

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-144922

(P2021-144922A)

(43) 公開日 令和3年9月24日(2021.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 M 4/134 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/134	5 H O 5 O
<b>H O 1 M 4/62 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/62	Z
<b>H O 1 M 4/38 (2006.01)</b>	H O 1 M 4/38	Z
<b>H O 1 M 4/1395 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/1395	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2020-44790 (P2020-44790)	(71) 出願人	000005326
(22) 出願日	令和2年3月13日 (2020.3.13)		本田技研工業株式会社
			東京都港区南青山二丁目1番1号
		(71) 出願人	516309866
			A T T A C C A T O 合同会社
			大阪府和泉市王子町3丁目17番5号
		(74) 代理人	100106002
			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	▲高▼橋 牧子
			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

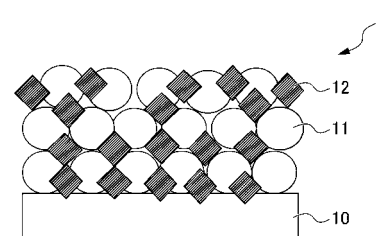
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極及びこれを備える非水電解質二次電池並びにその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】従来に比して電池寿命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並びにその製造方法を提供すること。

【解決手段】集電体10と、集電体10上に形成される負極層と、を備える非水電解質二次電池用負極1であって、負極層は、負極活物質11と、導電助剤と、バインダと、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12と、を含み、骨格形成剤12は、少なくとも負極層における集電体10との界面に配置される、非水電解質二次電池用負極1である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体と、前記集電体上に形成される負極層と、を備える非水電解質二次電池用負極であって、

前記負極層は、負極活物質と、導電助剤と、バインダと、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と、を含み、

前記骨格形成剤は、少なくとも前記負極層における前記集電体との界面に配置される、非水電解質二次電池用負極。

## 【請求項 2】

前記負極層における前記骨格形成剤の含有量は、 $3.0 \sim 40.0$  質量%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】

前記導電助剤の嵩密度は、 $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$  である、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用負極。

## 【請求項 4】

前記負極層における前記導電助剤の含有量は、 $8.8 \sim 25.0$  質量%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】

前記負極活物質は、シリコンを含有するシリコン系材料を含む、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。

## 【請求項 6】

請求項 1 から 5 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。

## 【請求項 7】

集電体と、前記集電体上に形成される負極層と、を備える非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、

前記集電体上に、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 工程と、

前記第 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 工程と、を有し、

前記第 1 工程で形成された負極層前駆体の密度 A に対する、前記第 2 工程で形成された負極層の密度 B の比である  $B/A$  は、 $0.9 < B/A < 1.4$  である、非水電解質二次電池用負極の製造方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 工程で形成された負極層前駆体の密度 A は、 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  である、請求項 7 に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

## 【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並びにその製造方法に関する。

## 【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、ナトリウム硫黄電池などが知られている。この非水電解質二次電池は、

10

20

30

40

50

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。

【0003】

ところで、上記非水電解質二次電池では、電池寿命の向上が求められている。そこで、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層の表面に存在させ、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、活物質層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が開示されており（例えば、特許文献2参照）、負極材料塗工後に上記骨格形成剤を浸透させる製造方法も開示されている（例えば、特許文献3参照）。

10

【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

【特許文献3】特開2018-101638号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1～3の技術では、特にSi系活物質を含む負極層に適用した場合に、充放電時におけるSi系活物質の大きな膨張収縮により、負極層の剥離や割れが発生する場合がある。従って、特許文献1～3の技術であっても十分な電池寿命が得られない場合があり、更なる電池寿命の改善が望まれる。

20

【0006】

本発明は上記に鑑みてなされたものであり、従来に比して電池寿命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並びにその製造方法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】

（1）上記目的を達成するため本発明は、集電体と、前記集電体上に形成される負極層と、を備える非水電解質二次電池用負極であって、前記負極層は、負極活物質と、導電助剤と、バインダと、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と、を含み、前記骨格形成剤は、少なくとも前記負極層における前記集電体との界面に配置される、非水電解質二次電池用負極を提供する。

30

【0008】

（2）（1）の非水電解質二次電池用負極において、前記負極層における前記骨格形成剤の含有量は、3.0～40.0質量%であってよい。

【0009】

（3）（1）又は（2）の非水電解質二次電池用負極において、前記導電助剤の嵩密度は、0.04～0.25mg/cm<sup>3</sup>であってよい。

40

【0010】

（4）（1）から（3）いずれかの非水電解質二次電池用負極において、前記負極層における前記導電助剤の含有量は、8.8～25.0質量%であってよい。

【0011】

（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、前記負極活物質は、シリコンを含有するシリコン系材料を含んでよい。

【0012】

（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。

【0013】

50

(7) また本発明は、集電体と、前記集電体上に形成される負極層と、を備える非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、前記集電体上に、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工程と、前記第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工程と、を有し、前記第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aに対する、前記第2工程で形成された負極層の密度Bの比である $B/A$ は、 $0.9 < B/A < 1.4$ である、非水電解質二次電池用負極の製造方法を提供する。

【0014】

(8) (7)の非水電解質二次電池用負極の製造方法において、前記第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aは、 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ であってよい。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、従来に比して電池寿命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並びにその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用負極の断面模式図である。

【図2】従来の非水電解質二次電池用負極の断面模式図である。

【図3】実施例6のリチウムイオン二次電池用負極断面のEDXマッピング図である。

20

【図4】比較例2のリチウムイオン二次電池用負極断面のEDXマッピング図である。

【図5】実施例6及び比較例2の充放電曲線図である。

【図6】導電助剤量と密度Aとの関係を示す図である。

【図7】導電助剤量と骨格形成剤量との関係を示す図である。

【図8】導電助剤量と密度B/密度Aとの関係を示す図である。

【図9】各種導電助剤における導電助剤量と密度Aとの関係を示す図である。

【図10】密度Aと充放電容量との関係を示す図である。

【図11】骨格形成剤量と充放電容量との関係を示す図である。

【図12】密度B/密度Aと充放電容量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0017】

以下、本発明の一実施形態について詳しく説明する。

【0018】

〔負極〕

本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極は、集電体と、集電体上に形成される負極層と、を備える。より詳しくは、負極層は、負極活物質と、導電助剤と、バインダと、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と、を含み、骨格形成剤は、少なくとも負極層における集電体との界面に配置される。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、高強度で耐熱性に優れ、サイクル寿命特性が向上した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並びにその製造方法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、変更または削除が可能である。

40

【0019】

本実施形態の負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、好ましくはシリコンを含有するシリコン系材料が用いられる。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%以上の結晶質また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

50

、V、Nb、Moなどが挙げられ、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 $\text{SiO}_2$ 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。

#### 【0020】

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。

10

#### 【0021】

本実施形態の骨格形成剤としては、シロキサン結合を有するケイ酸塩又はアルミノリン酸結合を有するリン酸塩を含む骨格形成剤が用いられる。より具体的には、骨格形成剤は、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1]



#### 【0022】

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。

20

#### 【0023】

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が負極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。

30

#### 【0024】

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として用いることにより、負極のサイクル寿命特性が改善される。

#### 【0025】

例えば負極活物質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、負極活物質間に骨格形成剤が浸透する。すると、負極活物質を構成するシリコンと、骨格形成剤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では、負極活物質と骨格形成剤との界面に、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、負極活物質と骨格形成剤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。

40

#### 【0026】

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、骨格形成剤の構成原

50

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、負極活物質と骨格形成剤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の膨張収縮による剥がれや、集電体の皺や亀裂の発生がより抑制され、サイクル寿命がより向上する。

#### 【0027】

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、負極活物質と骨格形成剤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の膨張収縮による剥がれや、集電体の皺や亀裂の発生がより抑制され、サイクル寿命がより向上する。

#### 【0028】

また、本実施形態の骨格形成剤は、下記一般式(2)で表されるリン酸塩を含むことが好ましい。

#### [化2]



#### 【0029】

上記一般式(2)中、Mは、Al、Ca、Mgのうち少なくともいずれか1種である。中でも、機械強度と結着性、耐摩耗性に優れる観点から、Alが好ましい。Xは、0 ~ 2であり、結着性に優れる観点から、1 ~ 2が好ましく、より好ましくは2である。nは、0.5 ~ 5であり、機械強度と結着性、耐摩耗性に優れる観点から、2.5 ~ 3.5が好ましい。リン酸塩も、上記ケイ酸塩と同様に、非晶質であることが好ましく、昇温によりガラス転移現象を示す非晶質固体であることがより好ましい。

#### 【0030】

本実施形態の骨格形成剤は、界面活性剤を含んでいてもよい。これにより、骨格形成剤の負極内への親液性が向上し、骨格形成剤が負極内に均一に浸透する。従って、負極内の活物質層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。

#### 【0031】

負極に対する骨格形成剤の含有量(密度)は、0.1 ~ 1.0 mg / cm<sup>2</sup>であることが好ましい。負極に対する骨格形成剤の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤の使用による効果がより確実に発揮される。

#### 【0032】

負極活物質、骨格形成剤、バインダ及び導電助剤の固形分合計を100質量%とした場合、骨格形成剤の含有量は3.0 ~ 40.0質量%であることが好ましい。骨格形成剤の含有量がこの範囲内であれば、上述の骨格形成剤の使用による効果がより確実に発揮される。負極層における骨格形成剤の含有量を3.0質量%以上にする事で、骨格形成剤の機能がより十分に得られる。また、骨格形成剤の含有量を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の含有量は、5.0 ~ 30.0質量%である。

#### 【0033】

ここで、図1は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極1の断面模式図である。また、図2は、従来の非水電解質二次電池用負極1Aの断面模式図である。図1に示されるように、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12は少なくとも負極層における集電体10との界面に配置されている。より詳しくは、集電体10と負極層の界面のみならず、負極層全体に均一に骨格形成剤12が配置され、負極活物質11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1Aでは、負極層の表面の骨格形成剤12が偏在している。

#### 【0034】

本実施形態では、後述するように、負極活物質、導電助剤及びバインダを含む負極材料を集電体上に塗工して形成される負極層前駆体に対して、骨格形成剤を含浸させることに

10

20

30

40

50

より負極層を形成する。このとき、後述するように、材料種や材料量の選択によって、負極層前駆体の密度と負極層の密度を制御することにより、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っていく。一方、従来の非水電解質二次電池用負極 1 A では、本実施形態のような密度の制御を行わないため、骨格形成剤が負極層上に堆積して偏在している。従って本実施形態によれば、骨格形成剤が負極層内全体に均一に配置されるようになるため、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。

#### 【0035】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、導電助剤を含む。導電助剤としては、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 (A B)、ケッチェンブラック (K B)、ファーネスブラック (F B)、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 (C B)、カーボンファイバー (例えば気相成長炭素繊維 V G C F (登録商標))、カーボンナノチューブ (C N T)、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。

#### 【0036】

負極に含有される負極活物質、バインダ及び導電助剤の合計を 100 質量%とした場合、導電助剤の含有量は、0 ~ 20.0 質量%であることが好ましい。導電助剤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、負極層内部に十分な骨格形成剤を保液できる空隙を形成できる。より好ましい導電助剤の含有量は、8.8 ~ 25.0 質量%である。

#### 【0037】

本実施形態の導電助剤は、嵩密度が 0.04 ~ 0.25 mg / cm<sup>3</sup> であることが好ましい。導電助剤の嵩密度がこの範囲内であることにより、上述の骨格形成剤を十分に含浸させることができ、上述の骨格形成剤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の嵩密度は、0.04 ~ 0.15 mg / cm<sup>3</sup> である。

#### 【0038】

また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極は、バインダを含む。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリイミド (P I)、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 (S B R)、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (E V A)、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、キタンサンガム、ポリビニルアルコール (P V A)、エチレンビニルアルコール、ポリビニルブチラル (P V B)、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン (P E)、ポリプロピレン (P P)、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 (P E T)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、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、ポリアロマトニック、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。

10

20

30

40

50

## 【0039】

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。

10

20

## 【0040】

なお本実施形態では、骨格形成剤の使用により形成される上述の界面層により、負極活物質と骨格形成剤とが強固に結合されるため、上述のバインダ全てが使用可能である。負極に含有される負極活物質、バインダ及び導電助剤の合計を100質量%とした場合、バインダの含有量は、0.1～60質量%であることが好ましい。バインダ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の含有量は、0.5～30質量%である。

30

## 【0041】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極に用いられる集電体としては、電子伝導性を有し、保持した負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、Al、Au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）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CuやNiを被覆したような異種金属の多層構造体であってもよい。

## 【0042】

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、Fe、Cu、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、さらに耐還元性と材料コストの観点からC、Cu、Ni、ステンレス鋼等が好ましい。なお、集電基材に鉄を用いる場合は、集電基材表面の酸化を防ぐため、NiやCuで被覆されたものであることが好ましい。また、従来の合金系負極は充放電に伴う負極材料の体積変化が大きいため、集電基材はステンレス鋼又は鉄が好ましいとされていたところ、本実施形態では、骨格形成剤で集電体にかかる応力を緩和することが可能であるため、上述のもの全てが使用可能である。

40

## 【0043】

なお、負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ことと、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、パンチング体、エキスパンド、又は発泡体などが挙げられる。

50



## 【 0 0 4 4 】

## 〔 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。

## 【 0 0 4 5 】

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。

## 【 0 0 4 6 】

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。

## 【 0 0 4 7 】

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（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、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のもでもよい。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。

## 【 0 0 4 8 】

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、T i、C r、N i、C u、M o、R u、R h、T a、W、O s、I r、P t、A u、A l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）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A lを被覆したような異種金属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、T i、C r、A u、A l、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、A l、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A l、炭素被覆されたステンレス鋼である。

## 【 0 0 4 9 】

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ことと、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、パンチング体、エキスパンド、又は発泡体などが挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

## 〔 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などを用いることができる。

## 【 0 0 5 1 】

## 〔 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、熔融塩が挙げられる。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。

## 【 0 0 5 2 】

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 ( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_4$ )、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイルイミド ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ )、リチウムビスペンタフルオロエタンスルホンイルイミド ( $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ )、リチウムビスオキサレートボレート ( $\text{LiB}_4\text{O}_8$ )、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。

10

#### 【0053】

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)、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、メチル- $\gamma$ -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。

20

#### 【0054】

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、 $0.8 \sim 2.0 \text{ mol/L}$  であることが更に好ましい。

#### 【0055】

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。

30

#### 【0056】

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、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{FeCl}_4^-$  等のアニオンと組み合わせ構成す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。

#### 【0057】

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、液漏れなど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。

40

#### 【0058】

##### [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。なお、負極と正極とでは、使用する集電体及び活物質が異なるのみで製造方法は同様である。従って、負極の製造方法についてのみ説明し、正極の製造方法については説明を省略する。

#### 【0059】

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、薄さ  $10 \mu\text{m}$  の圧延銅箔を製造し、予めロール状に巻き取られた銅箔を準備する一方で、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、銅箔の表面にスラリー

50

一状の負極材料を塗工し、乾燥後、調圧処理することで負極層前駆体を得る。

【0060】

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等を用いて、集電体上に負極活物質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、スラリー塗工法が好ましい。

【0061】

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、 $\text{SiO}_2$ 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 $\text{SiO}_2$ 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。

【0062】

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、スピンコート、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。

【0063】

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、バインダが炭化したり、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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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、 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ 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、 $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ である。負極層前駆体の密度Aを、 $0.6 \text{ g/cm}^3$ 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、 $1.0 \text{ g/cm}^3$ 以下にすることで容量の低下を抑制できる。

【0067】

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。

【0068】

[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、負極層は、負極活物質と、導電助剤と、バインダと、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と、を含み、骨格形成剤は、少なくとも負極層における集電体との界面に配置される構成とした。

本実施形態によれば、少なくとも負極層における集電体との界面に骨格形成剤を配置させることにより、骨格形成剤が負極層表面に偏在している従来のものと比べて、骨格形成剤を負極層内部にも十分に行き渡らせることができるようになる。即ち、負極層内部に骨格形成剤を保液できる負極構造とすることができ、骨格形成剤による骨格形成のネットワークを強固にできる。そのため、充放電時における負極活物質の膨張収縮による剥がれや、集電体の皺や亀裂の発生を抑制できる。ひいては、高強度で耐熱性に優れ、従来に比してサイクル寿命を向上できる。さらには、骨格形成剤を集電体界面にまで十分に行き渡らせることにより、可逆容量を上げることができ、大きな充放電容量が得られる。

【0069】

また本実施形態では、負極層における骨格形成剤の含有量が $5 \sim 40$ 質量%であることにより、上述の骨格形成剤による効果が高められる。同様に、導電助剤の嵩密度が $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$ であることにより、上述の骨格形成剤による効果がより確実に発揮されるようになる。また、負極活物質としてシリコンを含有するシリコン系材料を用いることにより、骨格形成剤による骨格形成がより強固となる。

【0070】

また本実施形態では、集電体上に、負極活物質、導電助剤及びバインダ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工程と、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工程と、を有し、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、 $0.9 < B/A < 1.4$ となるようにして、負極を製造した。

本実施形態によれば、材料種や材料量の選択によって、負極層前駆体の密度と負極層の密度を制御することにより、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り、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確実に向上する。

【0071】

また本実施形態では、第1工程で形成された負極層前駆体の密度Aを、 $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$ とすることにより、上述の骨格形成剤による効果がより確実に得られるようになる。

【0072】

なお、本発明は上記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

10

20

30

40

50

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、電解質に有機溶媒など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などが含まれる。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などが該当する。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。すなわち、非水電解質二次電池に用いられ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。

10

#### 【実施例】

#### 【0073】

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。

#### 【0074】

#### 【実施例1～14、比較例1～6】

負極活物質としてのシリコンと、表1に示される各種導電助剤と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）と、を含むスラリーをそれぞれ調製した。次いで、調製した各スラリーを、集電体としての銅箔に塗布し、乾燥後、調圧処理して各負極層前駆体を得た。各負極層前駆体の密度Aは、表1に示す通りとした。

20

#### 【0075】

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をスプレーにて電極表面に塗布し、骨格形成剤を浸透させた。各実施例及び比較例でスプレー量を調整することにより、骨格形成剤の塗布量を調整した。そして、160℃で各負極の前駆体を加熱、乾燥することにより、各負極層が形成された各負極を得た。得られた各負極における骨格形成剤量及び導電助剤量は表1に示す通りであり、バインダ量は4質量%であった。また、各負極層前駆体の密度Aに対する各負極層の密度Bの比B/Aは、表1に示す通りとした。

30

#### 【0076】

なお、表1中の導電助剤1は、嵩密度が0.05g/ml、平均粒径が23μmの粉状のアセチレンブラックである。導電助剤2は、嵩密度が0.08g/ml、平均粒径が37μmである粉状のアセチレンブラックである。導電助剤3は、嵩密度が0.25g/ml、平均粒径が6.2μmである粉状のファーンズブラックである。導電助剤4は、嵩密度が0.15g/ml、平均粒径が48μmである、NMPに分散された液状のアセチレンブラックである。

#### 【0077】

負極の対極としては、リチウム金属箔（厚さ500μm）を用いた。また、セパレータとしてはガラス不織布を用い、電解質のヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を有機溶媒のエチレンカーボネート（EC）/エチルメチルカーボネート（EMC）/ジエチルカーボネート（DEC）に溶解させた電解液（1.1M LiPF<sub>6</sub> /（EC：EMC：DEC = 3：4：3 vol.））を用いて、リチウムイオン二次電池を作製した。

40

#### 【0078】

【表 1】

	導電助剤 種類	導電助剤量	密度 A	B/A	骨格形成剤量	初回放電容量 (mAh)
実施例 1	1	20.1%	0.54	1.36	49.2%	3624
実施例 2	1	14.2%	0.66	1.09	36.2%	3417
実施例 3	1	11.5%	0.69	1.11	33.9%	3010
実施例 4	1	8.8%	0.73	1.04	13.9%	2855
実施例 5	1	5.8%	0.83	1.02	6.3%	2152
実施例 6	1	2.7%	0.84	1.00	5.5%	2046
実施例 7	1	1.0%	0.86	0.95	4.2%	1352
実施例 8	2	20.0%	0.57	1.22	31.8%	3885
実施例 9	2	15.0%	0.59	1.11	28.2%	3661
実施例 10	2	11.0%	0.68	1.19	16.9%	3116
実施例 11	2	8.0%	0.73	1.14	7.6%	2656
実施例 12	2	6.0%	0.83	1.02	1.0%	1230
実施例 13	3	20.0%	1.11	1.08	9.8%	2243
実施例 14	3	15.0%	0.98	1.22	14.8%	2374
比較例 1	4	30.0%	1.01	0.91	12.8%	856
比較例 2	4	25.0%	1.17	0.79	4.8%	885
比較例 3	4	20.0%	1.09	0.89	10.2%	940
比較例 4	4	15.0%	1.17	0.79	9.3%	765
比較例 5	4	10.0%	1.12	0.76	9.3%	741
比較例 6	4	5.0%	1.05	0.71	9.7%	779

10

20

## 【0079】

## [SEM観察、EDX測定]

各実施例及び比較例の負極に対して、SEM（走査型電子顕微鏡）による断面拡大観察を実施した。また、SEM観察しながらEDX（エネルギー分散型X線分光法）による元素マッピングを行い、断面における骨格形成剤の分布を調べた。装置としては、日本電子株式会社製のEPM A装置「JXA-8500F」を用い、電子線照射条件としては、加速電圧を15kV、照射電流を1nAとし、観察倍率は2000倍とした。観察用試料は、5mmで各負極から打ち抜いて半分に切断した後、その切断面をイオンミリングで大気非暴露断面加工することにより作製した。大気非暴露断面加工には、株式会社日立ハイテク製の「IM4000PLUS」の大気非暴露ステージを用いた。イオンビーム条件としては、イオン源をArガス、加速電圧を6kV、加工モードをC4（ステージスイング角±30°、30往復/分）、加工時間を2時間とした。

30

## 【0080】

## [サイクル寿命試験]

各実施例及び比較例の負極に対して、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℃、電流密度を0.2C-rate、カットオフ電位を0.01~1.5V(vs. Li+/Li)として実施した。

40

## 【0081】

## [考察]

図3は、実施例8のリチウムイオン二次電池用負極断面のEDXマッピング図である。また、図4は、比較例3のリチウムイオン二次電池用負極断面のEDXマッピング図である。図3に示されるように、本実施例の負極では、骨格形成剤由来のカリウムが負極層における集電体との界面でも検出されており、骨格形成剤が負極層と集電体との界面まで負極層全体に行き渡って存在していることが確認された。一方、図4に示されるように、本比較例のような従来の負極では、骨格形成剤由来のカリウムが負極層の表面にしか検出されず、骨格形成剤が負極層の表面に偏在していることが確認された。なお、代表として実

50

施例 8 と比較例 3 の E D X マッピング図を示したが、他の実施例と比較例についても同様の結果であることが確認された。

【 0 0 8 2 】

図 5 は、実施例 8 及び比較例 3 の対極として、 $\text{NCM622}(\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2)/\text{PVdF}/\text{AB}=93:4:3$  (質量比) で構成される正極を用いた際の充放電曲線図である。図 5 に示されるように、比較例 3 の負極と比べて実施例 8 の負極は、大きな充放電容量を有していることが確認された。この結果から、骨格形成剤を集電体界面まで十分に浸透させることにより、可逆容量を上げることができていることが確認された。なお、代表として実施例 8 と比較例 3 の充放電曲線図を示したが、他の実施例と比較例についても、表 1 に示される各実施例及び比較例の初回放電容量からも明らかであるように、同様の結果であることが確認された。

10

【 0 0 8 3 】

図 6 は、導電助剤量と密度 A との関係を示す図である。具体的に、図 6 は、実施例 1 ~ 7 の導電助剤量と密度 A をプロットした図である。図 6 に示されるように、導電助剤量を増加させることにより、負極層前駆体の密度 A が低下することが確認された。この結果から、実施例 1 ~ 7 では導電助剤量の増加により、負極層前駆体中に空隙を形成でき、ひいては負極層内部に十分な骨格形成剤を保液できる空隙が形成できたものと考えられた。

【 0 0 8 4 】

図 7 は、導電助剤量と骨格形成剤量との関係を示す図である。具体的に、図 7 は、実施例 1 ~ 7 の導電助剤量と骨格形成剤量をプロットした図である。図 7 に示されるように、導電助剤量を増加させることにより、骨格形成剤量が増加することが確認された。この結果から、実施例 1 ~ 7 では導電助剤量の増加による骨格形成剤の保液性の向上により、負極層に多くの骨格形成剤を取り込めることが確認された。特に、負極層における導電助剤量が 8 . 8 ~ 2 5 . 0 質量% 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、負極層により多くの骨格形成剤を取り込めることが確認された。

20

【 0 0 8 5 】

図 8 は、導電助剤量と密度 B / 密度 A との関係を示す図である。具体的に、図 8 は、実施例 1 ~ 7 の導電助剤量と密度 B / 密度 A をプロットした図である。図 8 に示されるように、導電助剤量を増加させることにより、密度 A に対する骨格形成剤浸透後の負極層の密度 B が大きくなることが確認された。この結果から、実施例 1 ~ 7 では導電助剤量の増加により、負極層内部の空隙中に骨格形成剤を取り込めたことが分かった。特に、負極層における導電助剤量が 8 . 8 ~ 2 5 . 0 質量% 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、負極層により多くの骨格形成剤を取り込めることが確認された。

30

【 0 0 8 6 】

図 9 は、各種導電助剤における導電助剤量と密度 A との関係を示す図である。具体的に、図 9 は、実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 6 の導電助剤量と密度 A をプロットした図である。図 9 に示されるように、導電助剤 1 を用いた実施例 1 ~ 7 では、上述したように導電助剤量の増加に従って負極前駆体の密度 A が低下するのに対して、導電助剤 4 を用いた比較例 1 ~ 6 では、導電助剤量が増加しても負極前駆体の密度 A が低下しないことが確認された。即ち、導電助剤の種類によっては、導電助剤量を増加させても負極層前駆体の密度 A が低下せず、骨格形成剤を十分取り込めない結果、サイクル寿命が向上しないことが確認された。この結果から、嵩密度が 0 . 0 4 ~ 0 . 2 5  $\text{mg}/\text{cm}^3$  の範囲内である導電助剤 1 を用いることにより、導電助剤量の増加に従って負極前駆体の密度 A が低下することが確認された。

40

【 0 0 8 7 】

図 10 は、密度 A と充放電容量との関係を示す図である。具体的に、図 10 は、実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6 の密度 A と充放電容量をプロットした図である。図 10 に示されるように、導電助剤 1 を用いた実施例 1 ~ 7、導電助剤 2 を用いた実施例 8 ~ 12、導

50

電助剤 3 を用いた実施例 13 ~ 14 においては、上述の第 1 工程で得られる負極層前駆体の密度  $A$  が  $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲内であれば大きな充放電容量が得られることが確認された。また、図 10 から、負極層前駆体の密度  $A$  のより好ましい範囲は、 $0.6 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$  であることも分かった。即ち、負極層前駆体の密度  $A$  を、 $0.6 \text{ g/cm}^3$  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より抑制でき、 $1.0 \text{ g/cm}^3$  以下にすることで容量の低下をより抑制できることが分かった。これに対して、導電助剤 4 を用いた比較例 1 ~ 6 においては、負極層前駆体の密度  $A$  が  $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲内であっても大きな充放電容量が得られないことが確認された。この結果から、嵩密度が  $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$  の範囲内である導電助剤 1 ~ 3 を用いることにより、負極層前駆体の密度  $A$  が  $0.5 \sim 1.3 \text{ g/cm}^3$  の範囲内であれば大きな充放電容量が得られることが確認された。また、この結果から、導電助剤 1 ~ 3 はいずれも粉状であり、液状である導電助剤 4 と比べて、負極密度が低下し易く、骨格形成剤が浸透し易いことも分かった。

#### 【0088】

図 11 は、骨格形成剤量と充放電容量との関係を示す図である。具体的に、図 11 は、実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6 の骨格形成剤量と充放電容量をプロットした図である。図 11 に示されるように、導電助剤 1 を用いた実施例 1 ~ 7、導電助剤 2 を用いた実施例 8 ~ 12、導電助剤 3 を用いた実施例 13 ~ 14 においては、負極層における骨格形成剤の含有量が  $3.0 \sim 40.0$  質量% の範囲内であれば大きな充放電容量が得られることが確認された。また、図 11 から、負極層における骨格形成剤のより好ましい含有量は、 $5.0 \sim 30.0$  質量% であることも分かった。即ち、負極層における骨格形成剤の含有量を、 $5.0$  質量% 以上とすることで骨格形成剤の機能をより発揮することができ、 $30.0$  質量% 以下とすることで骨格形成剤の重量によるエネルギー密度の低下をより抑制できることも分かった。これに対して、導電助剤 4 を用いた比較例 1 ~ 6 においては、骨格形成剤の含有量が  $3.0 \sim 40.0$  質量% の範囲内であっても大きな充放電容量が得られないことが確認された。この結果から、嵩密度が  $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$  の範囲内である導電助剤 1 ~ 3 を用いることにより、負極層における骨格形成剤の含有量が  $3.0 \sim 40.0$  質量% の範囲内であれば大きな充放電容量が得られ、バインダ重量が増加することによるエネルギー密度の低下を抑えられることが確認された。また、この結果から、導電助剤 1 ~ 3 はいずれも粉状であり、液状である導電助剤 4 と比べて、負極密度が低下し易く、骨格形成剤が浸透し易いことも確認された。なお、実施例 1 は、活物質当たりの容量は高いが、骨格形成剤と導電助剤の合計質量比が  $70\%$  近くになるため、電極中の活物質比率が  $30\%$  程度となり、実質の容量が約  $1000 \text{ mAh}$  / 電極全体質量  $g$  となるため、エネルギー密度（電極質量当たりの容量）は低下することが分かった。

#### 【0089】

図 12 は、密度  $B$  / 密度  $A$  と充放電容量との関係を示す図である。具体的に、図 12 は、実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6 の密度  $B$  / 密度  $A$  と充放電容量をプロットした図である。図 12 に示されるように、導電助剤 1 を用いた実施例 1 ~ 7、導電助剤 2 を用いた実施例 8 ~ 12、導電助剤 3 を用いた実施例 13 ~ 14 においては、密度増加率を意味する密度  $B$  / 密度  $A$  の範囲が、 $0.9 < B/A < 1.4$  であれば、大きな充放電容量が得られることが確認された。また、図 12 から、密度  $B$  / 密度  $A$  のより好ましい範囲は、 $1.0 < B/A < 1.3$  であることも分かった。即ち、密度  $B$  / 密度  $A$  を、 $1.0$  より大きくすることで、負極層内に骨格形成剤が十分に浸透することができ、 $1.3$  より小さくすることでエネルギー密度の低下を抑制できることも分かった。これに対して、導電助剤 4 を用いた比較例 1 ~ 6 においては、密度  $B$  / 密度  $A$  の範囲が  $0.9 < B/A < 1.4$  であっても大きな充放電容量が得られないことが確認された。この結果から、嵩密度が  $0.04 \sim 0.25 \text{ mg/cm}^3$  の範囲内である導電助剤 1 ~ 3 を用いることにより、密度  $B$  / 密度  $A$  の範囲が  $0.9 < B/A < 1.4$  であれば大きな充放電容量が得られることが確認された。また、この結果から、導電助剤 1 ~ 3 はいずれも粉状であり、液状である導電助剤 4 と比べて、負極密度が低下し易く、骨格形成剤が浸透し易いことも確認された。

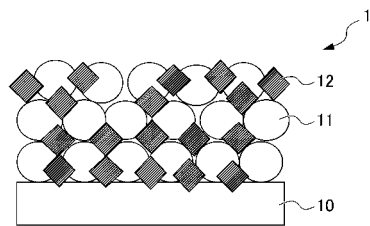


## 【符号の説明】

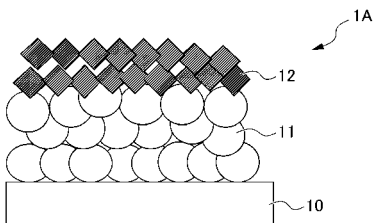
## 【0090】

- 1 非水電解質二次電池用負極
- 10 集電体
- 11 負極活物質
- 12 骨格形成剤

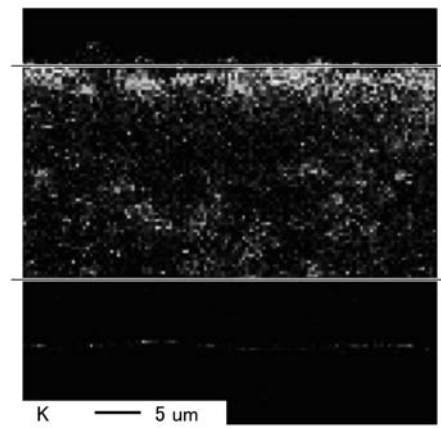
【図1】



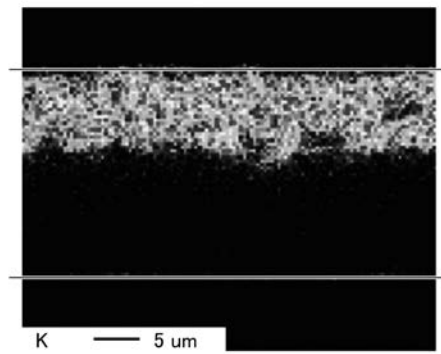
【図2】



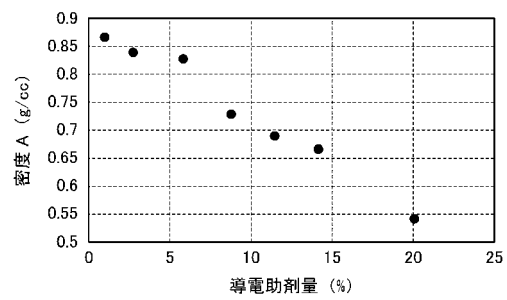
【図3】



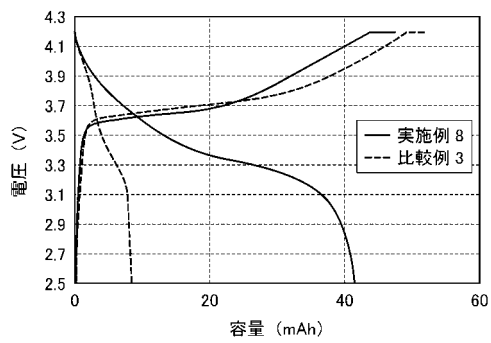
【図 4】



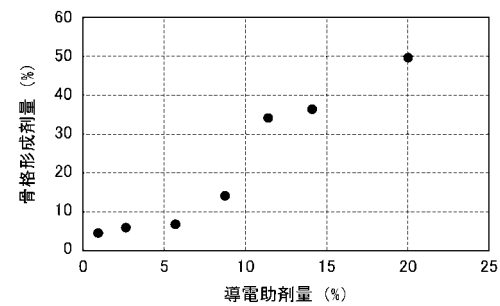
【図 6】



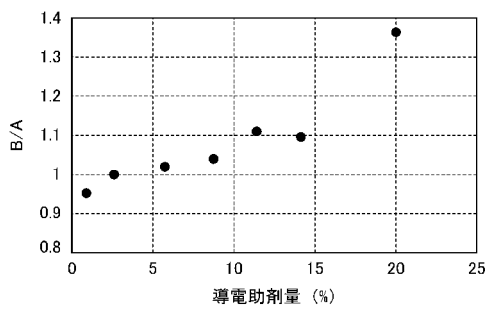
【図 5】



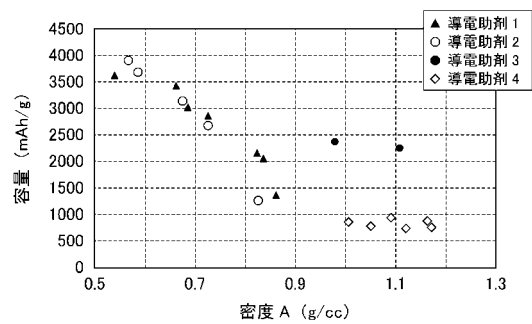
【図 7】



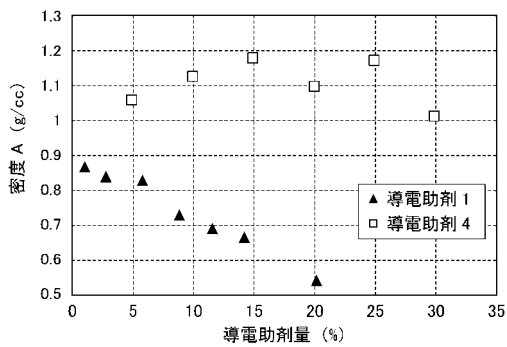
【図 8】



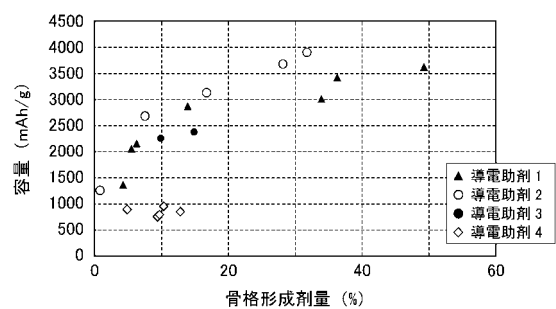
【図 10】



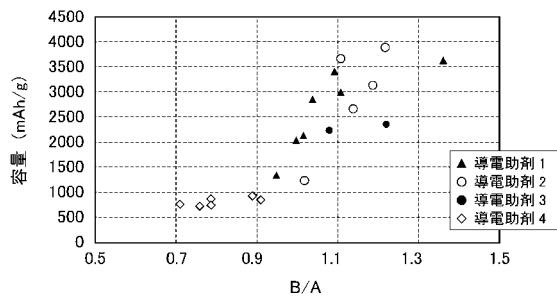
【図 9】



【図 11】



【図 1 2】



## フロントページの続き

- (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 木下 智博  
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 向井 孝志  
大阪府和泉市あゆみ野 2 - 7 - 1 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター 新技術  
開発棟 F - 104 研究室 A T T A C C A T O 合同会社内
- (72)発明者 池内 勇太  
大阪府和泉市あゆみ野 2 - 7 - 1 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター 新技術  
開発棟 F - 105 研究室 A T T A C C A T O 合同会社内
- (72)発明者 坂本 太地  
大阪府和泉市あゆみ野 2 - 7 - 1 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター 新技術  
開発棟 F - 105 研究室 A T T A C C A T O 合同会社内
- (72)発明者 山下 直人  
大阪府和泉市あゆみ野 2 - 7 - 1 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 和泉センター 新技術  
開発棟 F - 104 研究室 A T T A C C A T O 合同会社内
- F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CA11 CA14 CA19 CB02  
CB11 DA03 DA10 DA11 DA12 EA10 EA12 EA24 FA02 GA02  
GA10 GA22 HA01 HA08 HA12