

發明專利說明書 200402902

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92108001

※申請日期： 92-04-08

※IPC 分類：H01M4/00, 4/05, 1/40

壹、發明名稱：(中文/日文)

電池

電池

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威

KUNITAKE ANDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

宮木 幸夫

YUKIO MIYAKI

住居所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 日本；2002 年 04 月 19 日；特願 2002-118379
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002 年 04 月 19 日；特願 2002-118379
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具備正極、負極及電解質，且負極乃具有一包括含錫的合金粉末之負極合劑層的電池。

【先前技術】

隨著近年之電子技術進步，照相機型體VTR (Video tape recorder)行動電話、Lap Top電腦等之小型攜帶用電子機器已普及化，並謀求此等之小型化及輕量化。因此，使用於此等之可攜式電源係以小型及輕量具有高能量密度之電池，尤其二次電池之開發正持續進行。如此之二次電池例如利用鋰離子石墨層間的內聚集反應之石墨材料或應用離子在細孔中之摻雜、去摻雜作用的碳材料作為負極材料已被開發、實用化。

但，隨著近年之攜帶用機器的高性能化，對於容量的要求會進一步增強，遂追求一種即使反覆充放電，容量亦不會劣化，亦即，具有良好充放電循環特性。又，隨著機器之使用條件的多樣化，甚至高的負荷可顯示良好容量之電池的必要性會提高。得到如此特性之方法，認為例如可使用鋰金屬等之輕金屬直接作為負極材料。但，此時，在充電過程中於負極輕金屬易呈樹枝狀析出，在樹枝狀的前端電流密度會變得非常高，故因電解質之分解等充放電循環特性會降低，樹枝狀過度成長而到達正極，引起內部短路之問題仍存在。

是故，為抑制鋰之樹枝狀析出，使用特定之合金作為負

極活性物質，在充電時使析出於負極表面上之鋰與負極活性物質的合金之母材金屬合金化，攝入於合金內部已被研究。如此之合金係已揭示鋰-鉛(Pb)合金(例如特公平3-53743號公報、特公平5-34787號公報、特公平7-73044號公報、特公平8-138654號公報)、或鉍(Bi)-錫(Sn)-鉛-鎘(Cd)合金(例如特公平4-47431號公報、特公平3-64987號公報)，但，鉍、鉛、鎘就近年之地球環境保護而言不宜使用。

又，亦提出一種使用對環境問題非常少之矽(Si)合金之方法，但(例如特開平7-302588號公報、特開平10-199524號公報、特開平7-326342號公報、特開平10-255768號公報、特開平10-302770號公報)、因矽合金與有機溶劑之反應很大，或充放電循環特性差，無法提供實用。

又，亦提出一種使用錫或含錫的合金之方法。含錫之合金已揭示例如：錫與鎳(Ni)之合金材料(特公平4-12586號公報、特開平10-162823號公報、特開昭10-308207號公報)、鋰與鋁(Al)與錫之合金材料(特開昭61-66369號公報)、錫與鋅(Zn)之合金材料(特開昭62-145650號公報)、含有磷(P)1質量%~55重量%之錫合金材料(特開平8-273602號公報)、 Cu_2NiSn 、 Mg_2Sn (特開平10-223221號公報)、錫與銅(Cu)之合金材料(特開昭10-308207號公報)、吸附鋰之含錫相與由錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳及銅所構成且不吸附鋰的相之混合物材料(特開平11-86854公報)。

然而，在使用此等之錫或含錫的合金之情形下，在容量、充放電循環特性及負荷特性之點並非可充分滿足。

又，隨機器之使用條件的多樣化，漸漸必須一種即使在高溫度下亦顯示優異的充放電循環特性之電池，但在以往之電池無法得到充分的特性。

本發明係鑑於如此之問題點，故其目的在於提供一種可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性，進而亦可改善負荷特性之電池。

【發明內容】

本發明之電池係具備正極、負極及電解質，且負極係具有一包括含錫的合金粉末之負極合劑層，負極合劑層係包括由脂肪酸及其金屬鹽所構成之群中的至少一種。

在本發明之電池中係於負極使用含錫合金粉末，故可得到高之電池容量。又，藉由負極合劑層中所含有之脂肪酸或其金屬鹽，即使在高溫下亦可得到良好的充放電循環特性。

【實施方式】

用以實施發明之最佳形態

以下，參照圖面而詳細說明本發明之實施形態。

第1圖係表示本發明之一實施形態的二次電池斷面構成，但本發明不限於本實施的形態。此二次電池係所謂圓筒型，在約略中空圓柱狀之電池罐11的內部，帶狀之正極21與負極22介由分隔片23捲繞之捲繞電極體20。電池罐11例如由形成鍍金之鐵所構成，一端部封閉，另一端部開放著。在電池罐11之內部，以挾住捲繞電極體20之方式相對於捲繞周面呈垂直地分別配置一對之絕緣板12，13。

在電池罐11之開放端部，係介由墊圈而17鎖緊方式安裝著電池蓋14、與一設於此電池蓋14內側之安全閥機構15及熱感電阻元件(Positive Temperature Coefficient；PTC元件)16，並且電池罐11之內部被密閉著。電池蓋14例如藉由與電池罐11同樣的材料所構成。安全閥機構15係介由熱感電阻元件16而與電池蓋14電氣連接，來自內部短路或外部之加熱等，電池之內壓成為一定以上之情形下，碟板15a會變形而切斷電池蓋14與捲繞電極體20之電氣連接。熱感電阻元件16係若溫度上昇，因電阻值增大會限制電流，可防止大電流造成之異常發熱，墊圈17係如以絕緣材料構成，於表面塗布瀝青。

捲繞電極體20係例如以中心銷24為中心而捲繞。於捲繞電極體20之正極21係連接著由鋁等所構成之正極導線25，於負極22係連接著由鎳等所構成之負極導線26。正極導線25係藉由熔接於安全閥機構15而與電池蓋14電氣連接，負極導線26係熔接於電池罐11並電氣連接。

正極21係例如由正極合劑層與正極集電體層所構成，於正極集電體層之雙面或片面設置正極合劑層之構造。正極集電體層係例如由鋁箔等之金屬箔所構成。正極合劑層係含有可使鋰吸附及脫離之正極材料作為正極活性物質的構成，依需要而含有石墨等之導電劑及聚偏氟乙烯等之粘結劑、以往公知之添加劑。

可使鋰吸附及脫離之正極材料宜為含有由鈷、鎳、錳及鐵所構成之群中的至少一種之第1元素的含鋰複合氧化

物。此含鋰複合氧化物進一步亦可含有鋰以外之鹼金屬(周期表之第1 (IA)族)的元素、鋁、鎵(Ga)、銦(In)、鍺(Ge)、錫、鉛、銻(Sb)、鉍、矽、磷、及硼(B)所構成的群中至少一種之第2元素。第2元素之含量係宜相對於第1元素就莫耳比為0 mol%以上30 mol%以下之範圍。此等較佳之含鋰複合氧化物可舉例如： LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.2 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0.1 < x, y < 1$)、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 0.65$)、 LiCoPO_4 等。正極活性物質亦可混合使用此等含鋰複合氧化物的任何一種或二種以上。

負極22係例如與正極21同樣地，具有一在負極集電體層之兩面或片面分別設有負極合劑層的構造。負極集電體層係例如由銅箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔所構成。負極合劑層係含有一可使鋰吸附及脫離之負極材料作為負極活性物分的構成，依需要而可含有導電劑或粘結劑。

尤其，在此二次電池中，可使鋰吸附及脫離之負極材料係含有含錫合金粉末。此含錫合金粉末係含有錫與其他之第3元素。在含錫合金粉末中之第3元素的含量宜為10質量%以上70質量%以下之範圍內。因在此範圍內可得到高的容量。第3元素宜為由鉻(Cr)、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅及鉬(Mo)所構成之群中的至少一種，其中，宜含有鈷、鐵、銅及鎳所構成之群中的至少一種。

含錫合金粉末之一次粒子的平均粒徑宜為0.1 μm 以上35 μm 以下之範圍內。進而宜為0.1 μm 以上25 μm 以下之範圍。又，含錫合金粉末係亦可1次粒子凝集，形成2次粒子。此

時，1次粒子之平均粒徑宜為0.1 μm 以上20 μm 以下之範圍內，2次粒徑宜為10 μm 以上40 μm 以下之範圍內。若粒徑小於此範圍，在粒子表面與後述之電解液之間不佳的反應會變明顯，容量及充放電效率會惡化，若粒徑大於此範圍，鋰離子之減附及脫離反應很難進入合金粒子內部，容量會降低。為形成所希望之粒徑，在製造步驟中，調製後述之負極合劑前，宜進行含錫合金粉末之分級。分級方法可舉例如：篩選、風力分級機等之乾式分級、離心沈降機等之濕式分級，但，宜依照處理量或粒徑而分開使用。又，粒徑測定法有：光學顯示鏡、電子顯微鏡之觀察法、雷射繞射法等，只要依粒子之大小區域分開使用即可。

含錫合金粒末之結晶性可為結晶質、亦可為非晶質。尤其，宜為非晶質或微結晶之集合體。此處所謂非晶質或微結晶之集合體，係以使用 $\text{CuK}\alpha$ 線之X線繞射所得到的繞射圖案之譜峰半值幅以 2θ 為0.5以上，進一步以 2θ 為 $30^\circ \sim 60^\circ$ 顯示寬的圖案。

又，與電解液之副反應的抑制、或金屬粉末之處理上的安定性改良等為目的，含錫合金粉末之表面亦可以其他之化合物例如氧化物、有機物、無機物被覆。

含錫合金粉末之製造方法可應泛使用在粉末冶金等所使用之習知方法。例如，可舉例：以電弧溶解爐、高周波感應加熱爐等之溶解爐熔融原料，冷卻後進行粉碎之方法、單輥急冷法、雙輥急冷法、氣體噴霧法、水噴霧法、離心噴霧法等般，使熔融金屬急速冷卻以得到合金粉末之方

法、單輥急冷法、雙輥急冷法等之冷卻法以使熔融金屬固化後，以機械熔合法等之適當方法進行粉碎而得到合金粉末之方法。尤其宜為氣體噴霧法、機械熔合法，但不限於此等。又，進行此等合成及粉碎時，為防止空氣中之氧的氧化，宜在氬(Ar)、氮(N)、氦(He)等之隋性氣體下或真空中。

負極合劑層之導電劑宜為碳材料。因可提高負極22之導電性，同時亦可提高後述之電解液的含浸性。其中，宜為可使鋰吸附及脫離者，亦即，能發揮作為負極活性物質者。只在含錫合金係相對於對鋰金屬之電壓很高，電池電壓會變低，但碳材料對於對鋰金屬之電壓很低，故可藉混合提高電池電壓。

如此之碳材料可舉例如：天然石墨(鱗狀石墨、鱗片狀石墨、土狀石墨等)、人工石墨、難石墨化碳、煤焦類、石墨類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物燒成體、碳纖維、活性碳、及碳墨類(乙炔墨、凱前墨(Ketjenblack)等之微粒子碳等)。其中，煤焦類有瀝青煤、針煤或石油煤等，有機高分子化合物燒成體乃指以適當溫度使酚樹脂或呋喃樹脂等之高分子材料燒成而碳化者。碳材料在負極合劑層之含量宜為5質量%以上85質量%以下之範圍內，更宜為8質量%以上70質量%以下之範圍內。若含量少於此範圍，電解液浸透於負極會變差，容量降低，若含量多於此範圍，含錫合金粉末之比率會過低而容量變低。

負極合劑層亦可有例如聚乙炔、聚吡咯等之導電性聚合

物作為導電劑。

在負極合劑層中之粘結劑係含有例如聚偏氟乙烯、聚乙烯、氟橡膠、乙烯-丙烯-雙烯三元共聚物(EPDM)、聚乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯丁二烯橡膠、聚丁二烯等之聚合物等的高分子化合物之任一種或二種以上而構成，尤宜為苯乙烯丁二烯橡膠、聚偏氟乙烯、聚乙烯之任何一種或二種以上，但，不限於此。粘結劑在負極合劑層中之含量宜為1質量%~30質量%，尤宜為2質量%~15質量%。

又，負極合劑層係含有由脂肪酸及其金屬鹽所構成之群中的至少一種作為添加劑。此等脂肪酸及其金屬鹽係用以提昇高溫充放電循環特性，其具體之功能並不清楚，但，藉由被覆含錫合金粉末之表面，可防止在高溫充放電循環中之劣化反應。

脂肪酸可舉例：月桂酸、十三烷酸、十五烷酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、異硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十二烷酸、油酸、亞油酸或亞麻酸，其中，硬脂酸、異硬脂酸或油酸。又，金屬鹽宜為鹼金屬鹽或鹼土族鹽，尤宜為鹼金屬鹽，更宜為鋰鹽。

脂肪酸宜為碳數10以上25以下之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸，其金屬鹽宜為碳數10以上25以下之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸之鹼金屬鹽或鹼土族金屬鹽。當碳數為10以下時，脂肪酸及其金屬鹽會溶於電解質中，若碳數大於25，電解液在負極合劑層之浸透性會降低。

脂肪酸在負極合劑層之含量宜為0.1質量%以上6質量%

以下之範圍內，尤宜為0.1質量%以上3質量%以下之範圍內。若過少，無法充分得到上述之效果，若太多，電池容量及負荷特性會降低，將後述之負極合劑漿液塗布於負極集體層上時，液體會發生彈力。

又，脂肪酸於負極合劑層之添加方法有：含錫合金之合成中、或含錫合金粉碎時添加脂肪酸之方法、在後述之負極合劑漿液調整時添加含錫合金及碳材料以及脂肪酸之方法、在負極合劑漿液塗布於後述之負極集電體層後所塗布之漿液上塗布脂肪酸之方法等。尤其，宜為負極合劑漿液調整時進行添加之方法、以機械熔合法進行之含錫合金合成中進行添加之方法、或粉碎熔融固化合金時進行添加之方法。但，藉熔融法合成含錫合金時，在合成中添加脂肪酸之方法因脂肪酸會熱分解，故不佳。

分隔片23係例如以聚乙烯膜、聚丙烯膜等之微孔性聚烯烴系的材料所構成的多孔質膜、或以陶瓷製之不織布等的無機材料所構成之多孔質膜而構成的，亦可積層此等二種以上之多孔質膜的構造。分隔片23之材料係為確保電池之安全性，宜在80℃以上使上述之孔閉塞而提高電阻，具有可遮斷電流之功能，閉塞溫度宜為90℃以上180℃以下之範圍內。

此分隔片23中係含浸液狀之電解質即電解液。此電解液係於溶劑中溶解例如鋰鹽作為電解質鹽。溶劑宜為非水溶劑，具體上宜為碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧

基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊烷、4-甲基-1,3-二氧戊烷、二乙基醚、環砜烷(Sulfolane)、甲基環砜烷、乙腈、丙腈、茴香醚、醋酸酯或丙酸酯等之有機溶劑。溶劑中係可混合使用此等非水溶劑之任何一種或二種以上。

鋰鹽係例如有 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 或 LiBr 等，可混合使用此等中之任何一種或二種以上。

此二次電池係例如可如以下般進行製造。

首先，例如將含鋰複合氧化物、與依需要之導電劑及粘結劑混合而調製正極合劑，再將此正極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成糊狀之正極合劑漿液。將此正極合劑漿液塗布於正極集電體層，使溶劑乾燥後，藉輥壓機等壓縮成型而形成正極合劑層，製作正極21。

然後，例如將含錫合金、碳材料、脂肪酸或其金屬鹽、與依需要之粘結劑混合而調製負極合劑，將此負極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成糊狀之負極合劑漿液。將此負極合劑漿液塗布於負極集電體層，使溶劑乾燥後，藉輥壓機等壓縮成型而形成負極合劑層，製作負極22。

繼而，從正極集電體層導出正極導線25，從負極集電體層導出負極導線26。其後，例如經由分隔片23而藉焊接等安裝正極21與負極22，同時並於負極集電體層藉焊接等安裝負極導線26。其後，經由分隔片23捲繞正極21與負極22，

將正極導線25之前端部焊接於安全閥機構15，同時並將負極導線26之前端部焊接於電池罐11，所捲繞之正極21及負極22以一對之絕緣板12、13挾住，收藏於電池罐11之內部。將正極21及負極22收藏於電池罐11之內部後，再將電解質(例如電解液)注入於電池罐11的內部，含浸於分隔片23。其後，於電池罐11之開口端部介由墊圈17而鎖緊電池蓋14、安全閥機械15及熱感電阻元件16以固定之。藉此，可形成如第1圖所示之二次電池。

此二次電池如以下般作用。

在此二次電池，若進行充電，例如鋰離子會從正極21脫離，介由含浸於分隔片23電解質而吸附於負極22。又，若進行放電，例如鋰離子從負極22脫離，介由含浸於分隔片23之電解質而被正極21吸附。此處，係於負極22使用含錫合金粉末，故可得到很高的電池容量，又，於負極合劑層中含有由脂肪酸及其金屬鹽所構成的群中至少一種，故，可防止高溫充放電循環中之劣化反應，可得到良好的高溫充放電循環特性。

如此，若依本實施形態之二次電池，於含有含錫合金粉末之負極合劑層中含有由脂肪酸及其金屬鹽所構成之群中的至少一種，故可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性。

尤其，若使負極合劑層中之脂肪酸及其金屬鹽的含量為0.1質量%以上6重量%以下的範圍內，可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性，同時並亦可改善負荷特性。

又，本實施形態之二次電池可使用例如：耳機式收音機、錄放影機、液晶電視、手提CD、迷你CD、筆記型電腦、行動電話、電動刮鬍刀、無線電收發兩用機、電子記帳機、電子計算機、收音機、玩具、電玩機、手錶、計步器等。進一步，亦可與太陽電池、燃料電池等之發電機組合。

進而，參照第一圖詳細說明本發明之具體實施例。

(實施例1～5)

首先，準備平均二次粒徑為15 μm 之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 作為正極活性物質。將此正極活性物質91質量份、導電劑即石墨6質量份、粘結劑即聚偏氟乙烯3質量份混合而調製正極合劑。調整正極合劑後，將此正極合劑分散於溶劑即N-甲基-2-吡咯烷酮而形成正極合劑漿液，均一塗布於厚20 μm 之帶狀鋁箔所構成的正極集電體層的兩面而乾燥，以輥壓機壓縮成型而形成正極合劑層，製作正極21。

然後，以原子比為2:2.25:0.75且合計分量為15 g之方式秤量錫粉與鈷粉末，對於此等粉末使用遊星式球磨機而在氬氣下進行60小時機械熔合處理，得到黑色粉末。其時，以20:1之質量比的方式，調配球粒與粉末，封入容器中。將此黑色粉末施加於網目250 μm 之篩，製作含錫合金粉末。以二次顯微鏡觀察所得到之含錫合金粉末後，約1 μm 之1次粒子會進行2次凝集，依雷射繞射法求得之2次粒子的平均粒徑為35 μm 。

繼而，將含錫合金粉末45質量份、平均粒子徑10 μm 之人造石墨45質量份、粘結劑即聚偏氟乙烯10質量份、脂肪酸

即硬脂酸(碳數=18)置入自動乳鉢，藉乾式混合調製負極合劑。其時，以實施例1~5表示於表1般，使負極合劑中之硬脂酸含量變化。調整負極合劑後，將此負極合劑分散於溶劑即N-甲基-2-吡咯烷酮中形成負極合劑漿液，均一塗布於由厚度15 μm 之帶狀銅箔所構成之負極集電體層的兩面而使之乾燥，以輥壓機壓縮成型而形成負極合劑層，製作負極22。

分別製作正極21及負極22後，從正極集電體導出正極導線25，從負極集電體導出負極導線26，於各導線貼上絕緣膠帶。

繼而，準備厚25 μm 之微多孔性聚乙烯膜所構成之分隔片23，依序積層負極22、分隔片23、正極21、分隔片23而一起捲繞，以接著膠帶固定最外周部而製作捲繞電極體20。

製作捲繞電極體20後，以一對絕緣板12、13挾住捲繞電極體20，將負極導線26焊接於鐵製之電池罐11的底部，同時並將正極導線25焊接於安全閥機構15的突起部，而於鍍鎳之電池罐11的內部收藏捲繞電極體20。其後，於電池罐11之內部注入電解液。在電解液中係於混合碳酸乙烯酯50體積%與碳酸甲乙酯50體積%之溶劑中以1 mol/dm^3 之比例溶解 LiPF_6 作為電解質鹽。最後，介由墊圈17將電池蓋14鎖緊於電池罐11，固定安全閥機構15、熱感電阻元件16及電池蓋14。藉此，有關實施例1~5，製作外徑18 mm、高65 mm之第1圖所示的圓筒型二次電池。

對於所得到之二次電池，進行在高溫下之充放電循環試

驗及負荷特性試驗。所得結果分別表示於表1中。

又，在高溫下之充放電循環試驗係如下般實施。首先，在室溫中，以1 A之定電流進行至電池電壓達到4.2 V後，以4.2 V之定電壓進行充電至充電時間之合計達到15小時。其後，以1 A之定電流，進行放電至電池電壓達到2.5 V止。進行1循環充放電後，在60℃的環境下，使充電時間的合計為5小時以下，其餘以與第1循環相同條件進行充放電，求取第2循環之放電容量。在以後之60℃的環境下以與第2循環相同條件下反覆充放電，測定第100循環之放電容量，而求取第100循環的放電容量對第2循環之放電容量的比率(循環容量維持率)。其計算式為循環容量維持率=(第100循環之放電容量/第2循環之放電容量) $\times$ 100。

又，負荷特性試驗係於室溫中如下般進行。首先，以與充放電循環試驗之第1循環相同條件下進行1循環充放電後，在與充放電循環試驗之第2循環的條件下進行充放電，求取第2循環之放電容量。然後，在與第2循環相同的條件下進行充放電後，以4 A之定電流，進行放電至電池電壓達到2.5 V，測定第3循環之放電容量(高負荷放電時亦即大電流放電時之放電容量)，求取第3循環之放電容量對第2循環之放電容量的比率。其計算式係高負荷放電時之容量比率=(第3循環的放電容量/第2循環之放電容量) $\times$ 100。

相對於實施例1~5的比較例1，係除了於負極合劑層不含硬脂酸以外，其餘與實施例1同樣做法而製作二次電池。對於比較例1亦與實施例1同樣地分別進行在高溫下之充放電

循環試驗及負荷特性試驗。所得到之結果表示於表1中。

從表1可知，若依本實施例，有關在60℃中之循環容量維持率，可得到較比較例1還高的值。亦即，若於負極合劑層含有硬脂酸，可改善高溫充放電循環特性。

又，從實施例1~5的結果可知，在60℃中之循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率，若增加硬脂酸之含量，會變大，顯示極大值後，可看到變小之傾向。亦即，若使在負極合劑層中之硬脂酸含量為0.1質量%以上6質量%以下，可得到有關容量、循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率任一者均優的值。

(實施例6)

並非在負極合劑之調整時，除了在含錫合金之機械熔合處理時(55小時經過後)添加硬脂酸，其餘係與實施例3相同而製作二次電池。又，含錫合金粉末係在添加硬脂酸後，進一步進行機械熔合處理5小時而得到。對於實施例6，亦與實施例3同樣做法而分別進行在高溫下之充放電循環試驗及負荷特性試驗，求取容量、在60℃中之循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率。所得結果與比較例1一起表示於表2中。

從表2可知，若依實施例6，對於容量在60℃之循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率的任一者，亦可得到與實施例3同程度的高值。亦即，若依硬脂酸之添加方法，若於負極合劑層含有硬脂酸，可改善高溫充放電循環特性。

(實施例7~14)

實施例7~11係除了表2所示般使脂肪酸及正極活性物質的種類變化外，其餘係與實施例3同樣而製作二次電池。又，在實施例11中，使 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 與 LiFePO_4 之質量比為9：1。又，實施例12~14，係使用表2所示之脂肪酸的金屬鹽取代脂肪酸，同時並在其負極合劑之含量成為2質量%般調整負極合劑以外，其餘係與實施例3同樣地製作二次電池。

又，相對於實施例10的比較例2，係除了於負極合劑層不含硬脂酸以外，其餘與實施例10同樣做法而製作二次電池。

進一步，相對於實施例11之比較例2、3，亦與實施例3同樣地，分別進行在高溫下之充放電循環試驗及負荷特性試驗，且分別求取容量、在60℃之循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率。所得到之結果、實施例3及比較例1一起表示於表3中。又，比較例1係相對於實施例3，7~10，12~13之比較例。

從表3可知，若依本實施例，有關在60℃之循環容量維持率及高負荷放電時之容量比率，可得到較比較例1~3還高的值。亦即，若不依正極活性物質之種類，於負極合劑層含有脂肪酸或其金屬鹽，可改善高溫充放電循環特性。

又，在上述實施例中，係具體地舉例說明有關脂肪酸及其金屬鹽，但上述之效果係起因於脂肪酸及其金屬鹽之分子構造。因而，即使使用其他之脂肪酸及其金屬鹽亦可得到同樣的結果。

以上，舉出實施之形態及實施例說明本發明，但本發明

不限於上述實施形態及實施例，可做各種變形。例如，本發明係可廣泛地適用於一種有關在負極含有含錫合金粉末的電池，其他之構成亦可在上述實施形態及實施例所說明以外者。具體上，電解液亦可代之使用一種於高分子化合物中保持一含鋰鹽之電解液的凝膠狀電解質、於具有離子傳導性之高分子化合物中使鋰鹽分散之固體狀電解質或固體狀無機傳導體等之其他電解質。

其時，在凝膠狀之電解質中，若為吸收電解液而凝膠化者，可使用各種之高分子化合物。如此之高分子化合物例如可舉例：聚偏氟乙烯或偏氟乙烯與六氟丙烯之共聚合體等之氟系高分子化合物、聚環氧乙烯或含有聚環氧乙烯之交聯體等的醚系高分子化合物、或聚丙烯腈。其中，氟系高分子化合物係氧化還原之安定性高，故佳。

固體狀之電解質中，高分子化合物係可使用：聚環氧乙烯或含有聚環氧乙烯之交聯體等的醚系高分子化合物、聚甲基丙烯酸酯等之酯系高分子化合物、丙烯酸酯系高分子化合物單獨或混合，或於分子中共聚合。又，無機傳導體可使用氮化鋰、碘化鋰或氫氧化鋰之多結晶、碘化鋰與三氧化二鉻之混合物、或碘化鋰與硫化鋰與亞硫化二磷之混合物等。

具有捲繞構造之圓筒型的二次電池，代之亦可形成於角型、銅幣型、按鍵型、或積層膜之內部封入電極元件的薄膜型等具有其他形狀之二次電池。又，亦可形成介由分隔片使正極與負極積層等具有其他構造之二次電池。又，不

限於二次電池而亦可形成一次電池。

如以上說明般，若依本發明之電池，因於含有一含錫合金粉末的負極合劑層中含有由脂肪酸及其金屬鹽所構成之群中的至少一種，故可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性。

又，若依本發明之電池，若使在負極合劑層中之硬脂酸及其金屬鹽的含量為0.1質量%以上6質量%以下之範圍內，可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性，同時亦可改善負荷特性。

表 1

	脂肪酸		正極活性物質	容量 (mAh)	在60℃之循環容量維持率(%)	高負荷放電時之容量比率(%)
	種類	含量 (質量%)				
實施例1	硬脂酸 (C=18)	0.15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2070	61	75
實施例2	硬脂酸 (C=18)	0.15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2050	70	76
實施例3	硬脂酸 (C=18)	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2040	71	76
實施例4	硬脂酸 (C=18)	3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2020	75	74
實施例5	硬脂酸 (C=18)	6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2020	70	70
比較例1	--	0	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2070	54	72

表 2

	脂肪酸		正極活性物質	容量 (mAh)	在60℃之循環容量維持率(%)	高負荷放電時之容量比率(%)
	種類	含量 (質量%)				
實施例3	硬脂酸 (C=18)	1	LiNi _{0.5} Co _{0.25} Mn _{0.25} O ₂	2040	71	76
實施例6	硬脂酸 (C=18)	1	LiNi _{0.5} Co _{0.25} Mn _{0.25} O ₂	2040	73	75
比較例1	--	0	LiNi _{0.5} Co _{0.25} Mn _{0.25} O ₂	2070	54	72

表 3

	脂肪酸或 脂肪酸之金屬鹽		正極活性物質	容量 (mAh)	在60°C之 循環容量 維持率(%)	高負荷放電 時之容量 比率(%)
	種類	含量 (質量%)				
實施例3	硬脂酸 (C=18)	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2040	71	76
實施例7	月桂酸 (C=12)	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2100	72	76
實施例8	亞油酸 (C=18)	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2030	74	72
實施例9	亞麻酸 (C=18)	1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2020	73	72
實施例10	棕櫚酸 (C=18)	1	LiCoO_2	2000	71	76
實施例11	二十二 烷酸 (C=18)	1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 +$ LiFePO_4	2100	75	72
實施例12	硬脂酸鋰	2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2060	69	76
實施例13	硬脂酸鉀	2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2060	70	76
實施例14	硬脂酸鉀	2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2060	70	76
比較例1	--	0	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$	2070	54	72
比較例1	--	0	LiCoO_2	2010	60	70
比較例1	--	0	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.19}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 +$ LiFePO_4	2020	58	71

【圖式簡單說明】

圖1表示本發明之一實施形態之二次電池構成之斷面圖。

【圖式代表符號說明】

11 電池罐

12	絕緣板
13	絕緣板
14	電池蓋
15	安全閥機構
15a	碟板
16	熱感電阻元件
17	墊圈
20	捲繞電極體
21	正極
22	負極
23	分隔片
24	中心銷
25	正極導線
26	負極導線

伍、中文發明摘要：

本發明係在於提供一種可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性，進而亦可改善負荷特性之電池。正極(21)與負極(22)乃介由分隔片(23)捲繞。正極(21)係具有一含有鈷、鎳、錳及鐵所構成之群中的至少一種之含鋰複合氧化物的正極合劑層。負極(22)係含錫合金、碳材料及脂肪酸或含有其金屬之負極合劑層。藉此，本發明可得到優異之電池容量及高溫充放電循環特性。若使負極合劑層中之脂肪酸及其金屬鹽的含量為0.1質量%以上6質量%以下，亦可改善負荷特性。

陸、日文發明摘要：

優れた電池容量および高温充放電サイクル特性を得ることができ、さらには負荷特性も改善することができる電池を提供する。正極(21)と負極(22)とがセパレータ(23)を介して巻回されている。正極(21)は、Co, Ni, MnおよびFeからなる群のうちの少なくとも1種を含むリチウム含有複合酸化物を含有する正極合剤層を有する。負極(22)はスズ含有合金、炭素材料および脂肪酸あるいはその金属塩を含有する負極合剤層を有する。これにより、優れた電池容量および高温充放電サイクル特性を得ることができる。なお、負極合剤層における脂肪酸およびその金属塩の含有量を0.1質量%以上6質量%とすれば、負荷特性も改善することができる。

拾、申請專利範圍：

1. 一種電池，其係具備正極、負極以及電解質，且前述負極係具有負極合劑層，而該負極合劑層包括一含錫的合金粉末，其特徵在於：

負極合劑層係含有選自脂肪酸及其金屬鹽構成之群中至少一種。

2. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述脂肪酸係碳數為10以上25以下之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸；

前述金屬鹽係碳數為10以上25以下之飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸的鹼金屬鹽或鹼土族金屬鹽。

3. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述負極合劑層中之脂肪酸及其金屬鹽含量為0.1質量%以上6質量%以下之範圍內。

4. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述負極合劑層進一步含有碳材料。

5. 根據申請專利範圍第1項之電池，其中前述正極係含有由鈷、鎳、錳及鐵所構成之群中的至少一種之含鋰複合氧化物。

拾壹、圖式：

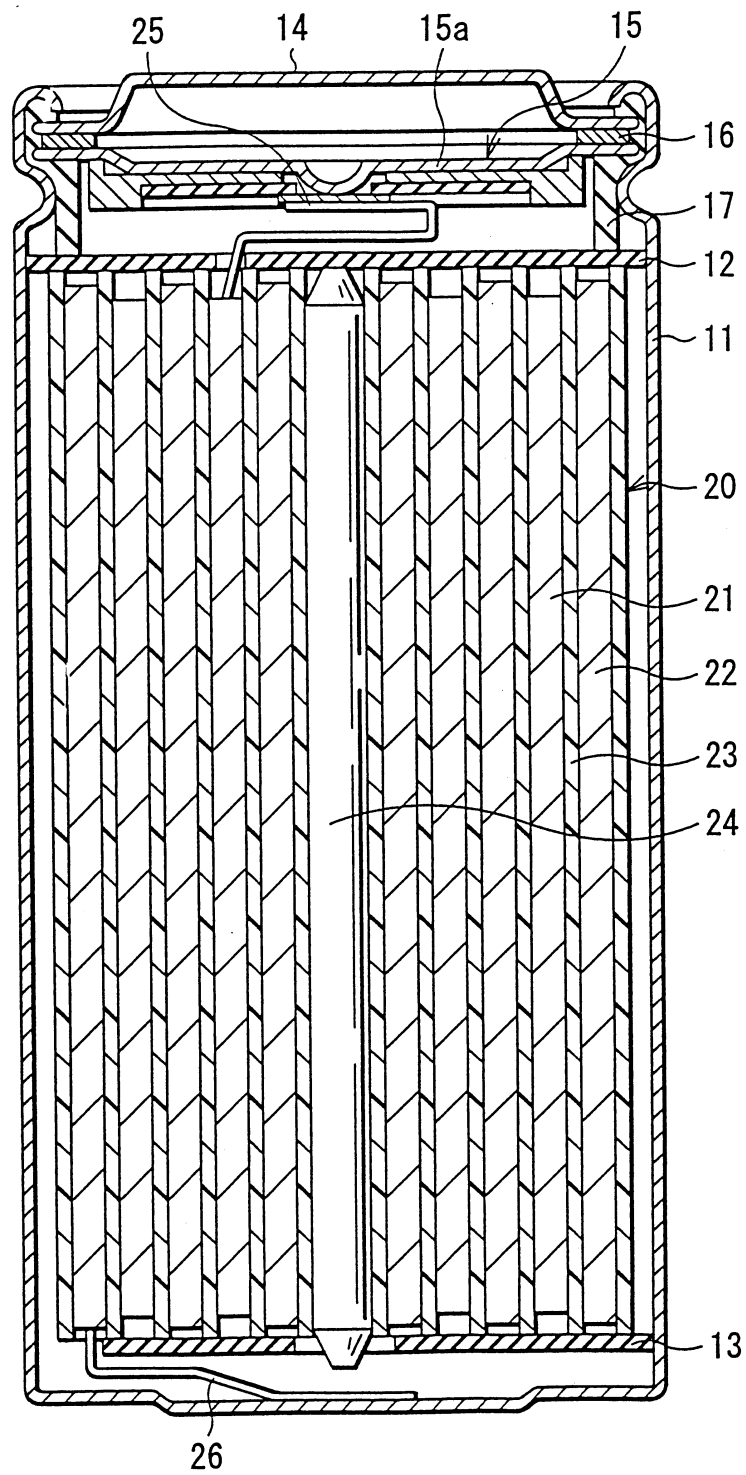


圖 1

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

11	電池罐	21	正極
12	絕緣板	22	負極
13	絕緣板	23	分隔片
14	電池蓋	24	中心銷
15	安全閥機構	25	正極導線
15a	碟板	26	負極導線
16	熱感電阻元件		
17	墊圈		
20	捲繞電極體		

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：