

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2008-10307
(P2008-10307A)

(43) 公開日 平成20年1月17日(2008.1.17)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z	5HO24	
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	D	5HO29	
HO 1 M	4/58	(2006.01)	HO 1 M	4/58		5HO50	
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z		
HO 1 M	10/40	(2006.01)	HO 1 M	10/40	Z		
			審査請求 有 請求項の数 10 O L			(全 28 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号 特願2006-179575 (P2006-179575)			(71) 出願人 000002185				
(22) 出願日 平成18年6月29日 (2006.6.29)			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 加藤 良和				
			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				
			Fターム(参考) 5H024 AA02 AA11 CC02 CC12 DD17				
			EE09 FF14 FF18 HH01 HH13				
			最終頁に続く				

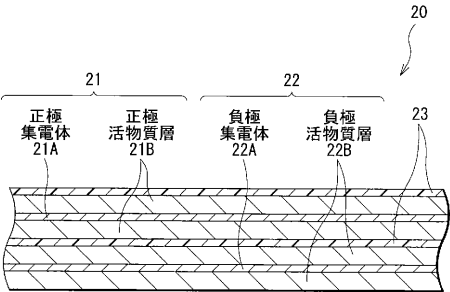
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性を確保しつつ電池破損時の安全性を向上させることが可能な電池を提供する。

【解決手段】 負極22の負極活物質層22Bは、結着材として、硫黄（S）を含む樹脂（例えばポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンなど）を含有している。その硫黄を含む樹脂を含有していない場合と比較して、充放電を繰り返した場合においても十分な放電容量が得られると共に、電池破損時に発煙および発火しにくくなる。これにより、サイクル特性が確保されると共に、電池破損時の安全性が向上する。

【選択図】 図2



【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た電池であって、
前記負極は、硫黄（S）を含む樹脂、を含有する負極活物質層を備えた
ことを特徴とする電池。

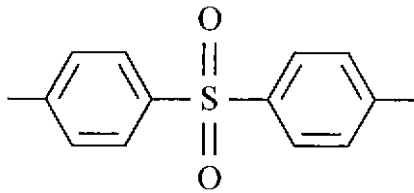
【請求項 2】

前記硫黄を樹脂は、スルホン結合（ $-SO_2-$ ）あるいはチオエーテル結合（ $-S-$ ）
を有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】

前記硫黄を含む樹脂は、化 1 に示した構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。 10

【化 1】



20

【請求項 4】

前記硫黄を含む樹脂は、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンからなる群のうちの
少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 5】

前記硫黄を含む樹脂は、結着材であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 6】

前記負極活物質層は、さらに、炭素材料を含有し、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有することを
特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 7】

前記硫黄を含む樹脂の含有量は、 $10\text{ 質量}\%$ 以下であることを特徴とする請求項 6 記載
の電池。 30

【請求項 8】

前記負極活物質層は、さらに、ケイ素（Si）あるいはスズ（Sn）の単体、合金およ
び化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含有し、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さを有すること
を特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 9】

前記硫黄を含む樹脂の含有量は、 $20\text{ 質量}\%$ 以下であることを特徴とする請求項 8 記載
の電池。

【請求項 10】

前記負極活物質層は、さらに、ポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドからなる群のう
ちの少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 記載の電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備え、その負極が負極活物質層を備えた電池
に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 VTR（ビデオテープレコーダ）、デジタルスチルカメラ、携帯電
話、携帯情報端末あるいはノート型コンピュータなどのポータブル電子機器が広く普及し 50

ており、それらの小型化、軽量化、高性能化および多機能化が図られている。これに伴い、ポータブル電源として電池、特に充放電可能な二次電池の高容量化が切望されており、その二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

中でも、負極に黒鉛などの炭素材料を用い、正極にリチウム（Li）と遷移金属との複合酸化物を用いた二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、従来の鉛電池やニッケルカドミウム電池よりも大きなエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている。ところが、リチウムイオン二次電池の容量は既に飽和状態に近い状態、今後において大幅な容量増加を期待するのは極めて難しい状況にある。

【0004】

二次電池の高容量化に関しては、負極にリチウム金属を用いることにより、充放電反応にリチウム金属の溶解・析出を利用する二次電池（いわゆるリチウム金属二次電池）が検討されている。ところが、リチウム金属二次電池では、高容量化が可能な一方で、リチウムの溶解・析出効率が十分でなく、しかも充電過程においてリチウム金属がデンドライト状に析出しやすい点において問題を抱えている。

【0005】

そこで、最近では、リチウムイオン二次電池の改良型として、負極にケイ素（Si）あるいはスズ（Sn）の単体、合金あるいは化合物を用いたものが盛んに検討されている。この電池系の理論容量は2000mAh以上であり、特にケイ素単体の場合には4000mAh程度に到達することから、今後における大幅な容量増加が期待されている。

【0006】

なお、二次電池の開発分野では、負極の構成に限らず、電池各部の構成に関して様々な検討がなされている。例えば、正極の構成に関して、結着材としてポリエーテルスルホンを用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、セパレータの構成に関して、塩基性固体微粒子および複合結着材（主結着材および副結着材）を含む多孔膜とし、その主結着材としてポリエーテルスルホンを用いることが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

【特許文献1】特開2002-298915号公報

【特許文献2】特開2004-273437号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

二次電池が高容量化すると、電池破損時の安全性が低下しやすい傾向にある。具体的には、充電状態で安全性試験（高温試験、短絡試験あるいは圧壊試験など）を行うと、急激に発熱し、場合によってはガスを噴出したり、あるいは発火するおそれがある。また、充放電を繰り返すと、負極活物質層の構成材料によっては激しい膨張あるいは収縮が生じるため、その負極活物質層が粉碎されて微粉化する。この場合には、負極の集電性が低下するため、サイクル特性が劣化してしまう。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を確保しつつ電池破損時の安全性を向上させることが可能な電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備え、負極が、硫黄（S）を含む樹脂を含有する負極活物質層を備えたものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電池によれば、負極の負極活物質層が、硫黄を含む樹脂を含有するようにしたので、サイクル特性を確保しつつ電池破損時の安全性を向上させることができる。しかも、負極活物質層が炭素材料を含有する場合に、その負極活物質層の厚さ（負極集電体の片

10

20

30

40

50

面側の厚さ)を40 μ m以下とすれば、硫黄を含む樹脂を含有する場合においても電極強度を確保することができると共に、硫黄を含む樹脂の含有量を10質量%以下とすれば、より高いサイクル特性を得ることができる。これらの効果は、負極活物質層がケイ素あるいはスズの単体、合金および化合物のうちの少なくとも1種を含有する場合に、負極活物質層の厚さを30 μ m以下とすると共に硫黄を含む樹脂の含有量を20質量%以下とすれば、同様に得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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。

【0012】

[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電池の断面構成を表している。この電池は、例えば、負極の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出に基づく容量成分により表される二次電池であり、いわゆるリチウムイオン二次電池である。図1では、円筒型と呼ばれる電池構造を示しており、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、正極21および負極22がセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20と、一对の絶縁板12, 13とが収納されている。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)めっきが施された鉄(Fe)により構成されており、その一端部は閉鎖され、他端部は開放されている。一对の絶縁板12, 13は、巻回電極体20を挟み、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。

【0013】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、その電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上となった場合に、ディスク板15Aが反転することにより電池蓋14と巻回電極体20との間の電氣的接続が切断されるようになっている。熱感抵抗素子16は、温度の上昇に応じて抵抗が増大する(電流を制限する)ことにより、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17は、例えば絶縁材料により構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

【0014】

巻回電極体20の中心には、例えば、センターピン24が挿入されている。巻回電極体20では、アルミニウム(Al)などにより構成された正極リード25が正極21に取り付けられていると共に、ニッケルなどにより構成された負極リード26が負極22に取り付けられている。正極リード25は、安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は、電池缶11に溶接されることにより電氣的に接続されている。

【0015】

図2は、図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表している。正極21は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体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の片面のみに設けられていてもよい。正極集電体21A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の金属材料により構成されている。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質として、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種または2種以上を含んでいる。この正極活物質層21Bは、必要に応じて、導電材(例えば炭素材料など)や結着材(例えばポリフッ化ビニリデンなど)などを含んでいてもよい。

【0016】

10

20

30

40

50

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、例えばコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムあるいはそれらを含む固溶体 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$) ; x 、 y および z の値はそれぞれ $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x + y + z = 1$ である。) 、またはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) あるいはその固溶体 ($\text{Li}(\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y)\text{O}_4$; v の値は $v < 2$ である。) などのリチウム複合酸化物や、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン構造を有するリン酸化合物などが好ましい。高いエネルギー密度を得ることができるからである。また、上記した他、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、二硫化鉄、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、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なども挙げられる。

10

【0017】

負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22A の両面に、負極活物質層 22B が設けられたものである。ただし、負極活物質層 22B は、負極集電体 22A の片面のみに設けられていてもよい。負極集電体 22A は、例えば銅 (Cu)、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。負極活物質層 22B 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いずれか 1 種または 2 種以上と、結着材とを含んでおり、必要に応じて導電材 (例えば炭素材料など) などを含んでいてもよい。

【0018】

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り、金属元素および半金属元素のうちの少なくとも 1 種を構成元素として含む材料が挙げられる。このような負極材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この負極材料は、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、またはそれらの 1 種または 2 種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本発明において、合金には、2 種以上の金属元素からなるものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、さらに非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶 (共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの 2 種以上が共存するものがある。

20

【0019】

この負極材料を構成する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、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ケイ素、ゲルマニウム (Ge)、スズ、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、パラジウム (Pd) および白金 (Pt) からなる群のうちの少なくとも 1 種である。このうち、特に好ましいのは、ケイ素あるいはスズである。リチウムを吸蔵および放出する能力が大きいので、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

30

【0020】

このような負極材料としては、例えば、スズを第 1 の構成元素とし、そのスズに加えて第 2 および第 3 の構成元素を含むものが好ましい。第 2 の構成元素は、コバルト (Co)、鉄、マグネシウム、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、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)、タングステン (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。また、第 3 の構成元素は、ホウ素、炭素 (C)、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。これらの第 2 および第 3 の元素を含むことにより、サイクル特性を向上させることができるからである。

40

【0021】

中でも、負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含み、炭素

50

の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下の範囲内であり、かつスズおよびコバルトの合計に対するコバルトの割合 ($\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$) が 30 質量%以上 70 質量%以下の範囲内である Co Sn C 含有材料が好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【0022】

この Co Sn C 含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、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 種以上を含んでいてもよい。電池容量またはサイクル特性をさらに向上させることができるからである。

10

【0023】

なお、Co Sn C 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、結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、Co Sn C 含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素あるいは半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下は、スズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられ、炭素が他の元素と結合していれば、そのような凝集または結晶化を抑制することができるからである。

【0024】

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

20

【0025】

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

30

【0026】

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、上記した金属材料の他、例えば黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料も挙げられる。これらの炭素材料と金属材料とを共に用いるようにしてもよい。炭素材料は、リチウムの吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、例えば、金属材料と共に用いることにより、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができる上、さらに導電材としても機能するので好ましい。

40

【0027】

この二次電池では、正極活物質と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の間で量を調整することにより、正極活物質による充電容量よりも、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よる充電容量の方が大きくなり、すなわち完全充電時においても負極 22 にリチウム金属が析出しないようになっている。

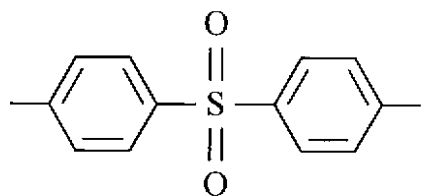
50

【0028】

結着材は、硫黄を構成元素として含む樹脂を含んでいる。高いサイクル特性を得ると共に、電池破損時に高い安全性（発煙および発火の抑制）を得るためである。この硫黄を含む樹脂は、例えば、スルホン結合（ $-\text{SO}_2-$ ）あるいはチオエーテル結合（ $-\text{S}-$ ）を有するものであり、特に、スルホン結合を有する場合には、化1に示した構造を有していてもよい。

【0029】

【化1】



10

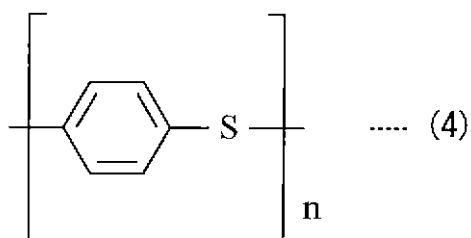
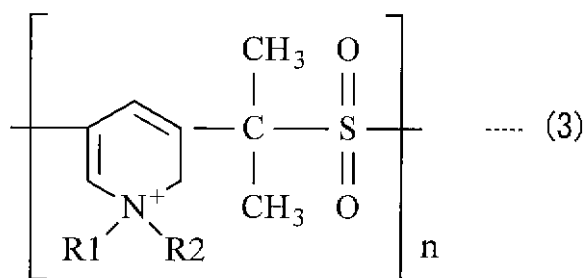
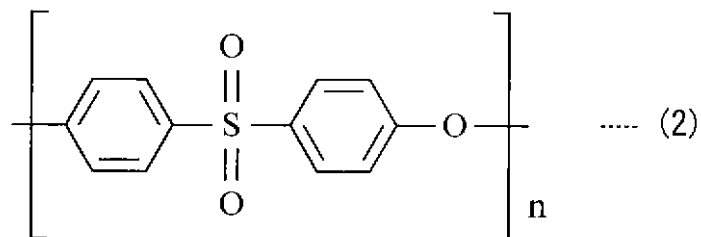
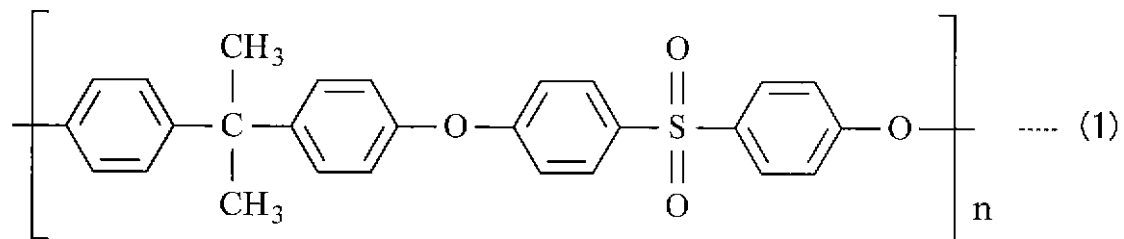
【0030】

化1に示した構造を含む樹脂としては、例えば、化2に示した一連の樹脂が挙げられる。すなわち、スルホン結合を含むものは、(1)のポリスルホン、(2)のポリエーテルスルホン、あるいは(3)のポリアミンスルホン（ただし、R1, R2は水素基あるいはアルキル基）などである。また、チオエーテル結合を含むものは、(4)のポリフェニレンスルフィドなどである。

20

【0031】

【化 2】



10

20

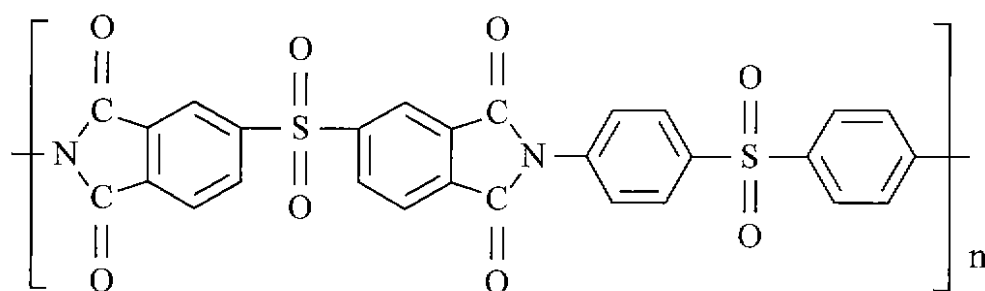
30

【0032】

なお、化1に示した構造を有する樹脂としては、上記した樹脂の他、スルホン結合あるいはチオエーテル結合が導入された各種樹脂の誘導体であってもよい。この誘導体のうち、スルホン結合を含むものとしては、例えば、化3に示したポリイミドの誘導体などが挙げられる。

【0033】

【化 3】



10

【0034】

硫黄を含む樹脂として例示した一連の樹脂は、単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。

【0035】

負極活物質層 22B の厚さ、および負極活物質層 22B 中における硫黄を含む樹脂の含有量は、負極材料（負極活物質）の種類に応じて適正に設定されるのが好ましい。この負極活物質層 22B の厚さとは、負極活物質層 22B の形成単位ごとの厚さであり、すなわち負極集電体 22A の両面に負極活物質層 22B が形成される場合には、各面における厚さ（各負極活物質層 22B ごとの厚さ）をいう。

20

【0036】

具体的には、負極活物質が炭素材料である場合、負極活物質層 22B の厚さは 40 μm 以下、好ましくは 20 μm 以上 40 μm 以下の範囲内であり、硫黄を含む樹脂の含有量は、10 質量% 以下、好ましくは 4 質量% 以上 10 質量% 以下の範囲内である。負極活物質層 22B の厚さが小さすぎるとエネルギー密度が低下しすぎ、大きすぎると電極強度（負極活物質層 22B の強度）が不足するからである。また、硫黄を含む樹脂の含有量が少なすぎると電極強度が不足し、多すぎると抵抗が増大しすぎるからである。したがって、上記した範囲内において、より高いサイクル特性および電極強度が得られるものとなる。

30

【0037】

また、負極活物質がケイ素あるいはスズの単体、合金あるいは化合物である場合、負極活物質層 22B の厚さは 30 μm 以下、好ましくは 5 μm 以上 30 μm 以下の範囲内であると共に、硫黄を含む樹脂の含有量は、20 質量% 以下、好ましくは 4 質量% 以上 20 質量% 以下の範囲内である。この範囲が好ましい理由は、負極活物質が炭素材料である場合と同様である。

【0038】

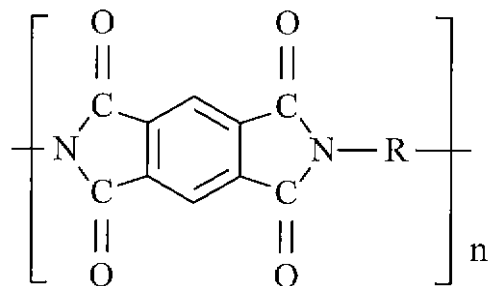
なお、結着材は、上記した硫黄を含む樹脂のみであってもよいし、あるいは硫黄を含む樹脂と共に他の種類の樹脂を含んでもよい。他の種類の樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびそれらの誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種が挙げられる。このポリイミドとは、主鎖中にイミド結合（-CONC O-）を有する重合体の総称であり、化 4 に示した構造を有している。ただし、化 4 中の R は、例えば、エーテル結合（-O-）、チオエーテル結合、スルホン結合、エステル結合（-O-C O-）、メチレン基（-CH₂-）、ジメチルメチレン基（-C(CH₃)₂-）、カルボニル基（-C O-）、あるいは化 5 の（1）～（4）に示した構造などである。硫黄を含む樹脂と共に他の種類の樹脂を含むようにすれば、電極強度がより高くなるので好ましい。硫黄を含む樹脂と他の種類の樹脂との間の混合比率は、サイクル特性、電池破損時の安全性および電極強度の間のバランスに応じて、任意に設定可能である。ただし、サイクル特性および電池破損時の安全性を重視すれば、硫黄を含む樹脂の含有量を他の種類の樹脂の含有量よりも大きくするのが好ましい。

40

50

【 0 0 3 9 】

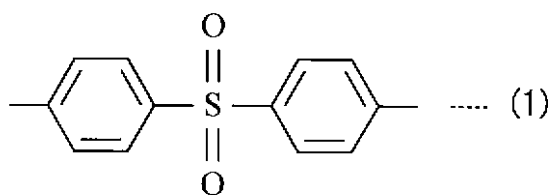
【 化 4 】



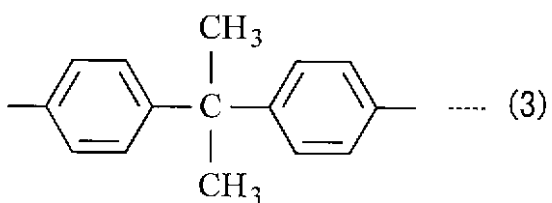
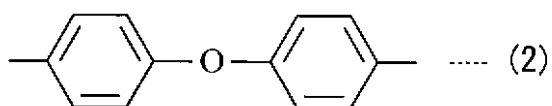
10

【 0 0 4 0 】

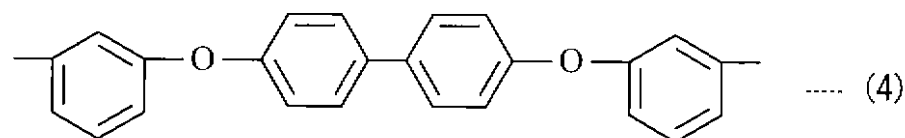
【 化 5 】



20



30



40

【 0 0 4 1 】

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 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 2 3 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、またはセラミックからなる多硬質膜などにより構成されており、それらの 2 種以上の多孔質膜が積層された構造であってもよい。

【 0 0 4 2 】

このセパレータ 2 3 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、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、その非水溶媒に溶解された電解質塩と

50

を含んでいる。

【0043】

非水溶媒としては、従来から用いられている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、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、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、 γ -ブチロラクトン、 γ -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、スルホランあるいはジメチルスルフォキシド燐酸などが挙げられる。これらの非水溶媒は、単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ビニレン、炭酸ジメチルあるいは炭酸エチルメチルの少なくとも1種を用いることが好ましい。優れた電池容量およびサイクル特性が得られるからである。

10

【0044】

電解質塩は、軽金属塩を含んでいてもよい。電解液の電気化学的安定性を向上させることができるからである。この軽金属塩としては、例えば、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_4$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、リチウム環状1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 3-パーフルオロブタンジスルホニルイミド、リチウム環状1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドあるいはリチウム環状パーフルオロヘブタンニ酸イミドなどが挙げられる。これらの電解質塩は、単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 あるいは LiAsF_6 の少なくとも1種を用いることが好ましい。より高い電気化学的特性および導電率が得られるからである。特に、 LiPF_6 と共に、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、リチウムイミド塩あるいは環状リチウムイミド塩のうちの少なくとも1種を混合して含むようにすれば、より好ましい。さらに高い効果が得られるからである。

20

30

【0045】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外では、イオン伝導性が極端に低下することにより十分な電池特性が得られなくなるおそれがあるからである。

【0046】

この二次電池は、例えば、以下のようにして製造することができる。

40

【0047】

まず、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bを形成することにより、正極21を作製する。この正極活物質層21Bを形成する際には、正極活物質の粉末と、導電材と、結着材とを混合した正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤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、正極集電体21Aに塗布して乾燥させたのちに圧縮成型する。また、例えば、正極21と同様の手順にしたがって、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bを形成することにより、負極22を作製する。この負極活物質層22Bを形成する際には、負極活物質と、導電材と、硫黄を含む樹脂を含有する結着材とを混合した負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶媒に分散させることによりペースト状の負極合剤スラリーとし、負極集電体22Aに塗布して乾燥させ

50

たのちに圧縮成型する。

【0048】

続いて、正極集電体21Aに正極リード25を溶接して取り付けると共に、負極集電体22Aに負極リード26を溶接して取り付け。続いて、正極21および負極22をセパレータ23を介して巻回させることにより巻回電極体20を形成し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に負極リード26の先端部を電池缶11に溶接したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12, 13で挟みながら電池缶11の内部に収納する。続いて、電池缶11の内部に電解液を注入してセパレータ23に含浸させる。最後に、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket 17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。 10

【0049】

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、電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極21に吸蔵される。その際、負極22の負極活物質層22Bに、結着材として硫黄を含む樹脂が含有されているので、その硫黄を含む樹脂が含有されていない場合と比較して、充放電を繰り返した場合においても十分な放電容量が得られると共に、電池破損時に発煙および発火しにくくなる。

【0050】

この二次電池によれば、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づく容量成分により表され、負極22の負極活物質層22Bが結着材として硫黄を含む樹脂を含有するようにしたので、サイクル特性を確保しつつ電池破損時の安全性を向上させることができる。 20

【0051】

特に、負極活物質層22Bが負極活物質として炭素材料を含む場合に、その負極活物質層22Bの厚さを20 μm 以上40 μm 以下の範囲内とすれば、結着材が硫黄を含む樹脂を含有する場合においても電極強度を確保することができる。しかも、硫黄を含む樹脂の含有量を4質量%以上10質量%以下の範囲内とすれば、より高いサイクル特性を得ることができる。

【0052】

一方、負極活物質層22Bが負極活物質としてケイ素あるいはスズの単体、合金あるいは化合物を含む場合に、その負極活物質層22Bの厚さを5 μm 以上30 μm 以下の範囲内とすると共に、硫黄を含む樹脂の含有量を4質量%以上20質量%以下の範囲内とすれば、負極活物質として炭素材料を含む場合と同様の効果を得ることができる。 30

【0053】

〔第2の実施の形態〕

本発明の第2の実施の形態に係る電池は、負極の構成が異なる点を除き、上記した第1の実施の形態の電池と同様の構成、作用および効果を有しており、同様の手順により製造される。よって、図1および図2を参照し、対応する構成要素には同一の符号を付して同一部分の説明は省略する。

【0054】

負極22は、第1の実施の形態と同様に、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。負極活物質層22Bは、例えば、スズあるいはケイ素を構成元素として含む負極活物質を含有している。この負極活物質としては、例えば、スズの単体、合金あるいは化合物、またはケイ素の単体、合金あるいは化合物などが挙げられる。これらの負極活物質は、単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。 40

【0055】

この負極活物質層22Bは、例えば気相法、液相法、溶射法あるいは焼成法、またはそれらの2種以上の方法を用いて形成されたものであり、負極活物質層22Bと負極集電体22Aとが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。具体的には、 50

界面において負極集電体 2 2 A の構成元素が負極活物質層 2 2 B に拡散し、あるいは負極活物質の構成元素が負極集電体 2 2 A に拡散し、またはそれらの構成元素が互いに拡散し合っていることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層 2 2 B の膨張および収縮による破壊を抑制することができると共に、負極活物質層 2 2 B と負極集電体 2 2 A との間の電子伝導性を向上させることができるからである。

【0056】

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、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（CVD; Chemical Vapor Deposition）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、電気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。焼成法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着材などと混合して溶剤に分散させることにより塗布したのち、結着材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。

【0057】

〔第 3 の実施の形態〕

図 3 は、本発明の第 3 の実施の形態に係る電池の分解斜視構成を表している。この電池は、正極リード 3 1 および負極リード 3 2 が取り付けられた巻回電極体 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。この電池構造は、いわゆるラミネート型と呼ばれている。

【0058】

正極リード 3 1 および負極リード 3 2 は、例えば、それぞれ外装部材 4 0 の内部から外部に向かって同一方向に導出されており、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構成され、薄板状または網目状とされている。

【0059】

外装部材 4 0 は、例えば、ナイロンフィルムと、アルミニウム箔と、ポリエチレンフィルムとがこの順に貼り合わされ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。この外装部材 4 0 では、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体 3 0 と対向していると共に、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 と正極リード 3 1 および負極リード 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。この密着フィルム 4 1 は、正極リード 3 1 および負極リード 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。

【0060】

なお、外装部材 4 0 は、上記した 3 層構造の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により構成されていてもよいし、または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されていてもよい。

【0061】

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 3 0 の I-I 線に沿った断面構成を表している。電極巻回体 3 0 は、正極 3 3 および負極 3 4 がセパレータ 3 5 および電解質層 3 6 を介して積層されたのちに巻回されたものであり、その最外周部は保護テープ 3 7 により保護されている。

【0062】

正極 3 3 は、正極集電体 3 3 A の両面に正極活物質層 3 3 B が設けられたものである。負極 3 4 は、負極集電体 3 4 A の両面に負極活物質層 3 4 B が設けられたものであり、その負極活物質層 3 4 B は、正極活物質層 3 3 B と対向するように配置されている。正極集電体 3 3 A、正極活物質層 3 3 B、負極集電体 3 4 A、負極活物質層 3 4 B およびセパレータ 3 5 の構成は、それぞれ第 1 あるいは第 2 の実施の形態における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。

10

20

30

40

50

【0063】

電解質層36は、電解液と、その電解液の保持体である高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状になっている。ゲル状の電解質は、高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。

【0064】

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、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、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、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、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。これらの高分子化合物は、単独で用いられてもよいし、あるいは複数種が混合されて用いられてもよい。特に、電気化学的安定性の点から、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シドなどを用いることが好ましい。電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、例えば5質量%以上50質量%以下の範囲内であることが好ましい。

【0065】

なお、電解質塩の含有量は、上記した第1および第2の実施の形態と同様である。ただし、この場合の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能な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。

【0066】

この二次電池は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0067】

まず、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を調製し、正極33および負極34のそれぞれに塗布したのちに混合溶剤を揮発させることにより、電解質層36を形成する。続いて、正極集電体33Aに正極リード31を取り付けると共に、負極電体層34Aに負極リード32を取り付ける。続いて、電解質層36が形成された正極33および負極34をセパレータ35を介して積層させたのち、長手方向に巻回させると共に最外周部に保護テープ37を接着させることにより、巻回電極体30を形成する。続いて、例えば、外装部材40の間に巻回電極体30を挟み込み、その外装部材40の外縁部同士を熱融着などで密着させることにより、巻回電極体30を封入する。その際、正極リード31および負極リード32と外装部材40との間に、密着フィルム41を挿入する。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。

【0068】

なお、この二次電池は、以下のようにして製造してもよい。まず、正極33および負極34にそれぞれ正極リード31および負極リード32を取り付けたのち、それらの正極33および負極34をセパレータ35を介して積層および巻回させると共に最外周部に保護テープ37を接着させることにより、巻回電極体30の前駆体である巻回体を形成する。続いて、外装部材40の間に巻回体を挟み込み、一辺の外周縁部を除く残りの外周縁部を熱融着などで密着させることにより、袋状の外装部材40の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製し、袋状の外装部材40の内部に注入したのち、外装部材40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、ゲル状の電解質層36を形成する。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。

【0069】

この二次電池の作用および効果は、上記した第1あるいは第2の実施の形態と同様である。

【実施例】

【0070】

本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0071】

まず、以下の手順により、負極活物質として黒鉛を用いて一連のラミネートフィルム型の二次電池を製造した。

【0072】

(実施例1-1)

まず、負極活物質として黒鉛（メジアン径 $25\mu\text{m}$ ）90質量部と、結着材としてポリスルホン粉末8質量部と、導電材として気相成長炭素繊維（Vapor Growth Carbon Fiber：VGCF）2質量部とを混合したのち、分量外のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。なお、黒鉛の粒度分布（メジアン径（ D_{50} ））を測定するためには、株式会社堀場製作所製のレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いた。このメジアン径の測定条件は、以降の一連の実施例および比較例においても同様である。続いて、電解銅箔（厚さ $15\mu\text{m}$ ）からなる負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させたのち、各面における厚さがいずれも $20\mu\text{m}$ となるようにロールプレス機で圧縮成型することにより、負極活物質層34Bを形成した。続いて、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを帯状に裁断することにより負極34を形成したのち、その負極集電体11の一端にニッケル製の負極リード32を溶接して取り付けた。

【0073】

続いて、正極活物質としてコバルト酸リチウム（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）95質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン粉末4質量部と、導電材としてカーボンブラック1質量部とを混合したのち、分量外のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、アルミニウム箔（厚さ $15\mu\text{m}$ ）からなる正極集電体33Aの両面に正極合剤スラリーを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33Bを形成した。続いて、正極活物質層33Bが形成された正極集電体33Aを帯状に裁断することにより正極33を形成したのち、その正極集電体33Aの一端にアルミニウム製の正極リード31を溶接して取り付けた。

【0074】

なお、負極活物質層34Bおよび正極活物質層33Bを形成する際には、あらかじめ負極活物質の単位重量当たりのリチウム吸蔵能力と正極活物質の単位重量当たりのリチウム放出能力とを調べておくことにより、正極活物質層33Bの単位面積当たりのリチウム放出能力が、負極活物質層34Bの単位面積当たりのリチウム吸蔵能力を超えないようにした。

【0075】

続いて、負極34と、微多孔性ポリプロピレンフィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）からなるセパレータ35と、正極33とをこの順に積層させたのち、渦巻状に多数回に渡って巻回させることにより、巻回電極体30を形成した。続いて、アルミラミネートフィルムからなる外装部材40の内部に巻回電極体20を収納した。

【0076】

また、溶媒である、炭酸エチレンと、炭酸ジエチルと、炭酸ビニレンとを重量比で45：50：5となるように混合させたのち、電解質塩としてLiPF₆を溶解させることにより、電解液を作製した。この際、電解液中のLiPF₆濃度が 1mol/kg となるように調製した。

【0077】

最後に、外層部材40の内部に上記の電解液を注入して封止することにより、図3および図4に示したラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

【0078】

(実施例1-2～1-4)

負極活物質層 3 4 B の厚さをそれぞれ 3 0 μm , 4 0 μm , 5 0 μm とした点を除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0079】

(実施例 2 - 1)

負極 3 4 の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0080】

(実施例 2 - 2 ~ 2 - 4)

負極活物質層 3 4 B の厚さをそれぞれ 3 0 μm , 4 0 μm , 5 0 μm とした点を除き、実施例 2 - 1 と同様の手順を経た。

【0081】

(実施例 3 - 1)

負極 3 4 の結着材としてポリスルホンとポリフッ化ビニリデンとの混合物 (ポリスルホン粉末 4 質量部, ポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部) を用いたと共に、負極活物質層 3 4 B の厚さを 5 0 μm とした点を除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0082】

(実施例 3 - 2)

負極 3 4 の結着材としてポリエーテルスルホンとポリフッ化ビニリデンとの混合物 (ポリエーテルスルホン粉末 4 質量部, ポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部) を用いた点を除き、実施例 3 - 1 と同様の手順を経た。

【0083】

(比較例 1 - 1)

負極 3 4 の結着材としてポリフッ化ビニリデンを用いた点を除き、実施例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0084】

(比較例 1 - 2)

負極活物質層 3 4 B の厚さを 5 0 μm とした点を除き、比較例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0085】

これらの実施例 1 - 1 ~ 1 - 4 , 2 - 1 ~ 2 - 4 , 3 - 1 , 3 - 2 および比較例 1 - 1 , 1 - 2 の二次電池について諸特性を調べたところ、表 1 に示した結果が得られた。

【0086】

第 1 に、釘刺試験を行って状態変化を観察することにより、電池破損時の安全性を調べた。この釘刺試験では、設計定格容量の 1 C に相当する電流で 4 . 4 V まで定電流定電圧充電したのち、熱電対で内部温度を測定しながら大気中 (雰囲気温度 2 3 $^{\circ}\text{C}$) において外装部材に釘 (Φ 2 . 5 mm) を突き刺した。この結果、外観および内部温度の変化に基づいて、試験後の電池状態を 3 段階 (レベル 0 ~ レベル 2) に分類評価した。レベル 0 は内部温度 7 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下で発煙・発火なし、レベル 1 は内部温度 7 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上で発煙・発火なし、レベル 2 は内部温度 7 0 $^{\circ}\text{C}$ 以上で発煙・発火ありの状態をそれぞれ表している。このうち、発煙・発火が生じなかったレベル 0 , 1 が電池破損時の安全性として許容可能なレベルである。

【0087】

第 2 に、サイクル試験を行って放電容量維持率 (%) を算出することにより、サイクル特性を調べた。このサイクル試験では、設計定格容量の 1 C に相当する電流で 4 . 2 V まで定電流定電圧充電したのち、同様の電流で終止電圧 2 . 7 V まで定電流放電する充放電過程を 1 サイクルとし、そのサイクルを 1 0 0 回繰り返した。このサイクル試験終了後、(1 0 0 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) $\times$ 1 0 0 を計算することにより、放電容量維持率を求めた。

【0088】

第 3 に、1 8 0 $^{\circ}$ 折り曲げ試験を行って状態変化を観察することにより、電極強度を調

10

20

30

40

50

べた。この180°折り曲げ試験では、JIS K 5400の「塗膜屈曲試験方法」にしたがって、芯棒（Φ2mm）の周囲に沿って負極10を折り曲げた。この結果、負極活物質層34の外観変化に基づいて、試験後の電極状態を4段階（◎，○，△，×）に分類評価した。◎はひび割れなし・粉落ちなし、○はひび割れなし・粉落ち多少あり、△はひび割れあり、×は剥離ありの状態をそれぞれ表している。このうち、剥離が生じなかった◎～△が電極強度として許容可能である。

【0089】

【表1】

	負極 活物質	結着材	負極 活物質層 の厚さ (μm)	釘刺 試験 (レベル)	放電容量 維持率 (%)	電極 強度
実施例 1-1	黒鉛	ポリスルホン	20	0	87	◎
実施例 1-2			30	0	84	○
実施例 1-3			40	0	82	△
実施例 1-4			50	0	80	×
実施例 2-1	黒鉛	ポリエーテルスルホン	20	0	89	◎
実施例 2-2			30	0	85	○
実施例 2-3			40	0	83	△
実施例 2-4			50	0	80	×
実施例 3-1	黒鉛	ポリスルホン +ポリフッ化ビニリデン	50	1	83	○
実施例 3-2		ポリエーテルスルホン +ポリフッ化ビニリデン		1	84	○
比較例 1-1	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	20	2	90	◎
比較例 1-2			50	2	85	◎

【0090】

表1から分かるように、釘刺試験の結果は、比較例1-1，1-2において許容不可なレベル（レベル2）であったが、実施例1-1～1-4，2-1～2-4において許容可能なレベル（レベル0）であった。しかも、実施例1-1～1-4，2-1～2-4では、比較例1-1，1-2と同等（80%以上）の高い放電容量維持率が得られた。これらのことから、実施例1-1～1-4，2-1～2-4の二次電池では、負極活物質として黒鉛を用いた場合に、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを用いることにより、サイクル特性が確保されると共に電池破損時の安全性が向上することが確認された。

【0091】

また、実施例3-1，3-2においても、釘刺試験の結果が許容可能なレベル（レベル1）であったと共に、放電容量維持率が80%以上であった。したがって、実施例3-1，3-2の二次電池では、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを含む場合においても、実施例1-1～1-4，2-1～2-4の二次電池と同様の効果が得られることが確認された。

【0092】

ここで、電極強度は、比較例1-1, 1-2では負極活物質層34Bの厚さにかかわらずに許容可能(◎)であったが、実施例1-1~1-4, 2-1~2-4では負極活物質層34Bの厚さに応じて差異(◎~×)が生じた。具体的には、負極活物質層34Bの厚さが大きくなるにしたがって電極強度が低下する傾向が見られ、その厚さが40 μm以下の範囲において許容可能(◎~△)であった。このことは、電極強度の観点においてはポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりもポリフッ化ビニリデンが有利であるが、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンを用いた場合においても負極活物質層34Bの厚さを適正化することにより十分な電極強度が得られることを表している。このことから、実施例1-1~1-4, 2-1~2-4の二次電池では、負極活物質層34Bの厚さを40 μm以下とすることにより、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを用いた場合においても電極強度が確保されることが確認された。この場合には、特に、放電容量維持率に寄与する負極活物質層34Bのエネルギー密度を確保するためには、その負極活物質層34Bの厚さを20 μm以上とするのが好ましい。

【0093】

また、実施例3-1, 3-2の電極強度は、電極強度に有利に働くポリフッ化ビニリデンを含むことにより、実施例1-1~1-4, 2-1~2-4とは異なり、負極活物質層34Bの厚さが50 μmの場合においても許容可能(○)であった。したがって、実施例3-1, 3-2の二次電池では、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを含むことにより、実施例1-1~1-4, 2-1~2-4の二次電池と同様の効果が得られると共に、特に、電極強度の観点において負極活物質層34Bの厚さの自由度が広がることが確認された。

【0094】

次に、以下の手順により、負極活物質としてケイ素を用いて一連のラミネートフィルム型の二次電池を製造した。

【0095】

(実施例4-1)

負極34の形成手順を除き、実施例1-1と同様の手順を経た。負極34を形成する際には、まず、負極活物質として結晶性ケイ素粉末(メジアン径2 μm)88質量部と、結着材としてポリスルホン粉末8質量部と、導電材としてアセチレンブラック2質量部と、増粘材としてヒドロキシプロピルセルロース粉末2質量部とを混合したのち、分量外のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、電解銅箔(厚さ15 μm)からなる負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させたのち、各面における厚さがいずれも5 μmとなるようにロールプレス機で圧縮成型することにより、負極活物質層34Bを形成した。最後に、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを400℃で3時間に渡って加熱したのち、帯状に裁断した。

【0096】

(実施例4-2~4-4)

負極活物質層34Bの厚さをそれぞれ20 μm, 30 μm, 40 μmとした点を除き、実施例4-1と同様の手順を経た。

【0097】

(実施例5-1)

負極34の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例4-1と同様の手順を経た。

【0098】

(実施例5-2~5-4)

負極活物質層34Bの厚さをそれぞれ20 μm, 30 μm, 40 μmとした点を除き、実施例5-1と同様の手順を経た。

【0099】

(実施例 6-1)

負極 34 の結着材としてポリスルホンとポリフッ化ビニリデンとの混合物（ポリスルホン粉末 4 質量部，ポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部）を用いたと共に、負極活物質層 34 B の厚さを 40 μm とした点を除き、実施例 4-1 と同様の手順を経た。

【0100】

(実施例 6-2)

負極 34 の結着材としてポリエーテルスルホンとポリフッ化ビニリデンとの混合物（ポリエーテルスルホン粉末 4 質量部，ポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部）を用いた点を除き、実施例 6-1 と同様の手順を経た。

【0101】

10

(実施例 6-3)

負極 34 の結着材としてポリスルホンとポリイミドとの混合物（ポリスルホン粉末 4 質量部，ポリイミド粉末 4 質量部）を用いた点を除き、実施例 6-1 と同様の手順を経た。このポリイミドとしては、化 4 中の R が化 5 の (2) であるものを使用し、以降においても同様とした。

【0102】

(実施例 6-4)

負極 34 の結着材としてポリエーテルスルホンとポリイミドとの混合物（ポリエーテルスルホン粉末 4 質量部，ポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部）を用いた点を除き、実施例 6-1 と同様の手順を経た。

20

【0103】

(比較例 2-1)

負極 34 の結着材としてポリフッ化ビニリデンを用いたと共に、負極活物質層 34 B の厚さを 40 μm とした点を除き、実施例 4-1 と同様の手順を経た。

【0104】

(比較例 2-2)

負極 34 の結着材としてポリイミドを用いた点を除き、比較例 2-1 と同様の手順を経た。

【0105】

これらの実施例 4-1 ~ 4-4，5-1 ~ 5-4，6-1 ~ 6-4 および比較例 2-1，2-2 の二次電池について、表 1 に示した諸特性を調べたところ、表 2 に示した結果が得られた。

30

【0106】

【表 2】

	負極 活物質	結着材	負極 活物質層 の厚さ (μm)	釘刺 試験 (レベル)	放電容量 維持率 (%)	電極 強度
実施例 4-1	ケイ素	ポリスルホン	5	0	82	◎
実施例 4-2			20	0	78	◎
実施例 4-3			30	0	75	△
実施例 4-4			40	0	66	×
実施例 5-1	ケイ素	ポリエーテルスルホン	5	0	81	◎
実施例 5-2			20	0	77	◎
実施例 5-3			30	0	72	△
実施例 5-4			40	0	64	×
実施例 6-1	ケイ素	ポリスルホン +ポリフッ化ビニリデン	40	1	74	○
実施例 6-2		ポリエーテルスルホン +ポリフッ化ビニリデン		1	74	○
実施例 6-3		ポリスルホン +ポリイミド		0	77	○
実施例 6-4		ポリエーテルスルホン +ポリイミド		0	78	○
比較例 2-1	ケイ素	ポリフッ化ビニリデン	40	2	75	◎
比較例 2-2		ポリイミド		2	78	◎

【0107】

表 2 から分かるように、釘刺試験の結果は、比較例 2-1, 2-2 において許容不可なレベル（レベル 2）であったが、実施例 4-1～4-4, 5-1～5-4 において許容可能なレベル（レベル 0）であった。しかも、実施例 4-1～4-4, 5-1～5-4 では、比較例 2-1, 2-2 と同等（60%以上）の高い放電容量維持率が得られた。これらのことから、実施例 4-1～4-4, 5-1～5-4 の二次電池では、負極活物質としてケイ素を用いた場合に、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを用いることにより、サイクル特性が確保されると共に電池破損時の安全性が向上することが確認された。

【0108】

また、実施例 6-1～6-4 においても、釘刺試験の結果が許容可能なレベル（レベル 0 あるいはレベル 1）であったと共に、放電容量維持率が 60%以上であった。したがって、実施例 6-1～6-4 の二次電池では、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを含む場合においても、実施例 4-1～4-4, 5-1～5-4 の二次電池と同様の効果が得られることが確認された。この場合には、特に、釘刺試験の結果が実施例 6-1, 6-2（レベル 1）よりも実施例 6-3, 6-4（レベル 0）において良好であることから、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンと併用する樹脂としては、ポリフッ化ビニリデンよりもポリイミドが好ましい。

【0109】

ここで、電極強度は、比較例2-1, 2-2では許容可能(◎)であったが、実施例4-1~4-4, 5-1~5-4では負極活物質層34Bの厚さが大きくなるにしたがって低下する傾向(◎~×)が見られ、その厚さが30μm以下の範囲において許容可能(◎~△)であった。このことは、電極強度の観点においてはポリスルホンおよびポリエーテルスルホンよりもポリフッ化ビニリデンおよびポリイミドが有利であるが、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンをを用いた場合においても負極活物質層34Bの厚さを適正化することにより十分な電極強度が得られることを表している。このことから、実施例4-1~4-4, 5-1~5-4の二次電池では、負極活物質層34Bの厚さを30μm以下とすることにより、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンをを用いた場合においても電極強度が確保されることが確認された。この場合には、特に、放電容量維持率に寄与する負極活物質層34Bのエネルギー密度を確保するためには、その負極活物質層34Bの厚さを5μm以上とするのが好ましい。

【0110】

また、実施例6-1~6-4の電極強度は、電極強度に有利に働くポリフッ化ビニリデンあるいはポリイミドを含むことにより、実施例4-1~4-4, 5-1~5-4とは異なり、負極活物質層34Bの厚さが40μmの場合においても許容可能(○)であった。したがって、実施例6-1~6-4の二次電池では、結着材としてポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを含むことにより、実施例4-1~4-4, 5-1~5-4の二次電池と同様の効果が得られると共に、特に、電極強度の観点において負極活物質層34Bの厚さの自由度が広がることが確認された。

【0111】

最後に、以下の手順により、負極34の結着材の含有量を変化させながら一連のラミネートフィルム型の二次電池を製造した。

【0112】

(実施例7-1)

負極34の形成手順を除き、実施例1-1と同様の手順を経た。負極34を形成する際には、まず、負極活物質として黒鉛(メジアン径25μm)94質量部と、結着材としてポリスルホン粉末4質量部と、導電材としてVGCf2質量部とを混合したのち、分量外のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、電解銅箔(厚さ15μm)からなる負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させたのち、各面における厚さがいずれも20μmとなるようにロールプレス機で圧縮成型することにより、負極活物質層34Bを形成した。最後に、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを所定の幅および長さとなるように帯状に裁断した。

【0113】

(実施例7-2)

負極活物質および結着材の含有量をそれぞれ88質量部および10質量部とした点を除き、実施例7-1と同様の手順を経た。

【0114】

(実施例7-3)

負極活物質および結着材の含有量をそれぞれ83質量部および15質量部とした点を除き、実施例7-1と同様の手順を経た。

【0115】

(実施例8-1)

負極34の結着材としてポリエーテルスルホンをを用いた点を除き、実施例7-1と同様の手順を経た。

【0116】

(実施例8-2)

負極34の結着材としてポリエーテルスルホンをを用いた点を除き、実施例7-2と同様

10

20

30

40

50

の手順を経た。

【0117】

(実施例8-3)

負極34の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例7-3と同様の手順を経た。

【0118】

(実施例9-1)

負極34の形成手順を除き、実施例1-1と同様の手順を経た。負極34を形成する際には、まず、負極活物質として結晶性ケイ素粉末(メジアン径2 μm)92質量部と、結着材としてポリスルホン粉末4質量部と、導電材としてアセチレンブラック2質量部と、増粘材としてヒドロキシプロピルセルロース粉末2質量部とを混合したのち、分量外のN-メチルー2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、電解銅箔(厚さ15 μm)からなる負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させたのち、各面における厚さがいずれも20 μm となるようにロールプレス機で圧縮成型することにより、負極活物質層34Bを形成した。最後に、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを400 $^{\circ}\text{C}$ で3時間に渡って加熱したのち、帯状に裁断した。

10

【0119】

(実施例9-2)

負極活物質および結着材の含有量をそれぞれ76質量部および20質量部とした点を除き、実施例9-1と同様の手順を経た。

20

【0120】

(実施例9-3)

負極活物質および結着材の含有量をそれぞれ71質量部および25質量部とした点を除き、実施例9-1と同様の手順を経た。

【0121】

(実施例10-1)

負極34の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例9-1と同様の手順を経た。

【0122】

(実施例10-2)

負極10の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例9-2と同様の手順を経た。

30

【0123】

(実施例10-3)

負極10の結着材としてポリエーテルスルホンを用いた点を除き、実施例9-3と同様の手順を経た。

【0124】

これらの実施例7-1~7-3, 8-1~8-3, 9-1~9-3, 10-1~10-3の二次電池について、表1に示した諸特性を調べたところ、表3に示した結果が得られた。

40

【0125】

【表 3】

	負極 活物質	結着材 /含有量(質量%)		負極 活物質層 の厚さ (μm)	釘刺 試験 (レベル)	放電容量 維持率 (%)	電極 強度
実施例 7-1	黒鉛	ポリスルホン	4	20	0	83	△
実施例 7-2			10		0	85	◎
実施例 7-3			15		0	80	◎
実施例 8-1	黒鉛	ポリエーテルスルホン	4	20	0	84	△
実施例 8-2			10		0	86	◎
実施例 8-3			15		0	80	◎
実施例 9-1	ケイ素	ポリスルホン	4	20	0	74	△
実施例 9-2			20		0	76	◎
実施例 9-3			25		0	62	◎
実施例 10-1	ケイ素	ポリエーテルスルホン	4	20	0	73	△
実施例 10-2			20		0	75	◎
実施例 10-3			25		0	60	◎

10

20

【0126】

表 3 から分かるように、実施例 7-1～7-3，8-1～8-3 のいずれにおいても、釘刺試験の結果が許容可能なレベル（レベル 0）であり、80% 以上の高い放電容量維持率が得られ、許容可能な電極強度（◎～△）が得られた。ここで、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量が放電容量維持率に及ぼす影響を重視すると、実施例 7-1～7-3，8-1～8-3 のいずれにおいても、含有量が 10 質量% 以下の範囲において 80% を超える放電容量維持率が得られた。これらのことから、実施例 7-1～7-3，8-1～8-3 の二次電池では、負極活物質として黒鉛を用いた場合に、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量を 10 質量% 以下の範囲とすることにより、高い放電容量維持率が得られることが確認された。この場合には、特に、放電容量維持率および電極強度の双方を確保するためには、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量を 4 質量% 以上とするのが好ましい。

30

【0127】

また、実施例 9-1～9-3，10-1～10-3 のいずれにおいても、釘刺試験の結果が許容可能なレベル（レベル 0）であり、60% 以上の高い容量維持率が得られ、許容可能な電極強度（◎～△）が得られた。ここで、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量が放電容量維持率に及ぼす影響を重視すると、実施例 9-1～9-3，10-1～10-3 のいずれにおいても、含有量が 20 質量% 以下の範囲において 70% を超える放電容量維持率が得られた。これらのことから、実施例 9-1～9-3，10-1～10-3 の二次電池では、負極活物質としてケイ素を用いた場合に、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量を 20 質量% 以下の範囲とすることにより、高い放電容量維持率が得られることが確認された。この場合には、特に、放電容量維持率および電極強度の双方を確保するためには、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンの含有量を

40

50

4 質量%以上とするのが好ましい。

【0128】

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、本発明は上記した実施の形態および実施例において説明した態様に限定されず、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、本発明の電池の電解質として、電解液、あるいは電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合について説明したが、他の種類の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したものや、他の無機化合物と電解液とを混合したものや、これらの無機化合物とゲル状電解質とを混合したものなどが挙げられる。

10

【0129】

また、上記実施の形態および実施例では、本発明の電池の電池構造として、円筒型あるいはラミネートフィルム型を例に挙げて説明したが、本発明の電池は、コイン型、ボタン型あるいは角型などの他の形状を有する電池、または積層構造などの他の構造を有する電池についても同様に適用可能である。また、本発明の電池は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用可能である。

【0130】

また、上記実施の形態および実施例では、本発明の電池における負極活物質層の厚さ、および硫黄を含む樹脂の含有量について、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、厚さおよび含有量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、厚さおよび含有量が上記した範囲から多少外れてもよい。

20

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1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3】本発明の第3の実施の形態に係る電池の構成を表す分解斜視図である。

【図4】図3に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

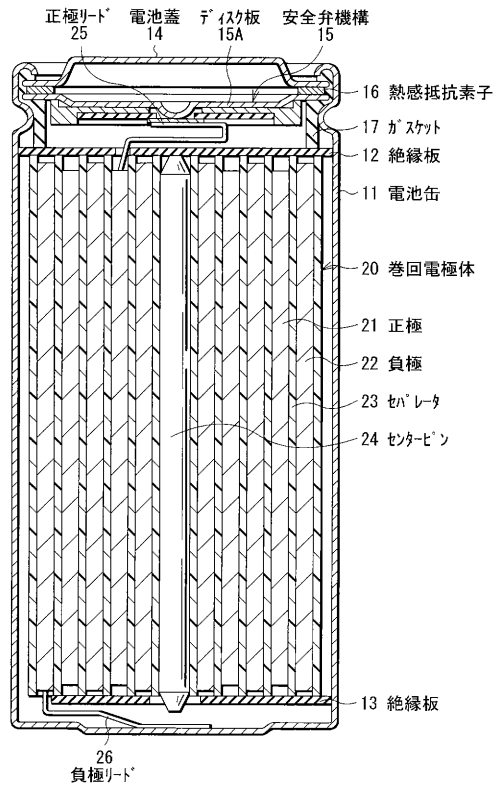
【符号の説明】

30

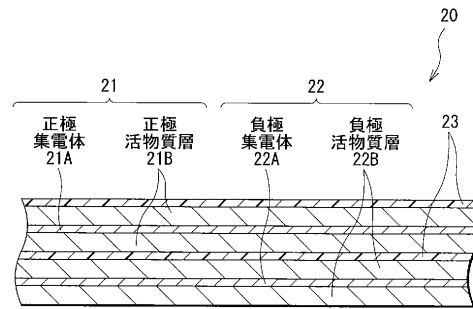
【0132】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15A…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17…ガスカート、20, 30…巻回電極体、21, 33…正極、21A, 33A…正極集電体、21B, 33B…正極活物質層、22, 34…負極、22A, 34A…負極集電体、22B, 34B…負極活物質層、23, 35…セパレータ、24…センターピン、25, 31…正極リード、26, 32…負極リード、36…電解質層、37…保護テープ、40…外装部材、41…密着フィルム。

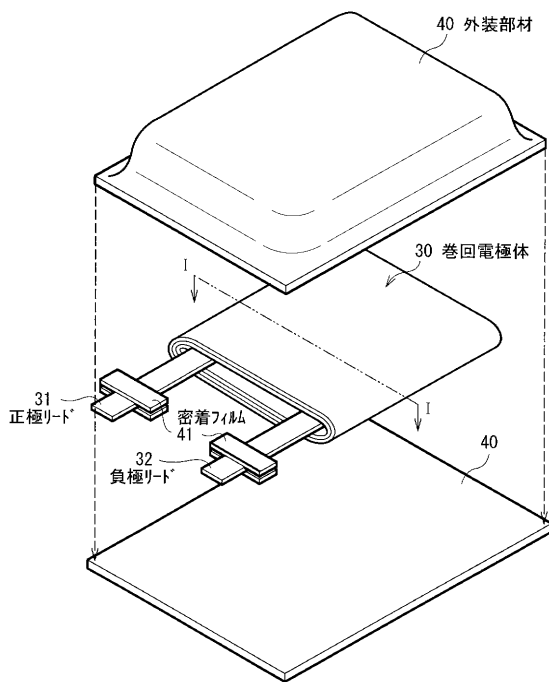
【図 1】



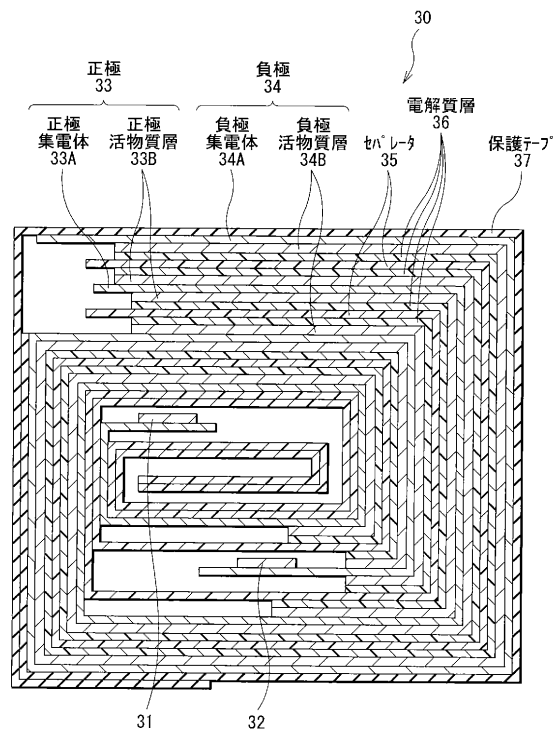
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成19年7月4日(2007.7.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

前記硫黄を含む樹脂は、スルホン結合(—SO₂—)あるいはチオエーテル結合(—S—)を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

(実施例1-1)

まず、負極活物質として黒鉛(メジアン径25μm)90質量部と、結着材としてポリスルホン粉末8質量部と、導電材として気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF)2質量部とを混合したのち、分量外のN-メチル-2-ピロリドンを加えて混練することにより、ペースト状の負極合剤スラリーとした。なお、黒鉛の粒度分布(メジアン径(D₅₀))を測定するためには、株式会社堀場製作所製のレーザ回折・散乱式粒度分布測定装置LA-920を用いた。このメジアン径の測定条件は、以降の一連の実施例および比較例においても同様である。続いて、電解銅箔(厚さ15μm)からなる負極集電体34Aの両面に負極合剤スラリーを塗布して乾燥させたのち、各面における厚さがいずれも20μmとなるようにロールプレス機で圧縮成型することにより、負極活物質層34Bを形成した。続いて、負極活物質層34Bが形成された負極集電体34Aを带状に裁断することにより負極34を形成したのち、その負極集電体34Aの一端にニッケル製の負極リード32を溶接して取り付けた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

続いて、負極34と、微多孔性ポリプロピレンフィルム(厚さ25μm)からなるセパレータ35と、正極33とをこの順に積層させたのち、渦巻状に多数回に渡って巻回させることにより、巻回電極体30を形成した。続いて、アルミラミネートフィルムからなる外装部材40の内部に巻回電極体30を収納した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

第3に、180°折り曲げ試験を行って状態変化を観察することにより、電極強度を調べた。この180°折り曲げ試験では、JIS K 5400の「塗膜屈曲試験方法」にしたがって、芯棒(Φ2mm)の周囲に沿って負極34を折り曲げた。この結果、負極活物質層34Bの外観変化に基づいて、試験後の電極状態を4段階(◎, ○, △, ×)に分類評価した。◎はひび割れなし・粉落ちなし、○はひび割れなし・粉落ち多少あり、△は

ひび割れあり、×は剥離ありの状態をそれぞれ表している。このうち、剥離が生じなかった◎～△が電極強度として許容可能である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

(実施例 6-4)

負極 34 の結着材としてポリエーテルスルホンとポリイミドとの混合物（ポリエーテルスルホン粉末 4 質量部、ポリイミド粉末 4 質量部）を用いた点を除き、実施例 6-1 と同様の手順を経た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H01M 6/16 (2006.01) H01M 6/16 D

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL11 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ14 DJ08 EJ12 HJ01 HJ02 HJ04
5H050 AA07 AA15 AA16 BA06 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08
CB11 DA03 DA11 EA23 EA24 FA05 HA01 HA02 HA04