

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093439号
(P5093439)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/134	(2010.01) HO 1 M 4/02 105
HO 1 M 10/052	(2010.01) HO 1 M 10/00 102
HO 1 M 10/058	(2010.01) HO 1 M 10/00 115
HO 1 M 4/64	(2006.01) HO 1 M 4/64 A
HO 1 M 4/70	(2006.01) HO 1 M 4/70 A

請求項の数 12 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-102814 (P2006-102814)
(22) 出願日	平成18年4月4日 (2006.4.4)
(65) 公開番号	特開2007-280665 (P2007-280665A)
(43) 公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)

審査請求日 平成21年4月2日 (2009.4.2)

(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	廣瀬 貴一 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	川瀬 賢一 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】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解質を備え、

前記正極は、正極集電体と、この正極集電体に設けられた正極活物質層とを有し、

前記負極は、帯状の負極集電体と、この負極集電体の両面に設けられ、ケイ素(Si)およびスズ(Sn)の少なくとも一方を構成元素として含む負極活物質層とを有し、

前記負極には、少なくとも前記負極活物質層の前記正極活物質層と対向する領域において、前記負極集電体および前記負極活物質層を貫通するように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、前記負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも1つ形成された

二次電池。

【請求項 2】

前記貫通部の延長方向は、前記負極集電体の長さ方向に対して平行であるか、または前記負極集電体の長さ方向とのなす角度が60度以下である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 3】

前記貫通部の長さ方向成分における1つの長さは、前記負極活物質層の長さの25%以上である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 4】

前記貫通部の長さ方向成分における1つの長さは、前記負極活物質層の長さの50%以上である、請求項1記載の二次電池。

【請求項 5】

前記貫通部の長さ方向成分における 1 つの長さは、前記負極活物質層の長さの 70 % 以上である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

前記貫通部が複数設けられた、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】

前記貫通部の幅は、0.1 mm 以上 5 mm 以下である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 8】

前記負極集電体と前記負極活物質層とは、少なくとも一部において合金化している、請求項 1 記載の二次電池。

10

【請求項 9】

前記負極活物質層は、気相法、溶射法、焼成法、および液相法からなる群のうちの 1 以上 の方法により、少なくとも一部が形成された、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極集電体の表面粗度 R_a 値は、0.1 μm 以上である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 11】

前記正極活物質層は、前記貫通部と対向する部分の少なくとも一部に溝を有する、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 12】

前記正極、負極および電解質は、電池缶の内部に収納された、請求項 1 記載の二次電池。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、構成元素としてケイ素 (Si) およびスズ (Sn) の少なくとも一方を含む負極を用いた二次電池に関する。

【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はリチウムイオン二次電池があるが、現在実用化されているもの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、負極にケイ素またはスズなどを用いることが検討されており、最近では、気相法などにより負極集電体に負極活物質層を形成することも報告されている（例えば、特許文献 1 ~ 3 参照）。

30

【0003】

ところが、ケイ素またはスズなどは、充放電に伴う膨張収縮が大きいので、負極活物質層の脱落などが生じてサイクル特性が低下したり、負極集電体が変形して負極にしわが発生し電池が膨れてしまうなどの問題があった。そこで、負極活物質層に溝を形成したり、負極集電体に切り込みを入れることにより、膨張収縮による応力を緩和し、特性を向上させることが検討されている（例えば、特許文献 4, 5 参照）。

40

【特許文献 1】特開平 8-50922 号公報**【特許文献 2】特許第 2948205 号公報****【特許文献 3】特開平 11-135115 号公報****【特許文献 4】特開 2003-17040 号公報****【特許文献 5】特開 2003-17069 号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、負極活物質層に溝を形成する方法では、十分な効果を得るには容量が低

50

下してしまうという問題があった。また、負極集電体に切り込みを入れる方法では、負極活物質層の膜厚を均一とすることが難しく、リチウム(Li)の析出などが起こり、十分なサイクル特性を得ることができないという問題があった。

【0005】

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、膨張収縮による応力を緩和することができる負極を用いた二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解質を備え、正極は、正極集電体と、この正極集電体に設けられた正極活物質層とを有し、負極は、帯状の負極集電体と、この負極集電体の両面に設けられ、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負極活物質層とを有し、負極には、少なくとも負極活物質層の正極活物質層と対向する領域において、負極集電体および負極活物質層を貫通するように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して少なくとも1つ形成されたものである。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明による二次電池によれば、負極の少なくとも正極活物質層と対向する領域において、負極集電体および負極活物質層を貫通するように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部を、負極集電体の長さ方向成分を含むように延長して形成するようにしたので、負極活物質層の膨張収縮により負極集電体にかかる応力を緩和し、しわの発生を抑制することができる。よって、負極活物質層の剥離および負極の厚みの増加を抑制することができる。従って、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と共に、二次電池の膨れを抑制することができる。

20

【0009】

特に、貫通部の延長方向を負極集電体の長さ方向に対して平行とするか、または負極集電体の長さ方向とのなす角度が60度以下となるようにすれば、また、貫通部の長さ方向成分における1つの長さを負極活物質層の長さの25%以上、更には50%以上、更には70%以上とするようにすれば、また、貫通部を複数設けるようにすれば、また、貫通部の幅を0.1mm以上5mm以下とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

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。

【0011】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる角型といわれるものであり、ほぼ中空角柱状の電池缶11の内部に電池素子20を有している。電池缶11は金属製の容器であり、例えば、アルミニウム(Al)、アルミニウム合金、ニッケル(Ni)、ニッケル合金、鉄(Fe)、または鉄合金により構成されている。電池缶11の表面には、めっき処理がされていてもよく、また樹脂などによるコーティングがされていてもよい。電池缶11の内部には、また、電池素子20を挟むように一対の絶縁板12,13が配置されている。電池缶11の一端部は閉鎖され、他端部は開放されており、この開放端部は電池蓋14により封口されている。電池蓋14には、絶縁部材15を介して、端子ピン16が配設されている。電池蓋14および端子ピン16は、例えば、電池缶11と同様の金属材料により構成されている。

40

【0012】

電池素子20は、例えば、帯状の負極21と帯状の正極22とをセパレータ23を介して積層し、長さ方向に楕円状または扁平状に多数回巻回した構造を有している。負極21にはニッケルなどよりなる負極リード24が接続されており、正極22にはアルミニウム

50

などよりなる正極リード 25 が接続されている。負極リード 24 は電池缶 11 と電気的に接続されており、正極リード 25 は端子ピン 16 と電気的に接続されている。

【0013】

負極 21 は、例えば、帯状の負極集電体 21A と、負極集電体 21A の両面に設けられた負極活物質層 21B とを有している。なお、負極活物質層 21B は、負極集電体 21A の全面に設けられていても、一部に設けられていてもよい。また、負極集電体 21A の両面で負極活物質層 21B の設けられている領域が一致していても一致していなくてもよい、負極集電体 21A の片面のみに負極活物質層 21B が設けられている領域が存在してもよい。

【0014】

負極集電体 21A は、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも 1 種を含む金属材料により構成されていることが好ましい。リチウムと金属間化合物を形成すると、充放電に伴い膨張および収縮し、構造破壊が起こって、集電性が低下する他、負極活物質層 21B を支える能力が小さくなるからである。なお、本明細書において金属材料には、金属元素の単体だけでなく、2 種以上の金属元素あるいは 1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とからなる合金も含める。リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素としては、例えば、銅 (Cu)、ニッケル、チタン (Ti)、鉄あるいはクロム (Cr) が挙げられる。

【0015】

負極集電体 21A は、また、負極活物質層 21B と合金化する金属元素を含むことが好ましい。負極活物質層 21B と負極集電体 21A との密着性を向上させることができるからである。リチウムと金属間化合物を形成せず、負極活物質層 21B と合金化する金属元素としては、負極活物質層 21B が後述するように構成元素としてケイ素またはスズを含む場合には、例えば、銅、ニッケル、あるいは鉄が挙げられる。これらは強度および導電性の観点からも好ましい。

【0016】

なお、負極集電体 21A 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 21B と接する層をケイ素と合金化する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。

【0017】

負極集電体 21A の表面は粗化されていることが好ましく、表面粗度が Ra 値で 0.1 μm 以上であることが好ましく、0.2 μm 以上であればより好ましい。負極活物質層 21B と負極集電体 21A との密着性をより向上させることができるからである。また、負極集電体 21A の表面粗度 Ra 値は 3.5 μm 以下であることが好ましく、3.0 μm 以下であればより好ましい。表面粗度 Ra 値が高すぎると、負極活物質層 21B の膨張に伴い負極集電体 21A に亀裂が生じやすくなる恐れがあるからである。なお、表面粗度 Ra 値というのは JIS B 0601 に規定される算術平均粗さ Ra のことであり、負極集電体 21A のうち少なくとも負極活物質層 21B が設けられている領域の表面粗度 Ra が上述した範囲内であればよい。

【0018】

負極活物質層 21B 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んでいる。ケイ素およびスズはリチウムを吸収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。ケイ素およびスズは単体で含まれていてもよく、合金で含まれていてもよく、化合物で含まれていてもよい。

【0019】

負極活物質層 21B は、例えば、気相法、溶射法、焼成法および液相法からなる群のうちの 1 以上の方法により少なくとも一部が形成されたものであることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層 21B の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体 21A と負極活物質層 21B とを一体化することができ、負極活物質層 21B における電子伝導性を向上させることができるからである。なお、「焼成法」というのは、活

10

20

30

40

50

物質を含む粉末とバインダーとを混合し成形した層を、非酸化性雰囲気下等で熱処理することにより、熱処理前よりも体積密度が高く、より緻密な層を形成する方法を意味する。

【0020】

負極活物質層21Bは、また、負極集電体21Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体21Aと合金化していることが好ましい。上述したように、負極活物質層21Bと負極集電体21Aとの密着性を向上させることができるからである。具体的には、界面において負極集電体21Aの構成元素が負極活物質層21Bに、または負極活物質層21Bの構成元素が負極集電体21Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。なお、本願では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

【0021】

また、負極21には、負極集電体21Aおよび負極活物質層21Bを貫通するように切り抜かれまたは切り込まれた貫通部が、負極集電体21Aの長さ方向成分を含むように延長して少なくとも1つ形成されている。負極活物質層21Bの膨張収縮による応力を緩和し、しわの発生を抑制することができるからである。

【0022】

図2は、負極21の平面構成を展開した状態で表すものである。例えば、図2(1)から(7)に示したように、貫通部21Cは、1本でも複数でもよいが、複数設けられていた方が好ましい。負極21の全体にわたって平均して貫通部21Cが設けられていた方がより高い効果を得ることができるからである。また、貫通部21Cは、幅のない切り込み状のものでも幅のある切り抜き状のものでもよいが、幅があった方がより高い効果を得ることができるので好ましい。但し、幅をあまり広くすると容量が低下してしまうので、貫通部21Cの幅は0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。

【0023】

更に、貫通部21Cは、延長方向が負極集電体21Aの長さ方向成分を含んでいれば、長さ方向に対して平行でも平行でなくてもよい。但し、延長方向と長さ方向とのなす角度は60度以下であることが好ましく、平行であればより好ましい。加えて、貫通部21Cの長さ方向成分における1つの長さは、負極活物質層21Bの長さの25%以上であることが好ましく、50%以上であればより好ましく、70%以上であれば更に好ましい。または、貫通部21Cの長さ方向成分における1つの長さは、10mm以上であることが好ましく、100mm以上であればより好ましく、300mm以上であれば更に好ましい。長さ方向成分の長さを長くした方がより高い効果を得ることができるからである。なお、負極活物質層21Bの長さというのは、負極集電体21Aの両面に負極活物質層21Bが設けられている領域の長さである。また、複数の貫通部21Cを有する場合には、各貫通部21Cの延長方向、長さ、または幅は同一でもよいが、異なっていてもよい。

【0024】

正極22は、例えば、帯状の正極集電体22Aと、正極集電体22Aの両面に設けられた正極活物質層22Bとを有しており、正極活物質層22Bが負極活物質層21Bと対向するように配置されている。正極活物質層22Bは、正極集電体22Aの全面に設けられても、一部に設けられてもよい。また、正極集電体22Aの両面で正極活物質層22Bの設けられている領域が一致しても一致していないなくてもよく、正極集電体22Aの片面のみに正極活物質層22Bが設けられている領域が存在してもよい。正極集電体22A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。

【0025】

正極活物質層22Bは、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および放出することができる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バインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することができる正極材料としては、例えば、リチウムと遷移金属とを含むリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。高電圧を発生可能であると共に、高エネルギー密度を得ることができるからである。このリチウム遷移金属複合酸化物としては、例

えば、一般式 Li_xMO_2 で表されるものが挙げられる。Mは1種類以上の遷移金属元素を含み、例えばコバルト(Co)およびニッケルのうちの少なくとも一方を含むことが好ましい。xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05 < x < 1.10の範囲内の値である。このようなリチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ などが挙げられる。

【0026】

また、正極活物質層22Bには、全面において同一の厚みを有していてもよいが、例えば図3に示したように、負極21に設けられた貫通部21Cと対向する部分に溝22Cが形成されていてもよい。より高い効果を得ることができるからである。溝22Cは、貫通部21Cと少なくとも一部に対向していればよく、貫通部21Cと対向しない領域に設けられていてもよい。また、溝22Cの形状はどのようなものでもよく、図3(1)に示したように、正極集電体22Aまで達していてもよく、図3(2), (3)に示したように、正極活物質層22Bの途中まででもよい。

10

【0027】

セパレータ23は、負極21と正極22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23は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【0028】

セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、例えば、溶媒と電解質塩とを含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、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、炭酸エチルメチル、1,3-ジオキソール-2-オン、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、あるいは4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどの非水溶媒が挙げられる。溶媒はいずれか1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。例えば、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高沸点溶媒と、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルあるいは炭酸エチルメチルなどの低沸点溶媒とを混合して用いるようにすれば、高いイオン伝導度を得ることができるので好ましい。また、1,3-ジオキソール-2-オンあるいは4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどの不飽和結合を有する環式炭酸エステル、または、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどのハロゲン原子を有する炭酸エステル誘導体を用いるようにすれば、電解液の安定性を向上させることができるので好ましい。

20

【0029】

電解質塩としては、例えば、 $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$ あるいは $LiClO_4$ などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

30

【0030】

この二次電池は、例えば、次のようにして作製することができる。

【0031】

まず、負極集電体21Aに、例えば、気相法、溶射法、焼成法あるいは液相法により負極活物質層21Bを成膜し、負極21を作製する。また、それらの2以上の方法、更には他の方法を組み合わせて負極活物質層21Bを成膜するようにしてもよい。気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法が挙げられ、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、あるいはCVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法などが挙げられる。液相法としては例えば鍍金が挙げられる。なお、負極活物質層21Bを成膜したのち、必要に応じて真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行う。負極活物質層21Bを成膜する際に、負極活物質層21Bと負極集電体21Aとが合金化する場合もあるが、熱処理により合金化を促進させることができるからである。次いで、負極21に貫通部21Cを形成する。

40

【0032】

また、正極集電体22Aに正極活物質層22Bを成膜する。例えば、正極活物質と必要

50

に応じて導電材およびバインダーとを混合して正極集電体 22A に塗布し、圧縮成型することにより形成する。その際、必要に応じて正極活物質層 22B に溝 22C を形成してもよい。次いで、負極 21 に負極リード 24 を取り付けると共に、正極 22 に正極リード 25 を取り付ける。続いて、負極 21 と正極 22 とをセパレータ 23 を介して積層し、多数回巻回したのち、負極リード 24 の先端部を電池缶 11 に溶接すると共に、正極リード 25 の先端部を端子ピン 16 に電気的に接続して、巻回した負極 21 および正極 22 を一対の絶縁板 12, 13 で挟み電池缶 11 の内部に収納する。そののち、電解液を電池缶 11 の内部に注入し、セパレータ 23 に含浸させ、電池缶 11 の開放端部を電池蓋 14 により封口する。これにより図 1 に示した二次電池が得られる。

【0033】

10

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 22 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 21 に吸収される。放電を行うと、例えば、負極 21 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 22 に吸収される。その際、負極活物質層 21B は大きく膨張収縮するが、負極 21 には貫通部 21C が設けられているので、応力が緩和され、しわの発生が抑制される。

【0034】

このように本実施の形態によれば、負極集電体 21A と負極活物質層 21B とを貫通する貫通部 21C を長さ方向成分を含むように延長して形成するようにしたので、膨張収縮による応力を緩和することができ、しわの発生を抑制することができる。よって、負極活物質層 21B の剥離および負極 21 の厚みの増加を抑制することができる。従って、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と共に、電池の膨れを抑制することができる。

20

【0035】

特に、貫通部 21C の延長方向を負極集電体 21A の長さ方向に対して平行とするか、または負極集電体 21A の長さ方向とのなす角度が 60 度以下となるようにすれば、また、貫通部 21C の長さ方向成分における 1 つの長さを負極活物質層 21B の長さの 25 % 以上、更には 50 % 以上、更には 70 % 以上とするようにすれば、また、貫通部 21C を複数設けるようにすれば、また、貫通部 21C の幅を 0.1 mm 以上 5 mm 以下とするようすれば、より高い効果を得ることができる。

【0036】

30

(第 2 の実施の形態)

図 4 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、リード 31, 32 が取り付けられた電池素子 30 をフィルム状の外装部材 40 の内部に収容したものである。リード 31, 32 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れており、外装部材 40 の内部から外部に向かい例えは同一方向にそれぞれ導出されている。

【0037】

外装部材 40 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 40 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子 30 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 40 とリード 31, 32 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 41 が挿入されている。密着フィルム 41 は、リード 31, 32 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。なお、外装部材 40 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。

40

【0038】

図 5 は、図 4 に示した電池素子 30 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。電池素子 30 は、帯状の負極 33 と帯状の正極 34 とをセパレータ 35 および電解質 36 を

50

介して積層し、楕円状または扁平状に多数回巻回したものであり、最外周部は保護テープ37により保護されている。負極33は帯状の負極集電体33Aの両面に負極活物質層33Bが設けられており、正極34も帯状の正極集電体34Aの両面に正極活物質層34Bが設けられている。負極集電体33A、負極活物質層33B、正極集電体34A、正極活物質層34Bおよびセパレータ35の構成は、第1の実施の形態で説明した負極集電体21A、負極活物質層21B、正極集電体22A、正極活物質層22Bおよびセパレータ23と同様である。すなわち、図5には示していないが、負極33には、負極集電体33Aおよび負極活物質層33Bを貫通し、長さ方向成分を含むように延長された貫通部が設けられており、正極34には、負極33の貫通部と対向する正極活物質層34Bの部分の少なくとも一部に溝が設けられていてもよい。

10

【0039】

電解質36は、電解液を高分子化合物に保持させたものであり、いわゆるゲル状となっている。電解液の構成は、第1の実施の形態と同様である。高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンの共重合体が挙げられる。電解質36は、例えば図5に示したように、負極33および正極34とセパレータ35との間に層状に存在していてもよいが、セパレータ35に含浸されて存在していてもよい。また、第1の実施の形態と同様に、電解液を高分子化合物に保持させることなく、そのまま用いてよい。

【0040】

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。

20

【0041】

まず、第1の実施の形態と同様にして負極33および正極34を形成したのち、負極33および正極34に電解質36を形成する。次いで、負極33および正極34にリード31、32を取り付ける。続いて、電解質36を形成した負極33と正極34とをセパレータ35を介して積層し、巻回して、最外周部に保護テープ37を接着して電池素子30を形成する。そののち、例えば、外装部材40の間に電池素子30を挟み込み、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。これにより図4、5に示した二次電池が得られる。

【0042】

また、次のようにして組み立ててもよい。まず、第1の実施の形態と同様にして負極33および正極34を形成したのち、リード31、32を取り付ける。次いで、負極33と正極34とをセパレータ35を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ37を接着して巻回体を形成する。続いて、この巻回体を外装部材40に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状としたのち、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、外装部材40の内部に注入する。そののち、外装部材40の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封し、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36を形成する。これにより図4、5に示した二次電池が得られる。

30

【0043】

この二次電池は、第1の実施の形態と同様に作用し、第1の実施の形態と同様の効果を有する。

40

【0044】

(変形例)

上記第1および第2の実施の形態では、負極21、33と正極22、34とを積層して巻回した巻回構造を有する電池素子20、30を有する場合について説明したが、例えば、図6(1)に示したように、帯状の負極51と帯状の正極52とを積層して折りたたんだ構造としてもよく、図6(2)に示したように、帯状の負極53を折りたたみ、その間に板状の正極54を挿入した構造としてもよい。負極51、53および正極52、54の構造は、上述した実施の形態における負極21、33および正極22、34と同一である。なお、正極52は、正極集電体の両面に正極活物質層を設けるようにしてよいが、負

50

極 5 1 と対向する側の面にのみ正極活物質層を設けるようにしてもよい。また、図 6 には示していないが、負極 5 1, 5 3 と正極 5 2, 5 4 との間には、上述した実施の形態と同様に、電解液が含浸されたセパレータ、またはセパレータおよびいわゆるゲル状の電解質が介在されている。

【実施例】

【0045】

更に、本発明の具体的な実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【0046】

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 37)

図 4, 5 に示した構造の二次電池を作製した。まず、厚み 12 μm の表面を粗化した帯状の銅箔よりなる負極集電体 33 A の両面に、真空蒸着法によりケイ素を蒸着し、厚み約 5 μm の負極活物質層 33 B を成膜した。次いで、減圧雰囲気において熱処理を行なったのち、負極集電体 33 A および負極活物質層 33 B を貫通するように切り込みまたは切り抜いて貫通部を形成した。貫通部は負極集電体 33 A の長さ方向と平行とし、貫通部の 1 つの長さ、幅、および貫通部の数は、各実施例で表 1 に示したように変化させた。貫通部の長さは、負極活物質層 33 B の長さに対する割合で示している。なお、本実施例では貫通部を負極集電体 33 A と平行に形成しているので、貫通部の長さ方向成分の長さは、貫通部の長さと同一である。また、作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 の負極 33 について、厚み方向の断面を集束イオンビーム (FIB; Focused Ion Beam) により切り出し、切り出した断面について AES (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法) により局所元素分析を行ったところ、いずれについても、負極活物質層 33 B と負極集電体 33 A とが少なくとも一部において合金化していることが確認された。

【0047】

また、正極活物質である平均粒径 5 μm のコバルト酸リチウム (LiCoO₂) 粉末 92 質量部と、導電材であるカーボンブラック 3 質量部と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合し、これを分散媒である N - メチル - 2 - ピロリドンに投入してスラリーとした。次いで、これを厚み 15 μm の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体 34 A の両面に塗布して乾燥させたのちプレスを行って正極活物質層 34 B を形成した。

【0048】

続いて、炭酸エチレン 37.5 質量% と、炭酸プロピレン 37.5 質量% と、炭酸ビニレン 10 質量% と、LiPF₆ 15 質量% とを混合して電解液を調整し、この電解液 30 質量部と、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 10 質量部とを混合し、負極 33 および正極 34 の両面にそれぞれ塗布して電解質 36 を形成した。その後、リード 31, 32 を取り付け、負極 33 と正極 34 とをセパレータ 35 を介して積層して巻回し、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 40 に封入することにより二次電池を組み立てた。

【0049】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 に対する比較例 1 - 1 として、負極に貫通部を形成しなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 と同様にして二次電池を組み立てた。また、比較例 1 - 2, 1 - 3 として、負極活物質層を負極集電体の片面のみに形成し、更に比較例 1 - 2 では貫通部を形成しなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 と同様にして二次電池を組み立てた。比較例 1 - 3 において貫通部は長さ方向と平行とし、長さ、幅および数は、表 1 に示した通りとした。

【0050】

更に、比較例 1 - 4 ~ 1 - 6 として、負極活物質としてメソフェーズ炭素マイクロビーズを用いて負極を形成し、実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 と同様にして二次電池を組み立てた。負極は、負極活物質であるメソフェーズ炭素マイクロビーズ 87 質量% と、導電材であるカーボンブラック 3 質量% と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン 5 質量% とを、分散媒である N - メチル - 2 - ピロリドンに加えて混合し、実施例 1 - 1 ~ 1 - 37 と同様

10

20

30

40

50

の負極集電体の両面に塗布して乾燥させたのちプレスを行って負極活性物質層を形成することにより作製した。その際、比較例1-4では負極に貫通部は形成せず、比較例1-5では長さ方向と平行に切り込み状の貫通部を形成し、比較例1-6では長さ方向と平行に切り抜き状の貫通部を形成した。貫通部の長さ、幅および数は表1に示した通りである。

【0051】

加えて、比較例1-7として、長さ方向と平行に切り込みを入れた負極集電体の両面に負極活性物質層を形成し、負極活性物質層には切り込みを入れなかつことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして二次電池を組み立てた。負極集電体の切り込みの長さおよび数は表2に示した通りである。

【0052】

更にまた、比較例1-8として、負極に貫通部を形成せず、負極活性物質層の一部を削つて溝を形成したことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして二次電池を組み立てた。負極活性物質層の溝の長さおよび数は表2に示した通りである。

【0053】

加えてまた、比較例1-9として、突起部を複数設けた負極集電体の両面に負極活性物質層を形成し、貫通部を形成しなかつことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして二次電池を組み立てた。負極集電体の突起部の長さおよび数は表2に示した通りである。

【0054】

作製した実施例1-1~1-37および比較例1-1~1-9の二次電池について、25の条件下で充放電試験を行い、2サイクル目に対する31サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、1mA/cm²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0.05mA/cm²に達するまで行い、放電は、1mA/cm²の定電流密度で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。なお、充電を行う際には、負極33の容量の利用率が85%となるようにし、負極33に金属リチウムが析出しないようにした。容量維持率は、2サイクル目の放電容量に対する31サイクル目の放電容量の比率、すなわち(31サイクル目の放電容量/2サイクル目の放電容量)×100として算出した。

【0055】

また、作製した実施例1-1~1-37および比較例1-1~1-9の二次電池について、充放電を行う前と、31サイクル充放電を行った後とで電池の厚みを測定し、31サイクル後の厚み増加率を調べた。厚み増加率は、充放電前の厚みに対する31サイクル後の厚みの増加量の割合、すなわち[(31サイクル後の厚み-充放電前の厚み)/充放電前の厚み]×100により算出した。得られた結果を表1,2に示す。

【0056】

10

20

30

【表1】

	負極活性質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)			
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数					
実施例 1-1	Si (両面)	蒸着	切り込み	25	0	5	40	68	49	10	
実施例 1-2						10	20	69	45		
実施例 1-3						20	10	70	41		
実施例 1-4						1	79	23			
実施例 1-5						5	82	20			
実施例 1-6						10	84	10			
実施例 1-7				30		15	86	8			
実施例 1-8						30	89	7			
実施例 1-9						1	81	20			
実施例 1-10						5	84	17			
実施例 1-11						10	87	7			
実施例 1-12						15	88	7			
実施例 1-13	Si (両面)	蒸着	切り込み	50	0	30	90	6		20	
実施例 1-14						1	83	17			
実施例 1-15						5	88	10			
実施例 1-16						10	92	6			
実施例 1-17						1	84	14			
実施例 1-18						2	86	10			
実施例 1-19						3	88	8			
実施例 1-20	Si (両面)	蒸着	切り抜き	70	0.5	4	90	6		30	
実施例 1-21						5	94	5			
実施例 1-22						1	85	13			
実施例 1-23						2	87	8			
実施例 1-24						3	89	7			
実施例 1-25						1	80	21			
実施例 1-26						5	84	18.2			
実施例 1-27	Si (両面)	蒸着	切り抜き	25	0.5	10	85	9.4		40	
実施例 1-28						15	85.5	7.5			
実施例 1-29						30	90.2	6.1			
実施例 1-30						1	85	14			
実施例 1-31						2	88	8			
実施例 1-32						4	92	5.2			
実施例 1-33						1	85.2	14			
実施例 1-34	人造黒鉛 (両面)	塗布	切り込み	70	0.5	2	87.1	10			
実施例 1-35						3	89.5	8			
実施例 1-36						4	92.1	6			
実施例 1-37						5	95.1	5			
比較例 1-1	Si(両面)	蒸着	—	—	0.5	—	64	55			
比較例 1-2	Si(片面)		—	—		—	90	3			
比較例 1-3			切り込み	70		0	2	90	3		
比較例 1-4	人造黒鉛 (両面)	塗布	—	—	0.5	—	91	1			
比較例 1-5			切り込み	70		0	2	92	1		
比較例 1-6			切り抜き	70		0.5	1	91	1		

【表2】

	負極活物質層	負極形成方法	負極の加工				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例1-18	Si(両面)	蒸着	貫通部(切り込み)	70	0	2	86	10
実施例1-34			貫通部(切り抜き)	70	0.5	2	87.1	10
比較例1-7	Si(両面)	蒸着	負極集電体に切り込み	70	0	2	31	11
比較例1-8			負極活物質層に溝	70	0.5	2	82	10.3
比較例1-9			負極集電体に突起	0.01	—	20(/cm ²)	41	10.6

10

【0058】

表1に示したように、実施例1-1～1-37によれば、比較例1-1に比べて容量維持率が向上し、厚み増加率も小さくなつた。これに対して、片面のみに負極活物質層を形成した比較例1-2, 1-3、および負極活物質として炭素材料を用いた比較例1-4～1-6では、貫通部を設けても設けなくても特性に差がみられなかつた。

【0059】

また、表2に示したように、負極集電体のみに切り込みを入れた比較例1-7および負極集電体に突起部を設けた比較例1-9では、厚み増加率は小さくなつたものの、容量維持率は低下してしまつた。更に、負極活物質層に溝を形成した比較例1-8では、実施例1-34よりも特性は低く、表2には示していないが容量も低下してしまつた。

20

【0060】

すなわち、負極集電体の両面に構成元素としてケイ素を含む負極活物質層が設けられた負極において、負極集電体33Aおよび負極活物質層33Bを貫通する貫通部を負極集電体33Aの長さ方向成分を含むように延長して形成するようにすれば、応力の集中を緩和して、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と共に、電池の膨れも抑制することができることが分かつた。

【0061】

また、実施例1-1～1-37の結果をみると、貫通部の長さを長くすると、または、貫通部の数を多くするほど特性は向上する傾向がみられた。すなわち、貫通部は複数設けるようにした方が好ましく、また、貫通部の長さ方向成分における1つの長さは、負極活物質層33Bの長さの25%以上とすることが好ましく、50%以上とすればより好ましく、70%以上とすれば更に好ましいことが分かつた。

30

【0062】

(実施例2-1～2-6)

貫通部の幅を表3に示したように変えたことを除き、他は実施例1-18, 1-34と同様にして二次電池を組み立てた。作製した実施例2-1～2-6の二次電池についても、実施例1-18, 1-34と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を実施例1-18, 1-34の結果と共に表3に示す。また、2サイクル目の放電容量についても、実施例1-18の値を100とした相対値で示す。

40

【0063】

【表3】

	負極活性物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)	容量(相対値)	
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数				
実施例 1-18	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	2	86	10	100	
実施例 2-1					0.1		86.5	10	99	
実施例 1-34					0.5		87.1	10	98	
実施例 2-2			切り抜き		1		92.1	5	97	
実施例 2-3					3		94.2	4.5	90	
実施例 2-4					5		95.1	4	85	
実施例 2-5					7		95	4	79	
実施例 2-6					10		95.2	4	70	

【0064】

表3に示したように、幅を広くするに従い、容量維持率は向上し、厚み増加率も小さくなつたが、容量は低下した。すなわち、貫通部の幅は0.1mm以上5mm以下とすることが好ましいことが分かった。

10

【0065】

(実施例3-1~3-20)

20

貫通部の長さを負極活性物質層33Bの長さに対する割合ではなく、10mm~500mmの具体的な数値で変化させたことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして二次電池を組み立てた。作製した実施例3-1~3-20の二次電池についても、実施例1-1~1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を比較例1-1の結果と共に表4に示す。

【0066】

【表4】

	負極活性物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)	
			形状	長さ(mm)	幅(mm)	数			
実施例 3-1	Si (両面)	蒸着	切り込み	10	0	10	78	24	
実施例 3-2						20	81	21	
実施例 3-3						30	83	15	
実施例 3-4						40	86.8	10.2	
実施例 3-5				100		5	88.5	10.3	
実施例 3-6						10	90.1	8.4	
実施例 3-7				300		1	84.1	13.5	
実施例 3-8						2	92.1	8.1	
実施例 3-9				500		1	85.3	11.2	
実施例 3-10						2	93.1	8	
実施例 3-11	Si (両面)	蒸着	切り抜き	10	0.5	10	79	21	
実施例 3-12						20	82.3	18	
実施例 3-13						30	84.6	13.2	
実施例 3-14						40	87.6	9.2	
実施例 3-15				100		5	90.1	8.6	
実施例 3-16						10	91.3	8	
実施例 3-17				300		1	85.6	11.3	
実施例 3-18						2	93.2	7.5	
実施例 3-19				500		1	86.2	9.8	
実施例 3-20						2	96.2	5.1	
比較例 1-1	Si	蒸着	—	—	—	—	64	55	

【0067】

表4に示したように、実施例1-1～1-37と同様に、貫通部の長さを長くすると、または、貫通部の数を多くするほど特性は向上する傾向がみられた。すなわち、貫通部の長さ方向成分における1つの長さは、10mm以上とすれば好ましく、100mm以上とすればより好ましく、300mm以上とすれば更に好ましいことが分かった。

【0068】

(実施例4-1～4-5, 5-1～5-4)

貫通部を負極集電体33Aに対して平行ではなく、負極集電体33Aの長さ方向とのなす角度を表5, 6に示したように変化させると共に、貫通部の長さ、幅および数を表5, 6に示したようにしたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。また、本実施例に対する比較例4-1, 5-1として、貫通部を負極集電体33Aの長さ方向に対して垂直に形成し、貫通部の長さ、幅および数を表5, 6に示したようにしたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。作製した実施例4-1～4-5, 5-1～5-4および比較例4-1, 5-1の二次電池についても、実施例1-1～1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を比較例1-1の結果と共に表5, 6に示す。

【0069】

【表5】

	負極活物質層	負極形成方法	貫通部					容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(mm)	幅(mm)	数	角度(度)		
実施例4-1	Si (両面)	蒸着	切り込み	10	0	20	30	81.1	21.2
実施例4-2							60	78.3	21.3
実施例4-3							70	70.1	32
実施例4-4				300	1	10	83.9	16	10
実施例4-5				100			5	88.4	15
比較例1-1	Si (両面)	蒸着	—	—	—	—	—	64	55
比較例4-1			切り込み	10	0	20	90	69	49

【0070】

【表6】

	負極活物質層	負極形成方法	貫通部					容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(mm)	幅(mm)	数	角度(度)		
実施例5-1	Si	蒸着	切り抜き	10	0.5	20	30	82	19.2
実施例5-2							60	79.3	20.3
実施例5-3							1	84.6	11.2
実施例5-4				300	5	10	90	9.1	20
実施例5-4				100			5	90	9.1
比較例1-1	Si (両面)	蒸着	—	—	—	—	—	64	55
比較例5-1			切り抜き	10	0.5	20	90	71.5	41

【0071】

30

表5, 6に示したように、貫通部の延長方向と負極集電体33Aの長さ方向とのなす角度を小さくした方がより高い特性を得ることができた。すなわち、貫通部の延長方向を負極集電体33Aの長さ方向に対して平行とするか、または負極集電体33Aの長さ方向とのなす角度が60度以下となるようにすれば、より好ましいことが分かった。

【0072】

(実施例6-1~6-4)

負極集電体33Aの表面粗度Ra値を0.1μm~0.5μmの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1-1~1-37と同様にして二次電池を組み立てた。貫通部は負極集電体33Aの長さ方向に対して平行とし、形状は切り込み状、長さは1つについて負極活物質層33Bの長さの70%、数は2とした。作製した実施例6-1~6-4の二次電池についても、実施例1-1~1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表7示す。

【0073】

40

【表7】

	負極活物質層	負極形成方法	負極集電体の表面粗度 Ra (μm)	貫通部				容量維持率 (%)	厚み増加率 (%)
				形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 6-1	Si (両面)	蒸着	0.1	切り込み	70	0	2	79	10
実施例 6-2			0.2					85.2	10
実施例 6-3			0.4					86	10
実施例 6-4			0.5					86.2	10

10

【0074】

表7に示したように、負極集電体33Aの表面粗度Ra値を大きくするに従い、容量維持率が向上する傾向がみられた。すなわち、負極集電体33Aの表面粗度Ra値を0.1 μm 以上、更には0.2 μm 以上とすれば好ましいことが分かった。

【0075】

(実施例7-1～7-7, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2, 10-1, 10-2, 11-1～11-8)

負極33の構成を変えたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。実施例7-1～7-7では、ケイ素粉末90質量部と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン10質量部とを、分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに加えて混合し、実施例1-1～1-37と同様の負極集電体の両面に塗布して乾燥させ、プレスしたのち、真空雰囲気中において220℃で12時間熱処理を行なうことにより作製した。その際、貫通部を長さ方向と平行に形成し、貫通部の長さ、幅および数は表8に示したように変化させた。

20

【0076】

実施例8-1, 8-2では、スパッタによりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表9に示したように変化させた。

30

【0077】

実施例9-1, 9-2では、CVD法によりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表10に示したように変化させた。

【0078】

実施例10-1, 10-2では、溶射法によりケイ素よりなる負極活物質層33Bを形成したことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして負極33を作製した。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表11に示したように変化させた。

40

【0079】

実施例11-1～11-8では、コバルトとスズとの原子数比がCo:Sn=20:80のコバルトスズ合金粉末75質量部と、鱗片状黒鉛20質量部と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース2質量部と、バインダーであるスチレン-ブタジエンゴム3質量部とを、分散媒である水に分散させ、実施例1-1～1-37と同様の負極集電体の両面に塗布して乾燥させ、プレスすることにより作製した。その際、貫通部を長さ方向と平行に形成し、貫通部の長さ、幅および数は表12に示したように変化させた。

【0080】

また、本実施例に対する比較例7-1, 8-1, 9-1, 10-1, 11-1として、貫通部を形成しなかったことを除き、本実施例と同様にして負極を作製し、二次電池を組み立てた。

50

【0081】

作製した実施例 7-1 ~ 7-7, 8-1, 8-2, 9-1, 9-2, 10-1, 10-2, 11-1 ~ 11-8 および比較例 7-1, 8-1, 9-1, 10-1, 11-1 についても、実施例 1-1 ~ 1-3 と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表 8 ~ 12 に示す。

【0082】

【表 8】

	負極活性物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 7-1	Si (両面)	焼結	切り込み	30	0	5	81	15.1
実施例 7-2					10	84.2	6.5	
実施例 7-3				70	0	1	80.3	12.5
実施例 7-4			切り抜き	50	0.5	2	84.1	9.5
実施例 7-5						2	84.5	7.4
実施例 7-6				70		1	82.6	12.3
実施例 7-7						2	85.6	8.6
比較例 7-1	Si (両面)	焼結	—	—	—	—	60	35

10

20

【0083】

【表 9】

	負極活性物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 8-1	Si (両面)	スパッタ	切り込み	70	0	1	82.5	18.2
実施例 8-2			切り抜き	70	0.5	1	86	11
比較例 8-1	Si (両面)	焼結	—	—	—	—	61	54

30

【0084】

【表 10】

	負極活性物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 9-1	Si (両面)	CVD	切り込み	70	0	1	82.1	14
実施例 9-2			切り抜き	70	0.5	1	85.6	7
比較例 9-1	Si (両面)	CDV	—	—	—	—	60	52

40

【0085】

【表 1 1】

	負極活 物質層	負極形 成方法	貫通部				容量 維持率 (%)	厚み 増加率 (%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 10-1	Si (両面)	溶射	切り込み	70	0	1	79.2	23
実施例 10-2			切り抜き	70	0.5	1	82.3	11
比較例 10-1	Si (両面)	溶射	—	—	—	—	59	60

10

【0086】

【表 1 2】

	負極活 物質層	負極形 成方法	貫通部				容量 維持率 (%)	厚み 増加率 (%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 11-1	CoSn 合金 (両面)	焼結	切り込み	30	0	5	82.1	16.9
実施例 11-2				10	0	10	85	7.2
実施例 11-3			切り抜き	70	0	1	81.4	14.2
実施例 11-4				70	0	2	84.9	10.6
実施例 11-5		焼結	切り込み	50	0.5	2	84.6	8.9
実施例 11-6				50		4	86.5	9.4
実施例 11-7			切り抜き	70		1	83.4	13.6
実施例 11-8				70		2	85.7	9.5
比較例 11-1	CoSn 合金 (両面)	焼結	—	—	—	—	61	41

20

【0087】

表 8 ~ 1 2 に示したように、本実施例においても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 と同様に、容量維持率が向上し、厚み増加率が小さくなった。すなわち、負極 3 3 の形成方法を変えて、または、構成元素としてスズを含む負極活物質層 3 3 B を有する場合においても、同様の効果を得られることが分かった。

30

【0088】

(実施例 1 2 - 1 ~ 1 2 - 4)

正極活物質層 3 4 B に負極 3 3 の貫通部に対応させて溝を形成したことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 と同様にして二次電池を組み立てた。貫通部は負極集電体 3 3 A の長さ方向に対して平行とし、形状、長さおよび数は表 1 3 に示した通りとした。作製した実施例 1 2 - 1 ~ 1 2 - 4 の二次電池についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を実施例 1 - 1 7 , 1 - 1 8 , 1 - 2 7 , 1 - 3 3 の結果と共に表 1 3 に示す。

40

【0089】

【表13】

	正極	負極活物質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
				形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 1-17	溝なし	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	1	84	14
実施例 1-18							2	86	10
実施例 1-27				切り抜き	25	0.5	10	85	9.4
実施例 1-33					70		1	85.2	14
実施例 12-1	溝あり	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	1	85.6	12.5
実施例 12-2							2	88.6	8.6
実施例 12-3				切り抜き	25	0.5	10	88.6	7.8
実施例 12-4					70		1	89.6	9.6

【0090】

表13に示したように、実施例12-1～12-4によれば、実施例1-17, 1-18, 1-27, 1-33に比べて、より特性を向上させることができた。すなわち、正極活物質層34Bの貫通部と対向する部分の少なくとも一部に溝を形成するようにすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0091】

(実施例13-1～13-8)

アルミニウムまたはニッケルでめっきした鉄よりなる電池缶11を用い、図1に示した構造の二次電池を作製した。負極21および正極22は、実施例1-6, 1-18, 1-33, 1-34と同様にして作製した。電解液には、炭酸エチレン30質量部と、炭酸ビニレン10質量部と、炭酸ジメチル60質量部とを混合した溶媒に、1mol/lのLiPF₆を溶解したものを用いた。また、本実施例に対する比較例13-1, 13-2として、貫通部を設けなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を組み立てた。

【0092】

作製した実施例13-1～13-8および比較例13-1, 13-2の二次電池についても、実施例1-6, 1-18, 1-33, 1-34と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を実施例1-6, 1-18, 1-33, 1-34の結果と共に表14に示す。

【0093】

10

20

30

【表14】

	外装	負極活性質層	負極形成方法	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
				形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例1-18	ラミネート	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	2	86	10
実施例1-6					25		10	84	10
実施例1-33				切り抜き	70	0.5	1	85.2	14
実施例1-34					70		2	87.1	10
実施例13-1	アルミ缶	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	2	89	8
実施例13-2					25		10	86	8
実施例13-3				切り抜き	70	0.5	1	88.5	6.5
実施例13-4					70		2	92.1	4.3
実施例13-5	鉄缶	Si (両面)	蒸着	切り込み	70	0	2	91.2	7.5
実施例13-6					25		10	88.6	7.6
実施例13-7				切り抜き	70	0.5	1	90.3	5.2
比較例13-1	アルミ缶	Si (両面)	蒸着	—	—	—	—	70	25
比較例13-2	鉄缶			—	—	—	—	72	20

【0094】

10

表14に示したように、本実施例においても、貫通部を設けていない比較例13-1, 13-2に比べて、特性を向上させることができた。また、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材40を用いた実施例よりも、アルミニウムよりなる電池缶11を用いた実施例、更には鉄よりなる電池缶11を用いた実施例の方が、容量維持率を向上させることができ、厚み増加率も小さくすることができた。すなわち、外装には電池缶11を用いた方が好ましく、鉄缶を用いればより好ましいことが分かった。

【0095】

20

(実施例14-1～14-24)

電池素子の形状を図6(1), (2)に示したように折り畳んだ構造とし、外装にアルミラミネートフィルムよりなる外装部材、アルミニウム製の電池缶、またはニッケルでめっきした鉄製の電池缶を用いたことを除き、他は実施例1-1～1-37と同様にして二次電池を組み立てた。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表15に示したように変化させた。また、比較例14-1, 14-2として、貫通部を形成しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を組み立てた。

30

【0096】

作製した実施例14-1～14-24および比較例14-1, 14-2の二次電池についても、実施例1-1～1-37と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表15に示す。

【0097】

【表 15】

	外装	電池素子 形状	負極活 物質層	貫通部				容量 維持率 (%)	厚み 増加率 (%)
				形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 14-1	ラミネート	図 6(1)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	90	5
実施例 14-2					25		10	91	4
実施例 14-3				切り抜き	70	0.5	1	92	4
実施例 14-4					70		2	95	4
実施例 14-5	ラミネート	図 6(2)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	91	4
実施例 14-6					25		10	93	4
実施例 14-7				切り抜き	70	0.5	1	92	3.5
実施例 14-8					70		2	94	3.2
実施例 14-9	アルミ缶	図 6(1)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	91	3.8
実施例 14-10					25		10	92	3.5
実施例 14-11				切り抜き	70	0.5	1	93	3.1
実施例 14-12					70		2	93	3
実施例 14-13	鉄缶	図 6(1)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	93	3.5
実施例 14-14					25		10	94	3.2
実施例 14-15				切り抜き	70	0.5	1	95	3.1
実施例 14-16					70		2	95	3
実施例 14-17	アルミ缶	図 6(2)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	93	3.4
実施例 14-18					25		10	92	3.2
実施例 14-19				切り抜き	70	0.5	1	91	3.3
実施例 14-20					70		2	92	3.1
実施例 14-21	鉄缶	図 6(2)	Si (両面)	切り込み	70	0	2	94	3
実施例 14-22					25		10	94	2.9
実施例 14-23				切り抜き	70	0.5	1	95	2.8
実施例 14-24					70		2	94.5	2.8
比較例 14-1	ラミネート	図 6(1)	Si (両面)	—	—	—	—	70	39
比較例 14-2	ラミネート	図 6(2)		—	—	—	—	71	37

【0098】

表 15 に示したように、本実施例においても、特性を向上させることができた。すなわち、他の構造を有する電池素子を用いても、同様の効果を得られることが分かった。

【0099】

(実施例 15-1 ~ 15-4)

電池缶の形状を円筒型とし、電池素子の巻回形状も円筒型としたことを除き、他は実施例 1-1 ~ 1-37 と同様にして二次電池を組み立てた。貫通部は長さ方向に対して平行とし、貫通部の長さ、幅および数は表 16 に示したように変化させた。また、比較例 15-1 として、貫通部を形成しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を組み立てた。

【0100】

作製した実施例 15-1 ~ 15-4 および比較例 15-1 の二次電池についても、実施例 1-1 ~ 1-37 と同様にして充放電を行い、容量維持率および厚み増加率を調べた。得られた結果を表 16 に示す。

【0101】

10

20

30

40

【表 1 6】

	外装	負極活物質層	貫通部				容量維持率(%)	厚み増加率(%)
			形状	長さ(%)	幅(mm)	数		
実施例 15-1	円筒	Si (両面)	切り込み	70	0	2	90	5
実施例 15-2				25		10	87	4.2
実施例 15-3		切り抜き	70	0.5	1	88	4.1	
実施例 15-4			70		2	94	3.5	
比較例 15-1	円筒	Si (両面)	—	—	—	—	70	21

10

【0102】

表 1 6 に示したように、本実施例においても、特性を向上させることができた。すなわち、他の形状の電池缶を用いても、同様の効果を得られることが分かった。

【0103】

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、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液、またはいわゆるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、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、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

20

【0104】

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。高分子固体電解質の高分子化合物としては、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チル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを含むもの用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0105】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した負極の展開した状態を表す平面図である。

【図 3】図 1 に示した正極の構成を表す断面図である。

【図 4】本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 5】図 4 に示した二次電池の I - I 線に沿った構造を表す断面図である。

40

【図 6】本発明の変形例を表す構成図である。

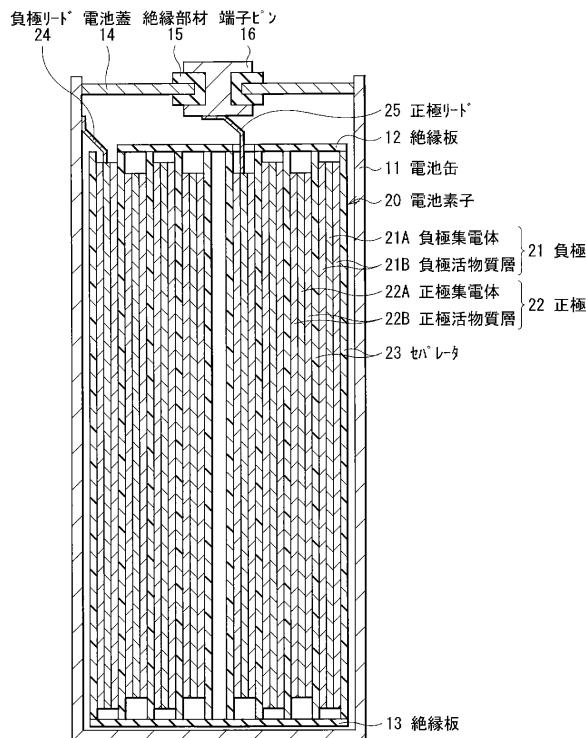
【符号の説明】

【0106】

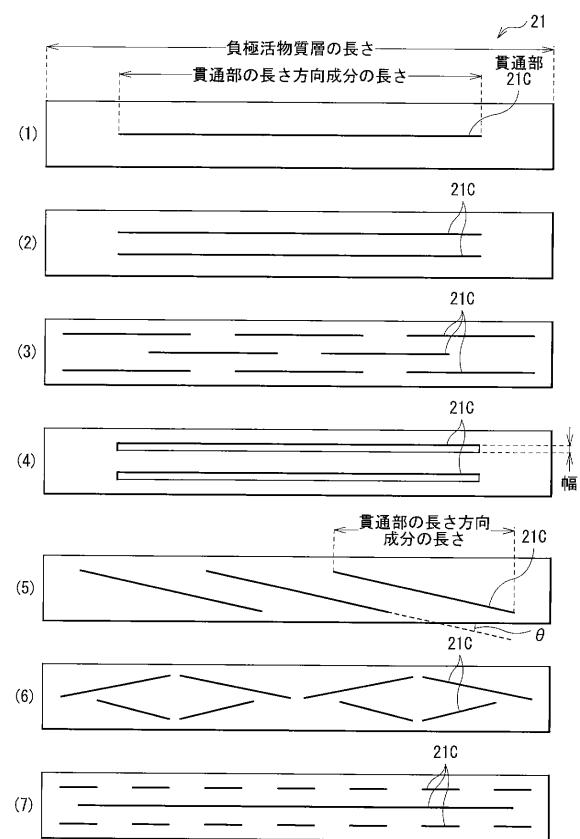
1 1 ... 電池缶、 1 2 , 1 3 ... 絶縁板、 1 4 ... 電池蓋、 1 5 ... 絶縁部材、 1 6 ... 端子ピン、 2 0 , 3 0 ... 電池素子、 2 1 , 3 3 , 5 1 , 5 3 ... 負極、 2 1 A , 3 3 A ... 負極集電体、 2 1 B , 3 3 B ... 負極活物質層、 2 1 C ... 貫通部、 2 2 , 3 4 , 5 2 , 5 4 ... 正極、 2 2 A , 3 4 A ... 正極集電体、 2 2 B , 3 4 B ... 正極活物質層、 2 2 C ... 溝、 2 3 , 3 5 ... セパレータ、 2 4 ... 負極リード、 2 5 ... 正極リード、 3 1 , 3 2 ... リード、 3 6 ... 電解質、 3 7 ... 保護テープ、 4 0 ... 外装部材、 4 1 ... 密着フィルム

50

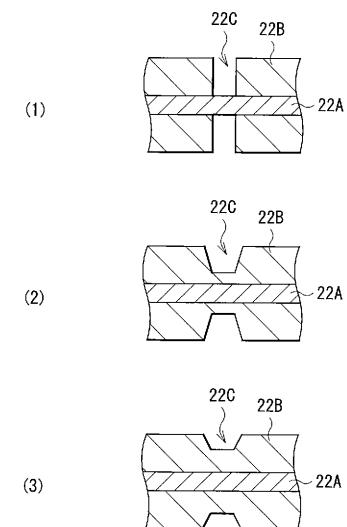
【図1】



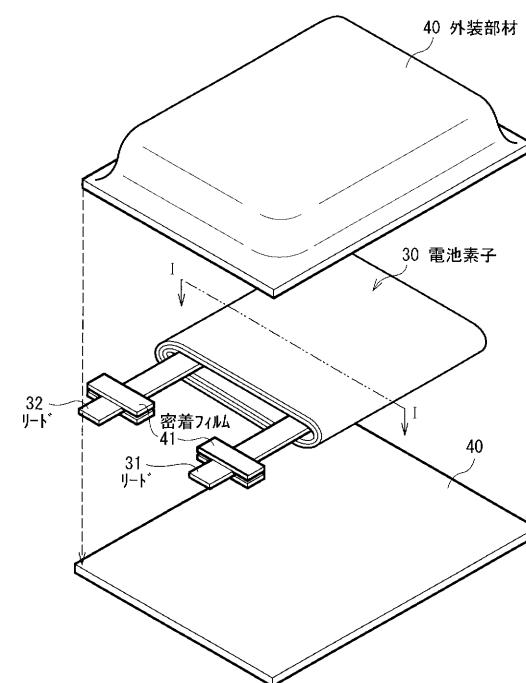
【図2】



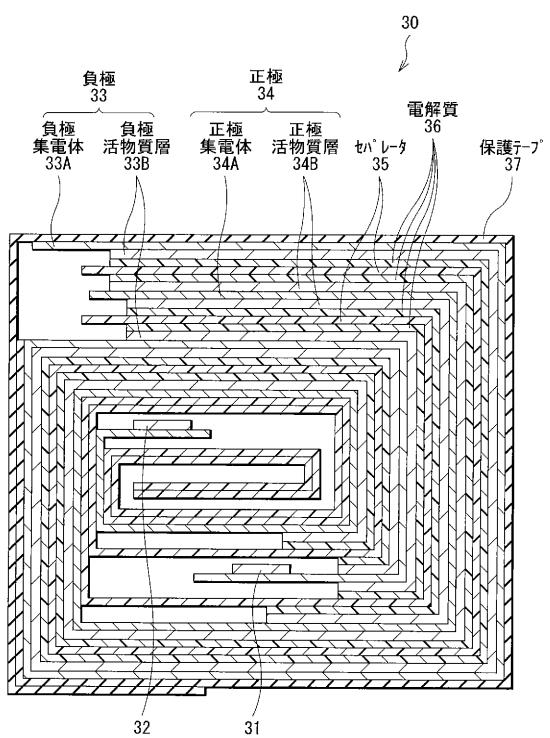
【図3】



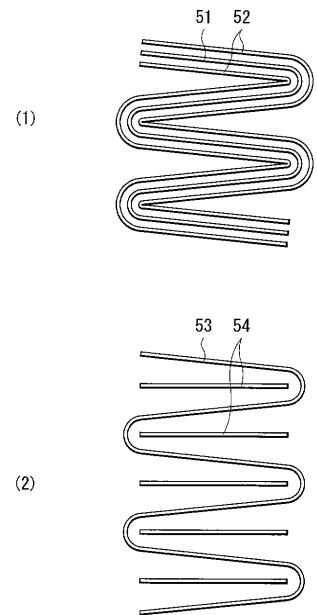
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 小西池 勇
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 岩間 正之
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 松元 浩一
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 石井 徹

(56)参考文献 特開2005-190772(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 134
H 01 M 4 / 64
H 01 M 4 / 70
H 01 M 10 / 052
H 01 M 10 / 058
H 01 M 4 / 134
H 01 M 4 / 64
H 01 M 4 / 70