

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7178433号
(P7178433)

(45)発行日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(24)登録日 令和4年11月16日(2022.11.16)

(51)Int.Cl.	F I		
H O 1 M 4/134 (2010.01)	H O 1 M 4/134		
H O 1 M 4/70 (2006.01)	H O 1 M 4/70	Z	
H O 1 M 4/74 (2006.01)	H O 1 M 4/74	A	
H O 1 M 4/80 (2006.01)	H O 1 M 4/74	C	
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/80	C	
請求項の数 5 (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2021-6218(P2021-6218)	(73)特許権者	000005326
(22)出願日	令和3年1月19日(2021.1.19)		本田技研工業株式会社
(65)公開番号	特開2022-110673(P2022-110673A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43)公開日	令和4年7月29日(2022.7.29)	(74)代理人	100106002
審査請求日	令和3年9月28日(2021.9.28)		弁理士 正林 真之
		(74)代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(74)代理人	100160794
			弁理士 星野 寛明
		(72)発明者	田名網 潔
			埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本
			田技術研究所内
		(72)発明者	田中 俊光
			埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本
			田技術研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電箔と、
前記集電箔の両面に接して配置され、多孔質金属体で構成される一对の集電体と、
前記多孔質金属体の細孔内に配置された負極材と、を有し、
前記負極材は、シリコン系材料で構成される負極活物質と、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤と、導電助剤と、バインダと、を含み、
前記一对の集電体のうち少なくとも一方は、前記集電箔に接するとともに前記負極材が充填されない領域又は前記負極材の細孔当たりの充填量が他の領域と比べて小さい領域を有する、非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】

前記負極材が充填されない領域または前記負極材の細孔当たりの充填量が他の領域と比べて小さい領域の厚さが50μm以下である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】

前記骨格形成剤は、下記一般式(1)で表されるケイ酸塩を含む、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用負極。

〔化1〕

$A_2O \cdot nSiO_2 \cdots$ 式(1)

〔上記一般式(1)中、Aはアルカリ金属を表す。〕

【請求項4】

前記多孔質金属体は、発泡金属体である、請求項1から3いずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項5】

請求項1から4いずれかに記載の非水電解質二次電池用負極を備える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及びこれを備える非水電解質二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、小型且つ軽量であるうえ高出力が得られることから、自動車等への使用が増大している。非水電解質二次電池とは、電解質に水を主成分としない電解質を用いた電池系で、且つ充放電可能な蓄電デバイスの総称である。例えば、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム全固体電池、リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、ナトリウムイオン電池、カリウムイオン電池、多価イオン電池、フッ化物電池、ナトリウム硫黄電池等が知られている。この非水電解質二次電池は、主として、正極、負極、電解質から構成される。また、電解質が流動性を有する場合には正極と負極との間にさらにセパレータを介在させて構成される。

20

【0003】

例えば、電池寿命の向上を目的として、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤を少なくとも活物質の表面に存在させ、表面から内部に骨格形成剤を浸透させる技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この技術によれば、活物質に強固な骨格を形成できるため、電池寿命を向上できるとされている。また、上記骨格形成剤を、シリコン（Si）系活物質を含む負極に適用した技術も開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第6369818号公報

【特許文献2】特許第6149147号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、上記非水電解質二次電池では、エネルギー密度の向上が求められている。エネルギー密度の向上には、負極の膜厚を大きくすることや、負極活物質を高密度化することが有効であると考えられる。しかしながら従来の技術では、負極の作製上、負極の厚みには限界がある。具体的には、従来の集電箔への電極合剤層の塗布できる膜厚の実用的な厚みは100 μ m未満である。100 μ m以上の膜厚では、塗工ムラ・クラック・剥離等の問題が生じ、精度の高い負極の作製は困難である。

40

【0006】

また、バインダの結着力と負極活物質の膨張収縮のバランスのため、耐久性の観点から単位面積当たりの負極活物質には限界がある。具体的には、単位面積当たりの負極の活物質容量は4mAh/cm²（膜厚50 μ m）程度までが限界であり、それ以上では十分なサイクル性が保てない。一方、活物質容量が4mAh/cm²未満では、エネルギー密度の向上が期待できない。

【0007】

上記の課題を解決するために、非水電解質二次電池の負極の集電体に多孔質金属体を適用し、電極合剤を多孔性金属体に含浸させることが考えられる。しかしながら、負極の集電

50

体が多孔質金属体で構成される場合には、非水電解質二次電池の充放電時において、電極合剤を集電体に塗工した塗工領域と電極合剤を集電体に塗工しない未塗工領域（タブ領域）との間で膨張収縮の差が大きく、塗工領域と未塗工領域との境界となる領域（境界領域）で断裂してしまうことがわかってきた。

【0008】

従って、耐久劣化を抑制できるとともに、サイクル耐久性とエネルギー密度を向上でき、かつ電極合剤の塗工領域と未塗工領域の境界となる領域（電極合剤境界領域）で発生する、多孔質金属体で構成される集電体の導電パスの断裂を抑制できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池が望まれる。

【0009】

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、耐久劣化を抑制できるとともに、サイクル耐久性とエネルギー密度を向上でき、かつ電極合剤の塗工領域と未塗工領域の境界となる領域（電極合剤境界領域）で発生する、多孔質金属体で構成される集電体の導電パスの断裂を抑制できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える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】

【0010】

（１） 上記目的を達成するため本発明は、集電箔と、前記集電箔の両面に接して配置され、多孔質金属体で構成される一対の集電体と、前記多孔質金属体の細孔内に配置された負極材と、を有し、前記負極材は、シリコン系材料で構成される負極活物質と、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤と、導電助剤と、バインダと、を含む、非水電解質二次電池用負極を提供する。

【0011】

（２） （１）に記載の非水電解質二次電池用負極において、前記一対の集電体のうち少なくとも一方において、前記集電箔に接するとともに前記負極材が充填されない領域又は前記負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を有してよい。

【0012】

（３） （１）または（２）に記載の非水電解質二次電池用負極において、前記負極材が充填されない領域または前記負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域の厚さが $50\mu\text{m}$ 以下であってよい。

【0013】

（４） （１）から（３）のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極において、前記骨格形成剤は、下記一般式（１）で表されるケイ酸塩を含んでよい。

〔化１〕

$\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdots$ 式（１）

〔上記一般式（１）中、Aはアルカリ金属を表す。〕

【0014】

（５） （１）から（４）いずれかの非水電解質二次電池用負極において、前記多孔質金属体は、発泡金属体であってよい。

【0015】

（６） また本発明は、（１）から（５）いずれかの非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、耐久劣化を抑制できるとともに、サイクル耐久性とエネルギー密度を向上でき、かつ電極合剤の塗工領域と未塗工領域の境界となる領域（電極合剤境界領域）で発生する、多孔質金属体で構成される集電体の導電パスの断裂を抑制できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

10

20

30

40

50

【図１】本発明の第一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の構成を模式的に示す図である。

【図２】本発明の非水電解質二次電池用負極内の構成を模式的に示す図である。

【図３】本発明の第二実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の構成を模式的に示す断面図である。

【図４】実施例１～３及び比較例１のサイクル数と容量維持率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

以下、本発明の第一実施形態について、図面を参照しながら詳しく説明する。

【００１９】

<第一実施形態>

〔負極〕

図１は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極１の構成を模式的に示す図である。本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極１は、集電箔１１と、前記集電箔の両面に接して配置され、多孔質金属体で構成される一対の集電体１２と、を有する。

また、図２は多孔質金属体で構成される集電体１２の細孔内に、負極材１３が配置されている様子を模式的に示す図である。負極材１３は、シリコン系材料で構成される負極活物質１４と、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤１５と、導電助剤１６と、バインダ１７と、を含む。集電箔１１を一対の集電体１２で挟持することで、充放電時に集電体１２に充填された負極活物質１４が膨張収縮したとしても、集電箔１１と多孔質金属体で構成される集電体１２との間の導電パスの断裂を抑制することができる。また、仮に断裂が発生しても集電箔側からの導通（導電パス）を確保することができる。

例えば本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用することにより、耐久劣化を抑制できるとともに、エネルギー密度を向上できるリチウムイオン二次電池用負極及びこれを備えるリチウムイオン二次電池を提供できるものである。以下、本実施形態をリチウムイオン二次電池用負極に適用した例について、詳しく説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、種々の追加、変更又は削除が可能である。

なお、多孔質金属体で構成される一対の集電体１２について、単に「集電体」と称することもある。この場合、一対の集電体の双方を指すこともあれば、一対の集電体のいずれか任意の一方を指すこともある。

【００２０】

集電箔１１の両面に接して配置される一対の集電体１２としては、多孔質金属体で構成される集電体を用いられる。メッシュ、織布、不織布、エンボス体、パンチング体、エキスパンド、発泡体等が例示され、発泡金属体が好ましく用いられる。中でも、連続気孔を有する三次元網目構造体の発泡金属体が好ましく用いられ、例えばセルメット（登録商標）（住友電気工業社製）等を用いることができる。

また、集電箔１１の両面に接して配置される、多孔質金属体で構成される一対の集電体１２の厚さは、同一であってもそれぞれ異なってもよい。

【００２１】

集電箔及び多孔質金属体の材質としては、電子伝導性を有し、保持した電極材料に通電し得る材料であれば特に限定されないが、例えば、Ａｌ、Ａｌ合金、Ｎｉ、Ｎｉ－Ｃｒ合金、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ａｕ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔａ、Ｐｔ、Ｒｕ、Ｒｈ等の導電性金属、これら導電性金属の二種類以上を含有する導電性合金（ステンレス鋼（ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ、ＹＵＳ２７０等）等を用いることができる。また、上記の導電性金属又は導電性合金以外のものを用いる場合、例えば、ＦｅにＣｕやＮｉを被覆したような異種金属の多層構造であってもよい。中でも、電子伝導性と耐還元性に優れる理由から、Ｎｉ又はＮｉ合金が好ましく用いられる。

また、集電箔及び多孔質金属体の材質は、同一であってもそれぞれ異なってもよい。

【００２２】

集電箔の厚さは、５μm以上であることが好ましく、８μm以上であることがより好まし

10

20

30

40

50

い。集電箔の厚さは $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0023】

多孔質金属体の厚さは $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。多孔質金属体の厚さは 1mm 以下であることが好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0024】

多孔質金属体の平均細孔径は、 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。多孔質金属体の平均細孔径がこの範囲内であることにより、多孔質金属体の内部に充填されている負極活物質14と金属骨格との距離が安定し、電子伝導性が向上して電池の内部抵抗の増加が抑制される。また、充放電に伴う体積変化が生じてても電極合剤の脱落を抑制できる。

10

【0025】

多孔質金属体の比表面積は、好ましくは $200\sim 10000\text{m}^2/\text{m}^3$ である。これは、従来一般的な集電箔の比表面積の $2\sim 10$ 倍である。多孔質金属体の比表面積がこの範囲内であることにより、電極合剤と集電体12の接触性が向上し、電池の内部抵抗の増加が抑制される。より好ましい比表面積は、 $500\sim 7000\text{m}^2/\text{m}^3$ である。

【0026】

多孔質金属体の気孔率は、好ましくは $90\sim 99\%$ である。多孔質金属体の気孔率がこの範囲内であることにより、電極合剤の充填量を増加させる事が可能となり、電池のエネルギー密度が向上する。具体的には、気孔率が 99% を超えると、多孔質金属体の機械的強度が著しく低下し、充放電に伴う電極の体積変化で破損しやすくなる。逆に 90% 未満では、電極合剤の充填量が少なくなるだけでなく、電極のイオン伝導性が低下し、十分な入出力特性が得られにくくなる。これらの観点から、より好ましい気孔率は、 $93\sim 98\%$ である。

20

【0027】

多孔質金属体の電極目付量は、好ましくは $1\sim 100\text{mg}/\text{cm}^2$ である。多孔質金属体の電極目付量がこの範囲内であることにより、活物質容量が十分に発現することが可能となり、電極として設計通りの容量を示す事ができる。より好ましい電極目付量は、 $5\sim 60\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

【0028】

負極活物質14としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能なものが用いられ、具体的には、高容量のシリコン系材料で構成される負極活物質14が用いられる。シリコン系材料としては、シリコン単体、シリコン合金、シリコン酸化物、シリコン化合物等が該当する。ここで、シリコン単体とは、純度 95% 質量%以上の結晶質又は非晶質のシリコンをいう。シリコン合金とは、シリコンと他の遷移元素MからなるSi-M合金を意味し、Mは例えば、Al、Mg、La、Ag、Sn、Ti、Y、Cr、Ni、Zr、V、Nb、Mo等が挙げられ、全率固溶型合金、共晶合金、亜共晶合金、過共晶合金、包晶型合金であってもよい。シリコン酸化物とは、シリコンの酸化物、あるいはシリコン単体と SiO_2 からなる複合体を意味し、SiとOの元素比は、Siが1に対してOが 1.7 以下であればよい。シリコン化合物とは、シリコンと他の2種類以上の元素が化学結合した物質である。このうち、後述する界面層が良好に形成できることから、シリコン単体が好ましい。あるいは、シリコン系材料に炭素系材料が混合又は複合されたものを用いることもできる。

30

40

【0029】

シリコン系材料の形状は特に限定されず、球状、楕円状、切子状、帯状、ファイバー状、フレーク状、ドーナツ状、中空状の粉末であってもよく、これらは単粒子であっても造粒体であってもよい。

【0030】

シリコン系材料で構成される負極活物質14は、充放電による膨張率が 10% 以上である。即ち、充放電時に負極活物質14が大きく膨張収縮するところ、後述の骨格形成剤15

50

を用いることにより、かかる膨張収縮による耐久劣化を抑制できるようになっている。

【0031】

電極のサイクル特性に優れ、高い入出力特性が得られるという観点から、シリコン系材料の粒子径は、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0032】

また、負極活物質14は上記のシリコン系材料の他に、カーボン系材料（グラファイトやハードカーボン、ソフトカーボン等）を含んで構成されてもよい。

【0033】

骨格形成剤15としては、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤15が用いられる。より具体的には、骨格形成剤15は、下記一般式(1)で表されるケイ酸塩を含むことが好ましい。

〔化2〕

$\text{A}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\cdots$ 式(1)

【0034】

上記一般式(1)中、Aはアルカリ金属を表している。中でも、好ましいAは、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)及びカリウム(K)のうち少なくともいずれか1種である。骨格形成剤としてこのようなシロキサン結合を有するケイ酸のアルカリ金属塩を用いることにより、高強度で耐熱性に優れ、サイクル寿命に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0035】

また、上記一般式(1)中、nは1.6以上3.9以下であることが好ましい。nがこの範囲内であることにより、骨格形成剤15と水を混合して骨格形成剤液とした場合に適度な粘性が得られ、後述するように負極活物質14としてシリコンを含む負極に塗布したときに骨格形成剤15が負極材13内に浸透し易くなる。そのため、高強度で耐熱性に優れ、サイクル寿命に優れたリチウムイオン二次電池がより確実に得られる。より好ましいnは、2.0以上3.5以下である。

【0036】

上記ケイ酸塩は、非晶質であることが好ましい。非晶質のケイ酸塩は、無秩序な分子配列からなるため、結晶のように特定方向に割れることがない。そのため、非晶質のケイ酸塩を骨格形成剤15として用いることにより、サイクル寿命特性が改善される。

【0037】

例えば負極活物質14としてシリコンを含む負極に上記骨格形成剤液を塗布することにより、負極活物質14間に骨格形成剤15が浸透する。すると、負極活物質14を構成するシリコンと、骨格形成剤15を構成する上記ケイ酸塩とが融合して、例えば加水分解したケイ酸塩が加熱により脱水反応（シラノール基の縮合反応）することで、シロキサン結合（ $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ を形成すると推測される。即ち、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極1では、負極活物質14と骨格形成剤15との界面に、無機物で構成される界面層が形成され、この界面層には、シロキサン結合由来のシリコンと、ケイ酸塩の加水分解等により生成されるアルカリ金属が含まれる。そしてこの界面層の存在により、負極活物質14と骨格形成剤15とが強固に結合される結果、優れたサイクル寿命特性が得られるようになっていないと推測される。

【0038】

本実施形態では、界面層の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合は、骨格形成剤15の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合よりも高いことが好ましい。より具体的には、界面層の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合は、骨格形成剤15の構成原子全体に対するアルカリ金属原子の割合の5倍以上であることが好ましい。これにより、負極活物質14と骨格形成剤15との結合がより強固になり、充放電時における負極活物質14の膨張収縮による剥がれや、集電箔11と集電体12との間の皺や亀裂の発生がより抑制され、導電パスも断裂しないのでサイクル寿命がより向上する。

【0039】

10

20

30

40

50

上記界面層の厚みは、3～30 nmであることが好ましい。界面層の厚みがこの範囲内であることにより、負極活物質14と骨格形成剤15との結合がより強固になり、充放電時における負極活物質14の膨張収縮による剥がれや、集電箔と集電体12との間の皺や亀裂の発生がより抑制され、導電パスも断裂しないのでサイクル寿命がより向上する。

【0040】

本実施形態の骨格形成剤15は、界面活性剤を含んでいてもよい。これにより、骨格形成剤15の負極材13内への親液性が向上し、骨格形成剤15が負極材13内に均一に浸透する。従って、負極材13内の負極活物質14間に均一な骨格が形成され、サイクル寿命特性がさらに向上する。

【0041】

負極材13に対する骨格形成剤15の含有量（密度）は、0.1～5.0 mg/cm²であることが好ましい。負極材13に対する骨格形成剤15の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤15の使用による効果がより確実に発揮される。

【0042】

負極活物質14、骨格形成剤15、導電助剤16及びバインダ17の固形分合計を100質量%とした場合、骨格形成剤15の含有量は3.0～40.0質量%であることが好ましい。骨格形成剤15の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤15の使用による効果がより確実に発揮される。負極材13における骨格形成剤15の含有量を3.0質量%以上にすることで、骨格形成剤15の機能がより十分に得られる。また、骨格形成剤15の含有量を40.0質量%以下とすることで、エネルギー密度の低下をより防ぐことができる。より好ましい骨格形成剤15の含有量は、5.0～30.0質量%である。

【0043】

ここで、本実施形態の非水電解質二次電池用負極1では、骨格形成剤15は少なくとも負極材13における集電体12との界面に配置されている。より詳しくは、集電体12と負極材13の界面のみならず、負極材13全体に均一に骨格形成剤15が配置され、負極活物質14同士の間分散して存在している。これに対して、従来の非水電解質二次電池用負極では、負極材の表面に骨格形成剤が偏在している。

【0044】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極1は、導電助剤16を含む。導電助剤16としては、電子伝導性を有していれば特に制限はなく、金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラス等を用いることができる。具体的には、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、ファーネスブラック（FB）、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、カーボンブラック（CB）、カーボンファイバー（例えば気相成長炭素繊維VGCf（登録商標））、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノホーン、グラファイト、グラフェン、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を用いることができる。

【0045】

負極材13に含有される負極活物質14、導電助剤16及びバインダ17の合計を100質量%とした場合、導電助剤16の含有量は、0～20.0質量%であることが好ましい。導電助剤16の含有量がこの範囲内であれば、負極容量密度を低下させることなく導電性を向上できるとともに、負極材13内部に十分な骨格形成剤15を保液できる空隙を形成できる。より好ましい導電助剤16の含有量は、8.8～25.0質量%である。

【0046】

本実施形態の導電助剤16は、嵩密度が0.04～0.25 mg/cm³であることが好ましい。導電助剤16の嵩密度がこの範囲内であることにより、上述の骨格形成剤15を十分に含浸させることができ、上述の骨格形成剤15による効果を十分発揮させることができる。より好ましい導電助剤16の嵩密度は、0.04～0.15 mg/cm³である。

【0047】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極１は、バインダ１７を含む。バインダ１７としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム（SBR）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（SEBS）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、キタンサンガム、ポリビニルアルコール（PVA）、エチレンビニルアルコール、ポリビニルブチラール（PVB）、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸アミン、ポリアクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン、塩化ビニル、シリコーンゴム、ニトリルゴム、シアノアクリレート、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ラテックス、ポリウレタン、シリル化ウレタン、ニトロセルロース、デキストリン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル、ポリスチレン、クロロプロピレン、レゾルシノール樹脂、ポリアロマティック、変性シリコーン、メタクリル樹脂、ポリブテン、ブチルゴム、２－プロペン酸、シアノアクリル酸、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリルオリゴマー、２－ヒドロキシエチルアクリレート、アルギン酸、デンプン、うるし、ショ糖、にかわ、ガゼイン、セルロースナノファイバー等の有機材料を１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４８】

また、上記の各種有機バインダと無機バインダを混合したものを用いてもよい。無機バインダとしては、ケイ酸塩系、リン酸塩系、ゾル系、セメント系等が挙げられる。例えば、リチウムケイ酸塩、ナトリウムケイ酸塩、カリウムケイ酸塩、セシウムケイ酸塩、グアニジンケイ酸塩、アンモニウムケイ酸塩、ケイフッ化塩、ホウ酸塩、リチウムアルミン酸塩、ナトリウムアルミン酸塩、カリウムアルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミン酸リチウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、ポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸アルミニウム、ポリ硫酸ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、アンモニウムミョウバン、リチウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、カリウムミョウバン、クロムミョウバン、鉄ミョウバン、マンガンミョウバン、硫酸ニッケルアンモニウム、珪藻土、ポリジルコノキサン、ポリタントロキサン、ムライト、ホワイトカーボン、シリカゾル、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、アルミナゾル、コロイダルアルミナ、ヒュームドアルミナ、ジルコニアゾル、コロイダルジルコニア、ヒュームドジルコニア、マグネシアゾル、コロイダルマグネシア、ヒュームドマグネシア、カルシアゾル、コロイダルカルシア、ヒュームドカルシア、チタニアゾル、コロイダルチタニア、ヒュームドチタニア、ゼオライト、シリコアルミノフォスフェートゼオライト、セピオライト、モンモリナイト、カオリン、サポナイト、リン酸アルミニウム塩、リン酸マグネシウム塩、リン酸カルシウム塩、リン酸鉄塩、リン酸銅塩、リン酸亜鉛塩、リン酸チタン塩、リン酸マンガン塩、リン酸バリウム塩、リン酸スズ塩、低融点ガラス、しっくい、せっこう、マグネシウムセメント、リサーチセメント、ポルトランドセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、シリカセメント、リン酸セメント、コンクリート、固体電解質等の無機材料を１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４９】

なお本実施形態では、骨格形成剤１５の使用により形成される上述の界面層により、負極活物質１４と骨格形成剤１５とが強固に結合されるため、上述のバインダ１７全てが使用可能である。負極材１３に含有される負極活物質１４、導電助剤１６及びバインダ１７の合計を１００質量%とした場合、バインダ１７の含有量は、０．１～６０質量%であることが好ましい。バインダ１７の含有量がこの範囲内であることにより、負極容量密度を低下させることなく、イオン伝導性を向上できるとともに高い機械強度が得られ、優れたサイクル寿命特性が得られる。より好ましいバインダ１７の含有量は、０．５～３０質量%

である。

【0050】

以上の構成からなる本実施形態の非水電解質二次電池用負極1の厚みは、 $50\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ であることが好ましい。非水電解質二次電池用負極1の厚みがこの範囲内であれば、従来と比べて耐久劣化を抑制できるとともにエネルギー密度を向上できる。より好ましい非水電解質二次電池用負極1の厚みは、 $150\mu\text{m}$ ～ $800\mu\text{m}$ である。

【0051】

また、本実施形態の非水電解質二次電池用負極1では、多孔質金属体からなる集電体12と負極活物質14の距離は、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。多孔質金属体からなる集電体12と負極活物質14の距離が $50\mu\text{m}$ 以下であれば、耐久劣化を抑制できる。より好ましい多孔質金属体からなる集電体12と負極活物質14の距離は、 $30\mu\text{m}$ 以下である。

10

【0052】

〔正極〕

次に、上述の負極を用いてリチウムイオン二次電池を構成する場合の正極について説明する。

正極活物質としては、リチウムイオン二次電池で通常使用される正極活物質であれば特に限定されない。例えば、アルカリ金属遷移金属酸化物系、バナジウム系、硫黄系、固溶体系（リチウム過剰系、ナトリウム過剰系、カリウム過剰系）、カーボン系、有機物系、等の正極活物質が用いられる。

20

【0053】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、上述の負極と同様に、骨格形成剤を含んでいてもよい。骨格形成剤としては、上述の負極と同様のものを用いることができ、骨格形成剤の好ましい含有量も、負極と同様である。

【0054】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、負極で使用可能な上述の各種導電助剤が用いられる。導電助剤の好ましい含有量も、負極と同様である。

【0055】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、バインダを含んでいてもよい。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、ポリアクリル、アルギン酸、等の有機材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらの有機バインダと無機バインダを混合したものでもよい。無機バインダは、例えば、ケイ酸塩系、リン酸塩系、ゾル系、セメント系等が挙げられる。

30

【0056】

正極に用いられる集電体としては、電子伝導性を有し、保持した正極活物質に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼やAl-Fe合金）を使用し得る。上記の導電性物質以外のものを用いる場合、例えば、鉄にAlを被覆したような異種金属やAlにCを被覆したような異種元素の多層構造体であってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性が高い観点から、集電体としてはC、Ti、Cr、Au、Al、ステンレス鋼等が好ましく、さらに耐酸化性と材料コストの観点からC、Al、ステンレス鋼等が好ましい。より好ましくは、炭素被覆されたAl又はAl合金、炭素被覆されたステンレス鋼である。

40

【0057】

なお、正極に用いられる集電体の形状には、線状、棒状、板状、箔状、多孔状があり、このうち充填密度を高めることができると、骨格形成剤が活物質層に浸透しやすいことから多孔状であってもよい。多孔状には、メッシュ、織布、不織布、エンボス体、パンチ

50

ング体、エキスパンド、又は発泡体等が挙げられる。負極と同じ多孔質金属体を用いてもよい。

【0058】

[セパレータ]

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、セパレータとして、リチウムイオン二次電池に通常使用されるものが使用できる。例えば、セパレータとしてポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ガラス不織布やアラミド不織布、ポリイミド微多孔膜、ポリオレフィン微多孔膜等を用いることができる。

【0059】

[電解質]

本実施形態のリチウムイオン二次電池では、電解質として、リチウムイオン二次電池で通常使用されるものが使用できる。例えば、電解質が溶媒に溶解された電解液、ゲル電解質、固体電解質、イオン性液体、溶融塩が挙げられる。ここで、電解液とは、電解質が溶媒に溶解した状態のものをいう。

【0060】

リチウムイオン二次電池としての電解質としては、電気伝導を担うキャリアとしてリチウムイオンを含有する必要があることから、その電解質塩としては、リチウムイオン二次電池で用いられるものであれば特に限定されないが、リチウム塩が好適である。このリチウム塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_4)、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$)、リチウムビスオキサレートボレート (LiBC_4O_8)、等からなる群より選択される少なくとも1種以上を用いることができ、又は二種以上を併用することができる。

【0061】

電解質の溶媒としては、リチウムイオン二次電池で用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、メチル- γ -ブチロラクトン、ジメトキシメタン (DMM)、ジメトキシエタン (DME)、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)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、エチレンサルファイト (ES) よりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができ、又は二種以上を併用することができる。

【0062】

また、電解液の濃度 (溶媒中の塩の濃度) は、特に限定されないが、 $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であることがさらに好ましい。

【0063】

イオン性液体や溶融塩は、カチオン (陽イオン) の種類でピリジン系、脂環族アミン系、脂肪族アミン系等に類別される。これに組み合わせるアニオン (陰イオン) の種類を選択することで、多様なイオン性液体又は溶融塩を合成できる。カチオンには、イミダゾリウム塩類・ピリジニウム塩類等のアンモニウム系、ホスホニウム系イオン、無機系イオン等、アニオンの採用例としては、臭化物イオンやトリフラート等のハロゲン系、テトラフェニルボレート等のホウ素系、ヘキサフルオロホスフェート等のリン系等がある。

【0064】

イオン性液体や溶融塩は、例えば、イミダゾリニウム等のカチオンと、 Br^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 FeCl_4^- 等のアニオンと組み合わせるような公知の合成方法で得ることができる。イオン性液体や溶融塩であれば、電解質を加えなくても電解液として機能することができる。

【0065】

10

20

30

40

50

固体電解質は、硫化物系、酸化物系、水素化物系、有機ポリマー系等に類別される。これらの多くはキャリアとなる塩と無機誘導体から構成される非晶質や結晶質である。電解液のように可燃性の非プロトン性有機溶媒を用いなくてもよいため、ガスや液の印可、液漏れ等が起こりにくくなり、安全性に優れた二次電池になることが期待される。

【0066】

〔製造方法〕

次に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、多孔質金属体で構成される集電体上に、負極活物質と、導電助剤と、バインダとを含む負極材料を塗工して乾燥することにより、負極層前駆体を形成する第1工程を有する。例えば、厚さ1000 μm のニッケル多孔質材を製造し、予めロール状に巻き取られたニッケル多孔質体を準備する一方で、負極材料として、負極活物質、バインダ、導電助剤等を混ぜ合わせてペースト状のスラリーを調製する。次いで、ニッケル多孔質体の内部にスラリー状の負極材料を充填塗工し、乾燥後、調圧処理することで負極層前駆体を得る。

10

【0067】

なお、上述のように負極層前駆体は、乾燥させることなくウエットな状態のままでもよい。また、上記スラリー塗工以外にも、例えば負極活物質（前駆体）を、化学めっき法やスパッタリング法、蒸着法、ガスデポジション法、ディッピング法、圧入法等を用いて、多孔質集電体内部に負極材層を形成して一体化する方法等が挙げられる。ただし、骨格形成剤の親液性と電極製造コストの観点から、スラリー充填塗工法又はディッピング法が好ましい。

20

【0068】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、第1工程で形成された負極層前駆体に、シロキサン結合を有するケイ酸塩又はリン酸結合を有するリン酸塩を含む骨格形成剤を含浸させて乾燥することにより、負極層を形成する第2工程を有する。例えば、シロキサン結合を有するケイ酸塩又はリン酸結合を有するリン酸塩を、乾式又は湿式により精製し、これを加水調整することにより骨格形成剤を含む骨格形成剤液を調製する。このとき、界面活性剤を混合してもよい。乾式による手法としては、例えば、アルカリ金属水酸化物を溶解した水に、 SiO_2 を加え、オートクレーブ中で150℃～250℃で処理することで、アルカリ金属ケイ酸塩を製造できる。湿式による手法としては、例えば、アルカリ金属炭酸化合物と SiO_2 とからなる混合体を1000℃～2000℃で焼成し、これを熱水に溶解させることで製造することができる。

30

【0069】

次いで、負極層前駆体の表面に骨格形成剤液を塗工して、負極活物質をコーティングする。骨格形成剤の塗工方法は、骨格形成剤液を貯留した槽に負極の前駆体を含浸する方法の他、負極の前駆体の表面に骨格形成剤を滴下、塗布する方法、スプレー塗工、スクリーン印刷、カーテン法、スピコート、グラビアコート、ダイコート等により可能である。負極層前駆体の表面に塗工された骨格形成剤は、負極内部に浸透し、負極活物質や導電助剤の隙間等に入り込む。そして、熱処理により乾燥させ、骨格形成剤を硬化させる。これにより、骨格形成剤が負極活物質層の骨格を形成する。

40

【0070】

上記熱処理は、温度が高温になれば、熱処理時間が短くすることができることと、骨格形成剤の強度が向上することから、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、望ましくは110℃以上である。なお、熱処理の上限温度としては、集電体が溶融しなければ特に限定されず、例えば、銅の融点である約1000℃まで上昇させてもよい。従来の電極であれば、バインダが炭化し、あるいは集電体が軟化することがあったため、上限温度は1000℃よりもはるかに低く見積もられていたが、本実施形態では骨格形成剤を用いることで、骨格形成剤が優れた耐熱性を示し、集電体の強度よりも強固であることから、温度の上限は1000℃である。

【0071】

50

また、熱処理の時間は、0.5～100時間保持することによって行うことができる。熱処理の雰囲気は、大気中であってもかまわないが、集電体の酸化を防ぐため、非酸化雰囲気下で処理することが好ましい。

【0072】

さらに、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、集電箔を、上記の第1工程及び第2工程で形成した負極層を有する一対の集電体で挟持させる、第3工程を有する。集電箔の両面を一対の集電体で挟持させる方法については公知の方法を適用することができる、例えばロールプレス機で集電箔の両面を集電体でサンドしながらプレスする方法を適用することができる。

【0073】

ここで、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aに対する、第2工程で形成された負極層の密度Bの比である B/A が、 $0.9 < B/A < 1.4$ となるように制御する。具体的には、材料種、材料量、処理条件等を選択することにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）が上記範囲内となるように制御する。これにより、含浸させた骨格形成剤が負極層内部まで行き渡るようになる結果、骨格形成剤が負極層における集電体との界面にも配置されるようになる。そのため、負極層内全体に均一に配置された骨格形成剤による骨格形成によって、高い機械的強度が得られ、サイクル寿命特性が向上する。

【0074】

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aを、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ とする。これにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）を、より確実に上記範囲内とすることができるようになり、上述の骨格形成剤による効果が高められる。負極層前駆体の密度Aのより好ましい範囲は、 $0.6 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である。負極層前駆体の密度Aを、 0.6 g/cm^3 以上とすることで電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、 1.5 g/cm^3 以下にすることで容量の低下を抑制できる。

【0075】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、集電体上に、正極活物質と、導電助剤と、バインダとを含む正極材料を塗工して乾燥し圧延することにより、正極を製造する工程を有する。例えば、厚さ $10 \mu\text{m}$ の圧延アルミ箔を製造し、予めロール状に巻き取られたアルミ箔を準備する一方で、正極材料として、正極活物質、バインダ、導電助剤等を混ぜ合わせてペースト状のスラリーを調製する。次いで、アルミの表面にスラリー状の正極材料を塗工し、乾燥後、ロールプレス工程を処理することで正極を得る。また、金属からなる発泡多孔質体を集電体として用いてもよい。この集電体に電極合剤が充填されていることを特徴とする。集電体に電極合剤を充填する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、圧入法により、圧力をかけて電極合剤を含むスラリーを集電体の網目構造の内部に充填する方法が挙げられる。電極合剤を充填した後は、充填された集電体を乾燥し、その後プレスして、電極合剤の密度を向上させることができ、所望の密度となるよう調整することができる。

【0076】

最後に、得られた負極及び正極をそれぞれ所望のサイズに切断してからセパレータを介して接合し、電解液内に浸漬した状態で密閉化することにより、リチウムイオン二次電池を得ることができる。リチウムイオン二次電池の構造としては、積層式電池や捲回式電池等の既存の電池形態や構造に適用可能である。

【0077】

[効果]

本実施形態によれば、以下の効果が奏される。

本実施形態では、集電箔11と、前期集電箔の両面に接して配置され、多孔質金属体で構成される一対の集電体12と、前記多孔質金属体の細孔内に配置された負極材13と、を

10

20

30

40

50

有する非水電解質二次電池用負極１において、負極材１３を、シリコン系材料で構成される負極活物質１４と、シロキサン結合を有するケイ酸塩を含む骨格形成剤１５と、導電助剤１６と、バインダ１７と、を含んで構成した。

【００７８】

先ず、集電体１２として多孔質金属体を用いることにより、多孔質金属骨格によってマイクロサイズ領域で負極材１３の固定を行うことが可能となり、負極の剥離・クラックを抑制できる。また、このような集電体１２を用いて集電箔１１の両面を挟持することにより、負極活物質１４の膨張収縮により負極に剥離、クラック、断裂が生じたとしても、集電箔１１により導通（導電パス）を確保することができるので、電池性能の低下を抑制でき、サイクル寿命が向上する。

10

また、負極材１３として骨格形成剤１５を用いることにより、ナノサイズ領域で負極材１３の固定を行うことが可能となる。より具体的には、多孔質金属体からなる集電体１２と負極活物質１４との界面に骨格形成剤１５による第３相が形成されることで、負極材１３内で負極活物質１４を強固に結着することで膨張収縮時の脱落を抑制でき、耐久劣化を抑制できる。

従って、このような骨格形成剤１５を含む負極材１３を発泡金属体に充填することで形成される二重骨格構造とした集電体１２を用いて集電箔１１の両面と挟持することによって、高容量で膨張収縮率の極めて大きいシリコン系材料で構成される負極活物質１４を用いているにもかかわらず、負極活物質１４の膨張収縮により負極に剥離、クラック、断裂が生じたとしても、集電箔１１により導通（導電パス）を確保することができるので、SOCが０～１００の満充放電のサイクルを実施した場合であっても、電極合剤境界領域の強度が向上しているため、負極構造を維持することができる。ひいては、負極の厚膜化による高容量化や高目付時の脱落・導電パスの断裂を抑制でき、高サイクル性を実現できるとともに、圧倒的な高エネルギー密度を実現できる。

20

【００７９】

<第二実施形態>

また、本発明の非水電解質二次電池用負極の別の実施形態として、多孔質金属体で構成される一対の集電体のうち少なくとも一方において、集電箔で接するとともに負極材を充填されない領域又は負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域とを有する形態（以下、第二実施形態とも称する）についても、図面を参照しながら詳しく説明する。

30

【００８０】

図３は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極１の構成を模式的に示す断面図である。本実施形態は、一対の多孔質金属体で構成される集電体の少なくとも一方において、負極材の充填密度が大きい領域１８と、集電箔１１に接して設けられる負極材１３が充填されない領域または負極材１３の充填密度が小さい領域１９を有する。負極材１３が充填されない領域または負極材１３の充填密度が小さい領域１９は、負極材の充填密度が大きい領域１８及び集電箔１１に挟まれて設けられていることが好ましい。

集電体にこのような領域を設けることにより、充放電時に一対の集電体１２に充填された負極活物質１４が膨張収縮したとしても、集電箔１１と多孔質金属体で構成される一対の集電体１２との間の導電パスの断裂を抑制することができる。また、仮に断裂が発生しても集電箔側からの導通（導電パス）が確保されている。

40

なお、負極材１３が充填されない領域または負極材１３の充填密度が小さい領域１９とは、集電体１２と接する側の多孔質金属体で構成される一対の集電体１２の表面からそれぞれの集電体の内側５０μm程度までの領域（厚さ）を指す。多孔質金属体で構成される一対の集電体１２と接する側の集電箔の表面からそれぞれの集電体の内側５０μm以内を、負極材１３が充填されない領域または負極材１３の充填密度が小さい領域１９として設けることが好ましい。

【００８１】

多孔質金属体で構成される集電体１２のうち、負極材の充填密度が大きい領域１８の電極目付量は、好ましくは１～１００mg/cm²である。多孔質金属体で構成される集電体

50

12のうち、負極材の充填密度が大きい領域18の電極目付量がこの範囲内であることにより、活物質容量が十分に発現することが可能となり、電極として設計通りの容量を示す事ができる。より好ましい電極目付量は、 $5 \sim 60 \text{ mg/cm}^2$ である。

また、多孔質金属体で構成される集電体12のうち、負極材13が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域19の電極目付量は、好ましくは $0 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ である。多孔質金属体で構成される一対の集電体12のうち負極材13が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域19の電極目付量がこの範囲内であることにより、非水電解質二次電池用負極において、活物質容量が十分に発現することが可能となり、電極として設計通りの容量を示す事ができ、かつ、負極活物質14の膨張収縮によって負極に剥離、クラック、断裂が生じたとしても、集電箔11により導通（導電パス）をより確実に確保することができる。より好ましい、負極材13が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域19の電極目付量は、 $0 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ である。

なお、「負極材の充填密度が大きい領域」及び「負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域」とは、例えば、負極材料のスラリーの濃度に差を設けて同一の集電体に充填する、あるいは、濃度の異なる負極材料のスラリーを異なる複数の集電体に充填した後圧着などして一体化させるなどすることで、多孔質金属体で構成される集電体内部に高い目付量の負極材を有する領域と、希薄な目付量の負極材を有する領域とが一体的に存在することを指す。

【0082】

〔製造方法〕

次に、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は複数ある。例えば、一製造方法として、一つの多孔質金属体で構成される集電体のある一面とその反対側の面に濃度の異なる負極材料を充填し、その後、骨格形成剤を含浸させて負極層を形成した後、集電箔を当該一対の集電体で挟持することで、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を得る方法Aがある。以下に詳しく説明する。

【0083】

〔第二実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の製造方法A〕

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極の製造方法Aとしては、例えば、多孔質金属体で構成される集電体上に、負極活物質と、導電助剤と、バインダとを含む負極材料を、集電体の面により負極材料の濃度を変えて塗工し乾燥することにより、負極材の充填密度が大きい領域及び負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を有する負極層前駆体を形成する第1工程を有する。

例えば、厚さ $1000 \mu\text{m}$ のニッケル多孔質材を製造し、予めロール状に巻き取られたニッケル多孔質体を準備する一方で、負極材料として、負極活物質、バインダ、導電助剤等を混ぜ合わせてペースト状のスラリーを調製する。次いで、スラリー状の負極材料を集電体のある面からのみ、かつ、集電体の細孔全体を充填しないように充填塗工する。さらに、負極材料を充填塗工した側の面とは反対側の面から、充填塗工の際に用いた負極材料を希釈した負極材料のスラリーを塗工する。その後、乾燥、調圧処理することで、集電体内に、負極材の充填密度が高い領域と負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域とを有する、負極層前駆体を得ることができる。このとき、他の面、例えば、反対側の面から充填しない場合には、負極材の充填密度が大きい領域と負極材が充填されない領域を有する、負極層前駆体を製造することができる。

【0084】

製造方法Aにおいて、第2工程以降の工程は、第一実施形態の第2工程以降の製造工程を適用することで、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を製造することができる。また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極においては、集電箔を挟持する一対の集電体の少なくとも一方において、上記本実施形態に係る製造方法を用いて製造した集電体を用いることができる。

また、本実施形態において、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極と第一実施形態で適用した正極を適用して、本実施形態の非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池を製造することができる。

【0085】

〔第二実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の製造方法B〕

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法の別の一製造方法として、例えば、多孔質金属体で構成される集電体を複数用意し、それぞれに対して濃度の異なる負極材料を充填して、負極材の充填密度が異なる負極材前駆体を形成し、骨格形成剤を含浸させて負極層を形成した後、集電箔を当該複数の負極層で挟持することで、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を得る、製造方法Bがある。以下に詳しく説明する。

10

【0086】

製造方法Bにおいては、多孔質金属体で構成される集電体を複数用意し、それぞれに対して濃度の異なる負極材料を充填して乾燥することで負極層前駆体を形成する第1工程を有する。第1工程により、負極材の充填密度が大きい領域を有する負極層前駆体と、負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を有する、負極層前駆体のそれぞれを製造することができる。負極材の塗工方法については、高い濃度と低い濃度の負極材料のスラリーおよび複数の集電体のロールを用意するほかは、第一実施形態に記載の方法を好適に用いることができる。また、集電体に負極材料を塗工しない場合には、負極材が充填されない領域を有する負極層を製造することができる。

負極層前駆体のうち、負極材が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を有する負極層前駆体については、負極材の充填密度が大きい領域を有する負極層前駆体と同じ多孔質金属体で構成される集電体を材料として好適に用いることができる。

20

【0087】

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の一製造方法Bは、続いて、上記第1工程によって得られた負極層前駆体に、上記第一実施形態の第2工程を適用して、負極層を得た後、負極材の充填密度が大きい領域に相当する負極層と、負極材が充填されない領域を有する集電体又は負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を有する負極層と、集電箔とを一体にして成形する第3工程を有する。このとき、負極材料を塗工しないことで得た負極材が充填されない領域を有する負極層には、骨格形成剤を含浸させない。また、負極材料を塗工しないことで得た、負極材が充填されない領域を有する負極層は、非水電解質用二次電池用負極の調製前に、ロールプレス機等で調圧処理及び厚さの調整を行ってもよい。

30

例えば、負極材の充填密度が大きい領域に相当する負極層を外側に、集電体のうち、負極材が充填されない領域に相当する負極層または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域に相当する負極層を内側に、そして、集電箔を中心に設置して、ロールプレス機等でサンドしながらプレスすることで、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を得ることができる。

また、本実施形態においては、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極と第一実施形態で作成した正極を適用して、本実施形態の非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池を製造することができる。

40

【0088】

本実施形態の非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池用負極を備える非水電解質二次電池の製造方法について、負極材料の調製方法及び多孔質金属体で構成される集電体への塗工方法については、負極材の充填密度が大きい領域と、集電箔に接して設けられる負極材が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域を設ける点に留意して、第一実施形態に記載の製造方法を好適に用いることができる。

また、第二実施形態において詳述しなかった箇所については、第二実施形態の構成に差し支えのない限り、第一実施形態の構成及び方法を好適に用いることができる。

【0089】

50

ここで、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第1工程で形成された負極層前駆体全体の密度Aに対する、第2工程で形成された負極層全体の密度Bの比である B/A が、 $0.9 < B/A < 1.4$ となるように制御する。具体的には、材料種、材料量、処理条件等を選択することにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）が上記範囲内となるように制御する。これにより、含浸させた骨格形成剤が負極層内部まで行き渡るようになる結果、骨格形成剤が負極層における集電体との界面にも配置されるようになる。そのため、負極層内全体に均一に配置された骨格形成剤による骨格形成によって、高い機械的強度が得られ、サイクル寿命特性が向上する。

【0090】

10

また、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法では、第2工程で形成された負極層全体の密度Aを、 $0.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ とする。これにより、負極層前駆体の密度Aに対する負極層全体の密度Bの比 B/A （即ち、密度増加比）を、より確実に上記範囲内とすることができるようになり、上述の骨格形成剤による効果が高められる。負極層前駆体全体の密度Aのより好ましい範囲は、 $0.6 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である。負極層前駆体全体の密度Aを、 0.6 g/cm^3 以上とすることで電極密度の低下によるエネルギー密度の低下を抑制でき、 1.5 g/cm^3 以下にすることで容量の低下を抑制できる。

【0091】

〔効果〕

20

本実施形態によれば、以下の効果が奏される。

本実施形態では、一对の多孔質金属体で構成される集電体の少なくとも一方において、負極材の充填密度が大きい領域18と、集電箔11に接して設けられる負極材13が充填されない領域または負極材13の充填密度が小さい領域19を有して構成した。

【0092】

本実施形態において、一对の多孔質金属体で構成される集電体のうち、少なくとも一方において、負極材の充填密度が大きい領域18と、集電箔11に接して設けられる負極材13が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域19を有することにより、負極に剥離、クラック、断裂が生じたとしても集電箔11により導通（導電パス）をより十分に確保できるので、性能の低下をより抑制でき、サイクル寿命がより向上する。

30

従って、このような一对の集電体12を用いて集電箔11の両面を挟持することによって、高容量で膨張収縮率の極めて大きいシリコン系材料で構成される負極活物質14を用いているにもかかわらず、負極に剥離、クラック、断裂が生じたとしても集電箔11により導通（導電パス）をより十分に確保できるので、SOCが0～100の満充放電のサイクルを実施した場合であっても、電極合材境界領域の強度がさらに向上するので、負極構造を維持できる。ひいては、負極の厚膜化による高容量化や高目付時の脱落・導電パスの断裂をより抑制でき、さらにより高いサイクル性を実現できるとともに、より圧倒的な高エネルギー密度を実現できる。

【0093】

40

なお、本発明は上記各実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良は本発明に含まれる。例えば、非水電解質二次電池は、電解質に有機溶媒等の非水電解質を用いた二次電池（蓄電デバイス）であって、リチウムイオン二次電池の他、ナトリウムイオン二次電池やカリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池等が含まれる。また、リチウムイオン二次電池とは、水を主成分としない非水電解質の二次電池であり、且つ電気伝導を担うキャリアにリチウムイオンが含まれる電池を意味する。例えば、リチウムイオン二次電池、金属リチウム電池、リチウムポリマー電池、全固体リチウム電池、空気リチウムイオン電池等が該当する。また、その他の二次電池も同様である。ここで、水を主成分としない非水電解質とは、電解質中の主な成分が水ではないことを意味している。即ち、非水電解質二次電池に用いられ

50

る公知の電解質である。この電解質は、多少の水を含んでも二次電池として機能しうるが、二次電池のサイクル特性や保存特性、入出力特性に悪影響を及ぼすため、可能な限り水を含有することのない電解質であることが望ましい。現実的には、電解質中の水は5000ppm以下であることが好ましい。

【実施例】

【0094】

次に、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。ただし、実施例1及び実施例2は、参考例である。

【0095】

<実施例1>

10

[負極の作成]

負極活物質としてのシリコン（粒子径1～10 μ m）と、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含むスラリーを調製した。次いで、調製したスラリーを、塗工量が5mg/cm²となるように、集電体としての住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）に充填した。その後、乾燥、調圧処理して負極層前駆体を得た。

【0096】

一方、骨格形成剤と水を含む骨格形成剤液として、Na₂O・3SiO₂の10質量%水溶液を調製した。調製した骨格形成剤液中に、上記で得られた負極層前駆体を浸漬させた。そして、浸漬後、160℃で負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、負極層が形成された単層の負極を得た。

20

【0097】

次に、銅箔の集電箔を中心に上記の負極で挟持させ、圧力1tonでロールプレス機によりサンドしながらプレスして、第一実施形態の負極を得た。

【0098】

[正極の作製]

正極活物質として、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（粒子径5～15 μ m）を準備した。正極活物質94質量%、導電助剤としてカーボンブラックを4質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を2質量%混合し、得られた混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散させて、正極合材スラリーを作製した。集電体として、厚み1.0mm、気孔率95%、セル数46～50個/インチ、孔径0.5mm、比表面積5000m²/m³の発泡アルミニウムを準備した。作製した正極合材スラリーを、圧入法で、塗工量45mg/cm²となるよう集電体に塗布した。真空にて120℃で12時間乾燥させ、次いで、圧力15tonでロールプレスすることにより、発泡アルミニウムの細孔に電極合材が充填されたりチウムイオン二次電池用正極を作製した。

30

【0099】

[リチウムイオン二次電池の作製]

セパレータとして、厚さ15 μ mのポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレンの3層積層体となった微多孔膜を準備し、縦100mm×横90mmの大きさに打ち抜いた。上記で得られたリチウムイオン二次電池用正極とリチウムイオン二次電池用負極とを、正極/セパレータ/負極/セパレータ/正極/負極の順に積み重ねて、電極積層体を作製した。

40

【0100】

その後、各電極の集電領域に、タブリードを超音波溶着にて接合した。タブリードを溶着接合した電極積層体を、二次電池用アルミニウムラミネートを熱シールして袋状に加工したものの中に挿入し、ラミネートセルを作製した。電解液として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、体積比3：4：3で混合した溶媒に、1.2モルのLiPF₆を溶解した溶液を準備し、上記のラミネートセルに注入して、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0101】

50

＜実施例 2＞

〔負極の作成〕

負極活物質としてのシリコン（粒子径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラックと、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含むスラリーを調製した。次いで、調製したスラリーを、塗工量が $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるよう、集電体としての住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）に充填した。その後、乾燥、調圧処理して負極層前駆体を得た。

【0102】

一方、骨格形成剤と水を含む骨格形成剤液として、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の 10 質量％水溶液を調製した。調製した骨格形成剤液中に、上記で得られた負極層前駆体を浸漬させた。そして、浸漬後、 160°C で負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、負極層が形成された単層の負極を得た。

10

【0103】

次に、厚さ $1000 \mu\text{m}$ 、空隙 97% のニッケルの発泡金属を圧力 15 t o n でロールプレス機にて調圧し、厚さを $50 \mu\text{m}$ にした。

【0104】

次に、銅箔の集電箔を中心に、調圧した発泡金属を内側に、負極を外側に設置して、圧力 1 t o n でロールプレス機によりサンドしながらプレスして、第二実施形態の負極を得た。

【0105】

20

〔正極の作製〕

実施例 1 と同様に作製した。

【0106】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

実施例 1 と同様に作製した。

【0107】

＜実施例 3＞

〔負極の作成〕

負極活物質としてのシリコン（粒子径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラックと、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含むスラリーを調製した。作製した合剤スラリーを、プランジャー式ダイコーターを用いて、塗工量 $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるよう集電体としての住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）に片側から塗布した。

30

次いで、上記調製したスラリーを、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）で希釈した。希釈したスラリーを、上記で塗布した逆側の面から、プランジャー式ダイコーターを用いて充填し、塗工量の合計が $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるよう上記集電体に充填した。その後、乾燥、調圧処理して負極層前駆体を得た。

【0108】

以降は、実施例 1 と同様に製造し、第三実施形態の負極を得た。

【0109】

40

〔正極の作製〕

実施例 1 と同様に作製した。

【0110】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

実施例 1 と同様に作製した。

【0111】

＜比較例 1＞

〔負極の作成〕

負極活物質としてのシリコン（粒子径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）と、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含むスラリーを調製し

50

た。次いで、調製したスラリーを、塗工量が 10 mg/cm^2 となるよう集電体としての住友電気工業株式会社製の「ニッケルセルメット」（登録商標）に充填した。その後、乾燥、調圧処理して負極層前駆体を得た。

【0112】

一方、骨格形成剤と水を含む骨格形成剤液として、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の10質量%水溶液を調製した。調製した骨格形成剤液中に、上記で得られた負極層前駆体を浸漬させた。そして、浸漬後、 160°C で負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、負極層が形成された単層の負極を得た。

【0113】

〔正極の作製〕

実施例1と同様に作製した。

【0114】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

実施例1と同様に作製した。

【0115】

〔耐久試験〕

各実施例及び比較例に対して、サイクル寿命試験を実施した。サイクル寿命試験は、試験環境温度を 25°C 、電流密度を 0.2 C-rate 、カットオフ電位を $2.5 \sim 4.2\text{ V}$ で実施した。

【0116】

図4は、実施例及び比較例のサイクル数と放電容量との関係を示す図である。本実施例1～3によれば、サイクル回数が増加しても容量維持率が維持されるので、サイクル耐久性を有し、かつ耐久劣化を抑制できるとともに、エネルギー密度を向上できる非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池が得られることが確認された。

〔符号の説明〕

【0117】

- 1 非水電解質二次電池用負極
- 11 集電箔
- 12 集電体
- 13 負極材
- 14 負極活物質
- 15 骨格形成剤
- 16 導電助剤
- 17 バインダ
- 18 負極材の充填密度が大きい領域
- 19 負極材が充填されない領域または負極材の充填密度が他の領域と比べて小さい領域

10

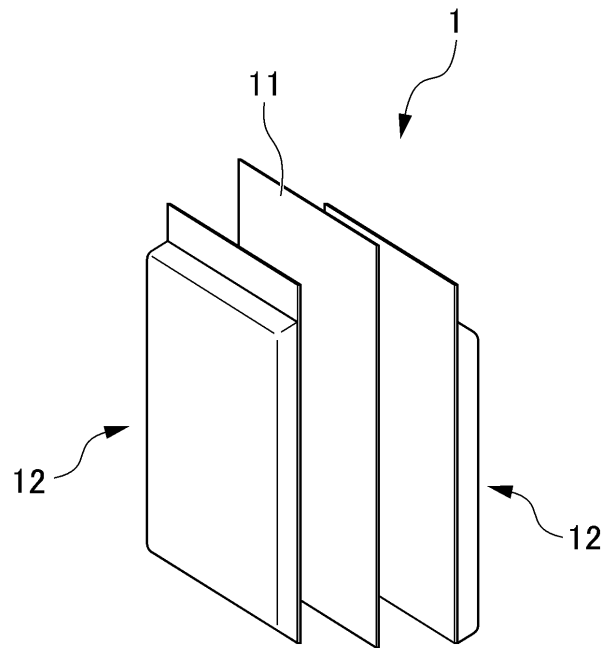
20

30

40

50

【図 1】



10

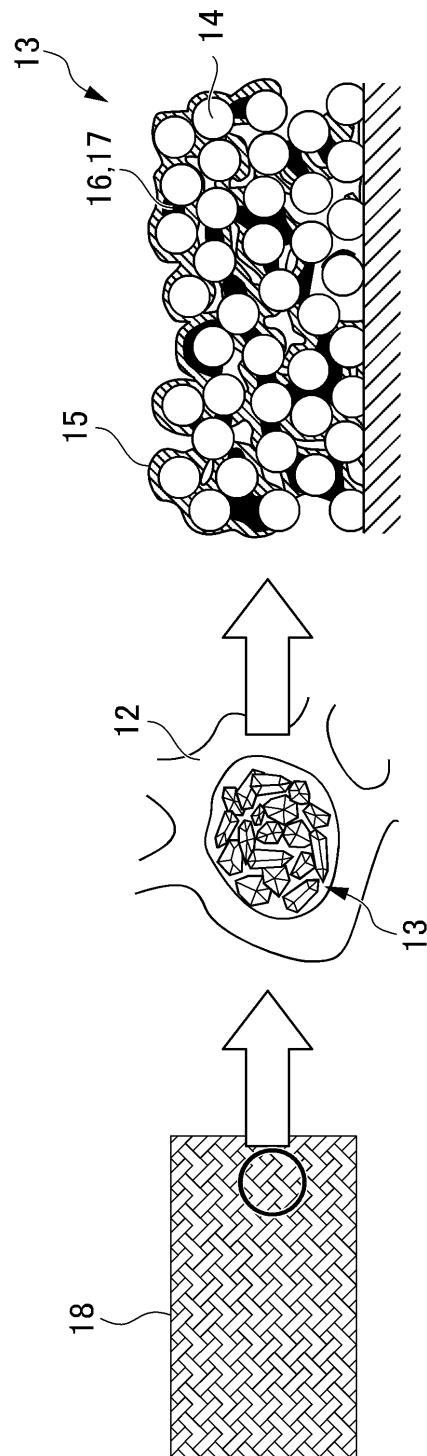
20

30

40

50

【図2】



10

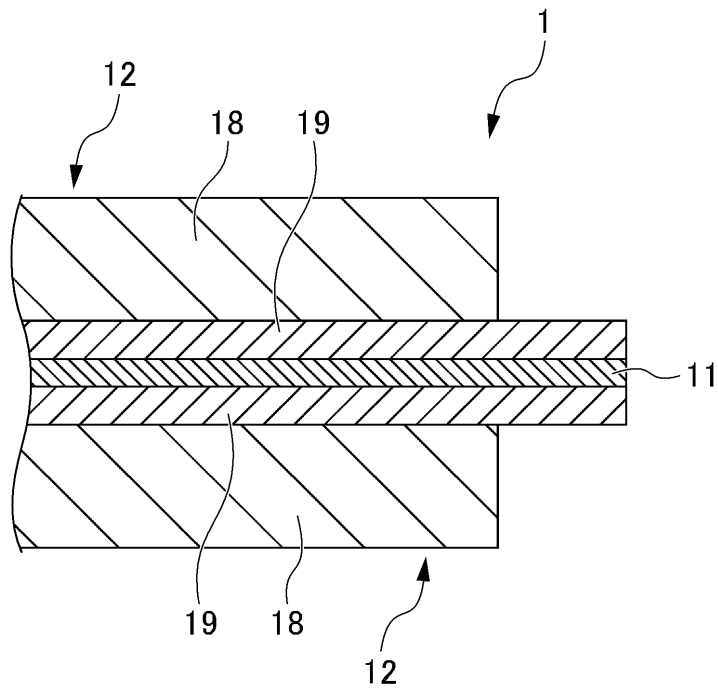
20

30

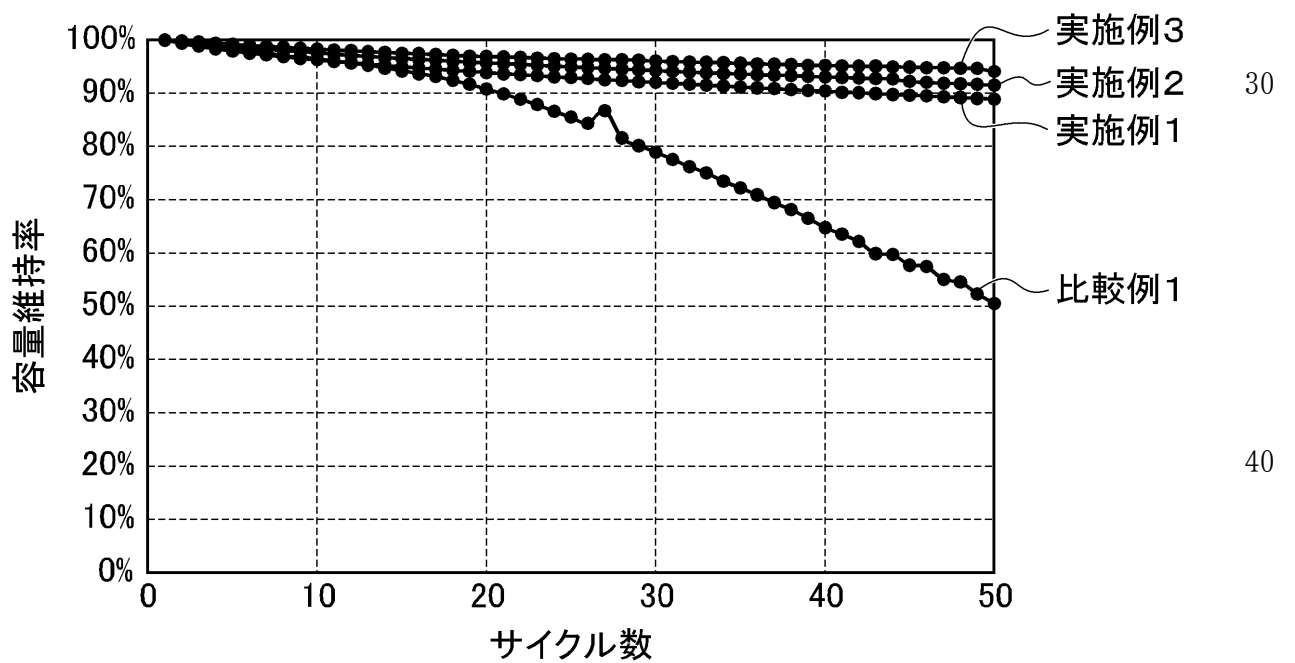
40

50

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/62 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z
H 0 1 M 4/62 Z

(72)発明者 磯谷 祐二
埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内
(72)発明者 青柳 真太郎
埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内
(72)発明者 谷内 拓哉
埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内
(72)発明者 有賀 稔之
埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社本田技術研究所内

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2018-085276 (JP, A)
特開2004-259636 (JP, A)
特開2003-073875 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/0 0 - 6 2
H 0 1 M 4/6 4 - 8 4