

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4296427号
(P4296427)

(45) 発行日 平成21年7月15日 (2009. 7. 15)

(24) 登録日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/02 (2006. 01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

H O 1 M 4/38 (2006. 01)

H O 1 M 4/38 Z

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-327006 (P2004-327006)
 (22) 出願日 平成16年11月10日 (2004. 11. 10)
 (65) 公開番号 特開2006-139967 (P2006-139967A)
 (43) 公開日 平成18年6月1日 (2006. 6. 1)
 審査請求日 平成17年12月26日 (2005. 12. 26)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (72) 発明者 中井 秀樹
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 北 昭憲
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構成元素としてケイ素 (S i) 単体および C o S n C 含有材料のうちの少なくとも一方を含む負極活物質層と、

ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を含む被膜と

を有し、

前記ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体は、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、1, 3, 5, 7 - シクロオクタテトラエンおよびポリ [ビス (ベンジルチオ) アセチレン] のうちの少なくとも1種が熱処理もしくは充放電処理により反応してなり、飛行時間型二次イオン質量分析装置による正イオン分析において少なくとも $C_3 H_5^+$, $C_3 H_7^+$, $C_4 H_7^+$, $C_4 H_9^+$, $C_5 H_9^+$, $C_5 H_{11}^+$, $C_6 H_5^+$, $C_6 H_{11}^+$, $C_7 H_7^+$, $C_7 H_{11}^+$, $C_8 H_9^+$, $C_8 H_{13}^+$ が検出されるものである

ことを特徴とする負極。

【請求項 2】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、

構成元素としてケイ素 (S i) 単体および C o S n C 含有材料のうちの少なくとも一方を含む負極活物質層と、

ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種

10

20

を含む被膜と

を有し、

前記ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体は、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエンおよびポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]のうちの少なくとも1種が熱処理もしくは充放電処理により反応してなり、飛行時間型二次イオン質量分析装置による正イオン分析において少なくとも $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ が検出されるものである

ことを特徴とする電池。

【請求項3】

10

前記正極はリチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする請求項2記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極およびそれを用いた電池に関し、特に、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であり、構成元素として金属元素または半金属元素を含む負極活物質層を有する場合に有効な負極および電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話あるいはラップトップパソコン等のポータブル電子機器が開発されている。これに伴い、これらの電子機器の電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要求されている。

20

【0003】

このような要請に応える二次電池としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)あるいはアルミニウム(Al)などの軽金属を負極活物質として用いるものが期待されている。この二次電池によれば理論上高電圧を発生させることができ、かつ高エネルギー密度を得ることができる。中でも、リチウム金属を負極活物質として用いた二次電池は、より高い出力およびエネルギー密度が得られることから、活発に研究開発が行われている。

【0004】

30

しかしながら、リチウム金属などの軽金属をそのまま負極活物質として用いた場合、充放電の過程において負極に軽金属のデンドライト結晶が析出しやすい。デンドライト結晶が析出すると、その先端の電流密度が非常に高くなるので、電解液が分解しやすくなりサイクル特性が低下してしまう。また、デンドライト結晶が正極まで到達すると、内部短絡が発生してしまう。

【0005】

そこで、このようなデンドライト結晶の析出を防止するために、リチウム金属をそのまま負極活物質に用いるのではなく、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な負極材料を用いた二次電池が開発されている。

【0006】

40

このような負極材料としては、従来より炭素材料が広く用いられてきたが、近年では、更なる高容量化を図るために、ケイ素(Si)あるいはスズ(Sn)またはそれらの合金などを用いることが検討されている(例えば、特許文献1参照。)。

【特許文献1】特開2000-311681号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、このようにケイ素またはスズを用いた負極材料は、炭素材料に比べてサイクル特性が低く、高容量という特徴を活かすことが難しいという問題があった。

【0008】

50

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の負極は、構成元素としてケイ素単体およびC o S n C含有材料のうちの少なくとも一方を含む負極活物質層と、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を含む被膜とを有する。

ここで、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体は、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、1, 3, 5, 7 - シクロオクタテトラエンおよびポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]のうちの少なくとも1種が熱処理もしくは充放電処理により反応してなり、飛行時間型二次イオン質量分析装置による正イオン分析において少なくとも $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ が検出されるものである。

10

【0010】

本発明の電池は、正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、負極は、構成元素としてケイ素単体およびC o S n C含有材料のうちの少なくとも一方を含む負極活物質層と、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を含む被膜とを有する。

ここで、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体は、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、1, 3, 5, 7 - シクロオクタテトラエンおよびポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]のうちの少なくとも1種が熱処理もしくは充放電処理により反応してなり、飛行時間型二次イオン質量分析装置による正イオン分析において少なくとも $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ が検出されるものである。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明の負極によれば、構成元素としてケイ素単体およびC o S n C含有材料のうちの少なくとも一方を含む負極活物質層と、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも1種を含む被膜とを有し、上記のポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体を、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、1, 3, 5, 7 - シクロオクタテトラエンおよびポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]のうちの少なくとも1種が熱処理もしくは充放電処理により反応してなり、飛行時間型二次イオン質量分析装置による正イオン分析において少なくとも $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_5^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_7H_7^+$, $C_7H_{11}^+$, $C_8H_9^+$, $C_8H_{13}^+$ が検出されるものとしたので、例えば電池に用いた場合には、電解質の分解反応を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係る負極10の概略構成を表すものである。

【0015】

負極10は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体11に負極活物質層12が設けられた構造を有している。なお、図1では負極集電体11の片面に負極活物質層12を設ける場合について示したが、両面に設けるようにしてもよい。負極集電体11は、例えば、銅(Cu)箔、ニッケル(Ni)箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

50

【 0 0 1 6 】

負極活物質層 1 2 は、例えば、負極活物質として、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでいる。このような負極材料としては、例えば電極反応物質がリチウムである場合には、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む物質が挙げられる。この物質は、金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、またこれらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には 2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

10

【 0 0 1 7 】

リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素、ゲルマニウム（Ge）、スズ、鉛（Pb）、ビスマス（Bi）、カドミウム（Cd）、銀（Ag）、亜鉛（Zn）、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）あるいは白金（Pt）が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

中でも、このような負極材料としては、長周期型周期表における 1 4 族の金属元素あるいは半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素およびスズの少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素およびスズは、リチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。具体的には、例えば、ケイ素の単体、合金、あるいは化合物、またはスズの単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

20

【 0 0 1 9 】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第 2 の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛、インジウム、銀、チタン（Ti）、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン（Sb）およびクロム（Cr）からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。スズの合金としては、例えば、スズ以外の第 2 の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが挙げられる。

30

【 0 0 2 0 】

スズの化合物あるいはケイ素の化合物としては、例えば、酸素（O）あるいは炭素（C）を含むものが挙げられ、スズまたはケイ素に加えて、上述した第 2 の構成元素を含んでいてもよい。

【 0 0 2 1 】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量%以上 70 質量%以下である CoSnC 含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

40

【 0 0 2 2 】

この CoSnC 含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ（Nb）、ゲルマニウム、チタン、モリブデン（Mo）、アルミニウム、リン（P）、ガリウム（Ga）またはビスマスが好ましく、2 種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル特性を更に向上させることができるからである。

【 0 0 2 3 】

50

なお、このC o S n C含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このC o S n C含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

【0024】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C 1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au 4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C 1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、C o S n C含有材料について得られるC 1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、C o S n C含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

【0025】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC 1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC 1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C 1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとC o S n C含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、C o S n C含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

【0026】

電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、また例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料を用いてもよく、また、これらの炭素材料と、上述した負極材料とを共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少なく、例えば上述した負極材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができ、更に導電剤としても機能するので好ましい。

【0027】

負極活物質層12は、また、他の負極活物質を含んでいてもよく、結着剤あるいは増粘剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0028】

更に、負極10は、負極活物質層12の表面に、ポリエン構造を有するオリゴマーまたはその誘導体を含む被膜13を有している。被膜13は、ポリエン構造を有するオリゴマーまたはその誘導体のいずれか1種を含んでいてもよいが、2種以上を含んでいてもよく、オリゴマーと誘導体とを共に含んでいてもよい。これにより負極10は、負極活物質層12の酸化を抑制することができると共に、負極10における副反応を抑制することができるようになっている。被膜13の厚みは、例えば100 nm以下であることが好ましい。膜厚が厚くなりすぎると電極抵抗が大きくなってしまふからである。

【0029】

この負極10は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0030】

まず、例えば、負極集電体11に負極活物質層12を形成する。負極活物質層12は、例えば、気相法、液相法、溶射法、焼成法、または塗布のいずれにより形成してもよく、それらの2以上を組み合わせてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解めっきあるいは無電解めっきなどの公知の手法が利用可能である。溶射法としては、プラズマ溶射法、高速ガスフレイム溶射法あるいはアーク溶射法などのいずれを用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

また、焼成法というのは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が利用可能である。塗布の場合には、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合して溶剤に分散させ、塗布したのち、乾燥させ圧縮成型することにより形成する。

10

【 0 0 3 3 】

次いで、負極活物質層 1 2 の上に被膜 1 3 を形成する。例えば、負極活物質層 1 2 の上に、スピンコーティング法または気相成長法などにより、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を含む被膜 1 3 を直接形成するようにしてもよく、また、スピンコーティング法または気相成長法などにより、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体を含む膜を形成したのち、熱処理などにより前駆体を反応させて形成するようにしてもよい。

20

【 0 0 3 4 】

また、負極活物質層 1 2 の上に電気化学的に被膜 1 3 を形成するようにしてもよい。例えば、溶媒に電解質塩を溶解させた電解液の中に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を溶解させ、通電させることにより、負極活物質層 1 2 の上に被膜 1 3 を析出させるようにしてもよく、電解液の中に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体を溶解させ、通電させることにより、前駆体を反応させて被膜 1 3 を析出させるようにしてもよい。

【 0 0 3 5 】

負極 1 0 は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。なお、以下に示す二次電池では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明する。

30

【 0 0 3 6 】

(第 1 の二次電池)

図 2 は、本実施の形態に係る負極 1 0 を用いた第 1 の二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 2 1 の内部に、帯状の負極 1 0 と正極 3 1 とがセパレータ 3 2 を介して巻回された巻回電極体 3 0 を有している。電池缶 2 1 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 2 1 の内部には、巻回電極体 3 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一對の絶縁板 2 2 , 2 3 がそれぞれ配置されている。

40

【 0 0 3 7 】

電池缶 2 1 の開放端部には、電池蓋 2 4 と、この電池蓋 2 4 の内側に設けられた安全弁機構 2 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子) 2 6 とが、ガスケット 2 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 2 1 の内部は密閉されている。電池蓋 2 4 は、例えば、電池缶 2 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 2 5 は、熱感抵抗素子 2 6 を介して電池蓋 2 4 と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 2 5 A が反転して電池蓋 2 4 と巻回電極体 3 0 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 2 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 2 7 は、例えば、絶縁材料

50

により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【 0 0 3 8 】

巻回電極体 3 0 の中心には例えばセンターピン 3 3 が挿入されている。巻回電極体 3 0 の正極 3 1 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 3 4 が接続されており、負極 1 0 にはニッケルなどよりなる負極リード 3 5 が接続されている。正極リード 3 4 は安全弁機構 2 5 に溶接されることにより電池蓋 2 4 と電氣的に接続されており、負極リード 3 5 は電池缶 2 1 に溶接され電氣的に接続されている。

【 0 0 3 9 】

図 3 は図 2 に示した巻回電極体 3 0 の一部を拡大して表すものである。正極 3 1 は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体 3 1 A の両面または片面に正極活物質層 3 1 B が設けられた構造を有している。正極集電体 3 1 A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【 0 0 4 0 】

正極活物質層 3 1 B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出可能な正極材料としては、例えば、リチウムと遷移金属とを含むリチウム複合酸化物あるいはリチウムリン酸化合物が好ましい。これらは高電圧を発生可能であると共に、高容量化を図ることができるからである。

【 0 0 4 1 】

リチウム複合酸化物またはリチウムリン酸化合物としては、遷移金属として、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、アルミニウム、バナジウム (V)、チタン、クロムおよび銅からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましく、特に、コバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものがより好ましい。その化学式は、例えば、 $Li_x M I O_2$ あるいは $Li_y M I I P O_4$ で表される。式中、M I および M I I は 1 種類以上の遷移金属元素を表す。x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【 0 0 4 2 】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x Co O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x Ni O_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_x Ni_{1-v} Co_v O_2$ ($v < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($Li_x Mn_2 O_4$) などが挙げられる。リチウムリン酸化合物としては、例えばリチウム鉄リン酸化合物 ($Li Fe P O_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($Li Fe_{1-z} Mn_z P O_4$ ($z < 1$)) が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

セパレータ 3 2 は、負極 1 0 と正極 3 1 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 3 2 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多硬質膜により構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【 0 0 4 4 】

セパレータ 3 2 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでおり、必要に応じて各種添加剤を含んでいてもよい。

【 0 0 4 5 】

溶媒としては、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、 γ - ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、炭酸ビニ

10

20

30

40

50

レン、ハロゲン化鎖状炭酸エステル、あるいはハロゲン化環状炭酸エステルなどの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか１種を用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００４６】

電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 あるいは LiCF_3SO_3 などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか１種を用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

【００４７】

また、電解液は、上述したポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体、または反応によりそれらを生成する前駆体のいずれか１種または２種以上を含んでいてもよい。

【００４８】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【００４９】

まず、上述したようにして負極１０を作製すると共に、例えば、正極集電体３１Ａに正極活物質層３１Ｂを形成し、正極３１を作製する。正極活物質層３１Ｂは、例えば、粒子状の正極活物質と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、溶剤に分散させたのち、正極集電体３１Ａに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。

【００５０】

次いで、負極集電体１１に負極リード３５を溶接などにより取り付けると共に、正極集電体３１Ａに正極リード３４を溶接などにより取り付け。続いて、負極１０と正極３１とをセパレータ３２を介して巻回し、負極リード３５の先端部を電池缶２１に溶接すると共に、正極リード３４の先端部を安全弁機構２５に溶接して、巻回した負極１０および正極３１を一对の絶縁板１２，１３で挟み電池缶２１の内部に収納する。負極１０および正極３１を電池缶２１の内部に収納したのち、電解液を電池缶２１の内部に注入し、セパレータ３２に含浸させる。そののち、電池缶２１の開口端部に電池蓋２４，安全弁機構２５および熱感抵抗素子２６をガスケット２７を介してかしめることにより固定する。これにより、図２に示した二次電池が完成する。

【００５１】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極３１からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極１０に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極１０からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極３１に吸蔵される。その際、負極１０の表面にはポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を含む被膜１３が形成されているので、負極活物質層１２の酸化が抑制されると共に、負極１０における電解液の分解反応が抑制される。

【００５２】

特に、負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも１種を構成元素として含む物質を用いる場合には、負極１０の活性が高くなっているが、負極１０に上記被膜１３を設けることにより、分解反応が効果的に抑制される。

【００５３】

(第２の二次電池)

図４は、第２の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるラミネートフィルム型といわれるものであり、正極リード４１および負極リード４２が取り付けられた巻回電極体４０をフィルム状の外装部材５０の内部に収容したものである。

【００５４】

正極リード４１および負極リード４２は、それぞれ、外装部材５０の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極リード４１および負極リード４２は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成さ

10

20

30

40

50

れており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【 0 0 5 5 】

外装部材 5 0 は、例えば、ナイロンフィルム，アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 5 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 4 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 5 0 と正極リード 4 1 および負極リード 4 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 3 が挿入されている。密着フィルム 4 3 は、正極リード 4 1 および負極リード 4 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン，ポリプロピレン，変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

10

【 0 0 5 6 】

なお、外装部材 5 0 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム，ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【 0 0 5 7 】

図 5 は、図 4 に示した巻回電極体 4 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 4 0 は、負極 1 0 と正極 4 4 とをセパレータ 4 5 および電解質層 4 6 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 4 7 により保護されている。

【 0 0 5 8 】

20

正極 4 4 は、正極集電体 4 4 A の片面あるいは両面に正極活物質層 4 4 B が設けられた構造を有している。負極 1 0 も、負極集電体 1 1 の片面あるいは両面に負極活物質層 1 2 が設けられた構造を有しており、負極活物質層 1 2 と正極活物質層 4 4 B とが対向するように配置されている。正極集電体 4 4 A，正極活物質層 4 4 B およびセパレータ 4 5 の構成は、上述した第 1 の二次電池における正極集電体 3 1 A，正極活物質層 3 1 B およびセパレータ 3 2 と同様である。

【 0 0 5 9 】

電解質層 4 6 は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩など）の構成は、上述した第 1 の二次電池と同様である。高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

30

【 0 0 6 0 】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

40

【 0 0 6 1 】

まず、上述したようにして負極 1 0 および正極 4 4 を作製したのち、負極 1 0 および正極 4 4 のそれぞれに、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 4 6 を形成する。次いで、負極集電体 1 1 の端部に負極リード 4 2 を溶接により取り付けると共に、正極集電体 4 4 A の端部に正極リード 4 1 を溶接により取り付ける。続いて、電解質層 4 6 が形成された負極 1 0 と正極 4 4 とをセパレータ 4 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 4 7 を接着して巻回電極体 4 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 5 0 の間に巻回電極体 4 0 を挟み込み、外装部材 5 0 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 4 1 および負極リード 4 2 と外装部材 5 0 との間

50

には密着フィルム 43 を挿入する。これにより、図 4 および図 5 に示した二次電池が完成する。

【0062】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、負極 10 および正極 44 を作製し、負極 10 および正極 44 に正極リード 41 および負極リード 42 を取り付け、負極 10 と正極 44 とをセパレータ 45 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 47 を接着して、巻回電極体 40 の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材 50 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 50 の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 50 の内部に注入する。

10

【0063】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 50 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質層 46 を形成し、図 4 および図 5 に示した二次電池を組み立てる。

【0064】

この二次電池の作用は、上述した第 1 の二次電池と同様である。

【0065】

このように本実施の形態によれば、負極 10 にポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む被膜 13 を設けるようにしたので、負極活物質層 12 の酸化を抑制することができると共に、電解液の分解反応を抑制することができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

20

【0066】

また、負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む物質を用いる場合、特に、スズおよびケイ素のうちの少なくとも一方を構成元素として含む物質を用いる場合に、より高い効果を得ることができる。

【実施例】

【0067】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

30

【0068】

(実施例 1 - 1, 1 - 2)

図 6 に示したようなコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、負極 10 と正極 61 とをセパレータ 62 を介して積層し、外装缶 63 と外装カップ 64 との間に封入したものである。

【0069】

まず、負極活物質としてケイ素を用い、銅箔よりなる負極集電体 11 の上に、真空蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層 12 を形成し、真空雰囲気中において 200 で 12 時間熱処理した。次いで、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体として、実施例 1 - 1 ではポリ塩化ビニル、実施例 1 - 2 ではポリビニルアルコールをそれぞれ用意し、これらを N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解させた。続いて、これらの溶液を負極活物質層 12 の上に塗布したのち、熱処理によりポリ塩化ビニルまたはポリビニルアルコールを反応させて被膜 13 を形成し、負極 10 を作製した。

40

【0070】

また、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を用意し、このリチウムコバルト複合酸化物粉末 91 質量部と、導電剤であるグラファイト 6 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させた。次いで、これをアルミニウム箔よりなる正極集電体 61A に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層 61B を形成し、正極 61 を作製した。

50

【0071】

続いて、作製した負極10と正極61とを微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ62を介して外装缶63に載置し、その上から電解液を注入して、外装カップ64を被せてガスケット65を介してかしめることにより密閉した。電解液には、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを1:1の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として LiClO_4 を1mol/lの濃度で溶解させたものを用いた。

【0072】

また、実施例1-1, 1-2に対する比較例1として、負極に被膜を形成しないことを除き、他は実施例1-1, 1-2と同様にして二次電池を作製した。

【0073】

作製した実施例1-1, 1-2および比較例1の二次電池について、23で充放電試験を行い、30サイクル目の放電容量、30サイクル目の充放電効率および30サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流密度が $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。30サイクル目の充放電効率は、30サイクル目の充電容量に対する30サイクル目の放電容量の割合であり、30サイクル目の容量維持率は、1サイクル目の放電容量に対する30サイクル目の放電容量の割合である。得られた結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

	負極活物質層		被膜		放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
	負極活物質	形成法	前駆体	形成法			
実施例1-1	Si	蒸着	ポリ塩化ビニル	塗布 +熱処理	4.88	99.3	83
実施例1-2	Si	蒸着	ポリビニルアルコール	塗布 +熱処理	4.73	99.1	82
比較例1	Si	蒸着	—		3.99	97.5	76

【0075】

また、実施例1-1, 1-2の二次電池について、充放電を30サイクル行ったのちに解体して負極10を取り出し、炭酸ジメチルで洗浄し、真空乾燥させて、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS; Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)により正イオン分析を行った。分析にはアルバックファイ社製のTFS-2000を用い、条件は一次イオン $^{197}\text{Au}^+$ 、イオン電流2nA(連続ビームによる計測値)、質量範囲1~1850amu、走査範囲 $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ とした。実施例1-1の結果を代表して図7に示す。なお、図示しないが、実施例1-2についても図7と同様の結果が得られた。

【0076】

図7に示したように、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を分析した際に得られる代表的な炭化水素イオンのピーク、例えば、 C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , C_4H_9^+ , C_5H_9^+ , $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, C_6H_5^+ , $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, C_7H_7^+ , $\text{C}_7\text{H}_{11}^+$, C_8H_9^+ , $\text{C}_8\text{H}_{13}^+$ が検出された。また、負極活物質層12を構成するケイ素イオン Si^+ のピークは検出されなかった。すなわち、負極活物質層12の上に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を含む被膜13が形成されていることが確認された。

【0077】

更に、表 1 に示したように、被膜 13 を形成した実施例 1 - 1 , 1 - 2 によれば、被膜を形成していない比較例 1 に比べて、放電容量、充放電効率および容量維持率のいずれについても高い値が得られた。すなわち、負極 10 に、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む被膜 13 を有するようにすれば、放電容量、充放電効率および容量維持率を向上させることができることが分かった。

【 0 0 7 8 】

(実施例 1 - 3 , 1 - 4)

被膜 13 の構成を実施例 1 - 1 , 1 - 2 とは変えて二次電池を作製した。まず、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様にして負極集電体 11 の上に負極活物質層 12 を形成した。また、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様にして正極 61 を作製し、負極活物質層 12 を形成した負極集電体 11 と正極 61 とを微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ 62 を介して積層し、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様にして電池を組み立てた。その際、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体として、実施例 1 - 3 では 1 , 3 , 5 , 7 - シクロオクタテトラエン、実施例 1 - 4 ではポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]をそれぞれ用意し、電解液に添加した。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 - 3 , 1 - 4 の二次電池についても、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様にして充放電を行い、30 サイクル目の放電容量、30 サイクル目の充放電効率および 30 サイクル目の容量維持率を求めた。それらの結果を比較例 1 の結果と共に表 2 に示す。また、実施例 1 - 3 , 1 - 4 の二次電池についても、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様にして負極 10 を取り出し、飛行時間型二次イオン質量分析装置により正イオン分析を行った。その結果、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様のピークが検出された。すなわち、負極活物質層 12 の上に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を含む被膜 13 が形成されていることが確認された。

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	負極活物質層		被膜		放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
	負極活物質	形成法	前駆体	形成法			
実施例 1-3	Si	蒸着	シクロオクタテトラエン	充放電	5.23	99.5	85
実施例 1-4	Si	蒸着	ポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]	充放電	4.92	99.4	83
比較例 1	Si	蒸着	—		3.99	97.5	76

【 0 0 8 1 】

表 2 に示したように、実施例 1 - 3 , 1 - 4 によれば、実施例 1 - 1 , 1 - 2 と同様に、比較例 1 に比べて放電容量、充放電効率および容量維持率のいずれについても高い値が得られた。すなわち、ポリエン構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む被膜 13 を有するようにすれば、特性を向上させることができることが分かった。

【 0 0 8 2 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 4)

負極活物質層 12 の構成を変えたことを除き、他は実施例 1 - 1 , 1 - 2 または実施例 1 - 3 , 1 - 4 と同様にして二次電池を作製した。具体的には、負極活物質として、ケイ素に変えて C o S n C 含有材料を用い、この C o S n C 含有材料粉末 90 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させ、これを負極集電体 11 に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧

縮成型することにより負極活物質層 12 を形成した。

【0083】

なお、C o S n C 含有材料は、コバルト・スズ合金粉末に炭素粉末を加えて遊星ボールミルを用いてメカノケミカル反応を利用して合成した。得られたC o S n C 含有材料について組成の分析を行ったところ、コバルトの含有量は31.7質量%、スズの含有量は47.5質量%、炭素の含有量は19.8質量%であった。なお、炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma: 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。また、得られたC o S n C 含有材料についてX線回折を行ったところ、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に、回折角 2θ が 1.0° 以上の広い半値幅を有する回折ピークが観察された。更に、このC o S n C 含有材料についてXPSを行ったところ、C o S n C 含有材料中におけるC 1sのピークは284.5 eVよりも低い領域に得られた。すなわち、C o S n C 含有材料中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

10

【0084】

また、実施例2-1は、実施例1-1と同様に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体としてポリ塩化ビニルを用い、負極活物質層12の上に塗布して熱処理することにより被膜13を形成した。実施例2-2は、実施例1-2と同様に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体としてポリビニルアルコールを用い、負極活物質層12の上に塗布して熱処理することにより被膜13を形成した。実施例2-3は、実施例1-3と同様に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体として1,3,5,7-シクロオクタテトラエンを用い、電解液に添加して充放電を行うことにより被膜13を形成した。実施例2-4は、実施例1-4と同様に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を生成する前駆体としてポリ[ビス(ベンジルチオ)アセチレン]を用い、電解液に添加して充放電を行うことにより被膜13を形成した。

20

【0085】

実施例2-1~2-4に対する比較例2として、被膜13を形成しなかったことを除き、他は実施例2-1~2-4と同様にして二次電池を作製した。

【0086】

作製した実施例2-1~2-4および比較例2の二次電池についても、実施例1-1~1-4と同様にして充放電試験を行い、30サイクル目の放電容量、30サイクル目の充放電効率および30サイクル目の容量維持率を求めた。それらの結果を表3に示す。また、実施例2-1~2-4の二次電池についても、実施例1-1~1-4と同様にして負極10を取り出し、飛行時間型二次イオン質量分析装置により正イオン分析を行った。その結果、実施例1-1~1-4と同様のピークが検出された。すなわち、負極活物質層12の上に、ポリエン構造を有するオリゴマーあるいはその誘導体を含む被膜13が形成されていることが確認された。

30

【0087】

【表 3】

	負極活物質層		被膜		放電容量 (mAh)	充放電 効率 (%)	容量 維持率 (%)
	負極活物質	形成法	前駆体	形成法			
実施例 2-1	CoSnC 含有材料	塗布	ポリ塩化ビニル	塗布 +熱処理	7.99	99.2	82.8
実施例 2-2	CoSnC 含有材料	塗布	ポリビニルアルコール	塗布 +熱処理	7.83	99.1	82.4
実施例 2-3	CoSnC 含有材料	塗布	シクロオクタテトラエン	充放電	8.54	99.3	84.8
実施例 2-4	CoSnC 含有材料	塗布	ポリ[ビス(ベンジル チオ)アセチレン]	充放電	8.25	99.2	83.9
比較例 2	CoSnC 含有材料	塗布	—		4.59	98.1	58.1

【0088】

表 3 に示したように、実施例 2 - 1 ~ 2 - 4 によれば、実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 と同様に、被膜を形成していない比較例 2 に比べて放電容量、充放電効率および容量維持率のいずれについても高い値が得られた。すなわち、他の負極活物質を用いても、ポリエーテル構造を有するオリゴマーおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む被膜 13 を有するようにすれば、特性を向上させることができることが分かった。

【0089】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液を用いる場合について説明し、更に上記実施の形態では、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合についても説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物を用いた無機固体電解質、無機固体電解質と電解液とを混合したもの、無機固体電解質とゲル状の電解質とを混合したもの、またはイオン伝導性有機高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質が挙げられる。

【0090】

また、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウムあるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。その際、負極には、例えば上記実施の形態で説明した負極活物質を用いることができる。

【0091】

更に、上記実施の形態では円筒型あるいはラミネートフィルムなどの外装部材を用いた二次電池、また実施例ではコイン型の二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明はボタン型あるいは角型または積層構造などの他の構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

【図 2】本発明の一実施の形態に係る負極を用いた第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 3】図 2 に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図４】本発明の一実施の形態に係る負極を用いた第２の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図５】図４に示した巻回電極体のⅠ－Ⅰ線に沿った構成を表す断面図である。

【図６】本発明の実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

【図７】実施例１－１に係る負極の正イオン分析の結果を表す特性図である。

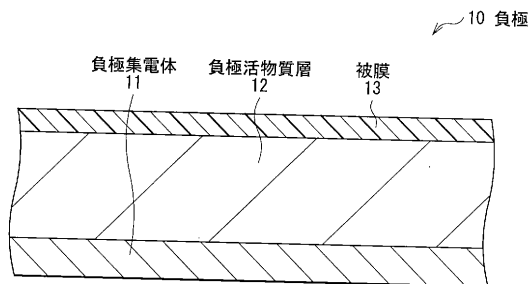
【符号の説明】

【００９３】

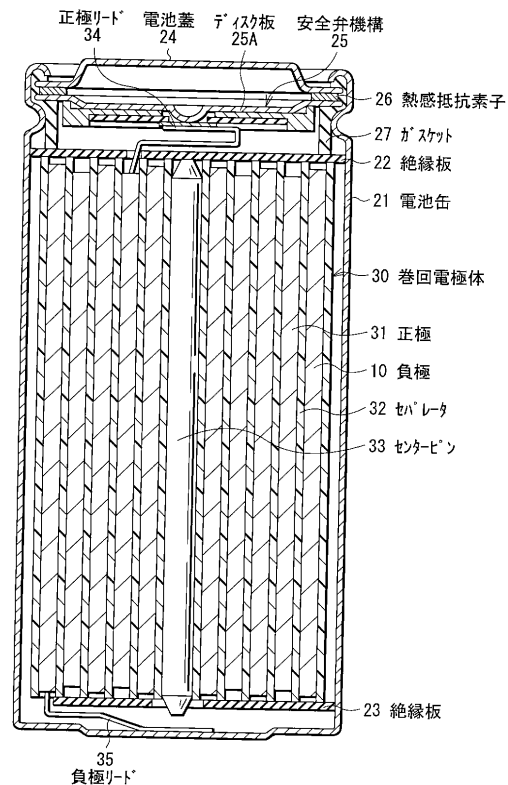
１０…負極、１１…負極集電体、１２…負極活物質層、１３…被膜、２１…電池缶、２２，２３…絶縁板、２４…電池蓋、２５…安全弁機構、２５Ａ…ディスク板、２６…熱感抵抗素子、２７，６５…ガスケット、３０，４０…巻回電極体、３１，４４，６１…正極、３１Ａ，４４Ａ，６１Ａ…正極集電体、３１Ｂ，４４Ｂ，６１Ｂ…正極活物質層、３２，４５，６２…セパレータ、３３…センターピン、３４，４１…正極リード、３５，４２…負極リード、４６…電解質層、４７…保護テープ、５０…外装部材、４３…密着フィルム、６３…外装缶、６４…外装カップ

10

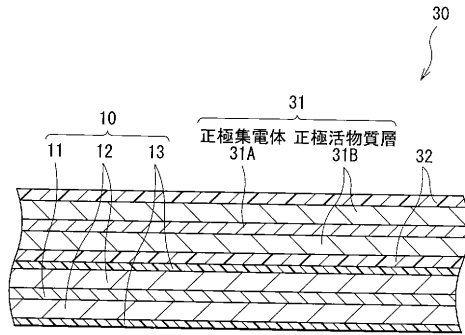
【図１】



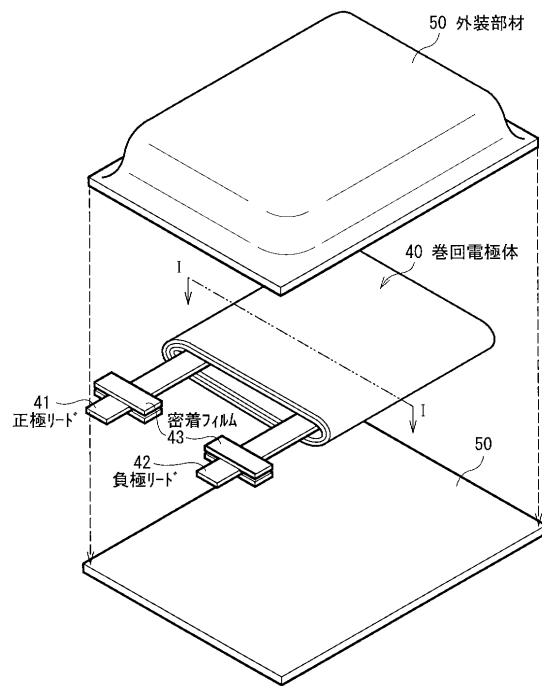
【図２】



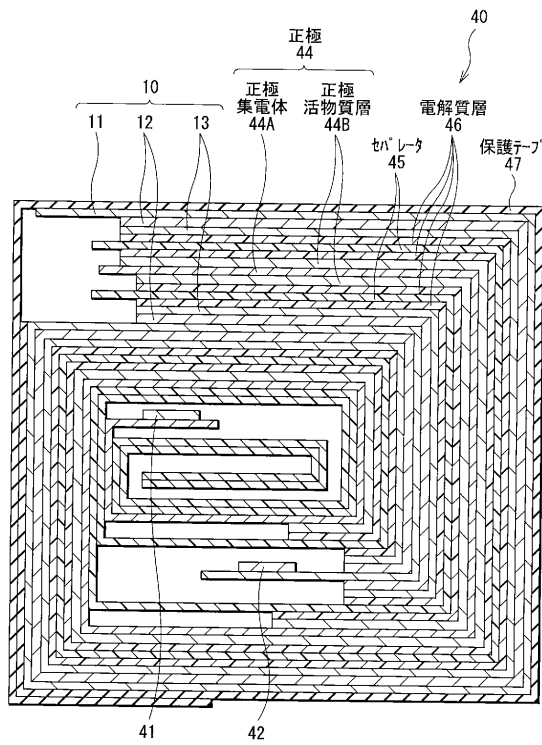
【図 3】



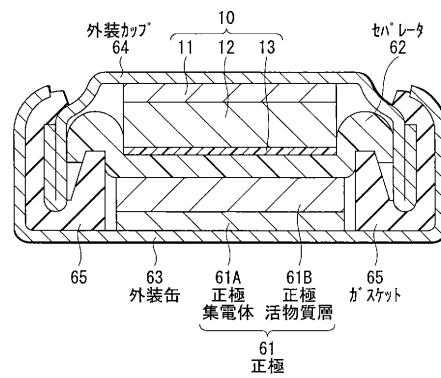
【図 4】



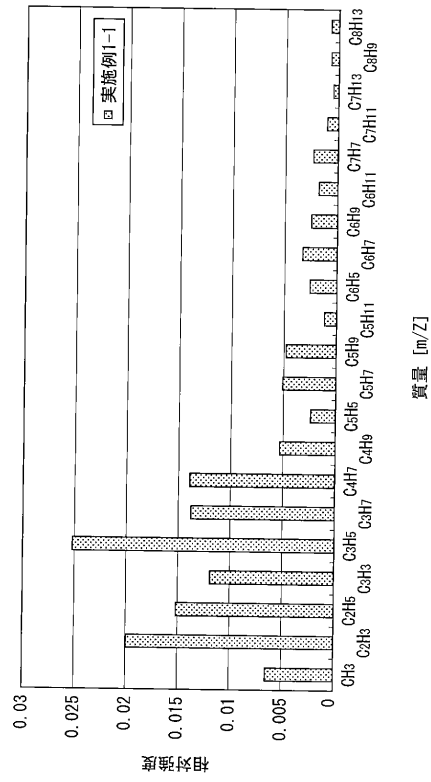
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (72)発明者 川島 敦道
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 窪田 忠彦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2002-373645(JP,A)
特開2002-373660(JP,A)
特開2005-019064(JP,A)
特開2005-078965(JP,A)
国際公開第03/056652(WO,A1)
特開2004-103548(JP,A)
特開2003-123840(JP,A)
特開2001-043895(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 4/02 |
| H01M | 4/38 |
| H01M | 10/40 |