

(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 I
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5
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)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成18年4月4日 (2006.4.4)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2007-280665 (P2007-280665A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成21年4月2日 (2009.4.2)		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】

20

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。

【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ため、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、負極集電体に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。

【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。

【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。

【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。

【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

などよりなる正極リード 2 5 が接続されている。負極リード 2 4 は電池缶 1 1 と電氣的に接続されており、正極リード 2 5 は端子ピン 1 6 と電氣的に接続されている。

【 0 0 1 3 】

負極 2 1 は、例えば、帯状の負極集電体 2 1 A と、負極集電体 2 1 A の両面に設けられた負極活物質層 2 1 B とを有している。なお、負極活物質層 2 1 B は、負極集電体 2 1 A 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 2 1 A の両面で負極活物質層 2 1 B 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く、負極集電体 2 1 A の片面のみに負極活物質層 2 1 B が設けられている領域が存在してもよい。

【 0 0 1 4 】

負極集電体 2 1 A 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 2 1 B 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 (C u) , ニッケル , チタン (T i) , 鉄あるいはクロム (C r) が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

負極集電体 2 1 A は、また、負極活物質層 2 1 B 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 2 1 B と負極集電体 2 1 A 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 2 1 B と合金化する金属元素としては、負極活物質層 2 1 B 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。

【 0 0 1 6 】

なお、負極集電体 2 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 1 B 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。

【 0 0 1 7 】

負極集電体 2 1 A の表面は粗化されていることが好ましく、表面粗度が R a 値で 0 . 1 μ m 以上であることが好ましく、0 . 2 μ m 以上であればより好ましい。負極活物質層 2 1 B と負極集電体 2 1 A 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 2 1 A の表面粗度 R a 値は 3 . 5 μ m 以下であることが好ましく、3 . 0 μ m 以下であればより好ましい。表面粗度 R a 値が高すぎると、負極活物質層 2 1 B の膨張に伴い負極集電体 2 1 A 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 R a 値というのは J I S B 0 6 0 1 に規定される算術平均粗さ R a のことであり、負極集電体 2 1 A のうち少なくとも負極活物質層 2 1 B が設けられている領域の表面粗度 R a が上述した範囲内であればよい。

【 0 0 1 8 】

負極活物質層 2 1 B 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蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。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。

【 0 0 1 9 】

負極活物質層 2 1 B 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 2 1 B 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 2 1 A と負極活物質層 2 1 B とを一体化することができ、負極活物質層 2 1 B 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、複数設けられている方が好ましい。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いても、一部に設けられていてもよい。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いても一致していなくてもよく、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可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどの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可能な正極材料としては、例えば、リチウムと遷移金属とを含むリチウム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

10

20

30

40

50

えば、一般式 $Li_x MO_2$ 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 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 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。

【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。

【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。

【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。

【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

10

20

30

40

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 2 2 A 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 2 2 B に溝 2 2 C を形成してもよい。次いで、負極 2 1 に負極リード 2 4 を取り付けると共に、正極 2 2 に正極リード 2 5 を取り付け。続いて、負極 2 1 と正極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して積層し、多数回巻回したのち、負極リード 2 4 の先端部を電池缶 1 1 に溶接すると共に、正極リード 2 5 の先端部を端子ピン 1 6 に電氣的に接続して、巻回した負極 2 1 および正極 2 2 を一対の絶縁板 1 2 , 1 3 で挟み電池缶 1 1 の内部に収納する。そののち、電解液を電池缶 1 1 の内部に注入し、セパレータ 2 3 に含浸させ、電池缶 1 1 の開放端部を電池蓋 1 4 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。

【 0 0 3 3 】

10

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 2 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 2 1 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 2 1 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 2 2 に吸蔵される。その際、負極活物質層 2 1 B は大きく膨張収縮するが、負極 2 1 には貫通部 2 1 C 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。

【 0 0 3 4 】

このように本実施の形態によれば、負極集電体 2 1 A と負極活物質層 2 1 B とを貫通する貫通部 2 1 C 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 2 1 B の剥離および負極 2 1 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

【 0 0 3 5 】

特に、貫通部 2 1 C の延長方向を負極集電体 2 1 A の長さ方向に対して平行とするか、または負極集電体 2 1 A の長さ方向とのなす角度が 6 0 度以下となるようにすれば、また、貫通部 2 1 C の長さ方向成分における 1 つの長さを負極活物質層 2 1 B の長さの 2 5 % 以上、更には 5 0 % 以上、更には 7 0 % 以上とするようにすれば、また、貫通部 2 1 C を複数設けるようにすれば、また、貫通部 2 1 C の幅を 0 . 1 mm 以上 5 mm 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。

【 0 0 3 6 】

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 3 1 , 3 2 が取り付けられた電池素子 3 0 をフィルム状の外装部材 4 0 の内部に収容したものである。リード 3 1 , 3 2 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 4 0 の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。

【 0 0 3 7 】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材 4 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子 3 0 とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材 4 0 とリード 3 1 , 3 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 4 1 が挿入されている。密着フィルム 4 1 は、リード 3 1 , 3 2 に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。なお、外装部材 4 0 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

図 5 は、図 4 に示した電池素子 3 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。電池素子 3 0 は、帯状の負極 3 3 と帯状の正極 3 4 とをセパレータ 3 5 および電解質 3 6 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、そのまま用いてもよい。

【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。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。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もよいが、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 $12\text{ }\mu\text{m}$ の表面を粗化した帯状の銅箔よりなる負極集電体 33A の両面に、真空蒸着法によりケイ素を蒸着し、厚み約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層 33B 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 33A および負極活物質層 33B 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 33A 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 33B 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 33A 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、貫通部の長さと同じである。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 33B と負極集電体 33A 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 $5\text{ }\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 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 $15\text{ }\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体 34A 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 34B 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、 LiPF_6 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。そののち、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

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。

【 0 0 5 1 】

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物質層を形成し、負極活物質層には切り込みを入れなかったことを除き、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。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。

【 0 0 5 2 】

更にまた、比較例 1 - 8 として、負極に貫通部を形成せず、負極活物質層の一部を削っ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。負極活物質層の溝の長さおよび数は表 2 に示した通りである。

【 0 0 5 3 】

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物質層を形成し、貫通部を形成しなかったことを除き、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。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。

【 0 0 5 4 】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 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、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、 4.2 V の定電圧で電流密度が $0.05 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 2.5 V 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 $(31 \text{ サイクル目の放電容量} / 2 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$ として算出した。

【 0 0 5 5 】

また、作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 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 $[(31 \text{ サイクル後の厚み} - \text{充放電前の厚み}) / \text{充放電前の厚み}] \times 100$ により算出した。得られた結果を表 1 , 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

【表 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 1-1	Si (両面)	蒸着	切り込み	5	0	40	68	49
実施例 1-2				10		20	69	45
実施例 1-3				20		10	70	41
実施例 1-4				25		1	79	23
実施例 1-5						5	82	20
実施例 1-6						10	84	10
実施例 1-7						15	86	8
実施例 1-8						30	89	7
実施例 1-9				30		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						30	90	6
実施例 1-14				50		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				70		2	86	10
実施例 1-19						3	88	8
実施例 1-20						4	90	6
実施例 1-21						5	94	5
実施例 1-22				90		1	85	13
実施例 1-23						2	87	8
実施例 1-24						3	89	7
実施例 1-25	Si (両面)	蒸着	切り抜き	25	0.5	1	80	21
実施例 1-26						5	84	18.2
実施例 1-27						10	85	9.4
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				50		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				70		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	—	—	—	—	64	55
比較例 1-2	Si(片面)		—	—	—	—	90	3
比較例 1-3	人造黒鉛 (両面)	塗布	切り込み	70	0	2	90	3
比較例 1-4			—	—	—	—	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

【 0 0 5 7 】

【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った。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った。

【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ったものの、容量維持率は低下してしまった。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った。

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った。

【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った。

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			切り抜き		0.1		86.5	10	99
実施例 1-34					0.5		87.1	10	98
実施例 2-2					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

10

【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ったが、容量は低下した。すなわち、貫通部の幅は 0 . 1 mm 以上 5 mm 以下とすることが好ましいことが分かった。

20

【0065】

(実施例 3 - 1 ~ 3 - 20)

貫通部の長さを負極活物質層 33B の長さに対する割合ではなく、10 mm ~ 500 mm 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 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						1	84.1	13.5
実施例 3-8				300		2	92.1	8.1
実施例 3-9						1	85.3	11.2
実施例 3-10				500		2	93.1	8
実施例 3-11			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						1	85.6	11.3
実施例 3-18				300		2	93.2	7.5
実施例 3-19						1	86.2	9.8
実施例 3-20				500		2	96.2	5.1
比較例 1-1	Si	蒸着	—	—	—	—	64	55

【 0 0 6 7 】

表 4 に示したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 7 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、1 0 mm 以上とすれば好ましく、1 0 0 mm 以上とすればより好ましく、3 0 0 mm 以上とすれば更に好ましいことが分かった。

【 0 0 6 8 】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 5 , 5 - 1 ~ 5 - 4)

貫通部を負極集電体 3 3 A に対して平行ではなく、負極集電体 3 3 A 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 - 3 7 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 3 3 A 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 - 3 7 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 - 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。得られた結果を比較例 1 - 1 の結果と共に表 5 , 6 に示す。

【 0 0 6 9 】

【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
実施例 4-5				100		5	10	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

10

【 0 0 7 0 】

【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				300		1	10	84.6	11.2
実施例 5-4				100		5	10	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

20

【 0 0 7 1 】

表 5 , 6 に示したように、貫通部の延長方向と負極集電体 3 3 A 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 3 3 A の長さ方向に対して平行とするか、または負極集電体 3 3 A の長さ方向とのなす角度が 6 0 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。

30

【 0 0 7 2 】

(実施例 6 - 1 ~ 6 - 4)

負極集電体 3 3 A の表面粗度 R a 値を 0 . 1 μ m ~ 0 . 5 μ m の範囲内で変化させたことを除き、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、形状は切り込み状、長さは 1 つについて負極活物質層 3 3 B の長さの 7 0 %、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 - 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。得られた結果を表 7 示す。

40

【 0 0 7 3 】

【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 °C 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。

【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。

30

【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。

【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。

40

【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

【 0 0 8 1 】

作製した実施例 7 - 1 ~ 7 - 7 , 8 - 1 , 8 - 2 , 9 - 1 , 9 - 2 , 1 0 - 1 , 1 0 - 2 , 1 1 - 1 ~ 1 1 - 8 および比較例 7 - 1 , 8 - 1 , 9 - 1 , 1 0 - 1 , 1 1 - 1 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。得られた結果を表 8 ~ 1 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 8】

	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 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						2	84.1	9.5
実施例 7-5			切り抜き	50	0.5	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

【 0 0 8 3 】

【表 9】

	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 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

【 0 0 8 4 】

【表 10】

	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 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

【 0 0 8 5 】

【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

【 0 0 8 6 】

【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	85	7.2
実施例 11-3				70	0	1	81.4	14.2
実施例 11-4						2	84.9	10.6
実施例 11-5			切り抜き	50	0.5	2	84.6	8.9
実施例 11-6						4	86.5	9.4
実施例 11-7				70		1	83.4	13.6
実施例 11-8						2	85.7	9.5
比較例 11-1	CoSn 合金 (両面)	焼結	—	—	—	—	61	41

20

【 0 0 8 7 】

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も、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

【 0 0 8 8 】

(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

【 0 0 8 9 】

【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

10

【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】

20

(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、1 mol/l の LiPF₆ を溶解したものをを用いた。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。

30

【0093】

【表 1 4】

	外装	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 1-18	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	アル缶	Si (両面)	蒸着	—	—	—	—	70	25
比較例 13-2	鉄缶			—	—	—	—	72	20

10

【 0 0 9 4 】

20

表 1 4 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 1 3 - 1 , 1 3 - 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 4 0 を用いた実施例よりも、アルミニウムよりなる電池缶 1 1 を用いた実施例、更には鉄よりなる電池缶 1 1 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 1 1 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。

【 0 0 9 5 】

(実施例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 2 4)

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 - 3 7 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 1 5 に示したように変化させた。また、比較例 1 4 - 1 , 1 4 - 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

【 0 0 9 6 】

作製した実施例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 2 4 および比較例 1 4 - 1 , 1 4 - 2 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。得られた結果を表 1 5 に示す。

【 0 0 9 7 】

【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

【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】

【表 16】

	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 16 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テル系高分子化合物、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を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。

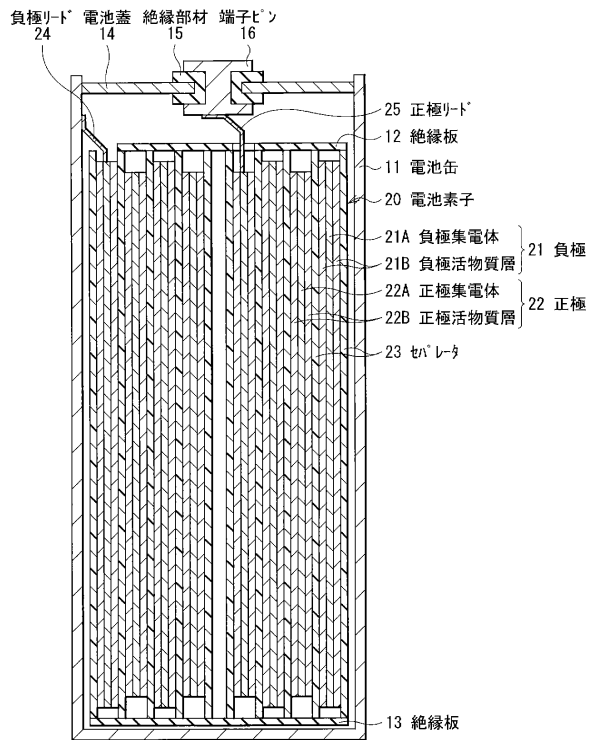
【符号の説明】

【0106】

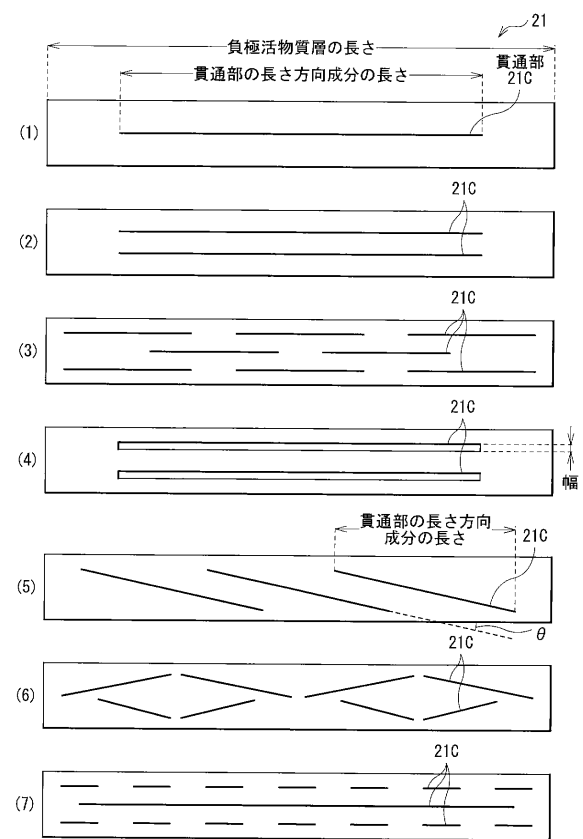
11...電池缶、12, 13...絶縁板、14...電池蓋、15...絶縁部材、16...端子ピン、20, 30...電池素子、21, 33, 51, 53...負極、21A, 33A...負極集電体、21B, 33B...負極活物質層、21C...貫通部、22, 34, 52, 54...正極、22A, 34A...正極集電体、22B, 34B...正極活物質層、22C...溝、23, 35...セパレータ、24...負極リード、25...正極リード、31, 32...リード、36...電解質、37...保護テープ、40...外装部材、41...密着フィルム

50

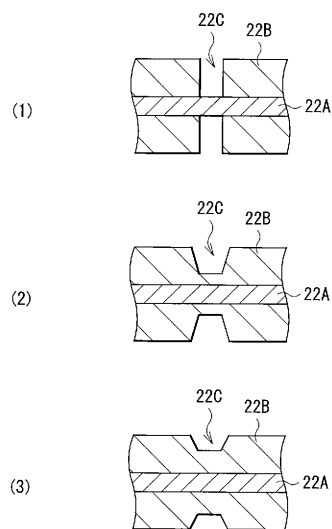
【図 1】



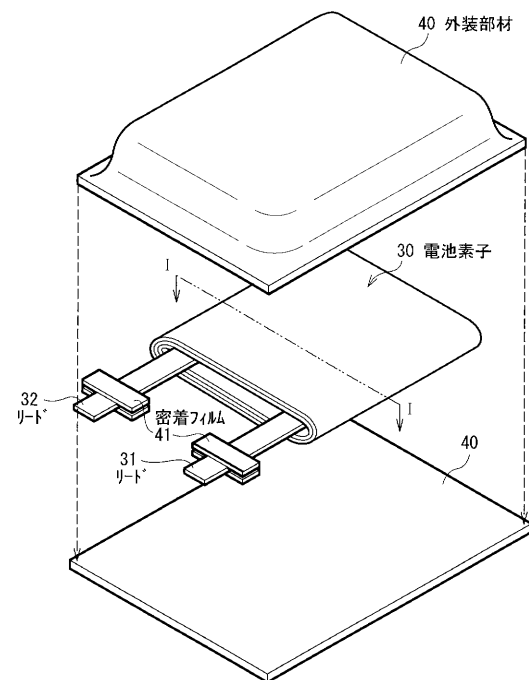
【図 2】



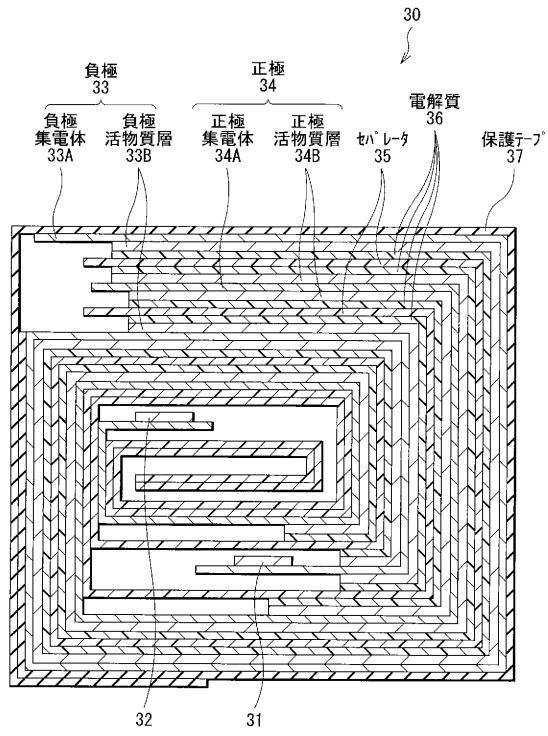
【図 3】



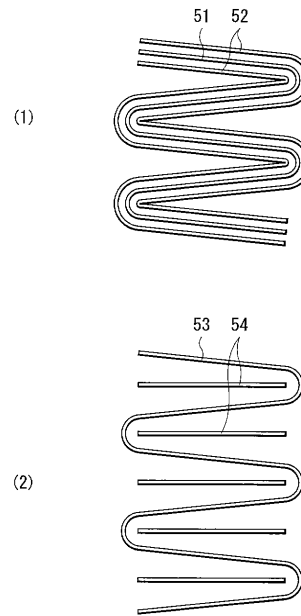
【図 4】



【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)

H01M	4/134
H01M	4/64
H01M	4/70
H01M	10/052
H01M	10/058
H01M	4/134
H01M	4/64
H01M	4/70