

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6583263号  
(P6583263)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

|              |       |           |        |       |   |
|--------------|-------|-----------|--------|-------|---|
| (51) Int.Cl. |       | F I       |        |       |   |
| HO 1 M       | 4/62  | (2006.01) | HO 1 M | 4/62  | Z |
| HO 1 M       | 4/134 | (2010.01) | HO 1 M | 4/134 |   |
| HO 1 M       | 4/13  | (2010.01) | HO 1 M | 4/13  |   |
| HO 1 M       | 4/48  | (2010.01) | HO 1 M | 4/48  |   |

請求項の数 3 (全 13 頁)

|                    |                              |           |  |
|--------------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号          | 特願2016-508545 (P2016-508545) | (73) 特許権者 | 000003193<br>凸版印刷株式会社<br>東京都台東区台東1丁目5番1号 |
| (86) (22) 出願日      | 平成27年3月19日(2015.3.19)        | (74) 代理人  | 100105854<br>弁理士 廣瀬 一                    |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2015/001545            | (74) 代理人  | 100116012<br>弁理士 宮坂 徹                    |
| (87) 国際公開番号        | W02015/141231                | (72) 発明者  | 栗原 均<br>東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内        |
| (87) 国際公開日         | 平成27年9月24日(2015.9.24)        |           |  |
| 審査請求日              | 平成30年2月21日(2018.2.21)        |           |  |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2014-56639 (P2014-56639)   |           |  |
| (32) 優先日           | 平成26年3月19日(2014.3.19)        |           |  |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                      |           |  |

審査官 小森 重樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電助剤及びLiと合金化可能な活物質を含む活物質層を備え、  
前記導電助剤は、アセチレンブラック及び気相法炭素繊維を含み、  
前記アセチレンブラックの質量比が、前記活物質の質量に対して12質量%以上20質量%以下の範囲内であり、  
前記気相法炭素繊維の質量比が、前記活物質の質量に対して2質量%以上6質量%以下の範囲内であり、  
前記活物質層は、カルボキシル基を有する高分子であるバインダを含み、  
前記バインダの質量比が、前記活物質の質量に対して18質量%以上であり、  
前記バインダは、アルギン酸塩であることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。

【請求項2】

前記バインダの質量比が、前記活物質の質量に対して21質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載した非水電解質二次電池用電極。

【請求項3】

前記活物質は、SiO<sub>x</sub>を含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載した非水電解質二次電池用電極。

【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電極に関する。

【背景技術】

【0002】

繰り返し充放電可能な二次電池として、Li（リチウム）イオン二次電池が知られている。このLiイオン二次電池は、一般に、非水電解質二次電池に分類されるものである。

上述のLiイオン二次電池には、例えば、その電極にバインダを含めたものがある。そして、そのバインダに関する従来技術としては、例えば、特許文献1、2に記載されたものがある。

【0003】

特許文献1には、上述のバインダとして、アルギン酸ナトリウムを用いることが開示されている。また、特許文献1には、アルギン酸ナトリウムが、従来用いられてきたバインダであるPVdF（Poly Vinylidene difluoride：ポリフッ化ビニリデン）や、CMC（Carboxy Methyl Cellulose：カルボキシメチルセルロース）とSBR（Styrene-Butadiene Rubber：スチレン・ブタジエンゴム）に比べ、サイクル特性に優れていることが開示されている。

10

また、特許文献2には、上述のバインダとして、1%（W/V=Weight/Volume%）水溶液の20における粘度が1000mPa・s以上2000mPa・s以下の範囲内であるアルギン酸塩を用いると優れた出力特性を示すことが開示されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2011/140150号

【特許文献2】特開2013-161832号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述のように、Liイオン二次電池の電極に含めるバインダとして、アルギン酸ナトリウムを用いると、Liイオン二次電池のサイクル特性は向上するが、サイクル充放電に伴う継続的なSEI（Solid Electrolyte Interface：固体電解質層）生成に起因してサイクル維持率は低下するという課題がある。

30

本発明は、このような課題を解決しようとするものであり、サイクル特性を向上させることが可能な非水電解質二次電池用電極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】

【0006】

本発明の一態様は、導電助剤及びLiと合金化可能な活物質を含む活物質層を備え、前記導電助剤は、アセチレンブラック及び気相法炭素繊維を含み、前記アセチレンブラックの質量比が、前記活物質の質量に対して12質量%以上20質量%以下の範囲内であり、

前記気相法炭素繊維の質量比が、前記活物質の質量に対して2質量%以上6質量%以下の範囲内であり、

40

前記活物質層は、カルボキシル基を有する高分子であるバインダを含み、

前記バインダの質量比が、前記活物質の質量に対して18質量%以上であることを特徴とした非水電解質二次電池用電極である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の一態様であれば、サイクル特性が高く、気相法炭素繊維を含有したポリカルボン酸被覆Si系の活物質と、この活物質を用いる非水電解質二次電池用電極を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】本発明の第一実施形態の電極が備える活物質層の構成を示す模式図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本願発明の本発明者は、非水電解質二次電池（例えば、L i イオン二次電池）のサイクル特性のさらなる向上を狙い、鋭意検討を行なった結果、活物質の表面にアルギン酸ナトリウムを被覆した被覆層に気相法炭素繊維を含有させることで、そのサイクル特性を向上させることが可能となることを見出した。

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。

（第一実施形態）

以下、本発明の第一実施形態（以下、本実施形態と記載する）について、図面を参照しつつ説明する。なお、以下の詳細な説明では、本発明の実施形態の完全な理解を提供するように多くの特定の細部について記載される。しかしながら、かかる特定の細部がなくても1つ以上の実施形態が実施できることは明らかであろう。

【 0 0 1 0 】

（非水電解質二次電池の構成）

非水電解質二次電池は、活物質層を含む電極（非水電解質二次電池用電極）を備える。

図1中に示すように、活物質層は、活物質1と、導電助剤と、バインダ2とを含む。

活物質1は、M O xを含む。ここで、「x」は、例えば、1.5以下である。Mは、L i と合金可能な活物質であり、S i やS n、Z nである。望ましくは、4200mAh/gの容量を持つS iである。

S i O xは、粒径が小さいほど、容量とサイクル維持率が高くなる。

一方、微粒子化されたS i O xは、凝集しやすいので、黒鉛をS i O x電極に加えても良い。この場合、黒鉛上にS i O xの微粒子を担持させることで、S i O x粒子の凝集を抑えることが可能となる。

【 0 0 1 1 】

導電助剤は、アセチレンブラックと気相法炭素繊維3を含む。

アセチレンブラックの質量比は、活物質1の質量に対して12質量%以上20質量%以下の範囲内である。

これは、アセチレンブラックの質量比が、活物質1の質量に対して20質量%よりも多い場合には、活物質層内の全粒子の表面積を増加させて、結着に必要なバインダ量が増加して、サイクル維持率の低下を招くためである。さらに、アセチレンブラックの質量比が、活物質1の質量に対して12質量%よりも少ない場合は、充放電に伴う電極の体積変動により、導電パスが切断され、サイクル維持率が低下するためである。

【 0 0 1 2 】

気相法炭素繊維3の質量比は、活物質1の質量に対して2質量%以上6質量%以下の範囲内である。

これは、気相法炭素繊維3の質量比が、活物質1の質量に対して2質量%よりも少ない場合は、気相法炭素繊維3の効果が十分に見られないためである。さらに、気相法炭素繊維3の質量比が、活物質1の質量に対して6質量%よりも多い場合は、アセチレンブラックを多く加えた場合と同様に、サイクル維持率が低下するためである。

バインダ2の質量比は、活物質1の質量に対して18質量%以上21質量%以下の範囲内である。

これは、バインダ2の質量比が、活物質1の質量に対して18質量%よりも少ないと、サイクル維持率が低くなるためである。さらに、バインダ2の質量比が、活物質1の質量に対して21質量%よりも多いと、電極質量あたりの容量が低下するためである。

【 0 0 1 3 】

また、バインダ2は、C M Cやポリアクリル酸、アクリル酸マレイン酸共重合体等の塩であり、カルボキシル基を有する高分子である。望ましくは、アルギン酸塩である。アルギン酸塩は、C M Cに比べ、1繰り返し単位あたりのカルボキシル基の数が多い。このた

10

20

30

40

50

め、活物質1が含む $SiO_x$ の表面をアルギン酸塩で覆った場合、良好なイオン伝導性膜を形成することが可能となる。

さらに、導電助剤へ気相法炭素繊維3を加えることで、被覆層が機械的に補強されるため、充放電を繰り返しても、クラックが生じにくい被覆層を形成することが可能となる。

すなわち、活物質1の表面にアルギン酸ナトリウムを被覆した被覆層に、気相法炭素繊維3を含有させる。これにより、気相法炭素繊維3を含有したポリカルボン酸被覆 $Si$ 系の活物質1と、この活物質1を用いる非水電解質二次電池用電極を提供することが可能となるため、サイクル特性を向上させることが可能な非水電解質二次電池用電極を提供することが可能となる。

#### 【0014】

10

非水電解質二次電池に用いる電解液の溶媒には、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等、低粘度の鎖状炭酸エステルと、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等、高誘電率の環状炭酸エステル、ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ビニレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、スルホラン及びこれらの混合溶媒等を用いることが可能である。

電解液に含まれる電解質には、特に制限がなく、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiI$ 、 $LiAlCl_4$ 等、及び、それらの混合物等を用いることが可能である。好ましくは、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ のうちの1種または2種以上を混合したリチウム塩である。

20

#### 【実施例】

#### 【0015】

以下、本発明を実施例（以下、本発明例とも記載する）によりさらに詳しく説明するが、本発明は、実施例により限定されるものではない。

#### （実施例1）

120gのPVdFのNMP（N-methylpyrrolidone、N-メチル-2-ピロリドン）溶液（クレハ社製、#7208）に、24gのアセチレンブラック（AB:Acetylene Black、電気化学工業社製、HS-100）と、41gのNMPを加え、ハイビスミックスにて、10分間攪拌した。

30

#### 【0016】

続いて、144gのNCM（ニッケル・マンガン・コバルト三元系材料、日本化学産業製）と、337gのLMO（マンガン酸リチウム Type-F、三井金属鉱業製）を加えて10分間攪拌した。インクが固練り状態であることを確認し、さらに、10分間混練した。その後、NV（固形分比率）が60%になるように、NMPを加えて希釈して、正極スラリを得た。

さらに、得られた正極スラリを集電体に塗布した。集電体としては、厚さ15 $\mu m$ のアルミニウム（Al）箔を使用した。正極スラリは、18.8 $mg/cm^2$ の目付量になるように、ドクターブレードにて塗布した。続いて、120で30分乾燥した後、密度が、2.5 $g/cm^3$ になるようにプレスして、本発明例の正極を得た。

40

#### 【0017】

次に、5.39gのメジアン径（ $d_{50}$ ）が6.6 $\mu m$ の $SiO$ （大阪チタニウム社製）と、2.16gのグラファイト（Gr:Graphite、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製）と、1.07gのアセチレンブラックと、0.27gの気相法炭素繊維（VGCF）と、1.62gのアルギン酸ナトリウム（キッコーマンバイオケミファ社製）を、49.50gの水に加え、ディスパーサー（SMT社製）でプレ分散した混合液を、フィルミックス（登録商標）（プライミックス社製）で本分散して、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 $\mu m$ の銅箔を使用した。また、負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.32 $mg/cm^2$ だった。続いて、80で30分乾燥した後、プレスして、実施例1の

50

負極を得た。その際の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  だった。

【0018】

(実施例2)

実施例2の正極は、実施例1と同様の手順で作成したため、以下に、実施例2の負極を作成する手順を示す。

5.48gのメジアン径(d50)が $6.6 \mu\text{m}$ のSiO(大阪チタニウム社製)と、2.24gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.08gのアセチレンブラック(AB)と、0.31gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.39gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミクス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

10

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔を使用した。また、負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、 $1.29 \text{ mg/cm}^2$  だった。続いて、80 で30分乾燥した後、プレスして、実施例2の負極を得た。その際の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、実施例1と同様のサイクル評価を行った。

【0019】

(実施例3)

実施例3の正極は、実施例1と同様の手順で作成したため、以下に、実施例3の負極を作成する手順を示す。

20

5.29gのメジアン径(d50)が $6.6 \mu\text{m}$ のSiO(大阪チタニウム社製)と、2.16gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.04gのアセチレンブラック(AB)と、0.30gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.71gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミクス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔を使用した。また、負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、 $1.32 \text{ mg/cm}^2$  だった。続いて、80 で30分乾燥した後、プレスして、実施例3の負極を得た。その際の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  だった。

30

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、実施例1と同様のサイクル評価を行った。

【0020】

(比較例1)

比較例1の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例1の負極を作成する手順を示す。

5.14gのメジアン径(d50)が $6.6 \mu\text{m}$ のSiO(大阪チタニウム社製)と、2.07gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.55gのアセチレンブラック(AB)と、0.26gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.55gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミクス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

40

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、 $1.40 \text{ mg/cm}^2$  だった。続いて、80 で30分乾燥した後、プレスして、比較例1の負極を得た。その際の密度は、 $1.2 \text{ g/cm}^3$  だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

【0021】

50

## (比較例2)

比較例2の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例2の負極を作成する手順を示す。

5.48gのメジアン径(d50)が6.6 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.24gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、0.85gのアセチレンブラック(AB)と、0.31gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.62gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスパーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 $\mu$ mの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.29mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80℃で30分乾燥した後、プレスして、比較例2の負極を得た。その際の密度は、1.2g/cm<sup>3</sup>だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

## 【0022】

## (比較例3)

比較例3の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例3の負極を作成する手順を示す。

5.25gのメジアン径(d50)が6.6 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.14gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.04gのアセチレンブラック(AB)と、0.52gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.55gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスパーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 $\mu$ mの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.34mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80℃で30分乾燥した後、プレスして、比較例3の負極を得た。その際の密度は、1.2g/cm<sup>3</sup>だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

## 【0023】

## (比較例4)

比較例4の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例4の負極を作成する手順を示す。

5.48gのメジアン径(d50)が6.6 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.24gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.08gのアセチレンブラック(AB)と、0.08gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.62gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50gの水に加え、ディスパーサー(SMT社製)でブレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 $\mu$ mの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.29mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80℃で30分乾燥した後、プレスして、比較例4の負極を得た。その際の密度は、1.2g/cm<sup>3</sup>だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

## 【0024】

## (比較例5)

比較例5の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例5の負極を

10

20

30

40

50

作成する手順を示す。

5.52 gのメジアン径(d50)が6.6 μmのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.26 gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.09 gのアセチレンブラック(AB)と、0 gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.63 gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50 gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でプレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 μmの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.29 mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80 °Cで30分乾燥した後、プレスして、比較例5の負極を得た。その際の密度は、1.2 g/cm<sup>3</sup>だった。

10

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

【0025】

(比較例6)

比較例6の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例6の負極を作成する手順を示す。

5.36 gのメジアン径(d50)が6.6 μmのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.19 gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、0.30 gのアセチレンブラック(AB)と、1.06 gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.59 gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50 gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でプレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

20

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 μmの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.29 mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80 °Cで30分乾燥した後、プレスして、比較例6の負極を得た。その際の密度は、1.2 g/cm<sup>3</sup>だった。

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

【0026】

30

(比較例7)

比較例7の正極は、本発明例と同様の手順で作成したため、以下に、比較例7の負極を作成する手順を示す。

5.65 gのメジアン径(d50)が6.6 μmのSiO<sub>2</sub>(大阪チタニウム社製)と、2.31 gのグラファイト(Gr、SBR用ハイレートSMG、日立化成社製)と、1.11 gのアセチレンブラック(AB)と、0.32 gの気相法炭素繊維(VGCF)と、1.11 gのアルギン酸ナトリウム(キッコーマンバイオケミファ社製)を、49.50 gの水に加え、ディスペーサー(SMT社製)でプレ分散した混合液をフィルミックス(プライミックス社製)で本分散し、負極スラリを得た。

そして、得られた負極スラリを集電体に塗布した。集電体は、厚さ12 μmの銅箔を使用した。負極スラリは、ドクターブレードにて塗布した。その際の目付量は、1.23 mg/cm<sup>2</sup>だった。続いて、80 °Cで30分乾燥した後、プレスして、比較例7の負極を得た。その際の密度は、1.2 g/cm<sup>3</sup>だった。

40

上記のように得られた電極を用いて、コインセルを作成し、本発明例と同様のサイクル評価を行った。

【0027】

(セル作製と評価)

上記の手順により得られた負極と正極を用いてコインセルを作製し、本発明例と、比較例1~7に対し、充放電の評価を行なった。

充放電の評価は、充電：366 mA/g(活物質重量)、放電：1829 mA/g(活

50

物質重量)で、3 V ~ 4 . 2 5 V の電圧範囲で、繰り返し充放電を 1 0 0 回繰り返し、サイクル評価を行った。

コインセルは 2 0 3 2 型を使用した。負極は、直径 1 5 mm の円板に打ち抜き、正極は、直径 1 3 . 5 mm の円板に打ち抜いて、評価を行なった。また、コインセルは、負極および正極、セパレータ (型番 2 2 0 0、セルガード社製) を基本構成とした。電解液は、2 wt % の VC ( V i n y l e n e C a r b o n a t e、ビニレンカーボネート) を含むエチレンカーボネート ( EC ) とジエチルカーボネート ( DMC ) を、3 : 7 ( v / v ) 比率で混合した溶液に、LiPF<sub>6</sub> を 1 mol となるように加えたものを使用した。

以下、充放電の評価結果を、表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】



【表 1】

| Sample | SiO | Gr | AB | VGCF | Binder | サイクル前容量(mAh g <sup>-1</sup> ) | サイクル後容量(mAh g <sup>-1</sup> ) | 維持率(%@100cycles) |
|--------|-----|----|----|------|--------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 実施例1   | 71  | 29 | 14 | 4    | 21     | 675                           | 567                           | 84               |
| 実施例2   | 71  | 29 | 14 | 4    | 18     | 680                           | 544                           | 80               |
| 実施例3   | 71  | 29 | 14 | 4    | 23     | 670                           | 556                           | 83               |
| 比較例1   | 71  | 29 | 21 | 4    | 21     | 658                           | 428                           | 65               |
| 比較例2   | 71  | 29 | 11 | 4    | 21     | 709                           | 468                           | 66               |
| 比較例3   | 71  | 29 | 14 | 7    | 21     | 714                           | 528                           | 74               |
| 比較例4   | 71  | 29 | 14 | 1    | 21     | 697                           | 488                           | 70               |
| 比較例5   | 71  | 29 | 14 | 0    | 21     | 690                           | 469                           | 68               |
| 比較例6   | 71  | 29 | 4  | 14   | 21     | 650                           | 455                           | 70               |
| 比較例7   | 71  | 29 | 14 | 4    | 14     | 673                           | 417                           | 62               |

## 【0029】

表 1 中に示されるように、本発明例のサイクル特性は、比較例 1 及び 2 に比べて良好である。したがって、本発明のように、アセチレンブラックの質量比を、活物質 1 の質量に対して 12 質量%以上 20 質量%以下の範囲内とすることが適正であることが確認された。

また、本発明例のサイクル特性は、比較例 3、4 及び 5 に比べて良好である。したがって、本発明のように、気相法炭素繊維 3 の質量比を、活物質 1 の質量に対して 2 質量%以

10

20

30

40

50

上6質量%以下の範囲内とすることが適正であることが確認された。

【0030】

さらに、本発明例は、バインダ2の質量比についても、比較例7と比較して良好である。したがって、本発明のように、バインダ2の質量比を、活物質1の質量に対して18質量%以上とすることが適正であることが確認された。

また、バインダ2の質量比を、活物質1の質量に対して21質量%よりも多くすると、電極質量あたりの容量が低下する。したがって、バインダ2の質量比を、活物質1の質量に対して21質量%以下とすることが適正であることが確認された。

また、本発明例のサイクル特性は、比較例6と比較して良好である。したがって、本発明のように、アセチレンブラックと気相法炭素繊維3と含有量の大小関係は、アセチレンブラックの含有量を気相法炭素繊維3の含有量よりも多くすることが適切であることが確認された。

10

【0031】

さらに、本発明例は、バインダ2の質量比についても、比較例7と比較して良好である。したがって、本発明のように、バインダ2の質量比を、活物質1の質量に対して18質量%以上とすることが適正であることが確認された。

また、バインダ2の質量比を、実施例3に示すように、活物質1の質量に対して21質量%よりも多くしても、維持率・容量は向上しない。したがって、電極質量あたりの容量を考えた場合、バインダ2の質量比を、活物質1の質量に対して21質量%以下とすることが適正であることが確認された。

20

【0032】

また、本発明例が最もサイクル特性が高く、比較例1~7に比べ、クーロン効率も100サイクル通して高いことが確認された。

また、SEM(Scanning Electron Microscope)でサイクル前の電極表面を観察したところ、図1のように、活物質1の表面が樹脂(バインダ2)で覆われているとともに、気相法炭素繊維3と樹脂(バインダ2)が混合していた。このことから、図1の形状が、サイクルに伴うSEIの継続的な生成を抑制し、サイクル維持率が向上したものと考えられる。

以上で、特定の実施形態を参照して本発明を説明したが、これら説明によって発明を限定することを意図するものではない。本発明の説明を参照することにより、当業者には、開示された実施形態とともに本発明の別の実施形態も明らかである。従って、請求の範囲は、本発明の範囲及び要旨に含まれるこれらの変形例または実施形態も網羅すると解すべきである。

30

【0033】

(本実施形態の効果)

近年、石油使用量や温室効果ガスの削減、エネルギー基盤のさらなる多様化や効率化を目指し、繰り返し充放電可能な二次電池として、Liイオン二次電池に注目が集まっている。特に、電気自動車や、ハイブリッド電気自動車及び燃料電池車への用途展開が見込まれている。電気自動車においては、航続距離の向上が要求され、今後、二次電池の高エネルギー密度化が一層要求されていくことになる。

40

【0034】

現状の負極に注目すると、黒鉛電極が一般に用いられている。黒鉛の理論容量は、 $372\text{mAh/g}$ である。これに対し、黒鉛を上回る容量を示す活物質として、SiやSnが近年注目されている。Siの理論容量は、 $4200\text{mAh/g}$ であり、Snの理論容量は、 $990\text{mAh/g}$ である。一方、Siは、黒鉛の約11倍の容量を持っているために、Liの吸蔵と放出に伴う体積変化も大きくなる。具体的には、Liの吸蔵により、体積が約4倍増加する。

黒鉛と比べて、大容量を有する活物質を用いた電極は、充放電に伴う大きな体積変化から、例えば、電極の導電パスの切断や、継続的なSEI生成に起因する不可逆的なLi消費のおそれがある。このことは、電池のサイクル特性を低下させる要因となる可能性があ

50

る。

【0035】

(1) これに対し、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極では、活物質層を導電助剤及びLiと合金化可能な活物質1を含んだものとし、導電助剤にアセチレンブラック及び気相法炭素繊維3を含ませ、アセチレンブラックの質量比を活物質1の質量に対して12質量%以上20質量%以下の範囲内とし、気相法炭素繊維3の質量比を活物質1の質量に対して2質量%以上6質量%以下の範囲内とし、活物質層を、カルボキシル基を有する高分子であるバインダ2を含んだものとし、バインダ2の質量比を活物質1の質量に対して18質量%以上としている。

このため、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極であれば、充放電する際に生ずる大きな体積変化に伴う電極の導電パスの切断抑制に加えて、バインダで被覆されている活物質1の被覆層が、VGCfにより補強されて、機械的に安定な被覆層を得ることができる。さらに、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極であれば、サイクル特性を向上させることが可能となる。

10

【0036】

(2) また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極では、バインダ2の質量比を活物質1の質量に対して21質量%以下の範囲内としている。

このため、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極であれば、サイクル維持率が低下すること、及び電極質量あたりの容量が低下することを確実に防止することができる。

(3) また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極では、バインダ2をアルギン酸塩としている。

20

このため、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極であれば、活物質1が含むSiO<sub>x</sub>の表面をアルギン酸塩で覆うことができ、良好なイオン伝導性膜を形成することができる。

(4) また、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極では、活物質1にSiO<sub>x</sub>を含ませている。

このため、本実施形態に係る非水電解質二次電池用電極であれば、電極に黒鉛を用いた場合と比較して、容量を高めることができる。

【産業上の利用可能性】

【0037】

30

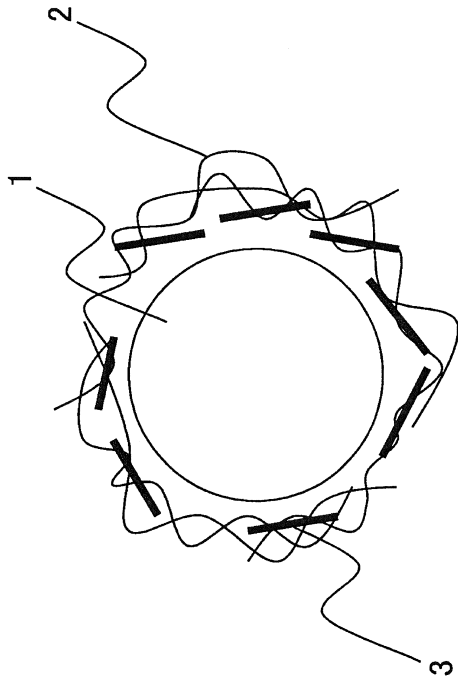
本発明によって得られる非水電解質二次電池用電極は、各種携帯用電子機器の電源、また、高エネルギー密度が求められる電気自動車等の駆動用蓄電池、さらに、ソーラーエネルギーや風力発電等の各種エネルギーの蓄電装置、または、家庭用電気器具の蓄電源等の電極に用いられる。

【符号の説明】

【0038】

1 ... 活物質、2 ... バインダ、3 ... 気相法炭素繊維

【図 1】



---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M      4 / 6 2

H 0 1 M      4 / 1 3

H 0 1 M      4 / 4 8