

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5499446号
(P5499446)

(45) 発行日 平成26年5月21日(2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/70	(2006.01)
HO 1 M 4/66	(2006.01)
HO 1 M 4/1395	(2010.01)
HO 1 M 10/0569	(2010.01)
HO 1 M 10/0568	(2010.01)
HO 1 M	4/70
HO 1 M	4/66
HO 1 M	4/1395
HO 1 M	10/0569
HO 1 M	10/0568

請求項の数 13 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-147857 (P2008-147857)
(22) 出願日	平成20年6月5日(2008.6.5)
(65) 公開番号	特開2009-295422 (P2009-295422A)
(43) 公開日	平成21年12月17日(2009.12.17)
審査請求日	平成23年5月30日(2011.5.30)

前置審査

(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
(72) 発明者	岩間 正之 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72) 発明者	川瀬 賢一 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
審査官	▲辻▼ 弘輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】負極集電体、負極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅からなる突起部が表面に設けられた導電性の基材と、
前記突起部の少なくとも一部と前記基材の表面の少なくとも一部とを連続して覆い、かつ銅以外の金属からなるめっき膜と
を有し、
表面粗さが、十点平均粗さ R_z 値で $3.2 \mu m$ 以上 $5.2 \mu m$ 以下であり、
前記基材および突起部の合計の重量に対する前記めっき膜の重量の比が、 0.5 よりも
大きく 5.0 未満である

負極集電体。

10

【請求項 2】

前記突起部は、電解析出法により析出された銅微粒子である
請求項 1 記載の負極集電体。

【請求項 3】

前記めっき膜は、コバルト(Co)、鉄(Fe)またはニッケル(Ni)の単体および
化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む

請求項 1 または請求項 2 に記載の負極集電体。

【請求項 4】

前記突起部の平均径は、 $0.5 \mu m$ 以上 $5.0 \mu m$ 以下である
請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の負極集電体。

20

【請求項 5】

前記基材が、銅または銅合金からなり、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の厚みを有する

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の負極集電体。

【請求項 6】

負極集電体と、その負極集電体に設けられると共にケイ素 (Si) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを含み、

前記負極集電体は、銅からなる突起部が前記負極活物質層の側の表面に設けられた導電性の基材と、前記突起部と前記基材の表面とを連続的に覆い、かつ銅以外の金属からなるめっき膜とを有し、十点平均粗さ R_z 値で $3.2 \mu\text{m}$ 以上 $5.2 \mu\text{m}$ 以下の表面粗さを有し、

10

前記基材および突起部の合計の重量に対する前記めっき膜の重量の比が、0.5 よりも大きく 5.0 未満である

負極。

【請求項 7】

正極および負極と共に電解質を備え、

前記負極は、負極集電体と、その負極集電体に設けられると共にケイ素 (Si) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを含み、

前記負極集電体は、銅からなる突起部が前記負極活物質層の側の表面に設けられた導電性の基材と、前記突起部と前記基材の表面とを連続的に覆い、かつ銅以外の金属からなるめっき膜とを有し、十点平均粗さ R_z 値で $3.2 \mu\text{m}$ 以上 $5.2 \mu\text{m}$ 以下の表面粗さを有し、

20

前記基材および突起部の合計の重量に対する前記めっき膜の重量の比が、0.5 よりも大きく 5.0 未満である

二次電池。

【請求項 8】

前記めっき膜は、コバルト (Co), 鉄 (Fe) またはニッケル (Ni) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む

請求項 7 記載の二次電池。

【請求項 9】

前記基材が、銅または銅合金からなり、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の厚みを有する

30

請求項 7 または請求項 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質層が、気相法により形成されたものである

請求項 7 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 11】

前記電解質が、溶媒として 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンおよび 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンのうちの少なくとも 1 種を含んでいる

請求項 7 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 12】

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) および四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF₄) のうちの少なくとも 1 種を含有する電解質塩を含んでいる

40

請求項 7 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 13】

前記電解質は、スルホ安息香酸無水物およびスルホプロピオン酸無水物のうちの少なくとも 1 種を含んでいる

請求項 7 から請求項 12 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅からなる突起部が表面に設けられた負極集電体、ならびにそれを備えた負

50

極および二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が要求されている。この要求に応える二次電池としてリチウムイオン二次電池が挙げられる。ところが、現在実用化されているリチウムイオン二次電池は負極に黒鉛を用いているので、電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は難しい。そこで、負極にケイ素を用いることによりリチウムイオン二次電池の高容量化を図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2004-171876号公報

10

【0003】

しかしながら、ケイ素は充放電に伴う膨張および収縮が大きいので、充放電を繰り返すと、膨張収縮による応力により負極集電体から負極活性物質層が脱落し、集電性が低下してサイクル特性が低下してしまうという問題があった。

【0004】

そこで、本出願人は、基材に突起部を設けた負極集電体にスズを含む負極活性物質層を形成し、それらを界面の少なくとも一部において合金化するようにした負極を既に提案している（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献2】特開2004-207112号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが、上記特許文献2のように、負極集電体として基材に突起部を設けたものを用いるようにした場合であっても、負極活性物質層の激しい膨張および収縮によって一部の突起部が基材から剥離し、負極集電体と負極活性物質層との密着性が損なわれてしまうことがあった。

【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その第1の目的は、負極活性物質層との密着性を向上させることができる負極集電体を提供することにある。さらに、本発明の第2の目的は、上記のような負極集電体を備え、サイクル特性を向上させることができる負極および二次電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の負極集電体は、銅からなる突起部が表面に設けられた導電性の基材と、突起部の少なくとも一部と基材の表面の少なくとも一部とを連続して覆い、かつ銅以外の金属からなるめっき膜とを有し、表面粗さが、十点平均粗さ R_z 値で $3.2 \mu m$ 以上 $5.2 \mu m$ 以下のものである。ここで、基材および突起部の合計の重量に対するめっき膜の重量の比は、0.5よりも大きく5.0未満である。

【0008】

本発明の負極は、上記した本発明の負極集電体と、その負極集電体の突起部が設けられた側に形成され、かつ、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む負極活性物質層とを含むようにしたものである。

40

【0009】

本発明の二次電池は、正極と、上記した本発明の負極と、電解質とを備えるようにしたものである。

【0010】

本発明の負極集電体、負極、および二次電池では、基材表面に銅からなる突起部が設けられており、その表面粗さが、十点平均粗さ R_z 値で $3.2 \mu m$ 以上 $5.2 \mu m$ 以下である。このため、負極集電体と負極活性物質層との接触面積が増加し、相互の密着性が向上する。そのうえ、負極活性物質層において膨張および収縮の際に生じる内部応力が突起部によ

50

って分散され、負極活物質層に亀裂が生じにくくなる。さらに、突起部が基材と共に銅以外の金属からなるめっき膜によって覆われているので、突起部が基材から剥離しにくくなる。また、基材および突起部の合計の重量に対するめっき膜の重量の比が、0.5よりも大きく5.0未満であるので、優れたアンカー効果が発揮される。

【発明の効果】

【0011】

本発明の負極集電体によれば、基材表面に銅からなる突起部を設けると共に銅以外の金属からなるめっき膜によって突起部と基材の表面とを連続的に覆うと共に十点平均粗さRz値で3.2μm以上5.2μm以下の表面粗さとしたので、その上に負極活物質層を設けた場合に、負極活物質層の膨張収縮による応力を緩和することができるうえ、突起部が基材から剥離するのを防止することができる。また、基材および突起部の合計の重量に対するめっき膜の重量の比が、0.5よりも大きく5.0未満であるので、優れたアンカー効果を発揮する。そのため、本発明の負極では、負極集電体と負極活物質層との密着性および集電性を向上させることができる。したがって、この負極を用いた本発明の二次電池によれば、優れたサイクル特性を得ることができる。

【0012】

特に、めっき膜が、コバルト、鉄またはニッケルの単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすると、よりいっそうサイクル特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【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集電体1を有する負極10の構成を表すものである。この負極10は、例えば、負極集電体1のほか、負極集電体1の片面あるいは両面に設けられた負極活物質層2を有している。負極集電体1は、基材1Aにおける負極活物質層2が形成される側の表面に、粒子状の突起部1Bが設けられたものである。この突起部1Bによる優れたアンカー効果によって、この負極10では、負極集電体1と負極活物質層2との接着性が向上されており、充放電に伴う負極活物質層2の膨張および収縮による脱落、剥離および微細化が抑制されるようになっている。さらに、負極集電体1は、突起部1Bと基材1Aの表面とを連続的に覆うめっき膜1Cを有している。

【0015】

基材1Aは、良好な機械的強度および電気化学的安定性を有し、かつ、導電率が高い材料により構成されていることが好ましい。例えば、銅(Cu)、ステンレス、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)およびアルミニウム(Al)からなる群のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、負極活物質層2と合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。本実施の形態では、後述するように、負極活物質層2がケイ素の単体、合金あるいは化合物、およびスズの単体、合金あるいは化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいるので、基材1Aを構成するのに適した材料としては、例えば、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルが挙げられる。

【0016】

中でも、銅は、高い導電率を有し、負極活物質層2の構成材料と合金化が可能であり、かつ、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素であることから、基材1Aを、銅箔または同合金箔により構成することが特に好ましい。その場合、基材1Aの厚みは、例えば25μm以下とすることが好ましい。厚みがあまり厚いと負極活物質層2の膨張収縮により過度な応力がかかり、負極集電体1と負極活物質層2との密着性が低下してしまうからである。また、基材1Aの厚みは、8μm以上であることが好ましい。厚みがあまり薄いと機械的強度が低下してしまうからである。

【0017】

10

20

30

40

50

なお、基材 1 A は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層 2 と接する層を負極活物質層 2 と合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0018】

突起部 1 B は、銅などの金属微粒子であり、例えば電解析出法により析出されたものである。あるいは、焼結により基材 1 A の表面に固着されたものであってもよい。突起部 1 B は、上述したようにアンカー効果によって負極集電体 1 と負極活物質層 2 との密着性を高めると共に、充放電に伴って負極活物質層 2 に発生する亀裂を多方向に分散させて小さくするものである。突起部 1 B の形状は、球状あるいは角状など、どのような形状でもよいが、突起部 1 B の平均径は、例えば 0.5 μm 以上 5.0 μm 以下であることが望ましい。また、基材 1 A の表面に突起部 1 B が複数存在することで、負極集電体 1 の表面粗さが十点平均粗さ R_z 値で 3.2 μm 以上 5.2 μm 以下となっているとよい。このような条件であれば、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との密着性を十分に高めつつ、負極活物質層 2 に発生する内部応力を効果的に緩和することができるからである。

10

【0019】

めっき膜 1 C は、負極活物質層 2 と合金化することが可能な元素を含むことが好ましい。負極集電体 1 と負極活物質層 2 との合金化が促進し接着性がより向上するからである。さらに、例えばコバルト (Co), 鉄 (Fe) またはニッケル (Ni) の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む金属などの、銅よりも機械的強度の高いものであることが好ましい。なお、めっき膜 1 C の表面には酸化被膜が設けられていてもよいが、負極活物質層 1 2 との界面付近では、負極活物質層 1 2 と合金化することが可能な元素が存在していることが好ましい。

20

【0020】

また、めっき膜 1 C の単位面積当たりの重量 X は、基材 1 A および突起部 1 B の単位面積当たりの合計の重量 Y に対し、0.5 よりも大きく 5.0 未満であるとよい。すなわち、以下の条件式 (1) を満足することが望ましい。

$$0.5 < X / Y \leq 5.0 \quad \dots \dots (1)$$

重量比 X / Y を 0.5 よりも大きくすることで、めっき膜 1 C によって突起部 1 B が基材 1 A から剥離するのを確実に防止することができる。一方、重量比 X / Y を 5.0 未満とすることで、負極集電体 1 の表面における凹凸形状を確保し、優れたアンカー効果を発揮させ、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との密着性を向上することができる。

30

【0021】

負極活物質層 2 は、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 種あるいは 2 種以上を含んでいる。この負極活物質層 2 は、負極集電体 1 との界面の少なくとも一部において負極集電体 1 と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 1 の構成元素が負極活物質層 2 に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 1 に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。すなわち、負極活物質層 2 は、負極集電体 1 の突起部 1 B またはめっき膜 1 C との界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。充放電時における負極活物質層 2 の膨張および収縮に起因する破壊が抑制されると共に、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との間の電子伝導性が向上するからである。この合金化は、負極活物質層 2 を後述する気相法、液相法あるいは焼成法により形成する際に同時に起こることが多いが、さらに熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

40

【0022】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能であると共に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有する材料が挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。このような負極材料は、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、それらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい

50

。

【0023】

なお、本発明における「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まれる。また、「合金」は、非金属元素を含んでいてもよい。この組織には、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。

【0024】

上記した金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、リチウムと合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム（Mg）、ホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、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）などである。中でも、ケイ素およびスズのうちの少なくとも1種が好ましく、ケイ素がより好ましい。リチウムを吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0025】

ケイ素およびスズのうちの少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの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。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0026】

ケイ素の単体を有する負極材料としては、例えば、ケイ素の単体を主体として有する材料が挙げられる。この負極材料を含む負極活物質層2は、例えば、ケイ素単体層の間にケイ素以外の第2の構成元素と酸素とが存在する構造を有している。この負極活物質層2におけるケイ素および酸素の合計の含有量は、50質量%以上であるのが好ましく、特にケイ素単体の含有量が50質量%以上であるのが好ましい。ケイ素以外の第2の構成元素としては、例えば、チタン（Ti）、クロム、マンガン（Mn）、鉄、コバルト（Co）、ニッケル、銅、亜鉛、インジウム、銀、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、スズ、ビスマスあるいはアンチモン（Sb）などが挙げられる。ケイ素の単体を主体として有する材料を含む負極活物質層2は、例えば、ケイ素と他の構成元素とを共蒸着することにより形成可能である。

【0027】

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、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種を有するものが挙げられる。ケイ素の化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素（C）を有するものが挙げられ、ケイ素に加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v （ $0 < v < 2$ ）あるいは $LiSiO$ などが挙げられる。

【0028】

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種を有するものが挙げられる。スズの化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素を有するものが挙げられ、スズに加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。スズの合金あるいは化合物の一例としては、 SnO_w （ $0 < w < 2$ ）、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ あるいは Mg_2Sn などが

挙げられる。

【0029】

特に、ケイ素およびスズのうちの少なくとも1種を有する負極材料としては、例えば、スズを第1の構成元素とし、それに加えて第2および第3の構成元素を有するものが好ましい。第2の構成元素は、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム(V)、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、銀、インジウム、セリウム(Ce)、ハフニウム、タンタル(Ta)、タンゲステン(W)、ビスマスおよびケイ素からなる群のうちの少なくとも1種である。第3の構成元素は、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン(P)からなる群のうちの少なくとも1種である。第2および第3の構成元素を有することにより、負極が二次電池などの電気化学デバイスに用いられた場合にサイクル特性が向上するからである。

10

【0030】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、スズおよびコバルトの合計に対するコバルトの割合(Co/(Sn+Co))が30質量%以上70質量%以下であるSnCoC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が得られるからである。

【0031】

このSnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を有していてもよい。この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、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムあるいはビスマスなどが好ましく、それらの2種以上を有していてもよい。より高い効果が得られるからである。

20

【0032】

なお、SnCoC含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素を含む相を有しており、その相は、低結晶性あるいは非晶質な相であるのが好ましい。この相は、リチウムと反応可能な反応相であり、これによって優れたサイクル特性が得られるようになっている。この相のX線回折によって得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK線を用い、挿引速度を1°/minとした場合に、回折角2θで1.0°以上であることが好ましい。リチウムがより円滑に吸収および放出され、しかも電解液を備えた二次電池などの電気化学デバイスに負極が用いられた場合に、電解液との反応性が低減されるからである。

30

【0033】

X線回折によって得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較することによって容易に判断することができる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後において回折ピークの位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性あるいは非晶質な反応相の回折ピークが2θ=20°～50°の間に見られる。この低結晶性あるいは非晶質な反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素によって低結晶化あるいは非晶質化しているものと考えられる。

【0034】

40

なお、SnCoC含有材料は、低結晶性あるいは非晶質な相に加えて、各構成元素の単体あるいは一部を含む相を有している場合もある。

【0035】

特に、SnCoC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あるいは半金属元素と結合しているのが好ましい。スズなどの凝集あるいは結晶化が抑制されるからである。

【0036】

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。このXPSは、軟X線(市販の装置ではAl-K線か、Mg-K線を用いる)を試料表面に照射し、試料表面から飛び出してく

50

る光電子の運動エネルギーを測定することによって、試料表面から数 nm の領域の元素組成、および元素の結合状態を調べる方法である。

【0037】

元素の内殻軌道電子の束縛エネルギーは、第1近似的には、元素上の電荷密度と相関して変化する。例えば、炭素元素の電荷密度が近傍に存在する元素との相互作用によって減少した場合には、2p電子などの外殻電子が減少しているので、炭素元素の1s電子は殻から強い束縛力を受けることになる。すなわち、元素の電荷密度が減少すると、束縛エネルギーは高くなる。XPSでは、束縛エネルギーが高くなると、高いエネルギー領域にピークはシフトするようになっている。

【0038】

XPSにおいて、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが284.0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eV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、例えば炭素よりも陽性な元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC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あるいは半金属元素と結合している場合には、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる。

【0039】

なお、XPS測定を行う場合には、表面が表面汚染炭素で覆われている際に、XPS装置に付属のアルゴンイオン銃で表面を軽くスパッタするのが好ましい。また、測定対象のSnCoC含有材料を有する負極が電解液を備えた二次電池などの電気化学デバイスの中に存在する場合には、電気化学デバイスを解体して負極を取り出したのち、炭酸ジメチルなどの揮発性溶媒で洗浄するとよい。負極表面に存在する揮発性の低い溶媒と電解質塩とを除去するためである。これらのサンプリングは、不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

【0040】

また、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、物質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C1sのピークを284.8eVとし、これをエネルギー基準とする。なお、XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC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、SnCoC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(284.8eV)とする。

【0041】

このSnCoC含有材料は、例えば、各構成元素の原料を混合した混合物を電気炉、高周波誘導炉あるいはアーク溶解炉などで溶解させたのち、凝固させる方法によって形成可能である。また、ガスマトマイズあるいは水アトマイズなどの各種アトマイズ法や、各種ロール法や、メカニカルアロイング法あるいはメカニカルミリング法などのメカノケミカル反応を利用した方法などを用いてもよい。中でも、メカノケミカル反応を利用した方法が好ましい。SnCoC含有材料が低結晶性あるいは非晶質な構造になるからである。メカノケミカル反応を利用した方法では、例えば、遊星ボールミルやアトライタなどの製造装置を用いることができる。

【0042】

原料には、各構成元素の単体を混合して用いてもよいが、炭素以外の構成元素の一部については合金を用いるのが好ましい。このような合金に炭素を加えてメカニカルアロイング法を利用した方法によって合成することにより、低結晶性あるいは非晶質な構造が得られ、反応時間も短縮されるからである。なお、原料の形態は、粉体であってもよいし、塊状であってもよい。

【0043】

10

20

30

40

50

このSnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素を構成元素として有するSnCoFeC含有材料も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、鉄の含有量を少なめに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、鉄の含有量が0.3質量%以上5.9質量%以下、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合($Co / (Sn + Co)$)が30質量%以上70質量%以下であるのが好ましい。また、例えば、鉄の含有量を多めに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が11.9質量%以上29.7質量%以下、スズとコバルトと鉄との合計に対するコバルトと鉄との合計の割合($(Co + Fe) / (Sn + Co + Fe)$)が26.4質量%以上48.5質量%以下、コバルトと鉄との合計に対するコバルトの割合($Co / (Co + Fe)$)が9.9質量%以上79.5質量%以下であるのが好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。このSnCoFeC含有材料の結晶性、元素の結合状態の測定方法、および形成方法などについては、上記したSnCoC含有材料と同様である。

【0044】

リチウムを吸収および放出することが可能な負極材料として、ケイ素の単体、合金あるいは化合物や、スズの単体、合金あるいは化合物や、それらの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を用いた負極活物質層12は、例えば、気相法、液相法、溶射法、塗布法あるいは焼成法、またはそれらの2種以上的方法を用いて形成される。気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、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、熱化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法あるいはプラズマ化学気相成長法などが挙げられる。液相法としては、電解鍍金あるいは無電解鍍金などの公知の手法を用いることができる。塗布法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合したのち、溶剤に分散させて塗布する方法である。焼成法とは、例えば、塗布法によって塗布したのち、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挙げられる。

【0045】

この負極10は、例えば、以下のようにして製造される。

【0046】

まず、基材1Aとして、単層あるいは複数層からなる上述の材料を用意したのち、その基材1Aの表面に例えば気相法あるいは液相法(例えば電解析出法)により粒子状の突起部1Bを形成する。または、金属微粒子からなる粉末を所定の溶媒に溶解させてスラリーを作製し、そのスラリーを基材1Aに塗布したのち焼結させることにより、基材1Aの表面に粒子状の突起部1Bを設ける。その際、金属微粒子としては、真球形のものに限らず、岩状、ブロック状あるいは他の形状のものを用いてもよい。また、これらの方法によって突起部1Bを形成したのちに、さらに真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うことにより、基材1Aと突起部1Bとの界面における合金化を促進させるようにしてもよい。このような突起部1Bの形成によって、基材1Aの表面には凹凸形状が現れる。この凹凸形状を損なわないように、めっき処理により突起部1Bと基材1Aとを繋ぐようめっき膜1Cを形成することで負極集電体1を作製する。このめっき処理は、いわゆる被せめっきと呼ばれるものであり、粒子状ではなく緻密なめっき膜を形成する処理である。この際、めっき膜1Cは、図1に示したように、基材1Aの表面と突起部1Bの周囲とを全面的に覆うようにすることが望ましいが、基材1Aの表面の一部と突起部1Bの周囲の一部とに亘って設けるようにしてもよい。

【0047】

負極集電体1を作製したのち、気相法または液相法により、上述した負極材料を含む負極活物質を負極集電体1に堆積させることにより負極活物質層2を形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体1に形成したのち、これを焼成する焼成法により負極活物質層2を形成してもよいし、気相法、液相法および焼成法のうちの2つまたは3つの方法を組み合わせて負極活物質層2を形成するようにしてもよい。このように気相

10

20

30

40

50

法，液相法および焼成法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により負極活物質層2を形成することで、負極活物質層2が負極集電体1との界面の少なくとも一部において合金化したものとなる。なお、負極集電体1と負極活物質層2との界面をより合金化させるために、さらに真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うことが好ましい。

【0048】

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グ法、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鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。以上により、負極10が完成する。

【0049】

この負極10によれば、負極集電体1において基材1Aの表面に銅からなる突起部1Bを設けるようにしたので、負極集電体1と負極活物質層2との接触面積が増加し、相互の密着性が向上する。そのうえ、膨張収縮の際に生じる負極活物質層2の内部応力が突起部1Bによって分散され、負極活物質層2に亀裂が生じにくくなる。さらに、突起部1Bが基材1Aと共に銅以外の金属からなるめっき膜1Cによって覆われているので、突起部1Bが基材1Aから剥離しにくくなる。そのため、負極10では、負極集電体1と負極活物質層2との密着性および集電性を向上させることができる。したがって、この負極10は、二次電池などの電気化学デバイスに用いた場合、サイクル特性の向上に寄与することができる。

【0050】

次に、上記した負極の使用例について説明する。ここで、電気化学デバイスの一例として二次電池を例に挙げると、負極は以下のように用いられる。

【0051】

(第1の二次電池)

図2は第1の二次電池の断面構成を表している。この第1の二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ55に収容された負極50と、外装缶54内に収容された正極57とが、電解液が含浸されたセパレータ53を介して積層されたものである。外装カップ55および外装缶54の周縁部は絶縁性のガスケット56を介してかしめることにより密閉されている。外装カップ55および外装缶54は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(A1)などの金属によりそれぞれ構成されている。

【0052】

正極57は、正極集電体57Aの一面に正極活物質層57Bが設けられたものである。正極集電体57Aは、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。なお、正極活物質層57Bは、正極活物質を含んでおり、必要に応じて接着剤や導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0053】

正極活物質は、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか1種あるいは2種以上を含んでいる。この正極材料としては、例えば、リチウム含有化合物が好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物、あるいはリチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物が挙げられ、特に、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄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い。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_xM_1O_2$ あるいは $Li_yM_2PO_4$ で表される。式中、M1およびM2は、1種類以上の遷移金属元素を表す。 x および y の値は、二次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。

【0054】

10

20

30

40

50

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{CoO}_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{NiO}_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-z)} \text{Co}_z \text{O}_2$ ($z < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{Li}_x \text{Ni}_{(1-v-w)} \text{Co}_v \text{Mn}_w \text{O}_2$ ($v + w < 1$))、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 (LiMn_2O_4) などが挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 (LiFePO_4) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{(1-u)} \text{Mn}_u \text{PO}_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。

10

【0055】

この他、正極材料としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物や、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物や、セレン化ニオブなどのカルコゲン化物や、硫黄、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。

【0056】

負極 50 は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体 51 の、正極活物質層 57B と対向する側の面に負極活物質層 52 が設けられたものである。負極集電体 51 および負極活物質層 52 の構成は、それぞれ上記した負極 10 における負極集電体 1 および負極活物質層 2 の構成と同様である。すなわち、負極集電体 51 は、基材 51A の表面に設けられた突起部 51B が、基材 51A と共に銅以外の金属からなるめっき膜 51C によって覆われたものである。この負極 50 では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量が正極 57 の充電容量よりも大きくなっているのが好ましい。満充電時においても、負極 50 にリチウムがデンドライトとなって析出する可能性が低くなるからである。

20

【0057】

セパレータ 53 は、正極 57 と負極 50 とを隔離し、両極の接触に起因する電流の短絡 (ショート) を防止しながら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 53 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の合成樹脂からなる多孔質膜や、セラミックからなる多孔質膜などによって構成されており、これらの 2 種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜は、ショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による二次電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100 以上 160 以下でシャットダウン効果を得ることができると共に、電気化学的安定性が優れているので好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であれば、ポリエチレンあるいはポリプロピレンと共に重合させたものや、ブレンド化したものであってもよい。

30

【0058】

このセパレータ 53 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、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

40

【0059】

溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含有している。この非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、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、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルム

50

アミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、磷酸トリメチルあるいはジメチルスルホキシドなどが挙げられる。中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。優れた容量特性、サイクル特性および保存特性が得られるからである。この場合には、特に、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 30）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 1 mPa·s）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するため、より高い効果が得られるからである。

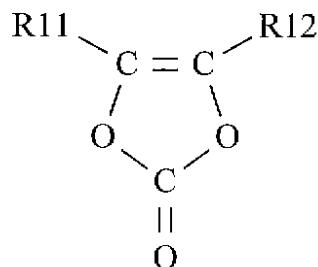
【0060】

10

この溶媒は、化1～化3で表される不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有しているのが好ましい。高いサイクル特性が得られるからである。これらは単独でも良いし、複数種が混合されてもよい。

【0061】

【化1】

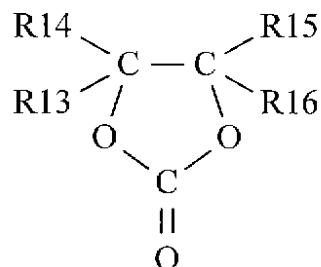


20

（R11およびR12は水素基あるいはアルキル基である。）

【0062】

【化2】



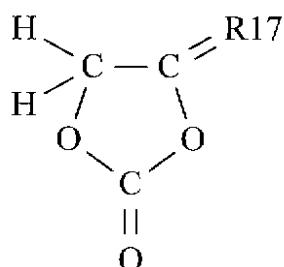
30

（R13～R16は水素基、アルキル基、ビニル基あるいはアリル基であり、それらのうちの少なくとも1つはビニル基あるいはアリル基である。）

【0063】

【化3】

40



（R17はアルキレン基である。）

50

【0064】

化1に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。この炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニレン(1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸メチルビニレン(4-メチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、炭酸エチルビニレン(4-エチル-1,3-ジオキソール-2-オン)、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソール-2-オン、4,5-ジエチル-1,3-ジオキソール-2-オン、4-フルオロ-1,3-ジオキソール-2-オン、あるいは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソール-2-オンなどが挙げられ、中でも炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

【0065】

化2に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニルエチレン(4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン)、4-メチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-n-プロピル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、5-メチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、あるいは4,4-ジビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられ、中でも炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R13～R16としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在していてもよい。

10

20

【0066】

化3に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレン系化合物である。炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-5-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オン、あるいは4,4-ジエチル-5-メチレン-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられる。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、1つのメチレン基を有するもの(化3に示した化合物)の他、2つのメチレン基を有するものであってもよい。

【0067】

なお、不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、化1～化3に示したものその他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール(カテコールカーボネート)などであってもよい。

30

【0068】

溶媒中における上記した不飽和結合を有する環状炭酸エステルの含有量は、0.01重量%以上10重量%以下であるのが好ましい。十分な効果が得られるからである。

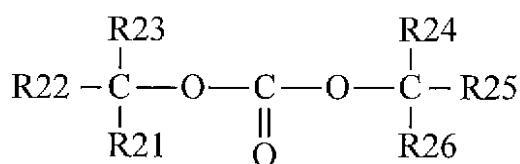
【0069】

また、溶媒は、化4で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルおよび化5で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。負極50の表面に安定な保護膜が形成されて電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。

【0070】

【化4】

40

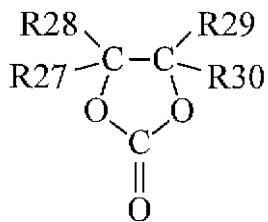


(R21～R26は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

50

【 0 0 7 1 】

【化 5 】



10

(R₂₇～R₃₀は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。

)

【 0 0 7 2 】

なお、化4中のR21～R26は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化5中のR27～R30についても同様である。ハロゲンの種類は、特に限定されないが、例えば、フッ素、塩素および臭素からなる群のうちの少なくとも1種が挙げられ、中でも、フッ素が好ましい。高い効果が得られるからである。もちろん、他のハロゲンであってもよい。

20

【 0 0 7 3 】

ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上であってもよい。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

【 0 0 7 4 】

化 4 に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 0 7 5 】

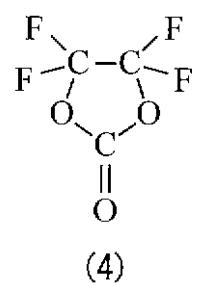
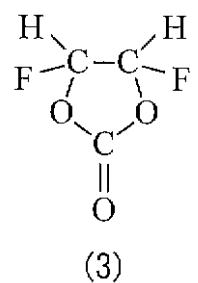
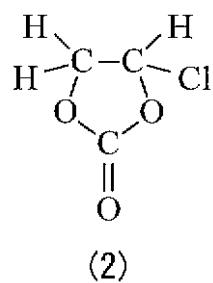
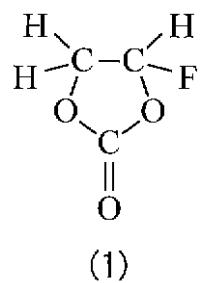
化 5 に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルとしては、例えば、化 6 および化 7 で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化 6 に示した (1) の 4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(2) の 4 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(3) の 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(4) のテトラフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(5) の 4 - フルオロ - 5 - クロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(6) の 4 , 5 - ジクロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(7) のテトラクロロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(8) の 4 , 5 - ビストリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(9) の 4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(10) の 4 , 5 - ジフルオロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(11) の 4 - メチル - 5 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(12) の 4 - エチル - 5 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。また、化 7 に示した (1) の 4 - トリフルオロメチル - 5 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(2) の 4 - トリフルオロメチル - 5 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(3) の 4 - フルオロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(4) の 4 , 4 - ジフルオロ - 5 - (1 , 1 - デフルオロエチル) - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(5) の 4 , 5 - ジクロロ - 4 , 5 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(6) の 4 - エチル - 5 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(7) の 4 - エチル - 4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(8) の 4 - エチル - 4 , 5 , 5 - トリフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、(9) の 4 - フルオロ - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

30

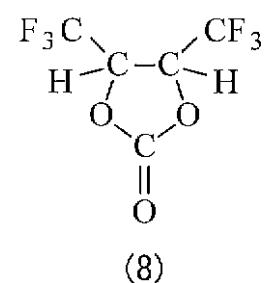
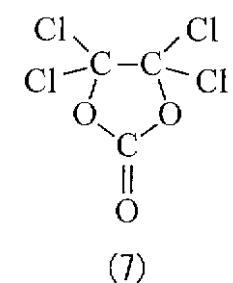
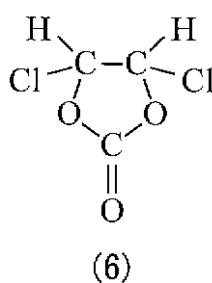
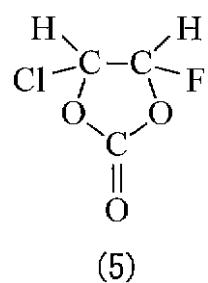
40

50

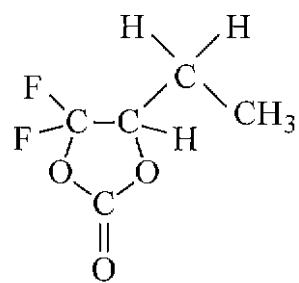
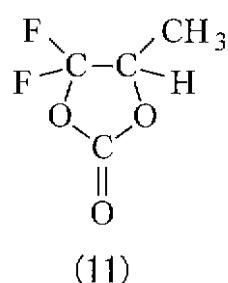
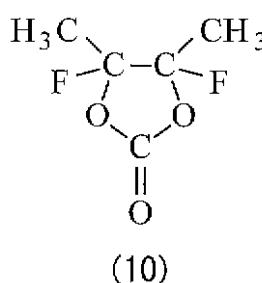
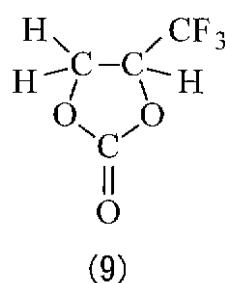
【0076】
【化6】



10



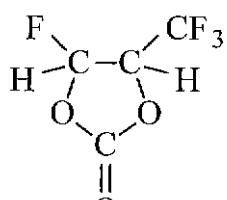
20



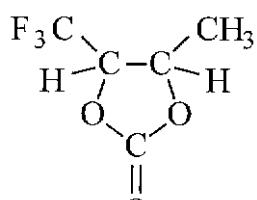
30

【0077】

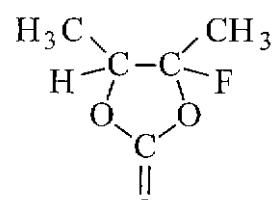
【化7】



(1)

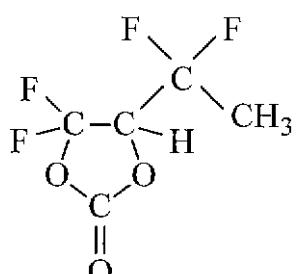


(2)

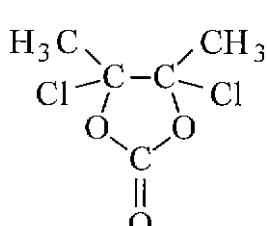


(3)

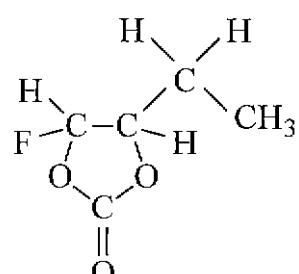
10



(4)

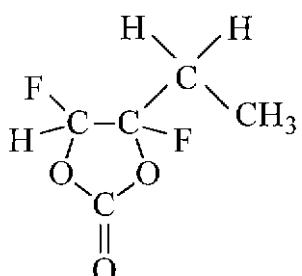


(5)

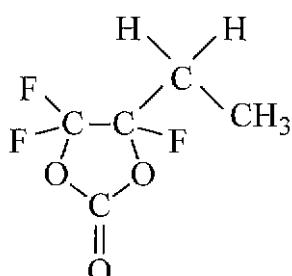


(6)

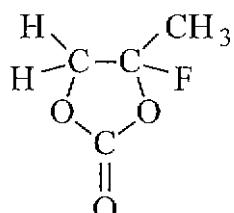
20



(7)



(8)



(9)

30

【0078】

中でも、4 - フルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンあるいは4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンが好ましく、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンがより好ましい。特に、4 , 5 - ジフルオロ - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

【0079】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種あるいは2種以上を含んでいる。このリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)、過塩素酸リチウムあるいは六フッ化ヒ酸リチウムなどが挙げられる。優れた容量特性、サイクル特性および保存特性が得られるからである。中でも、六フッ化リン酸リチウムが好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

【0080】

この電解質塩は、化8～化10で表される化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化8中のR33は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化9中のR41～R43および化10中のR51およびR5

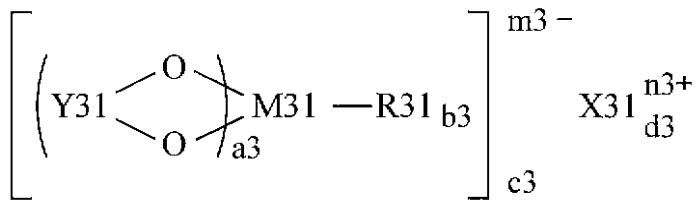
40

50

2についても同様である。

【0081】

【化8】



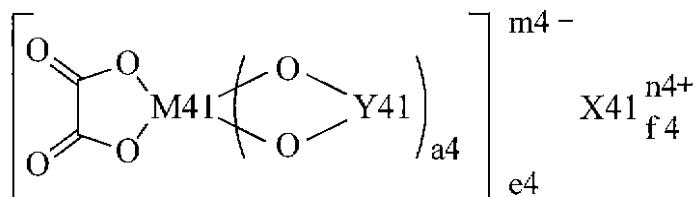
10

(X31は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素、またはアルミニウムである。M31は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は-O-C-R32-CO-、-O-C-C(R33)2-あるいは-O-C-CO-である。ただし、R32はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。R33はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、a3は1~4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1~3の整数である。)

20

【0082】

【化9】



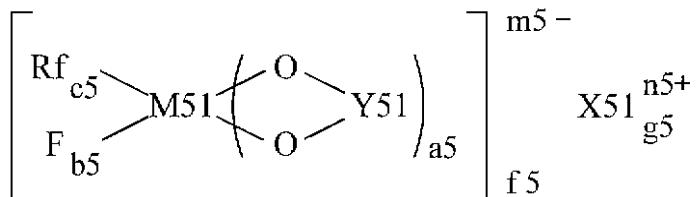
30

(X41は長周期型周期表における1族元素あるいは2族元素である。M41は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Y41は-O-C-(C(R41)2)b4-CO-、-(R43)2C-(C(R42)2)c4-CO-、-(R43)2C-(C(R42)2)c4-SO2-、-O2S-(C(R42)2)d4-SO2-あるいは-O-C-(C(R42)2)d4-SO2-である。ただし、R41およびR43は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R42は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a4、e4およびn4は1あるいは2であり、b4およびd4は1~4の整数であり、c4は0~4の整数であり、f4およびm4は1~3の整数である。)

40

【0083】

【化10】



(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 13 族元素、14 族元素あるいは 15 族元素である。 R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 10 である。 Y 5 1 は - O C - (C (R 5 1) 2) d5 - C O - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d5 - C O - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d5 - C (R 5 2) 2 - 、 - (R 5 2) 2 C - (C (R 5 1) 2) d5 - S O 2 - 、 - O 2 S - (C (R 5 1) 2) e5 - S O 2 - あるいは - O C - (C (R 5 1) 2) e5 - S O 2 - である。ただし、 R 5 1 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。 R 5 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、 a 5 、 f 5 および n 5 は 1 あるいは 2 であり、 b 5 、 c 5 および e 5 は 1 ~ 4 の整数であり、 d 5 は 0 ~ 4 の整数であり、 g 5 および m 5 は 1 ~ 3 の整数である。) 10 20

【0084】

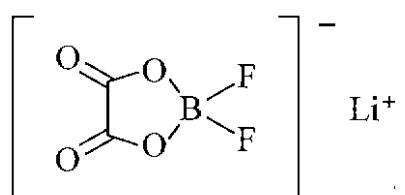
なお、長周期型周期表における 1 族元素とは、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランシウムである。2 族元素とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムである。13 族元素とは、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムおよびタリウムである。14 族元素とは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛である。15 族元素とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスである。

【0085】

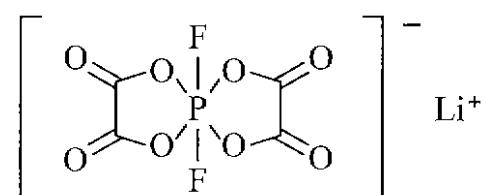
化 8 に示した化合物としては、例えば、化 11 の (1) ~ (6) で表される化合物などが挙げられる。化 9 に示した化合物としては、例えば、化 12 の (1) ~ (8) で表される化合物などが挙げられる。化 10 に示した化合物としては、例えば、化 13 で表される化合物などが挙げられる。なお、化 8 ~ 化 10 に示した構造を有する化合物であれば、化 11 ~ 化 13 に示した化合物に限定されないことは言うまでもない。 30

【0086】

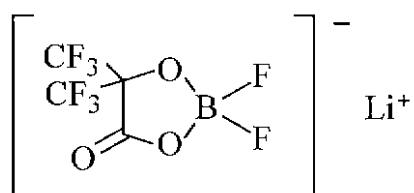
【化11】



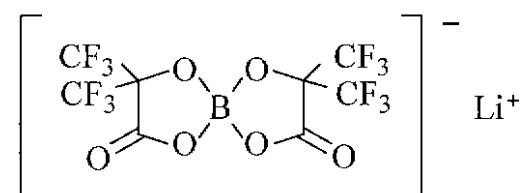
(1)



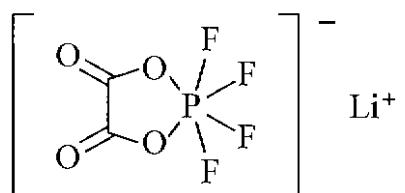
(2)



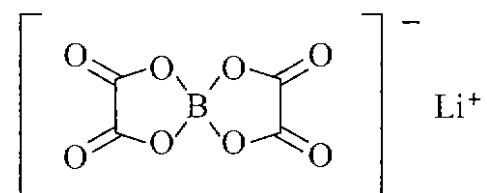
(3)



(4)



(5)



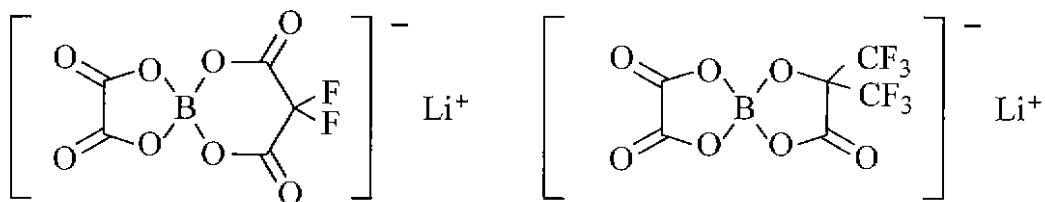
(6)

【0087】

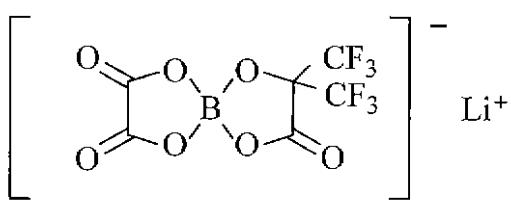
10

20

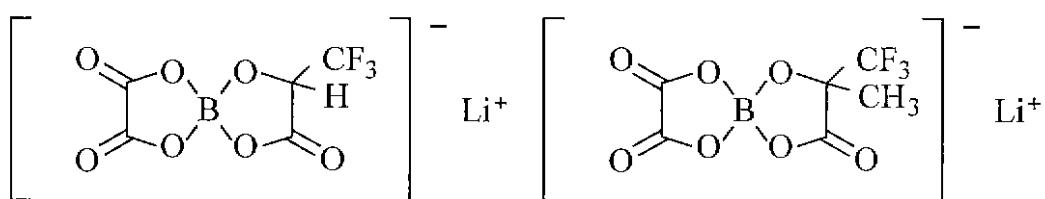
【化12】



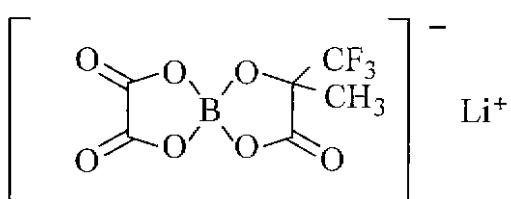
(1)



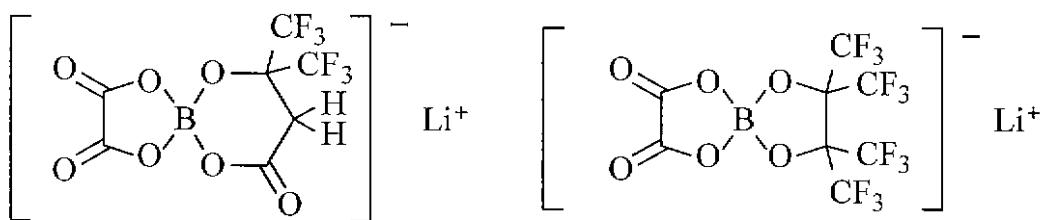
(2)



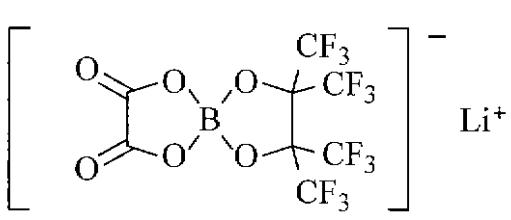
(3)



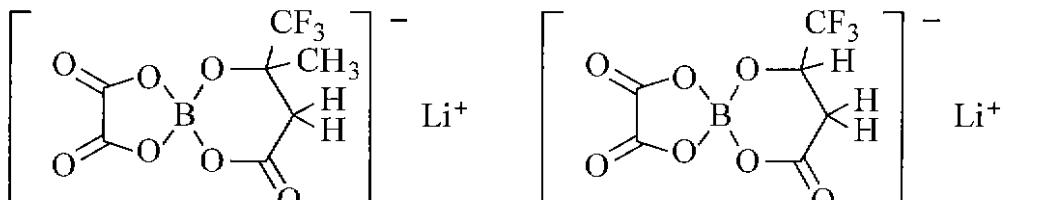
(4)



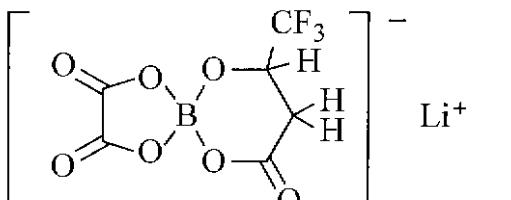
(5)



(6)



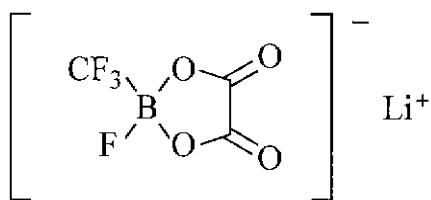
(7)



(8)

【0088】

【化13】



【0089】

また、電解質塩は、化14～化16で表される化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化14中のmおよびnは、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化16中のp、qおよびrについても同様である。

【0090】

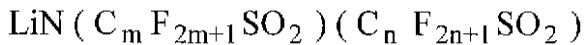
10

20

30

40

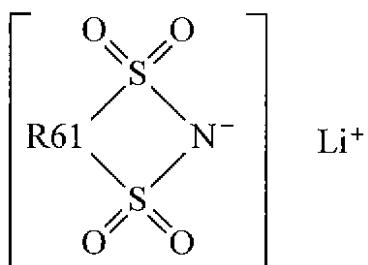
【化14】



(mおよびnは1以上の整数である。)

【0091】

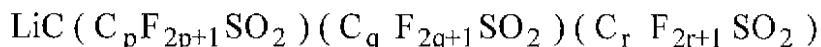
【化15】



(R61は炭素数が2以上4以下の直鎖状あるいは分岐状のパーカルオロアルキレン基である。)

【0092】

【化16】



(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【0093】

化14に示した鎖状の化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘptaフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、あるいは(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0094】

化15に示した環状の化合物としては、例えば、化17で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化17に示した(1)の1,2-パーカルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、(2)の1,3-パーカルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム、(3)の1,3-パーカルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、(4)の1,4-パーカルオロブタンジスルホニルイミドリチウムなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、1,3-パーカルオロプロパンジスルホニルイミドリチウムが好ましい。高い効果が得られるからである。

【0095】

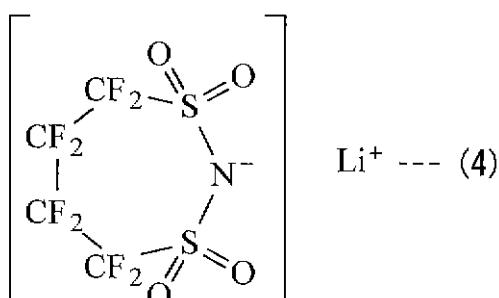
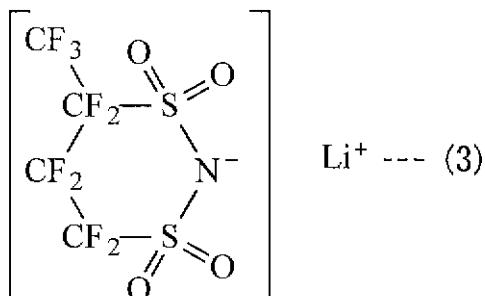
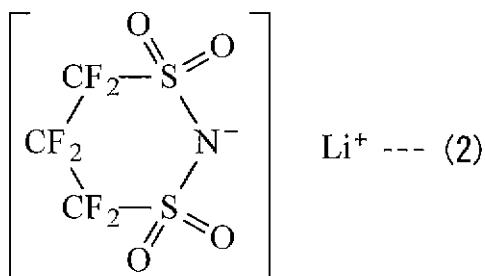
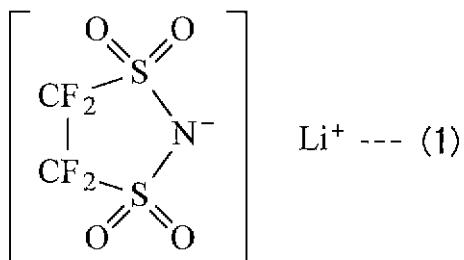
10

20

30

40

【化17】



【0096】

化16に示した鎖状の化合物としては、例えば、リチウムトリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチド($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)などが挙げられる。

【0097】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.3 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下であるのが好ましい。この範囲外では、イオン伝導性が極端に低下する可能性があるからである。

【0098】

なお、電解液は、溶媒および電解質塩と共に、各種の添加剤を含んでいてもよい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

【0099】

この添加剤としては、例えば、スルトン(環状スルホン酸エステル)が挙げられる。このスルトンは、例えば、プロパンスルトンあるいはプロペンスルトンなどであり、中でも、プロベンスルトンが好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

10

20

30

40

50

【0100】

また、添加剤としては、例えば、酸無水物が挙げられる。この酸無水物は、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物あるいはマレイン酸無水物などのカルボン酸無水物や、エタンジスルホン酸無水物あるいはプロパンジスルホン酸無水物などのジスルホン酸無水物や、スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物あるいはスルホ酪酸無水物などのカルボン酸とスルホン酸との無水物などであり、中でも、スルホ安息香酸無水物あるいはスルホプロピオン酸無水物が好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合してもよい。

【0101】

この第1の二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

10

【0102】

まず、正極57を作製する。最初に、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合して正極合剤を作製したのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどによって正極集電体57Aの一面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。さらに、必要に応じて加熱しながらロールプレス機などによって塗膜を圧縮成型して正極活物質層57Bを形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。最後に、正極活物質層57Bが形成された正極集電体57Aを所定の直径のペレットとなるように打ち抜くことで正極57が得られる。

【0103】

20

また、上記した負極10の作製手順と同様の手順により、負極50を作製する。具体的には、まず、基材51Aの表面に突起部51Bを形成し、めっき膜51Cで覆うことにより負極集電体51を作製する。そののち、負極集電体51の突起部51Bおよびめっき膜51Cが設けられた面に負極活物質層52を形成し、所定の直径のペレットとなるように打ち抜くようにする。

【0104】

続いて、正極57、負極50、およびセパレータ53を、正極活物質層57Bと負極活物質層52とがセパレータ53を介して対向するように積層したのち、外装缶54に収容した。その後、電解液を注入し、ガスケット56を介して外装カップ55を被せてかじめることにより、コイン型を有する第1の二次電池が完成する。

30

【0105】

この第1の二次電池では、正極57と負極50との間でリチウムイオンが吸蔵および放出される。すなわち、充電を行うと、例えば、正極57からリチウムイオンが放出され、セパレータ53に含浸された電解液を介して負極50に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極50からリチウムイオンが放出され、セパレータ53に含浸された電解液を介して正極57に吸蔵される。

【0106】

このコイン型の二次電池によれば、負極50が上記した負極10と同様の構成を有しているので、負極集電体51と負極活物質層52との密着性および集電性を向上させることができ、優れたサイクル特性を実現することができる。

40

【0107】

特に、電解液の溶媒が、化1に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルおよび化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種や、化5～化7に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種や、スルトンや、酸無水物を含有していれば、より高い効果を得ることができる。

【0108】

また、電解質塩の電解質塩が、六フッ化リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも1種や、化8～化10に示した化合物からなる群のうちの少なくとも1種や、化14～化16に示した化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有していれば、より高い効果を得ることができる。

50

きる。

【0109】

この二次電池に関する上記以外の効果は、上記した負極10と同様である。

【0110】

(第2の二次電池)

図3および図4は第2の二次電池の断面構成を表しており、図4では図3に示したIV-IV線に沿った断面を示している。ここで説明する二次電池は、上記した第1の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池である。

【0111】

この第2の二次電池は、電池缶11の内部に、扁平な巻回構造を有する巻回電極体20が収納されたものである。

【0112】

電池缶11は、例えば、角型の外装部材である。この角型の外装部材とは、図4に示したように、長手方向における断面が矩形型あるいは略矩形型(一部に曲線を含む)の形状を有するものであり、矩形状の角型電池だけでなくオーバル形状の角型電池も構成するものである。すなわち、角型の外装部材とは、矩形状あるいは円弧を直線で結んだ略矩形状(長円形状)の開口部を有する有底矩形型あるいは有底長円形状型の器状部材である。なお、図4では、電池缶11が矩形型の断面形状を有する場合を示している。この電池缶11を含む電池構造は、いわゆる角型と呼ばれている。

【0113】

この電池缶11は、例えば、鉄、アルミニウムあるいはそれらの合金などの金属材料によって構成されており、電極端子としての機能を有している場合もある。この場合には、充放電時に電池缶11の固さ(変形しにくさ)を利用して二次電池の膨れを抑えるために、アルミニウムよりも固い鉄が好ましい。電池缶11が鉄によって構成される場合には、例えば、ニッケルなどのめっきが施されていてもよい。

【0114】

また、電池缶11は、一端部および他端部がそれぞれ閉鎖および開放された中空構造を有しており、その開放端部に絶縁板12および電池蓋13が取り付けられて密閉されている。絶縁板12は、巻回電極体20と電池蓋13との間に、その巻回電極体20の巻回周面に対して垂直に配置されており、例えば、ポリプロピレンなどによって構成されている。電池蓋13は、例えば、電池缶11と同様の材料によって構成されており、それと同様に電極端子としての機能を有していてもよい。

【0115】

電池蓋13の外側には、正極端子となる端子板14が設けられており、その端子板14は、絶縁ケース16を介して電池蓋13から電気的に絶縁されている。この絶縁ケース16は、例えば、ポリブチレンテレフタレートなどによって構成されている。また、電池蓋13のほぼ中央には貫通孔が設けられており、その貫通孔には、端子板14と電気的に接続されると共にガスケット17を介して電池蓋13から電気的に絶縁されるように正極ピン15が挿入されている。このガスケット17は、例えば、絶縁材料によって構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

【0116】

電池蓋13の周縁付近には、開裂弁18および注入孔19が設けられている。開裂弁18は、電池蓋13と電気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起因して電池の内圧が一定以上となった場合に、電池蓋13から切り離されて内圧を開放するようになっている。注入孔19は、例えば、ステンレス鋼球からなる封止部材19Aにより塞がれている。

【0117】

巻回電極体20は、セパレータ23を介して正極21および負極22が積層および巻回されたものであり、電池缶11の形状に応じて扁平状になっている。正極21の端部(例えば内終端部)にはアルミニウムなどの金属材料によって構成された正極リード24が取

10

20

30

40

50

り付けられており、負極 22 の端部（例えば外終端部）にはニッケルなどの金属材料によって構成された負極リード 25 が取り付けられている。正極リード 24 は、正極ピン 15 の一端に溶接されて端子板 14 と電気的に接続されており、負極リード 25 は、電池缶 11 に溶接されて電気的に接続されている。

【0118】

正極 21 は、例えば正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 21B は、正極集電体 21A の片面だけに設けられていてもよい。正極集電体 21A および正極活物質層 21B の構成は、それぞれ上記した第 1 の二次電池における正極集電体 57A および正極活物質層 57B と同様である。

【0119】

負極 22 は、上記した負極 10 と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体 22A の両面に負極活物質層 22B が設けられたものである。負極集電体 22A および負極活物質層 22B の構成は、それぞれ上記した負極 10 における負極集電体 1 および負極活物質層 2 の構成と同様である。なお、図 3 および図 4 では、負極 22 における突起部およびめつき膜の図示を省略している。この負極 22 では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料における充電可能な容量が、正極 21 の放電容量よりも大きくなっているのが好ましい。

【0120】

また、セパレータ 23、およびセパレータ 23 に含浸された電解液も、それぞれ第 1 の二次電池のセパレータ 53、およびセパレータ 53 に含浸された電解液と同様である。

10

【0121】

この第 2 の二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0122】

まず、正極 21 を作製する。最初に、正極活物質と、正極結着材と、正極導電材とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどを用いて正極集電体 21A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。さらに、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて塗膜を圧縮成型して正極活物質層 21B を形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

【0123】

30

次に、上記した負極 10 の作製手順と同様に、基材の両面に突起部を形成してめつき膜で覆うことにより負極集電体 22A を作製し、その負極集電体 22A の両面に負極活物質層 22B を形成して負極 22 を作製する。

【0124】

次に、正極 21 および負極 22 を用いて巻回電極体 20 を作製する。最初に、正極集電体 21A に正極リード 24 を溶接などして取り付けると共に、負極集電体 22A に負極リード 25 を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 と負極 22 とを積層させたのち、長手方向において巻回させながら扁平な形状となるように成型することで、巻回電極体 20 を作製する。

【0125】

40

二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、電池缶 11 の内部に巻回電極体 20 を収納したのち、その巻回電極体 20 上に絶縁板 12 を配置する。続いて、正極リード 24 を正極ピン 15 に溶接などして接続させると共に、負極リード 25 を電池缶 11 に溶接などして接続させたのち、レーザ溶接などによって電池缶 11 の開放端部に電池蓋 13 を固定する。最後に、注入孔 19 から電池缶 11 の内部に電解液を注入してセパレータ 23 に含浸させたのち、その注入孔 19 を封止部材 19A で塞ぐ。これにより、図 3 および図 4 に示した二次電池が完成する。

【0126】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 21 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 23 に含浸された電解液を介して負極 22 に吸蔵される。一方、放電を行うと

50

、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して正極 2 1 に吸収される。

【 0 1 2 7 】

この角型の二次電池によれば、負極 2 2 が上記した負極 1 0 と同様の構成を有しているので、サイクル特性を向上させることができる。

【 0 1 2 8 】

また、電池缶 1 1 が固い金属製であれば、柔らかいフィルム製である場合と比較して、負極活物質層 2 2 B が膨張および収縮した際に負極 2 2 が破損しにくくなる。したがって、サイクル特性をより向上させることができる。この場合には、電池缶 1 1 がアルミニウムよりも固い鉄製であれば、より高い効果を得ることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の二次電池と同様である。

10

【 0 1 2 9 】

(第 3 の二次電池)

図 5 および図 6 は第 3 の二次電池の断面構成を表しており、図 6 では図 5 に示した巻回電極体 4 0 の一部を拡大して示している。第 3 の二次電池は、例えば、上記した第 1 および第 2 の二次電池と同様に、リチウムイオン二次電池である。この第 3 の二次電池は、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶 3 1 の内部に、所定の電解液を含浸したセパレータ 4 3 を介して正極 4 1 と負極 4 2 とが積層および巻回された巻回電極体 4 0 と、一対の絶縁板 3 2 , 3 3 とが収納されたものである。この電池缶 3 1 を含む電池構造は、いわゆる円筒型と呼ばれている。正極 4 1 は、例えば正極集電体 4 1 A の両面に正極活物質層 4 1 B が設けられたものであり、負極 4 2 は、例えば負極集電体 4 2 A の両面に負極活物質層 4 2 B が設けられたものである。正極集電体 4 1 A 、正極活物質層 4 1 B 、負極集電体 4 2 A 、負極活物質層 4 2 B およびセパレータ 4 3 の構成、ならびに電解液の組成は、それぞれ上記した第 1 の二次電池における正極集電体 5 7 A 、正極活物質層 5 7 B 、負極集電体 5 1 、負極活物質層 5 2 およびセパレータ 5 3 の構成、ならびに電解液の組成と同様である。なお、図 5 および図 6 では、負極 4 2 における突起部およびめっき膜の図示を省略している。

20

【 0 1 3 0 】

電池缶 3 1 は、例えば、上記した第 2 の二次電池における電池缶 1 1 と同様の金属材料によって構成されており、その一端部および他端部はそれぞれ閉鎖および開放されている。一対の絶縁板 3 2 , 3 3 は、巻回電極体 4 0 を上下から挟み、その巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

30

【 0 1 3 1 】

電池缶 3 1 の開放端部には、電池蓋 3 4 と、その内側に設けられた安全弁機構 3 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient : P T C 素子) 3 6 とが、ガスケット 3 7 を介してかしめられることによって取り付けられている。これにより、電池缶 3 1 の内部は密閉されている。電池蓋 3 4 は、例えば、電池缶 3 1 と同様の金属材料によって構成されている。安全弁機構 3 5 は、熱感抵抗素子 3 6 を介して電池蓋 3 4 と電気的に接続されている。この安全弁機構 3 5 では、内部短絡、あるいは外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上となった場合に、ディスク板 3 5 A が反転して電池蓋 3 4 と巻回電極体 4 0 との間の電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 3 6 は、温度の上昇に応じて抵抗が増大することによって電流を制限し、大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。ガスケット 3 7 は、例えば、絶縁材料によって構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

40

【 0 1 3 2 】

巻回電極体 4 0 の中心には、センターピン 4 4 が挿入されていてもよい。この巻回電極体 4 0 では、アルミニウムなどの金属材料によって構成された正極リード 4 5 が正極 4 1 に接続されていると共に、ニッケルなどの金属材料によって構成された負極リード 4 6 が負極 4 2 に接続されている。正極リード 4 5 は、安全弁機構 3 5 に溶接などされて電池蓋 3 4 と電気的に接続されており、負極リード 4 6 は、電池缶 3 1 に溶接などされて電気的

50

に接続されている。

【0133】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0134】

まず、例えば、上記した第2の二次電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体41Aの両面に正極活性物質層41Bを形成して正極41を作製すると共に、負極集電体42Aの両面に負極活性物質層42Bを形成して負極42を作製する。続いて、正極41に正極リード45を溶接などして取り付けると共に、負極42に負極リード46を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ43を介して正極41と負極42とを積層および巻回させて巻回電極体40を作製したのち、その巻回中心にセンターピン44を挿入する。続いて、一対の絶縁板32, 33で挟みながら巻回電極体40を電池缶31の内部に収納すると共に、正極リード45の先端部を安全弁機構35に溶接し、負極リード46の先端部を電池缶31に溶接する。続いて、電池缶31の内部に電解液を注入してセパレータ43に含浸させる。最後に、電池缶31の開口端部に電池蓋34、安全弁機構35および熱感抵抗素子36をガスケット37を介してかしめて固定する。これにより、図5および図6に示した二次電池が完成する。

【0135】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極41からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極42に吸収される。一方、放電を行うと、例えば、負極42からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極41に吸収される。

【0136】

この円筒型の二次電池によれば、負極42が上記した負極10と同様の構成を有しているので、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第1の二次電池と同様である。

【0137】

(第4の二次電池)

図7は第4の二次電池の分解斜視構成を表しており、図8は図7に示したVIII-VIII線に沿った断面を拡大して示している。第4の二次電池は、上記した第1～第3の二次電池と同様に、リチウムイオン二次電池である。この第4の二次電池は、主に、フィルム状の外装部材60の内部に、正極リード71および負極リード72が取り付けられた巻回電極体70が収納されたものである。この外装部材60を含む電池構造は、いわゆるラミネートフィルム型と呼ばれている。

【0138】

正極リード71および負極リード72は、例えば、外装部材60の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード71は、例えば、アルミニウムなどの金属材料によって構成されており、負極リード72は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によって構成されている。これらの金属材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【0139】

外装部材60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がこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムによって構成されている。この外装部材60は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体70と対向するように、2枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着あるいは接着剤によって互いに接着された構造を有している。

【0140】

外装部材60と正極リード71および負極リード72との間には、外気の侵入を防止するため密着フィルム61が挿入されている。この密着フィルム61は、正極リード71および負極リード72に対して密着性を有する材料によって構成されている。このような材料としては、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が挙げられる。

【0141】

なお、外装部材60は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムによって構成されていてもよいし、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って構成されていてもよい。

【0142】

巻回電極体70は、セパレータ75および電解質76を介して正極73と負極74とが積層および巻回されたものであり、その最外周部は、保護テープ77によって保護されている。

【0143】

正極73は、例えば正極集電体73Aの両面に正極活物質層73Bが設けられたものであり、負極74は、例えば負極集電体74Aの両面に負極活物質層74Bが設けられたものである。正極集電体73A、正極活物質層73B、負極集電体74A、負極活物質層74Bおよびセパレータ73の構成は、それぞれ上記した第1の二次電池における正極集電体57A、正極活物質層57B、負極集電体51、負極活物質層52およびセパレータ53の構成と同様である。なお、図7および図8では、負極74における突起部およびめっき膜の図示を省略している。

10

【0144】

電解質76は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状の電解質である。ゲル電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で1mS/cm以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。

20

【0145】

高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン、あるいはポリカーボネートなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。電気化学的に安定だからである。

30

【0146】

電解液の組成は、第1の二次電池における電解液の組成と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質76において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることができないイオン伝導性を有するものまで含む広い概念である。したがって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0147】

なお、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質76に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ75に含浸される。

【0148】

40

このゲル状の電解質76を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順によって製造される。

【0149】

第1の製造方法では、最初に、例えば上記した第2の二次電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体73Aの両面に正極活物質層73Bを形成して正極73を作製すると共に、負極集電体74Aの両面に負極活物質層74Bを形成して負極74を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製して正極73および負極74に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質76を形成する。続いて、正極集電体73Aに正極リード71を取り付けると共に、負極集電体74Aに負極リード72を取り付ける。続いて、電解質76が形成された正極73

50

と負極 7 4 とをセパレータ 7 5 を介して積層および巻回したのち、その最外周部に保護テープ 7 7 を接着させて巻回電極体 7 0 を作製する。最後に、例えば、2枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回電極体 7 0 を挟み込んだのち、その外装部材 6 0 の外縁部同士を熱融着などで接着させて巻回電極体 7 0 を封入する。この際、正極リード 7 1 および負極リード 7 2 と外装部材 6 0 との間に、密着フィルム 6 1 を挿入する。これにより、図 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【0150】

第 2 の製造方法では、最初に、正極 7 3 に正極リード 7 1 を取り付けると共に、負極 7 4 に負極リード 7 2 を取り付ける。続いて、セパレータ 7 5 を介して正極 7 3 と負極 7 4 とを積層して巻回させたのち、その最外周部に保護テープ 7 7 を接着させて、巻回電極体 7 0 の前駆体である巻回体を作製する。続いて、2枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させて、袋状の外装部材 6 0 の内部に巻回体を収納する。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調製して袋状の外装部材 6 0 の内部に注入したのち、外装部材 6 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱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 7 6 を形成する。これにより、図 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【0151】

第 3 の製造方法では、最初に、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 7 5 を用いることを除き、上記した第 2 の製造方法と同様に、巻回体を形成して袋状の外装部材 6 0 の内部に収納する。このセパレータ 7 5 に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体、すなわち単独重合体、共重合体あるいは多元共重合体などが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、高分子化合物は、上記したフッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の 1 種あるいは 2 種以上の高分子化合物を含んでいてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 6 0 の内部に注入したのち、その外装部材 6 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材 6 0 に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ 7 5 を正極 7 3 および負極 7 4 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化して電解質 7 6 が形成されるため、図 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【0152】

この第 3 の製造方法では、第 1 の製造方法と比較して、二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 の製造方法では、第 2 の製造方法と比較して、高分子化合物の原料であるモノマーや溶媒などが電解質 7 6 中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御されるため、正極 7 3 、負極 7 4 およびセパレータ 7 5 と電解質 7 6 との間ににおいて十分な密着性が得られる。

【0153】

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 7 4 が上記した負極 1 0 と同様の構成を有しているので、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の二次電池と同様である。

【実施例】

【0154】

本発明の実施例について詳細に説明する。

【0155】

(実施例 1 - 1)

以下の手順により、図 2 に示したコイン型の二次電池を製造した。この際、負極 5 0 の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるよう

10

20

30

40

50

にした。

【0156】

最初に、正極57を作製した。まず、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを0.5:1のモル比で混合したのち、空気中において900度で5時間焼成することにより、平均粒径が5μmのリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)を得た。続いて、正極活物質として上記のリチウムコバルト複合酸化物96質量部と、正極導電材としてカーボンブラック1質量部と、正極結着材としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。さらに、帯状のアルミニウム箔(厚さ=15μm)からなる正極集電体57Aの一面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型することにより、正極活物質層57Bを形成した。最後に、正極活物質層57Bが形成された正極集電体57Aを直径15.5mmのペレットとなるように打ち抜くことにより正極57を得た。

【0157】

次に、負極50を作製した。まず、基材51Aとして、粗面化処理がなされていない厚さ15μmの電解銅箔を用意したのち、その基材51Aの一面に電解析出法により銅微粒子からなる突起部51Bを形成した。詳細には、硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)50g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1g/dm³とを含むめっき浴を30に保持し、30A/dm²の電流密度で5秒間通電することで、平均径が2.0μmの微細な銅粒子を析出させた。続いて、めっき処理(被せめっき)を行い、突起部51Bと基材51Aとを連続して覆うめっき膜51Cを形成した。ここでは、硫酸コバルト7水和物($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)100g/dm³と、ホウ酸10g/dm³とを含むめっき浴を60に保持し、10A/dm²の電流密度で15秒間通電することで、コバルトからなるめっき膜51Cを形成した。また、重量比X/Y=1.0(Xはめっき膜51Cの単位面積当たりの重量であり、Yは基材51Aおよび突起部51Bの単位面積当たりの合計の重量である)となるようにした。この結果、表面粗さがRz値で2.5μmである負極集電体51を得た。こののち、電子ビーム蒸着法により、負極集電体51の一面にケイ素からなる厚さ6μmの負極活物質層52を形成し、さらに直径16mmのペレットとなるように打ち抜くことにより負極50を得た。

【0158】

なお、重量X,Yは、例えば以下のようにして求めることができる。重量Xは、例えば突起物51Bを形成する前の基材51Aの重量と、基材51Aに突起物51Bおよびめっき膜51Cを形成した後の全体の重量とを比較することで求めることができる。基材51Aの重量は、その厚みから算出することもできる。また、重量Yについては、誘導結合プラズマ(ICP)分析やエネルギー分散型X線分析(EDS)などにより、突起物51Bおよびめっき膜51Cを形成した負極集電体51全体での元素(ここでは銅およびコバルト)の存在比率を求め、全体の重量および重量Xとの関係から算出できる。

【0159】

続いて、正極57、負極50、および微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ53を、正極活物質層57Bと負極活物質層52とがセパレータ53を介して対向するように積層したのち、外装缶54に収容した。そののち、電解液を注入し、ガスケット56を介して外装カップ55を被せてかしめることにより、コイン型の二次電池を完成させた。

【0160】

ここで、電解液については、溶媒として炭酸エチレン(EC)と炭酸ジエチル(DEC)と炭酸ビニレン(VC)とを混合したのち、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を溶解させたものを用いた。この際、溶媒の組成(EC:DEC:VC)を重量比で30:60:10とし、 LiPF_6 の含有量を溶媒に対して1.0mol/kgとした。

【0161】

10

20

30

40

50

(実施例 1 - 2)

硫酸ニッケル 6 水和物 (NiSO₄ · 6H₂O) 200 g / dm³ と、ホウ酸 30 g / dm³ とを含むめっき浴を用い、ニッケルからなるめっき膜 51 C を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0162】

(実施例 1 - 3)

硫酸鉄 7 水和物 (FeSO₄ · 7H₂O) 250 g / dm³ と、塩化鉄 6 水和物 (FeCl₃ · 6H₂O) 100 g / dm³ とを含むめっき浴を用い、鉄からなるめっき膜 51 C を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

10

【0163】

(実施例 1 - 4)

市販の亜鉛めっき浴 (例えば高純度化学製) を用い、亜鉛からなるめっき膜 51 C を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0164】

(実施例 1 - 5)

市販の鉄コバルト合金めっき浴 (例えば高純度化学製) を用い、鉄コバルト合金 (FeCo) からなるめっき膜 51 C を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

20

【0165】

(比較例 1 - 1)

硫酸銅 5 水和物 (CuSO₄ · 5H₂O) 200 g / dm³ と、硫酸 100 g / dm³ とを含むめっき浴を用い、銅からなるめっき膜 51 C を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0166】

(比較例 1 - 2 4

めっき膜 51 C を形成しなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0167】

これらの実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 および比較例 1 - 1 , 1 - 2 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

30

【0168】

具体的には、23 の雰囲気中において以下の要領で充放電を行った。まず充電については、電池電圧が 4.2 V に到達するまで 0.2 C の定電流で定電流充電を行い、引き続き 4.2 V の定電圧で電流値が 0.05 C に到達するまで定電圧充電した。次に、放電については、電池電圧が 2.5 V に到達するまで 0.2 C の定電流で定電流放電を行った。この充電と放電との組み合わせを 1 サイクルとし、100 サイクルまで充放電を繰り返し行い、放電容量維持率 (サイクル特性) として、1 サイクル目の放電容量に対する 100 サイクル目の放電容量の比率、すなわち、放電容量維持率 (%) = (100 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) × 100 を算出した。

40

【0169】

なお、上記したサイクル特性を調べる際の手順および条件は、以降の一連の実施例および比較例に関する同特性の評価についても同様である。

【0170】

【表1】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

	めっき膜	重量比 X/Y	表面粗さ Rz	放電容量 維持率
	—	—	μm	%
実施例 1-1	Co	1.0	2.5	79
実施例 1-2	Ni	1.0	2.5	78
実施例 1-3	Fe	1.0	2.5	74
実施例 1-4	Zn	1.0	2.5	65
実施例 1-5	FeCo	1.0	2.5	76
比較例 1-1	Cu	1.0	2.5	53
比較例 1-2	—	1.0	2.5	10

【0171】

30

表1に示したように、実施例1-1～1-5では、基材51Aとしての電解銅箔に銅微粒子からなる突起部51Bを設けると共に、それらを覆うように銅以外の金属からなるめっき膜51Cを設けるようにしたので、銅からなるめっき膜51Cを形成した場合(比較例1-1)やめっき膜51Cを形成しなかった場合(比較例1-2)と比べ、放電容量維持率が高くなった。これは、実施例1-1～1-5において、基材51Aに設けられた突起部51Bがめっき膜51Cにより強固に保護されてアンカー効果を十分に発揮し、負極集電体51と負極活物質層52との密着性および集電性を向上させた結果と考えられる。特に、鉄、コバルト、ニッケル、およびFeCoからなるめっき膜51Cを設けた場合には、より効果的であることがわかった。なお、めっき膜51Cの存在しない比較例1-2では、負極集電体と銅粒子との密着性が極めて弱く、放電容量維持率も極めて低い値となつた。

40

【0172】

(実施例2-1～2-8)

めっき膜51Cの形成時における通電時間を調整することにより、重量比X/Yを後出の表2に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここで、表面粗さRzについては、突起部51Bを析出させる際、めっき浴に所定の添加剤を加えるなどして大きく変動しないようにした。

【0173】

これらの実施例2-1～2-8の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表2に示した結果が得られた。

50

【0174】

【表2】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

	めっき膜	重量比 X/Y	表面粗さ Rz	放電容量 維持率
実施例 1-1	Co	1.0	2.5	79
実施例 2-1	Co	0.4	2.6	66
実施例 2-2	Co	0.5	2.9	73
実施例 2-3	Co	1.5	2.6	78
実施例 2-4	Co	2.5	2.8	81
実施例 2-5	Co	3.5	2.5	79
実施例 2-6	Co	4.5	2.6	78
実施例 2-7	Co	5.0	2.4	74
実施例 2-8	Co	5.1	2.4	68

【0175】

表2に示したように、重量比X/Yが0.5よりも大きく5.0未満である場合に、特に高い放電容量維持率が得られた。

【0176】

(実施例3-1)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)50g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1.2g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0177】

(実施例3-2)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)45g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1.5g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0178】

10

20

30

40

50

(実施例3-3)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)40g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン2.0g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0179】

(実施例3-4)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)40g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1.5g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。 10

【0180】

(実施例3-5)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)35g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1.2g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0181】

(実施例3-6)

突起部51Bを形成する際、硫酸銅5水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)30g/dm³と、硫酸100g/dm³と、ゼラチン1.0g/dm³とを含むめっき浴を用いると共に通電時間を調整することにより、表面粗さRzを後出の表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。 20

【0182】

これらの実施例3-1~3-6の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表3に示した結果が得られた。

【0183】

【表3】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

	めつき膜	重量比 X/Y	表面粗さ Rz	放電容量 維持率
実施例 1-1	Co	1.0	2.5	79
実施例 3-1	Co	1.0	3.1	78
実施例 3-2	Co	1.0	3.2	82
実施例 3-3	Co	1.0	3.8	83
実施例 3-4	Co	1.0	4.6	82
実施例 3-5	Co	1.0	5.2	81
実施例 3-6	Co	1.0	5.3	78

【0184】

表3に示したように、重量比X/Yが1.0の場合、表面粗さRz値が3.2μm以上5.2μm以下である場合に、特に高い放電容量維持率が得られた。

【0185】

(実施例4-1)

溶媒としてECおよびVCに代えて、化5に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルの1種である4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を加え、溶媒の組成(FEC:DEC)を重量比で50:50に変更したことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0186】

(実施例4-2)

溶媒としてVCに代えて、化5に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルの1種である4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)を加え、溶媒の組成(FEC:DEC:DFEC)を重量比で30:65:5に変更したことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0187】

(実施例4-3, 4-4)

電解液に添加剤として、酸無水物であるスルホ安息香酸無水物(SBAH:実施例4-3)あるいはスルホプロピオン酸無水物(SPAH:実施例4-4)を加えたことを除き、他は実施例4-2と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、電解液中におけるSBAHおよびSPAHの含有量を1重量%とした。この「1重量%」は、溶媒全体

10

20

30

40

50

を100重量%としたとき、1重量%に相当する分だけP R S等を添加したという意味である。

【0188】

(実施例4-5)

電解質塩として、さらに四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を加え、LiPF₆の含有量を0.9mol/kg、LiBF₄の含有量を0.1mol/kgに変更したことを除き、他は実施例4-2と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0189】

これらの実施例4-1~4-5の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表4に示した結果が得られた。

【0190】

【表4】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

重量比X/Y:1.0

負極集電体の表面粗さRz:2.5μm

めっき膜	電解液							放電容量維持率		
		溶媒(重量%)					電解質塩	その他		
		-	EC	DEC	FEC	DFEC	VC	mol/kg	重量%	%
実施例1-1	Co	30	60	-	-	10	LiPF ₆ :1	-	79	20
実施例4-1	Co	-	50	50	-	-	LiPF ₆ :1	-	89	
実施例4-2	Co	30	65	-	5	-	LiPF ₆ :1	-	91	
実施例4-3	Co	30	65	-	5	-	LiPF ₆ :1	SBAH:1	90	30
実施例4-4	Co	30	65	-	5	-	LiPF ₆ :1	SPAH:1	92	
実施例4-5	Co	30	65	-	5	-	LiPF ₆ :0.9 LiBF ₄ :0.1	-	93	

【0191】

表4に示したように、溶媒としてFECやDFECを加えた場合には、放電容量維持率が、よりいっそう向上することがわかった。また、電解液中に添加剤としてSBAHやSPAHを加えた場合(実施例4-3, 4-4)、あるいは電解質塩としてLiBF₄を加えた場合(実施例4-5)においても、それらを加えない場合(実施例4-2)とほぼ同様の結果が得られた。

【0192】

(実施例5-1~5-6)

電解析出法によって銅粒子を形成する際の通電時間を調整することで、突起部51Bの平均径を後出の表5に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この場合においても、表面粗さRzが大きく変動しないようにした。

10

20

30

40

50

【0193】

これらの実施例5-1～5-6の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。なお、表5には、併せて表面粗さRzの値についても示した。

【0194】

【表5】

負極活性物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

	めっき膜	突起部の平均径	表面粗さRz	放電容量維持率	10
実施例5-1	Co	0.4	1.9	71	
実施例5-2	Co	0.5	2.2	73	
実施例5-3	Co	1.0	2.4	74	20
実施例1-1	Co	2.0	2.5	79	
実施例5-4	Co	4.0	2.3	76	
実施例5-5	Co	5.0	2.4	73	
実施例5-6	Co	5.1	2.4	72	30

【0195】

表5に示したように、突起部51Bの平均径が0.5μm以上5.0μm以下の場合に、特に高い放電容量維持率が得られた。

【0196】

なお、上記実施例および比較例では、いずれも電解析出法により銅微粒子からなる突起部51Bを形成するようにしたが、以下のようにして基材51Aの表面に突起部1Bを設けた場合にも同様の傾向が見られた。すなわち、銅微粒子の粉末をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを作製し、そのスラリーを基材51Aに均一に塗布したのち焼結させて突起部1Bを形成するようにした場合にも、上記実施例および比較例と同様の結果が得られた。

【0197】

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(Na)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、電極反応物質を吸蔵および放出

することが可能な正極活物質などは、その電極反応物質に応じて選択される。

【0198】

また、上記実施の形態および実施例では、円筒型および扁平型（楕円型）の巻回構造を有する電池素子（巻回電極体）を備えた二次電池やコイン型の二次電池について具体的に例示して説明したが、本発明は、多角形型の巻回構造を有する電池素子を備えた二次電池、または、正極および負極を折り畳んだ構造、あるいは複数積層した構造など他の構造を有する電池素子を備えた二次電池についても同様に適用することができる。加えて、本発明は、角型などの他の外装形状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。

【0199】

また、上記実施の形態および実施例では、電解質として液状の電解液を用いる場合について説明したが、電解液を高分子化合物などの保持体に保持させたゲル状の電解質を用いるようにしてもよい。このような高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、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、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフオスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に電気化学的安定性の点からはポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。電解液に対する高分子化合物の割合は、これらの相溶性によってもことなるが、通常、電解液の5質量%以上50質量%以下に相当する高分子化合物を添加することができる。

【0200】

さらにまた、上記実施の形態および実施例では、本発明の二次電池の負極集電体における表面粗さおよび重量比X/Yについて、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明したが、その説明は、それらの各パラメータが上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、各パラメータが上記した範囲から多少外れてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0201】

【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備えた第1の二次電池の構成を表す断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第2の二次電池の構成を表す断面図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のIV-IV線に沿った矢視方向の構成を表す断面図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第3の二次電池の構成を表す断面図である。

【図6】図5に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図7】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第4の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図8】図7に示した巻回電極体のVIII-VIII線に沿った矢視方向の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

【0202】

10, 22, 42, 50…負極、1, 22A, 42A, 51…負極集電体、1A, 51A…基材、1B, 51B…突起部、1C, 51C…めっき膜、2, 22B, 42B, 52

10

20

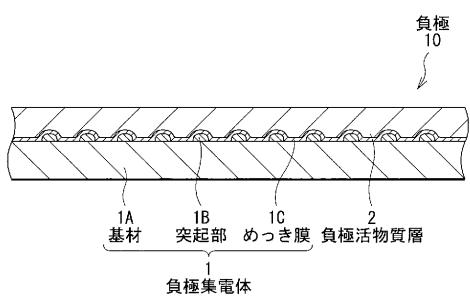
30

40

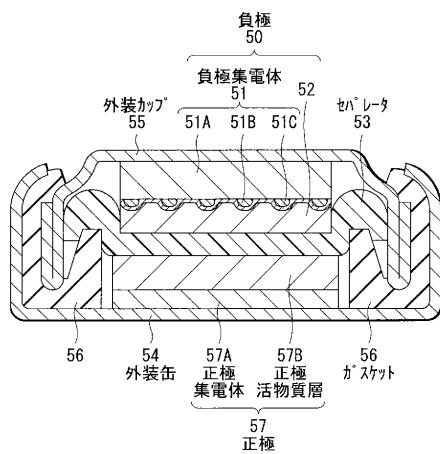
50

...負極活物質層、21, 41, 57, 73...正極、21A, 41A, 57A, 73A...正極集電体、21B, 41B, 57B, 73B...正極活物質層、11, 31...電池缶、12, 32, 33...絶縁板、13, 34...電池蓋、14...端子板、15...正極ピン、16...絶縁ケース、17, 37, 56...ガスケット、18...開裂弁、19...注入孔、19A...封止部材、20, 40, 70...巻回電極体、23, 43, 53, 75...セパレータ、24, 45, 71...正極リード、25, 46, 72...負極リード、35A...ディスク板、35...安全弁機構、36...熱感抵抗素子、44...センターピン、54...外装缶、55...外装カップ、60...外装部材、61...密着フィルム、76...電解質、77...保護テープ。

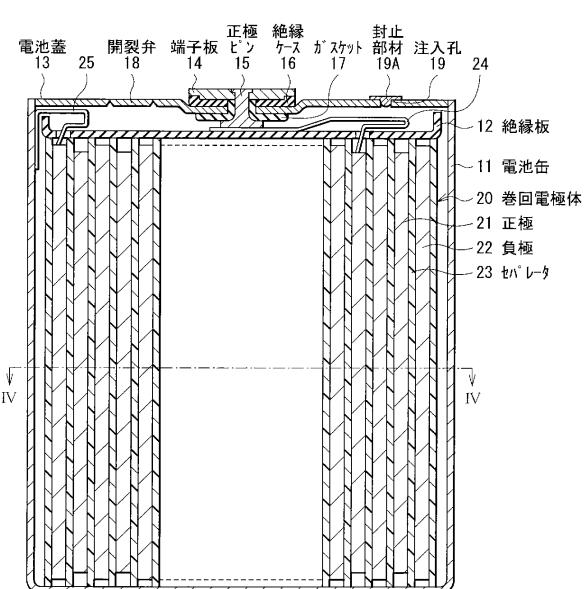
【図1】



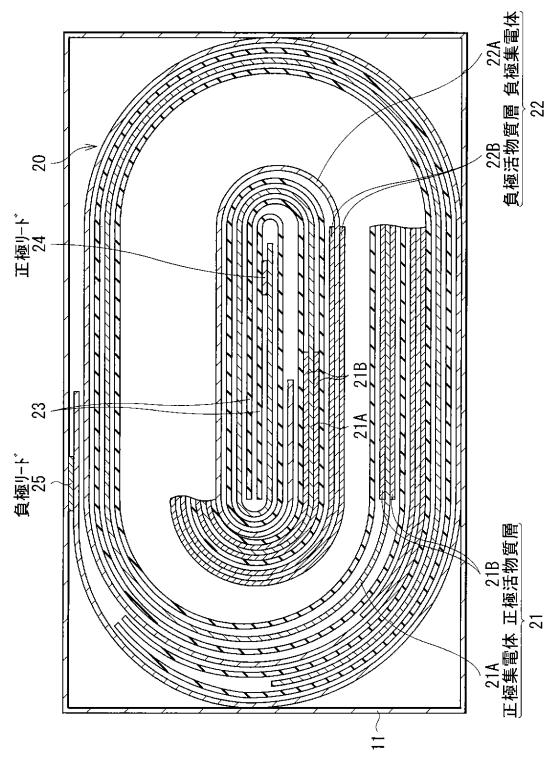
【図2】



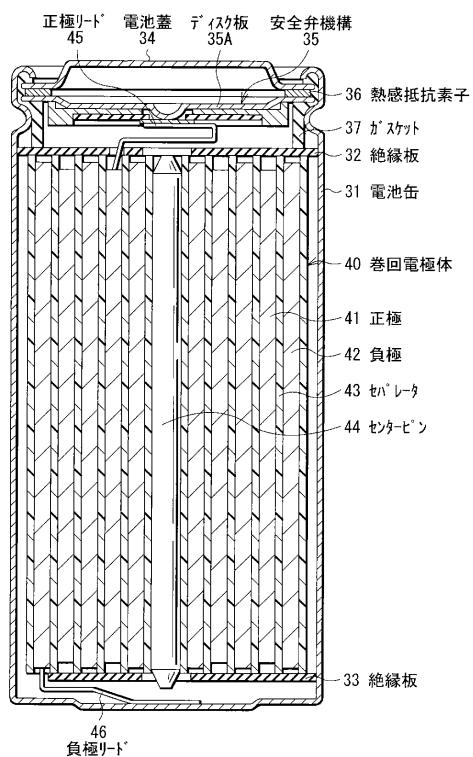
【図3】



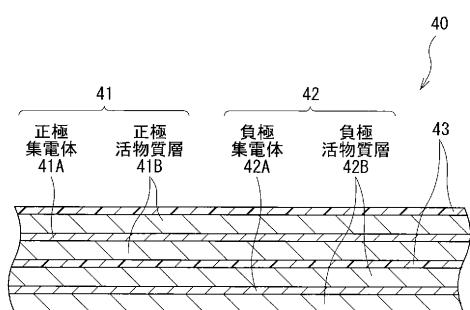
【図4】



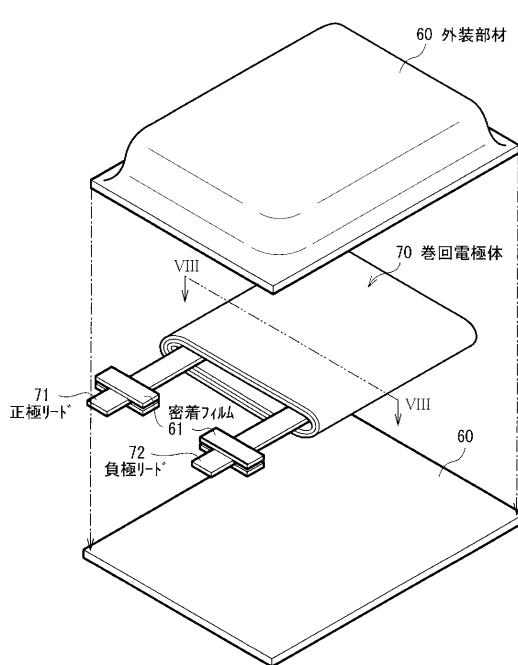
【図5】



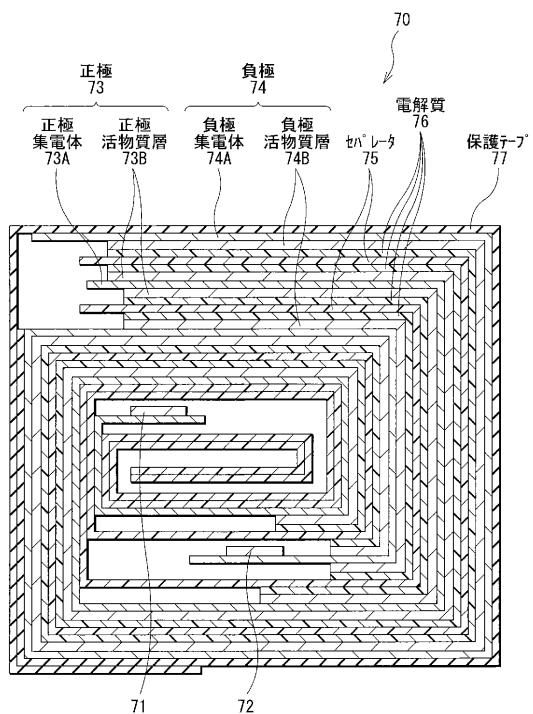
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 10/052 (2010.01)	H 01M 10/052
H 01M 10/0567 (2010.01)	H 01M 10/0567
H 01M 4/134 (2010.01)	H 01M 4/134

(56)参考文献 特開2006-269362 (JP, A)
特開2008-010320 (JP, A)
特開2008-004535 (JP, A)
特開2009-087561 (JP, A)
特開2008-077993 (JP, A)
特開2007-026913 (JP, A)
国際公開第2008/038798 (WO, A1)
特開2008-098094 (JP, A)
特開2002-319408 (JP, A)
特開2005-197205 (JP, A)
特開2005-350761 (JP, A)
特開2006-190514 (JP, A)
特開2006-294373 (JP, A)
特開2008-041307 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M	4 / 66
H 01M	4 / 13
H 01M	10 / 05