

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5162825号  
(P5162825)

(45) 発行日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)

(24) 登録日 平成24年12月28日 (2012. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/134 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/64 (2006. 01)

H O 1 M 4/64 A

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 A

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2005-358754 (P2005-358754)  
 (22) 出願日 平成17年12月13日 (2005. 12. 13)  
 (65) 公開番号 特開2007-165078 (P2007-165078A)  
 (43) 公開日 平成19年6月28日 (2007. 6. 28)  
 審査請求日 平成20年11月26日 (2008. 11. 26)

(73) 特許権者 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100109667  
 弁理士 内藤 浩樹  
 (74) 代理人 100109151  
 弁理士 永野 大介  
 (74) 代理人 100120156  
 弁理士 藤井 兼太郎  
 (72) 発明者 白根 隆行  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 柏木 克巨  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極とそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体と、

少なくともリチウムイオンの吸蔵放出が可能な含ケイ素粒子と、  
 前記含ケイ素粒子の表面に付着されたカーボンナノファイバと、  
 前記カーボンナノファイバの成長を促進し、Cu、Fe、Co、Ni、MoおよびMnよりなる群から選択された少なくとも1種の触媒元素とからなる複合負極活物質と、  
 含アクリル基高分子からなる第1結着剤と、  
 粘着性ゴム粒子からなる第2結着剤とを含み、前記集電体と導通させた合剤層とを備え、  
 前記第1結着剤を前記含ケイ素粒子と前記集電体に結着させ、前記第2結着剤を前記カーボンナノファイバ同士に結着させ、

前記第1結着剤の含有量を前記含ケイ素粒子100重量部に対し1重量部以上、30重量部以下、前記第2結着剤の含有量を前記カーボンナノファイバ100重量部に対し3重量部以上、80重量部以下とした非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】

前記集電体は表面が粗面化されている請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 3】

前記合剤層中において、前記第1結着剤の含有量を前記集電体の近傍において他の部位よりも高くした請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】

10

20

前記集電体と前記合剤層との間に、前記合剤層よりも前記第 1 結着剤の含有量の多い結着層をさらに設けた請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極。

【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用負極を備えた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質二次電池用負極に関し、より詳しくは含ケイ素粒子を活物質核とする複合負極活物質を用いた負極を長寿命化する技術に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれて、小型・軽量で、かつ高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池への期待は高まりつつある。現在、黒鉛などの炭素材料が非水電解質二次電池の負極活物質として実用化されている。しかしながらその理論容量密度は  $372 \text{ mAh/g}$  である。そこで、さらに非水電解質二次電池を高エネルギー密度化するために、リチウムと合金化するケイ素 (Si)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) やこれらの酸化物および合金などが検討されている。これらの負極活物質材料の理論容量密度は、炭素材料に比べて大きい。特に Si 粒子や酸化ケイ素粒子などの含ケイ素粒子は安価なため、幅広く検討されている。

20

【0003】

しかしながら、これらの材料を負極活物質に用いて充放電サイクルを繰り返すと、充放電に伴う活物質粒子の体積変化が起こる。この体積変化により活物質粒子は微粉化し、その結果、活物質粒子間の導電性が低下する。そのため、十分な充放電サイクル特性（以下、「サイクル特性」という）が得られない。

【0004】

そこでリチウム合金を形成しうる金属または半金属を含む活物質粒子を核に、複数の炭素繊維を結合させて複合粒子化させることが提案されている。この構成では、活物質粒子の体積変化が起こっても導電性が確保され、サイクル特性が維持できることが報告されている（例えば、特許文献 1）。この技術をベースに、結着剤を適正に組み合わせる技術を活用することにより、高容量で機能性の高い負極を構成できると考えられる（例えば、特許文献 2）。

30

【特許文献 1】特開 2004 - 349056 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 354126 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし特許文献 2 のように単に複数種の結着剤を配合するだけでは、特許文献 1 に示すような複合負極活物質が膨張収縮した際に、負極集電体から合剤層が脱離しようとする応力を抑えることができない。これは含ケイ素粒子の表面物性と炭素繊維の表面物性とが異なるためであると考えられる。これらの表面物性を無視して結着剤を単に複数種混ぜただけでは、負極の結着力が十分ではない。

40

【0006】

本発明は、合剤層内における複合負極活物質同士の結着力を維持しつつ、合剤層と集電体との結着力も維持することで負極全体のインピーダンス増大を抑制して、優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極およびこれを用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

上記の課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用負極は、集電体と、複合負極活物質と第1結着剤と第2結着剤とを含み集電体上に設けられた合剤層とを有する。複合負極活物質は、少なくともリチウムイオンの吸蔵放出が可能な含ケイ素粒子とカーボンナノファイバ(CNF)と触媒元素とからなる。CNFは、含ケイ素粒子の表面に付着されている。この触媒元素は銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)およびマンガン(Mn)よりなる群から選択された少なくとも1種であり、CNFの成長を促進する。第1結着剤は含アクリル基高分子である。第2結着剤は粘着性ゴム粒子である。そして第1結着剤は含ケイ素粒子と集電体に結着し、第2結着剤はカーボンナノファイバ同士に結着している。また、第1結着剤の含有量を含ケイ素粒子100重量部に対し1重量部以上、30重量部以下、第2結着剤の含有量をカーボンナノファイバ100重量部に対し3重量部以上、80重量部以下とする。第1結着剤は含ケイ素粒子と親和性が高く、第2結着剤はCNFと親和性が高い。また集電体は含ケイ素粒子と同じく含アクリル基高分子と親和性が高い。そのためCNFを含む複合負極活物質どうしは第2結着剤により接合し、複合負極活物質と集電体とは第1結着剤による化学結合を橋渡しに接合する。これにより合剤層内および合剤層と集電体との接合が強固になり、含ケイ素粒子が充放電に伴って膨張・収縮しても合剤層内および合剤層と集電体との間の構造が保たれ、結果としてサイクル特性が向上する。

10

#### 【0008】

本発明はさらに、上述の複合負極活物質を含む負極を用いた非水電解質二次電池に関する。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明によれば、高容量でかつ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。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

第1の発明は、集電体と、複合負極活物質と第1結着剤と第2結着剤とを含み集電体上に設けられた合剤層とを有する非水電解質二次電池用負極である。複合負極活物質は、少なくともリチウムイオンの充放電が可能な含ケイ素粒子とカーボンナノファイバ(CNF)と触媒元素とからなる。CNFは、含ケイ素粒子の表面に付着されている。この触媒元素は銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)およびマンガン(Mn)よりなる群から選択された少なくとも1種であり、CNFの成長を促進する。第1結着剤は含アクリル基高分子である。第2結着剤は粘着性ゴム粒子である。そして第1結着剤は含ケイ素粒子と集電体に結着し、第2結着剤はカーボンナノファイバ同士に結着している。また、第1結着剤の含有量を含ケイ素粒子100重量部に対し1重量部以上、30重量部以下、第2結着剤の含有量をカーボンナノファイバ100重量部に対し3重量部以上、80重量部以下とする。第1結着剤は含ケイ素粒子と親和性が高く、第2結着剤はCNFと親和性が高い。また集電体は含ケイ素粒子と同じく含アクリル基高分子と親和性が高い。そのためCNFを含む複合負極活物質どうしは第2結着剤により接合し、複合負極活物質と集電体とは第1結着剤による化学結合を橋渡しに接合する。これにより合剤層内および合剤層と集電体との接合が強固になり、含ケイ素粒子が充放電に伴って膨張・収縮しても合剤層内および合剤層と集電体との間の構造が保たれ、結果としてサイクル特性と高負荷放電特性が向上する。

30

40

#### 【0011】

第2の発明は、第1の発明において集電体の表面を粗面化した非水電解質二次電池用負極である。集電体の表面を粗面化することにより、集電体と親和性の高い第1結着剤が吸着する集電体面積が増し、結着性をより高めてサイクル特性を向上させることができる。

#### 【0012】

50

第3の発明は、第1の発明において第1結着剤の含有量を集電体近傍において高めた非水電解質二次電池用負極である。含ケイ素粒子を活物質核とする複合負極活物質は充放電時の膨張収縮が大きいので、最も顕著な劣化モードは集電体からの合剤層の脱落である。これを防ぐためには、集電体との親和性が高い第1結着剤の含有量を集電体の近傍において高くするのが望ましい。

【0013】

第4の発明は、第1の発明において集電体と合剤層との間に、合剤層よりも第1結着剤の含有量の多い結着層をさらに設けた非水電解質二次電池用負極である。このように合剤層を結着層により集電体に貼り付けることにより、含ケイ素粒子と集電体との接合がより確実になる。

【0015】

第5の発明は、上記いずれかの非水電解質二次電池用負極を用いて構成した非水電解質二次電池である。

【0016】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本発明は本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下の内容に限定されない。

【0017】

(実施の形態1)

図1(a)は、本発明の実施の形態1における非水電解質二次電池用負極を評価するためのモデルセルの構造を示す透視平面図、図1(b)は、同A-A線における断面図、図2は集電体近傍における合剤層の構造を示す模式図である。

【0018】

図1に示す負極1は、集電体1A上に設けられ、集電体1Aと導通する合剤層1Bを有する。合剤層1Bは、図2に示すように少なくともモリチウムイオンの吸蔵放出が可能な含ケイ素粒子11と、含ケイ素粒子11に付着したカーボンナノファイバ(CNF)12とを有する複合負極活物質14を含む。CNF12は、含ケイ素粒子11の表面に担持された触媒元素13を核として成長して形成されている。触媒元素13は銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、モリブデン(Mo)およびマンガン(Mn)よりなる群から選択された少なくとも1種であり、CNF12の成長を促進する。合剤層1Bはさらに含アクリル基高分子からなる第1結着剤15と粘着性ゴム粒子からなる第2結着剤16とを含む。第1結着剤15は含ケイ素粒子11と集電体1Aとを結着し、第2結着剤16はCNF12同士を結着させている。

【0019】

金属リチウム製の対極2は、セパレータ3を介して負極1に対向して配置されている。また、対極2のセパレータ3の反対側には集電体2Aが接合されている。ラミネート袋4はこれらを収納している。またラミネート袋4内は、非水電解質5で満たされて密閉されている。集電体1A、2Aには外部に取り出されたリード1C、2Cが接続されている。リード1C、2Cはそれぞれ、ラミネート袋4の開口部に設けられた変性ポリプロピレンフィルム7により熱溶着されている。これによりラミネート袋4は密閉されている。

【0020】

次に、複合負極活物質14について詳細に説明する。含ケイ素粒子11には、Si、SiO<sub>x</sub> (0.05 < x < 1.95、より好ましくは0.3 < x < 1.3)、もしくはこれらいずれかの材料にB、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Snから選択される少なくとも1種以上の元素でSiの一部を置換した、Siを少なくとも含む合金や化合物、あるいは固溶体などが適用できる。これらは単独で含ケイ素粒子11を構成してもよく、複数種が同時に含ケイ素粒子11を構成してもよい。複数種が同時に含ケイ素粒子11を構成する例として、Siと酸素と窒素とを含む化合物や、Siと酸素とを含み、Siと酸素との比率が異なる複数の化合物の複合物などが挙げられる。このように含ケイ素粒子11はSiの単体と、Siを含む合金と、Siを含む化合物からなる群のうち少なくとも1種を含む。含ケイ素粒子1

10

20

30

40

50

1の粒子形状あるいは種類、膨張収縮の大きさには特に限定はないが、この中でも、 $\text{SiO}_x$ が、放電容量密度が大きく、かつ充電時の膨張率がSi単体より小さいため好ましい。

#### 【0021】

CNF12は、その成長の開始時点となる含ケイ素粒子11の表面において含ケイ素粒子11と付着している。すなわち、CNF12は、樹脂からなる結着剤を介さずに、含ケイ素粒子11の表面に直接付着している。また、CNF12は成長形態により、少なくともその成長の開始時点となる一端において、含ケイ素粒子11の表面と化学結合している場合もある。そのため電池内では集電に対する抵抗が小さくなり、高い電子伝導性が確保される。したがって、良好な充放電特性が期待できる。また、触媒元素13によりCNF12が含ケイ素粒子11に結合している場合、CNF12が含ケイ素粒子11から外れにくい。そのため、圧延負荷に対する負極1の耐性が向上する。

10

#### 【0022】

CNF12の成長が終了するまでの間、触媒元素13が良好な触媒作用を発揮するためには、触媒元素13が含ケイ素粒子11の表層部において金属状態で存在することが望ましい。触媒元素13は、例えば粒径1nm~1000nmの金属粒子の状態で存在することが望まれる。一方、CNF12の成長終了後においては、触媒元素13からなる金属粒子を酸化することが望ましい。

#### 【0023】

CNF12の繊維長は、1nm~1mmが好ましく、500nm~100μmがさらに好ましい。CNF12の繊維長が1nm未満では、電極の導電性を高める効果が小さくなりすぎ、また繊維長が1mmを超えると、電極の活物質密度や容量が小さくなる傾向がある。CNF12の形態は、特に限定されないが、チューブ状カーボン、アコーディオン状カーボン、プレート状カーボンおよびヘーリング・ボーン状カーボンよりなる群から選択された少なくとも1種からなることが望ましい。CNF12は、成長する過程で触媒元素13を自身の内部に取り込んでもよい。また、CNF12の繊維径は1nm~1000nmが好ましく、50nm~300nmがさらに好ましい。

20

#### 【0024】

触媒元素13は、金属状態でCNF12を成長させるための活性点を与える。すなわち触媒元素13が金属状態で表面に露出した含ケイ素粒子11を、CNF12の原料ガスを含む高温雰囲気中に導入すると、CNF12の成長が進行する。活物質粒子の表面に触媒元素13が存在しない場合には、CNF12は成長しない。

30

#### 【0025】

含ケイ素粒子11の表面に触媒元素13からなる金属粒子を設ける方法は、特に限定されないが、例えばリチウムの吸蔵放出が可能な粒子の表面に金属粒子を担持させる方法などが好適である。

#### 【0026】

上記の方法で金属粒子を担持させる場合、固体の金属粒子を含ケイ素粒子11と混合することも考えられるが、金属粒子の原料である金属化合物の溶液に、含ケイ素粒子11を浸漬する方法が好適である。溶液に浸漬後の含ケイ素粒子11から溶媒を除去し、必要に応じて加熱処理すると、表面に均一にかつ高分散状態で、粒径1nm~1000nm、好ましくは10nm~100nmの触媒元素13からなる金属粒子を担持した含ケイ素粒子11を得ることが可能である。

40

#### 【0027】

触媒元素13からなる金属粒子の粒径が1nm未満の場合、金属粒子の生成が非常に難しく、また1000nmを超えると、金属粒子の大きさが極端に不均一となり、CNF12を成長させることが困難になったり、導電性に優れた負極が得られなくなったりすることがある。そのため、触媒元素13からなる金属粒子の粒径は1nm以上1000nm以下であることが望ましい。

#### 【0028】

50

上記溶液を得るための金属化合物としては、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸マンガン、セモリブデン酸六アンモニウム四水和物などを挙げることができる。また溶液に用いる溶媒には、化合物の溶解度、電気化学的活性相との相性を考慮して、水、有機溶媒および水と有機溶媒との混合物の中から好適なものを選択すればよい。有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

#### 【0029】

一方、触媒元素13を含む合金粒子を合成し、これを含ケイ素粒子11として用いることもできる。この場合、Siと触媒元素13との合金を、通常の合金製造法により合成する。Si元素は、電気化学的にリチウムと反応して合金を生成するので、電気化学的活性相が形成される。一方、触媒元素13からなる金属相の少なくとも一部は、例えば粒径10nm~100nmの粒子状で合金粒子の表面に露出する。

#### 【0030】

触媒元素13からなる金属粒子もしくは金属相は、含ケイ素粒子11の0.01重量%~10重量%であることが望ましく、1重量%~3重量%であることがさらに望ましい。金属粒子もしくは金属相の含有量が少なすぎると、CNF12を成長させるのに長時間を要し、生産効率が低下する場合がある。一方、触媒元素13からなる金属粒子もしくは金属相の含有量が多すぎると、触媒元素13の凝集により、不均一で太い繊維径のCNF12が成長するため、合剤層1B中の導電性や活物質密度の低下に繋がる。また、電気化学的活性相の割合が相対的に少なくなり、複合負極活物質14を高容量の負極材料とすることが困難となる。

#### 【0031】

次に、含ケイ素粒子11とCNF12と触媒元素13とから構成された複合負極活物質14の製造方法について述べる。この製造方法は以下の4つのステップで構成される。

#### 【0032】

(a) リチウムイオンの吸蔵放出が可能な含ケイ素粒子11の少なくとも表層部に、CNF12の成長を促進するCu、Fe、Co、Ni、MoおよびMnよりなる群から選択された少なくとも1種の触媒元素13を設けるステップ。

#### 【0033】

(b) 炭素含有ガスおよび水素ガスを含む雰囲気中で、含ケイ素粒子11の表面に、CNF12を成長させるステップ。

#### 【0034】

(c) 不活性ガス雰囲気中で、CNF12が付着した含ケイ素粒子11を400以上1600以下で焼成するステップ。

#### 【0035】

(d) CNF12が付着した含ケイ素粒子11を解砕してタップ密度を0.42g/cm<sup>3</sup>以上0.91g/cm<sup>3</sup>以下に調整するステップ。

#### 【0036】

ステップ(c)の後、さらに、大気中で複合負極活物質14を100以上400以下で熱処理して触媒元素13を酸化してもよい。100以上400以下の熱処理であれば、CNF12を酸化させずに触媒元素13だけを酸化することが可能である。

#### 【0037】

ステップ(a)としては、含ケイ素粒子11の表面に触媒元素13からなる金属粒子を担持するステップ、触媒元素13を含む含ケイ素粒子11の表面を還元するステップ、Si元素と触媒元素13との合金粒子を合成するステップなどが挙げられる。ただしステップ(a)は上記に限られるものではない。

#### 【0038】

次に、ステップ(b)において、含ケイ素粒子11の表面にCNF12を成長させる際の条件について説明する。少なくとも表層部に触媒元素13を有する含ケイ素粒子11を、CNF12の原料ガスを含む高温雰囲気中に導入するとCNF12の成長が進行する。

例えばセラミック製反応容器に含ケイ素粒子 11 を投入し、不活性ガスもしくは還元力を有するガス中で 100 ~ 1000 、好ましくは 300 ~ 600 の高温になるまで昇温させる。その後、CNF 12 の原料ガスである炭素含有ガスと水素ガスとを反応容器に導入する。反応容器内の温度が 100 未満では、CNF 12 の成長が起こらないか、成長が遅すぎて生産性が損なわれる。また、反応容器内の温度が 1000 を超えると、原料ガスの分解が促進され CNF 12 が生成し難くなる。

#### 【0039】

原料ガスとしては、炭素含有ガスと水素ガスとの混合ガスが好適である。炭素含有ガスとしては、メタン、エタン、エチレン、ブタン、一酸化炭素などを用いることができる。混合ガスにおける炭素含有ガスのモル比（体積比）は、20% ~ 80% が好適である。含ケイ素粒子 11 の表面に金属状態の触媒元素 13 が露出していない場合には、水素ガスの割合を多めに制御することで、触媒元素 13 の還元と CNF 12 の成長とを並行して進行させることができる。CNF 12 の成長を終了させる際には、炭素含有ガスと水素ガスとの混合ガスを不活性ガスに置換し、反応容器内を室温まで冷却する。

#### 【0040】

続いて、ステップ (c) にて、CNF 12 が付着した含ケイ素粒子 11 を、不活性ガス雰囲気中にて 400 以上 1600 以下で焼成する。このようにすることで電池の初期充電時に進行する電解質 5 と CNF 12 との不可逆反応が抑制され、優れた充放電効率を得ることができるため好ましい。このような焼成行程を行わないか、もしくは焼成温度が 400 未満では、上記の不可逆反応が抑制されず電池の充放電効率が低下することがある。また、焼成温度が 1600 を超えると、含ケイ素粒子 11 の電気化学的活性相と CNF 12 とが反応して活性相が不活性化したり、電気化学的活性相が還元されて容量低下を引き起こしたりすることがある。例えば、含ケイ素粒子 11 の電気化学的活性相が Si である場合には、Si と CNF 12 とが反応して不活性な炭化ケイ素が生成してしまい、電池の充放電容量の低下を引き起こす。なお、含ケイ素粒子 11 が Si の場合、焼成温度は 1000 以上 1600 以下が特に好ましい。なお、成長条件によって CNF 12 の結晶性を高めることもできる。このように CNF 12 の結晶性が高い場合には電解質 5 と CNF 12 との不可逆反応も抑制されるため、ステップ (c) は必須ではない。

#### 【0041】

不活性ガス中で焼成後の複合負極活物質 14 は、さらに触媒元素 13 からなる金属粒子もしくは金属相の少なくとも一部（例えば表面）を酸化するために、大気中で、100 以上 400 以下で熱処理することが好ましい。熱処理温度が 100 未満では、金属を酸化することは困難であり、400 を超えると成長させた CNF 12 が燃焼してしまうことがある。

#### 【0042】

ステップ (d) では CNF 12 が付着した焼成後の含ケイ素粒子 11 を解砕する。このようにすることにより、充填性の良好な複合負極活物質 14 が得られるため好ましい。ただし、解砕しなくてもタップ密度が  $0.42 \text{ g/cm}^3$  以上  $0.91 \text{ g/cm}^3$  以下の場合には必ずしも解砕する必要はない。すなわち、充填性のよい含ケイ素粒子を原料に用いた場合、解砕する必要がない場合もある。

#### 【0043】

次に、負極 1 の製造方法について説明する。前述のようにして CNF 12 を表面に付着させた含ケイ素粒子 11 からなる複合負極活物質 14 に第 1 結着剤 15、第 2 結着剤 16 と溶媒とを混合し、負極合剤スラリーを調製する。

#### 【0044】

前述のように第 1 結着剤 15 はアクリル基を含む高分子である。具体的には、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、メタクリル酸やメタクリル酸エステルがある。この中で、カルボキシル基に含まれる水素と、金属間の水素結合による結着力の向上が見込まれる観点からポリアクリル酸やメタクリル酸がより好ましい。

#### 【0045】

第2結着剤16は粘着性ゴム粒子である。例えばスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)を用いることができる。特に、コアに弾性をもたせ、シェルに粘着性をもたせるよう設計されたコアシェル型変性SBR(例えば日本ゼオン製BM-400B/商品名)がより好ましい。

【0046】

溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、あるいは水などが使用可能である。

【0047】

得られたスラリーを、集電体1Aの両面にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥させ、集電体1A上に合剤層1Bを形成する。この際、乾燥条件を適切に調整することで第1結着剤15が含ケイ素粒子11と集電体1Aに結着し、第2結着剤16がCNF12同士に結着している構造を得ることができる。具体的には、乾燥温度や乾燥風量を調整して乾燥させる。これによりマイグレーションする傾向のある第2結着剤16が集電体1A近傍よりむしろ合剤層1Bの比較的表面に近い側に多くなり、結果として第1結着剤15が含ケイ素粒子11と集電体1Aとに結着した構造となる。

【0048】

その後、ロール圧延して合剤層1Bの厚みを調整する。でき上がった帯状の負極連続体を所定の寸法に打ち抜くかまたは切断する。そして集電体1Aの露出した部分にニッケルや銅のリード8を溶接などにより接続して負極1が完成する。

【0049】

なお、集電体1Aには、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどの金属箔、炭素や導電性樹脂の薄膜などが利用可能である。さらに、カーボン、ニッケル、チタンなどで表面処理を施してもよい。

【0050】

非水電解質5には有機溶媒に溶質を溶解した電解質溶液や、これらを含み高分子で非流動化されたいわゆるポリマー電解質層が適用可能である。少なくとも電解質溶液を用いる場合には対極2と負極1との間にポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、アミドイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドなどからなる不織布や微多孔膜などのセパレータ3を用い、これに溶液を含浸させるのが好ましい。またセパレータ3の内部あるいは表面には、アルミナ、マグネシア、シリカ、チタニア等の耐熱性フィラーを含んでもよい。セパレータ3とは別に、これらのフィラーと、電極に用いるのと同様の結着剤とから構成される耐熱層を設けてもよい。

【0051】

非水電解質5の材料は、活物質の酸化還元電位などを基に選択される。非水電解質5に用いるのが好ましい溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ほう酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O,O')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O,O')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ほう酸リチウム等のほう酸塩類、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、テトラフェニルホウ酸リチウムなど、一般にリチウム電池で使用されている塩類が適用できる。

【0052】

さらに上記塩を溶解させる有機溶媒には、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、ピニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメトキシメタン、-ブチロラク

10

20

30

40

50



トン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、トリメトキシメタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のテトラヒドロフラン誘導体、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン等のジオキサラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、スルホラン、3-メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、エチルエーテル、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、フルオロベンゼンなどの1種またはそれ以上の混合物など、一般にリチウム電池で使用されているような溶媒が適用できる。

10

#### 【0053】

さらに、ビニレンカーボネート、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、ジアリルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、カテコールカーボネート、酢酸ビニル、エチレンサルファイト、プロパンサルトン、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジベニゾフラン、2,4-ジフルオロアニソール、o-ターフェニル、m-ターフェニルなどの添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0054】

なお、非水電解質5は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどの高分子材料の1種またはそれ以上の混合物などに上記溶質を混合して、固体電解質として用いてもよい。また、上記有機溶媒と混合してゲル状で用いてもよい。さらに、リチウム窒化物、リチウムハロゲン化合物、リチウム酸素酸塩、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などの無機材料を固体電解質として用いてもよい。

20

#### 【0055】

ラミネート袋4は、アルミニウム箔などの金属箔の少なくとも片面にポリエチレンなどの熱溶融性樹脂フィルムをラミネートしたシートを袋状に成形して構成されている。内面の熱溶融性樹脂フィルム同士を熱溶着することで内部が密閉される。

30

#### 【0056】

前述のとおり図2に示すように、合剤層1Bは、複合負極活物質14と含アクリル基高分子からなる第1結着剤15と粘着性ゴム粒子からなる第2結着剤16とを含む。第1結着剤15は含ケイ素粒子11と集電体1Aとに結着し、第2結着剤16はCNF12同士に結着している。

#### 【0057】

結着剤として含アクリル基高分子からなる第1結着剤15のみを用いた場合、含ケイ素粒子11と集電体1Aとは結着するが複合負極活物質14同士は結着しにくい。そのため充放電に伴い合剤層1Bから複合負極活物質14が脱落する場合がある。また結着剤として粘着性ゴム粒子からなる第2結着剤16のみを添加した場合、CNF12を介して複合負極活物質14同士は結着するが集電体1Aとは結着しにくい。そのため充放電に伴い合剤層1Bの大半が集電体1Aから剥れてしまう。また単純に第1結着剤15と第2結着剤16とを混合し、合剤層1B中に均一に分散（配分）しても、各結着剤の特性が十分に発揮されず、やはり充放電に伴い合剤層1Bの大半が集電体1Aから剥れてしまう。したがって、第1結着剤15を含ケイ素粒子11と集電体1Aに結着させ、第2結着剤16をCNF12に結着させる構成を構築することが必要である。

40

#### 【0058】

なお集電体1Aの表面を粗面化することが好ましい。これにより、集電体1Aと親和性の高い第1結着剤15が集電体1Aに吸着する面積が増し、結着性がより高まってサイクル特性が向上する。粗面化処理としては、サンドブラスト法や、高電流密度でのメッキ、

50

化学エッチングを行って粗面性を高める方法などを挙げることができる。なおここでの粗面とは、表面粗さ  $R_a$  が  $1\ \mu\text{m}$  以上、 $5\ \mu\text{m}$  以下であることを指す。

【0059】

また合剤層 1 B において、第 1 結着剤 1 5 の含有量を集電体 1 A 近傍において高めておくことが好ましい。含ケイ素粒子 1 1 を活物質核とする複合負極活物質 1 4 は充放電時の膨張収縮が大きいので、最も顕著な劣化モードは集電体 1 A からの合剤層 1 B の脱落である。これを防ぐためには、集電体 1 A との親和性が高い第 1 結着剤 1 5 の含有量を集電体 1 A の近傍において高くするのが望ましい。具体的には、第 1 結着剤 1 5 の含有量が異なる数種の負極合剤スラリーを準備し、この含有量が高いスラリーから順に塗布する方法が挙げられる。

10

【0060】

あるいは、図 3 の断面図に示すように集電体 1 A と合剤層 1 B との間に、合剤層 1 B よりも第 1 結着剤 1 5 の含有量の多い結着層 2 0 をさらに設けてもよい。結着層 2 0 にはアセチレンブラック等の導電性物質を含ませるのが、導電性確保の観点から好ましい。具体的には第 1 結着剤 1 5 を分散した溶剤中に導電性物質を投入して攪拌し、スラリー化した後、集電体 1 A に塗布することにより結着層 2 0 を作製することができる。そして結着層 2 0 の上に負極合剤スラリーを塗布、乾燥することで合剤層 1 B を作製する。なお、この後、負極 1 を圧延すると合剤層 1 B 中の成分である複合負極活物質が一部結着層 2 0 に移動して両層の境界が不明確になる。この状態は前述の第 1 結着剤 1 5 の含有量が集電体 1 A 近傍において高くなっている状態と類似している。このようにいずれの構成でも、含ケイ素粒子 1 1 と集電体 1 A との接合がより確実になる。

20

【0061】

なお、第 1 結着剤 1 5 の含有量が含ケイ素粒子 1 1 の 100 重量部に対し 1 重量部未満の場合、充放電（膨張収縮）の繰り返しにより合剤層 1 B と集電体 1 A との間の結着性が低下して合剤層 1 B が脱落する。すなわちサイクル特性が低下する。一方、第 1 結着剤 1 5 の含有量が含ケイ素粒子 1 1 の 100 重量部に対し 30 重量部を超える場合、第 1 結着剤 1 5 が含ケイ素粒子 1 1 を過度に被覆することによってイオン伝導性が低下し、高負荷放電特性が低下する。したがって、第 1 結着剤 1 5 の含有量は含ケイ素粒子 100 重量部に対し 1 重量部以上、30 重量部以下であることが好ましい。

【0062】

30

また、第 2 結着剤 1 6 の含有量が CNF 1 2 の 100 重量部に対し 3 重量部未満の場合、充放電（膨張収縮）の繰り返しにより合剤層 1 B 内の結着性が低下して複合負極活物質 1 4 が合剤層 1 B から脱落する。すなわちサイクル特性が低下する。一方、第 2 結着剤 1 6 の含有量が CNF 1 2 の 100 重量部に対し 80 重量部を超える場合、第 2 結着剤 1 6 が CNF 1 2 を過度に被覆することによって導電性が低下し、サイクル特性が低下する。したがって、第 2 結着剤 1 6 の含有量は CNF 1 2 の 100 重量部に対し 3 重量部以上、80 重量部以下であることが好ましい。このような範囲に結着剤の添加量を規定することにより、サイクル特性と高負荷放電特性とを両立する非水電解質二次電池が得られる。

【0063】

次に、具体的な実験とその結果を用い本発明の効果について説明する。まずサンプル 1 の作製手順について説明する。硝酸鉄 9 水和物 1 g をイオン交換水 100 g に溶解させ、得られた溶液を、粉碎、分級して平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下にした酸化ケイ素 (SiO) と混合した。ここで用いた SiO を重量分析法 (JIS Z 2613) に準じて解析したところ、O/Si 比はモル比で 1.01 であった。この SiO 粒子と溶液との混合物を、1 時間攪拌後、エバポレータ装置で水分を除去することで、SiO 粒子の表面に硝酸鉄を担持させた。

40

【0064】

次に、硝酸鉄を担持した SiO 粒子をセラミック製反応容器に投入し、ヘリウムガス存在下で 500℃ まで昇温させた。その後ヘリウムガスを水素ガス 50 体積%と一酸化炭素ガス 50 体積%との混合ガスに置換し、500℃ で 1 時間保持して、およそ繊維径 80 nm

50

mで繊維長50  $\mu\text{m}$ のプレート状のCNF 12を成長させた。その後、混合ガスをヘリウムガスに置換し、室温になるまで冷却させ、複合負極活物質 14を得た。成長したCNF 12の量は、SiO粒子100重量部あたり25重量部であった。

【0065】

次に負極1の作製について説明する。複合負極活物質 14の100重量部と、第1結着剤 15としてポリアクリル酸（平均分子量15万）1%水溶液を固形分で10重量部、第2結着剤 16として日本ゼオン株式会社製BM-400B（商品名）を固形分で10重量部、蒸留水200重量部を均一となるように混合分散し、負極合剤スラリーを作製した。ここで、第1結着剤 15の添加量はSiOの100重量部に対し13.3重量部であり、第2結着剤 16の添加量はCNF 12の100重量部に対し40重量部である。

10

【0066】

このようにして調製した負極合剤スラリーを、集電体1Aである厚さ14  $\mu\text{m}$ の銅（Cu）箔に、乾燥後の極板厚みが100  $\mu\text{m}$ となるように塗布乾燥し、一辺11mmの正方形に打ち抜き負極1とした。

【0067】

得られた負極1を、厚さ300  $\mu\text{m}$ 、一辺13mmの金属リチウムを対極2とし、厚さ20  $\mu\text{m}$ 、多孔度約40%のポリエチレン微多孔膜をセパレータ3に用いて平板のテストセルを構成し、ラミネート袋4に挿入した。非水電解質5としては、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）との混合溶媒（体積比でEC：DMC：EMC=2：3：3）にLiPF<sub>6</sub>を1mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させた溶液を注入した後にラミネート袋4を封口した。このモデルセルの理論容量は5mAhである。

20

【0068】

サンプル2～7の作製では、サンプル1の作製において第1結着剤 15であるポリアクリル酸の添加量を複合負極活物質 14の100重量部に対し固形分で0.4、0.7、3.8、15、22.5、28重量部とした。これ以外は、サンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。サンプル2～7においてSiOの100重量部に対する第1結着剤 15の添加量はそれぞれ0.5、1、5、20、30、37.3重量部である。

【0069】

サンプル8～13の作製では、サンプル1の作製において第2結着剤 16であるBM-400Bの添加量を複合負極活物質 14の100重量部に対し固形分で0.4、0.8、2.5、15、20および24重量部とした。これ以外は、サンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。サンプル8～13においてCNF 12の100重量部に対する第2結着剤 16の添加量はそれぞれ3、10、60、80および96重量部である。

30

【0070】

サンプル14の作製では、サンプル1の作製におけるSiOの表面にCNF 12を成長させる工程において反応時間を80分とした。これによりCNF 12の量をSiOの100重量部あたり30重量部とした。得られた複合負極活物質 14の100重量部に対し第1結着剤 15であるポリアクリル酸を固形分で9.5重量部、第2結着剤 16であるBM-400Bを固形分で9.5重量部添加した。これらの条件以外は、サンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。SiOの100重量部に対する第1結着剤 15の添加量は13.6重量部、CNF 12の100重量部に対し第2結着剤 16の添加量は31.7重量部である。

40

【0071】

サンプル15の作製では、サンプル1の作製において集電体1Aである銅箔をサンドブラスト処理し、0.1  $\mu\text{m}$ であった表面粗さRaを1  $\mu\text{m}$ となるように粗面化した。これ以外は、サンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。

【0072】

サンプル16の作製では、2種類の負極合剤スラリーを用意した。すなわち第1結着剤 15であるポリアクリル酸の添加量を複合負極活物質 14の100重量部に対し固形分で

50

0.7重量部とし、これ以外はサンプル1の負極合剤スラリーと同様にして第1スラリーを調製した。第1結着剤15の添加量は、SiO<sub>2</sub>の100重量部に対し1重量部である。一方、ポリアクリル酸の添加量を複合負極活物質14の100重量部に対し固形分で22.4重量部とし、これ以外はサンプル1の負極合剤スラリーと同様にして第2スラリーを調製した。第1結着剤15の添加量は、SiO<sub>2</sub>の100重量部に対し30重量部である。集電体1Aである銅箔の上にまず第2スラリーを43μmの厚みとなるように塗布して下層を形成し、その上に第1スラリーを43μmの厚みとなるように塗布して上層を形成した。これ以外はサンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。

【0073】

サンプル17の作製では、合剤層1Bの形成に先立ち、集電体1A上に結着層20を形成した。結着層20は、アセチレンブラック100重量部に対し第1結着剤であるポリアクリル酸を固形分で20重量部投入し、蒸留水を溶媒として第3スラリーを作製した。この第3スラリーを集電体1Aである銅箔の上に厚みが5μmとなるように塗布した後、サンプル1と同様のスラリーを塗布乾燥した。これ以外は、サンプル1と同様にしてモデルセルを作製した。

【0074】

以上のように作製した各テストセルに関し、0.1CmAの充放電電流で初回充電容量と初回放電容量とを測定した。得られた放電容量を合剤層1Bの単位体積(1cm<sup>3</sup>)あたりに換算して放電容量密度を算出した。なお、充電は極間の電圧が0Vになるまで行い、放電は1.5Vになるまで行った。ここで0.1CmAとは、電池設計容量を10時間

【0075】

次に作製した各テストセルの高負荷特性を評価した。各テストセルを0.1CmAの電流で充電後、0.5CmAの電流で放電し、0.5CmAでの放電容量を測定した。得られた放電容量を、0.1CmAでの放電容量で除して容量維持率を求め、高負荷特性の指標とした。

【0076】

最後に充放電サイクル特性を評価した。初回容量測定と同じ条件で充放電を繰り返した。各充放電の間の休止時間は20分とした。各モデルセルを5サイクル後に放電状態で分解し、合剤層1Bの剥離または脱離の状態を観察した。また各モデルセルを初回放電容量に対して60%になるまで充放電サイクルを繰り返した。そのときのサイクル数をサイクル特性の指標とした。

【0077】

なお黒鉛を活物質に用いた負極を用いた場合を参考に、容量維持率は60%以上を評価における基準とした。またサイクル数は実用性を考慮し、50サイクル以上を評価における基準とした。各サンプルの構成と、上記各評価の結果とを(表1)に示す。

【0078】

10

20

30

【表 1】

|         | SiO<br>重量比 | CNF<br>重量比 | 第1結着剤添加量<br>(重量部/対SiO) | 第2結着剤添加量<br>(重量部/対CNF) | その他        | サイクル<br>数 | 高負荷<br>容量維持率<br>(%) |
|---------|------------|------------|------------------------|------------------------|------------|-----------|---------------------|
| サンプル 1  | 100        | 25         | 13.3                   | 40                     |            | 65        | 82                  |
| サンプル 2  | 100        | 25         | 0.5                    | 40                     |            | 8         | 61                  |
| サンプル 3  | 100        | 25         | 1                      | 40                     |            | 52        | 86                  |
| サンプル 4  | 100        | 25         | 5                      | 40                     |            | 57        | 85                  |
| サンプル 5  | 100        | 25         | 20                     | 40                     |            | 61        | 84                  |
| サンプル 6  | 100        | 25         | 30                     | 40                     |            | 57        | 81                  |
| サンプル 7  | 100        | 25         | 37.3                   | 40                     |            | 53        | 70                  |
| サンプル 8  | 100        | 25         | 13.3                   | 1.6                    |            | 16        | 64                  |
| サンプル 9  | 100        | 25         | 13.3                   | 3                      |            | 54        | 81                  |
| サンプル 10 | 100        | 25         | 1.3                    | 10                     |            | 55        | 91                  |
| サンプル 11 | 100        | 25         | 13.3                   | 60                     |            | 59        | 92                  |
| サンプル 12 | 100        | 25         | 13.3                   | 80                     |            | 56        | 83                  |
| サンプル 13 | 100        | 25         | 13.3                   | 96                     |            | 54        | 58                  |
| サンプル 14 | 100        | 30         | 13.3                   | 40                     |            | 53        | 82                  |
| サンプル 15 | 100        | 25         | 13.3                   | 40                     | 集電体<br>粗面化 | 61        | 84                  |
| サンプル 16 | 100        | 25         | 下層:30<br>上層:1          | 上下層とも<br>40            |            | 64        | 81                  |
| サンプル 17 | 100        | 25         | 13.3                   | 40                     | 結着層<br>あり  | 60        | 83                  |

## 【 0 0 7 9 】

(表 1) から明らかなように、サンプル 1 およびサンプル 3 ~ 6、サンプル 9 ~ 12、サンプル 14、15、16、17 は高負荷放電特性、サイクル特性とも良好な結果が得られた。

## 【 0 0 8 0 】

第 1 結着剤 15 の含有量が SiO の 100 重量部に対し 1 重量部未満のサンプル 2 の場合、サイクル特性が低い。また充放電 (膨張収縮) の繰り返しによって合剤層 1B と集電体 1A との間の結着性が低下して合剤層 1B が脱落している様子が観察された。一方、第 1 結着剤 15 の含有量が SiO の 100 重量部に対し 30 重量部を超えるサンプル 7 の場合、高負荷放電特性が低い。これは、第 1 結着剤 15 が含ケイ素粒子 11 を過度に被覆することによってイオン伝導性が低下したためと考えられる。

## 【 0 0 8 1 】

また第 2 結着剤 16 の含有量が CNF 12 の 100 重量部に対し 3 重量部未満のサンプル 8 の場合もサイクル特性が低い。また充放電 (膨張収縮) の繰り返しにより合剤層 1B 内の結着性が低下して複合負極活物質 14 が脱落している様子が観察された。一方、第 2 結着剤 16 の含有量が CNF 12 の 100 重量部に対し 80 重量部を超えるサンプル 13 の場合もレート特性が低い。これは第 2 結着剤 16 が CNF 12 を過度に被覆することによって導電性が低下したためと考えられる。

## 【 0 0 8 2 】

これらのサンプルに対し、結着剤の添加量が適正範囲であったサンプル 1 およびサンプル 3 ~ 6、サンプル 9 ~ 12 は、サイクル特性および高負荷放電特性が良好であった。中でも第 1 結着剤 15 の含有量が SiO の 100 重量部に対し 5 重量部以上 20 重量部以下であり、かつ第 2 結着剤 16 子の含有量が CNF 12 の 100 重量部に対し 10 重量部以上 60 重量部以下であるサンプル 1、4、5、10 および 11 は、特に良好な特性バランスを示した。

## 【 0 0 8 3 】

集電体 1A の表面を粗面化したサンプル 15 は、集電体 1A と親和性の高い第 1 結着剤

15が吸着する集電体面積が増したので、結着性をより高めることができサイクル特性がさらに向上した。

【0084】

サンプル16では集電体1Aとの親和性が第1結着剤15の含有量を集電体1Aの近傍において高くしている。その結果、SiO<sub>2</sub>の激しい膨張収縮による合剤層1Bの集電体1Aからの脱落が大幅に低減され、サイクル特性がさらに向上した。

【0085】

サンプル17では集電体1Aの上に第1結着剤15を含む結着層20を設け、合剤層1Bを集電体1Aに貼り付けた。その結果、サンプル16と同様にサイクル特性がさらに向上した。

【0086】

なお、サンプル14では、複合負極活物質14において含ケイ素粒子11であるSiO<sub>2</sub>とCNF12との組成を変えている。この場合もSiO<sub>2</sub>に対する第1結着剤15の添加量、およびCNF12に対する第2結着剤16の添加量を適正化することでサイクル特性と高負荷放電特性に優れた非水電解質二次電池用負極が得られた。

【0087】

以上、図1に示したテストセルを用いた実験結果について説明したが、対極2として用いた金属リチウムの代わりに、LiCoO<sub>2</sub>やLiNiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>、またはこれらの混合あるいは複合化合物などのような含リチウム複合酸化物を正極活物質として含む合剤層を備えた正極を用いれば、ラミネートタイプの非水電解質二次電池が構成される。このような正極活物質は少なくとも放電時にリチウムイオンを還元し、かつ未充電状態においてリチウムイオンを含む。負極1が未充電状態においてリチウムを含まない構成では、このように正極にリチウムイオンを含む必要がある。このようにして構成された非水電解質二次電池においても前述のようにして構成された負極1を用いることで、良好な高負荷特性とサイクル特性とを兼ね備えた電池が得られる。

【0088】

正極活物質としては上記以外に、LiMPO<sub>4</sub> (M = V、Fe、Ni、Mn) の一般式で表されるオリビン型リン酸リチウム、Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = V、Fe、Ni、Mn) の一般式で表されるフルオロリン酸リチウムなども利用可能である。さらにこれら含リチウム化合物の一部を異種元素で置換してもよい。金属酸化物、リチウム酸化物、導電剤などで表面処理してもよく、表面を疎水化処理してもよい。

【0089】

正極に用いる導電剤としては、天然黒鉛や人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、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類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料を用いることができる。

【0090】

また正極に用いる結着剤としては、PVDF、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが使用可能である。また、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重

10

20

30

40

50

合体を用いてもよい。またこれらのうちから選択された２種以上を混合して用いてもよい。

【００９１】

正極に用いる集電体やリードとしては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などが使用可能である。またこのいずれかの材料に、カーボン、ニッケル、チタンなどで表面処理してもよい。

【００９２】

また電池の構造も単板が対向するような上述の構造に限定されず、コイン型電池でも薄型長尺の正負極を用いた巻回型の円筒型電池や角型電池に適用しても同様の効果が得られる。コイン型電池の場合、必ずしも集電体１Ａは必要なく、外部端子を兼ねる鉄、ニッケルめっきされた鉄などの金属ケースの内面に直接合剤層１Ｂを設けてもよい。また、合剤スラリーのように湿式のプロセスを用いずに、粉体の結着剤と複合負極活物質とを混合し、この混合体をプレスして用いてもよい。

10

【産業上の利用可能性】

【００９３】

本発明に係る非水電解質二次電池用負極は、高容量、高負荷特性を実現しつつ、サイクル特性の大幅に改善された非水電解質二次電池を提供することができる。そのため、今後増大するリチウム電池の高エネルギー密度化に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【００９４】

20

【図１】（ａ）本発明の実施の形態１におけるモデルセルの構成を示す透視平面図、（ｂ）同Ａ－Ａ線における断面図

【図２】本発明の実施の形態１における非水電解質二次電池用負極の集電体近傍における合剤層の構造を示す模式断面図

【図３】本発明の実施の形態１における非水電解質二次電池用負極の他の構成を示す断面図

【符号の説明】

【００９５】

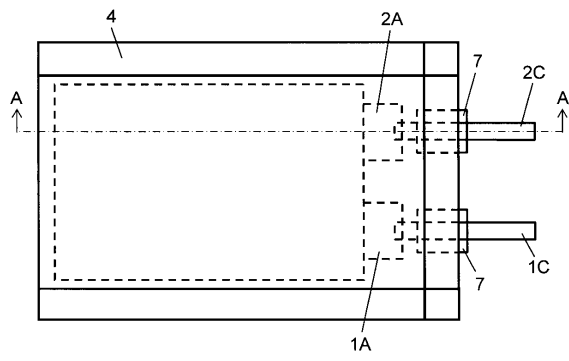
- １ 負極
- １Ａ 集電体
- １Ｂ 合剤層
- １Ｃ リード
- ２ 対極
- ２Ａ 集電体
- ２Ｃ リード
- ３ セパレータ
- ４ ラミネート袋
- ５ 非水電解質
- ７ 変性ポリプロピレンフィルム
- １１ 含ケイ素粒子
- １２ カーボンナノファイバ
- １３ 触媒元素
- １４ 複合負極活物質
- １５ 第１結着剤
- １６ 第２結着剤
- ２０ 結着層

30

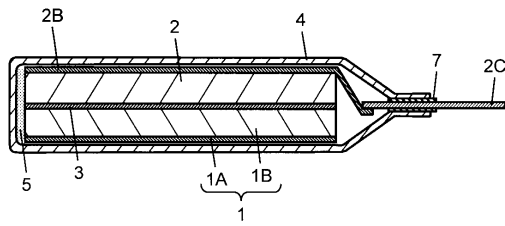
40

【図 1】

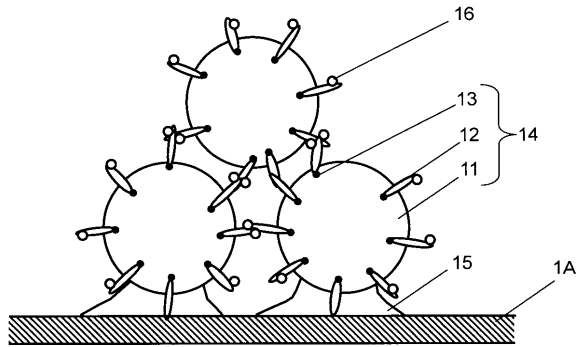
(a)



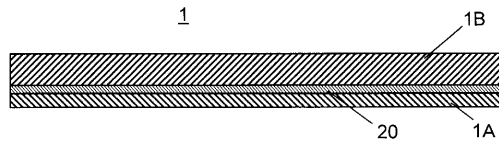
(b)



【図 2】



【図 3】





---

フロントページの続き

(72)発明者 井上 薫

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 佐武 紀子

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 3 9 0 9 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 9 6 0 6 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 2 7 2 2 6 1 ( J P , A )

特開 2 0 0 5 - 2 6 3 6 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 6 2