476 A & US 2007/0002523 A1 & EP 1612819 A2 & KR	3, 8 1, 2, 4-7, 9-11

☒ 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

07.07.2010

国際調査報告の発送日

20.07.2010

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）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
	10-2006-0002906 A & CN 1768404 A	
A	JP 2006-286427 A (大日本印刷株式会社) 2006.10.19, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-80019 A (松下電器産業株式会社) 2004.03.11, 全文 & US 2004/0106042 A1 & CN 1482692 A	1-11
A	JP 2005-63953 A (松下電器産業株式会社) 2005.03.10, 全文 & US 2005/0048367 A1	1-11
A	JP 2001-357854 A (松下電器産業株式会社) 2001.12.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-6778 A (東芝電池株式会社) 1993.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11