

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4844849号
(P4844849)

(45) 発行日 平成23年12月28日 (2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日 (2011.10.21)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/02 1 O 5

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/70 (2006.01)

H O 1 M 4/70 A

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 1

請求項の数 15 (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-112661 (P2008-112661)
 (22) 出願日 平成20年4月23日 (2008.4.23)
 (65) 公開番号 特開2009-266473 (P2009-266473A)
 (43) 公開日 平成21年11月12日 (2009.11.12)
 審査請求日 平成22年3月18日 (2010.3.18)

(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
 (74) 代理人 100130915
 弁理士 長谷部 政男
 (72) 発明者 廣瀬 貴一
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内
 (72) 発明者 川瀬 賢一
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素 (S i) を構成元素として有する複数の負極活物質粒子とを含むと共に、一方向に延在する構造を有し、

前記負極の延在方向に沿った断面において、前記金属繊維を前記延在方向の成分と前記延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、前記延在方向の成分の寸法 X と前記延在方向に直交する方向の成分の寸法 Y との比 Y/X は、1 以下である、

リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記複数の金属繊維は、少なくとも一部同士が連結されることにより、3次元の網目構造を形成している、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記複数の負極活物質粒子の少なくとも一部は、前記複数の金属繊維による3次元の網目構造の内部に収容されている、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記金属繊維は、チタン (T i) 、鉄 (F e) 、ステンレス、銅 (C u) 、アルミニウム (A l) 、亜鉛 (Z n) 、銀 (A g) 、コバルト (C o) 、ニッケル (N i) およびクロム (C r) のうちの少なくとも1種である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

10

20

前記金属繊維の径Dは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記金属繊維の平均断面径Aと平均長さBとの比 B/A は、2以上である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】

前記複数の金属繊維の集合体は全体としてシート状となるように成形されており、その厚さは $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、空隙率は20%以上95%以下、引っ張り強さは 0.1N/mm 以上である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記負極活物質粒子は、ケイ素の単体、化合物および合金のうちの少なくとも1種である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】

前記負極活物質粒子のメジアン径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項10】

前記負極は、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドのうちの少なくとも1種の樹脂を含有する負極結着剤を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項11】

前記樹脂のうちの少なくとも一部は、炭化している、請求項10記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項12】

前記負極は、炭素材料を含有する負極導電剤を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項13】

前記負極は、前記複数の金属繊維および前記複数の負極活物質粒子を支持する負極集電体を含み、その負極集電体の表面の算術平均粗さRaは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項14】

前記負極の満充電状態における単位面積当たりの電極反応物質の吸蔵量をV1とし、前記負極の単位面積当たりにおける電気化学的に吸蔵可能な電極反応物質の吸蔵量をV2としたとき、前記負極の利用率C(= $(V1/V2) \times 100\%$)は、20%以上80%以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項15】

3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を構成元素として有する複数の負極活物質粒子とを含むと共に、一方向に延在する構造を有し、

前記延在方向に沿った断面において、前記金属繊維を前記延在方向の成分と前記延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、前記延在方向の成分の寸法Xと前記延在方向に直交する方向の成分の寸法Yとの比 Y/X は、1以下である、

リチウムイオン二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数の負極活物質粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極およびそれを備えたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラ、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が広く普及しており、その小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、ポータブル電子機器の電源として、電池、特に軽量で高エネルギー密度を得ることが可

10

20

30

40

50

能な二次電池の開発が進められている。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、鉛電池やニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。このリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その負極は、負極集電体上に負極活物質層を有している。

【0004】

負極活物質層に含まれる負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料が広く用いられているが、最近では、ポータブル電子機器の高性能化および多機能化に伴って電池容量のさらなる向上が求められていることから、炭素材料に代えてケイ素を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量（ 4199 mA h/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 mA h/g ）よりも格段に大きいため、電池容量の大幅な向上を期待できるからである。この場合には、ケイ素の単体に限らず、ケイ素の化合物や合金なども用いられている。

【0005】

ところが、負極活物質としてケイ素粉末を用いた場合には、充放電を繰り返すと、ケイ素粒子の表面に、SEI（Solid Electrolyte Interface）膜などの低導電性物質が堆積する。この低導電性物質は、電気抵抗分となるため、ケイ素粒子の活性を喪失させる要因となる。これにより、十分なサイクル特性を得ることが困難になる。

【0006】

そこで、負極活物質としてケイ素を用いた場合においてもサイクル特性を向上させるために、さまざまな工夫がなされている。具体的には、炭素繊維上にケイ素化合物を形成する技術（例えば、特許文献1参照。）や、ケイ素化合物と共に導電剤として金属繊維を併用する技術（例えば、特許文献2参照。）や、繊維状ケイ素の表面を炭素材料で被覆する技術（例えば、特許文献3参照。）や、繊維状の導電性基材にケイ素を含む活物質層を設ける技術（例えば、特許文献4参照。）などが知られている。

【特許文献1】特開平08-273660号公報

【特許文献2】特開2000-003730号公報

【特許文献3】特開2003-168426号公報

【特許文献4】特開2007-128724号公報

【0007】

この他、電極の構造に関連する技術として、多孔性樹脂を使用した3次元網状構造電極の製造方法も知られている（例えば、特許文献5～7参照。）。この技術では、多孔性樹脂の骨格表面に金属膜などを形成したのち、その多孔性樹脂を加熱除去して3次元網状構造を形成している。

【特許文献5】特開昭57-174484号公報

【特許文献6】特開平08-222226号公報

【特許文献7】特開平08-225865号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年、ポータブル電子機器は益々高性能化および多機能化しており、その消費電力が増大する傾向にある。これに伴い、二次電池の充放電も頻繁に繰り返され、そのサイクル特性が低下しやすい状況にある。このような状況の中、二次電池のサイクル特性に対する昨今の要望に答えるためには、単に導電剤を用いただけではもはや十分なサイクル特性を得ることが困難になりつつある。このため、二次電池のサイクル特性に関して、より一層の向上が望まれている。

【0009】

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、サイクル特性を向上させることが可能なリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池を提供することにある。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含むと共に、一方向に延在する構造を有し、延在方向に沿った断面において、金属繊維を延在方向の成分と延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、延在方向の成分の寸法Xと延在方向に直交する方向の成分の寸法Yとの比 Y/X が1以下のものである。

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、負極が、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含むと共に、一方向に延在する構造を有し、負極の延在方向に沿った断面において、金属繊維を延在方向の成分と延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、延在方向の成分の寸法Xと延在方向に直交する方向の成分の寸法Yとの比 Y/X が1以下のものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極によれば、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含んでいると共に、一方向に延在する構造を有している。また、延在方向に沿った断面において、金属繊維を延在方向の成分と延在方向に直交する方向の成分とに分けたとき、延在方向の成分の寸法Xと延在方向に直交する方向の成分の寸法Yとの比 Y/X が1以下である。この場合には、複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子間に十分な導電パスが得られるため、金属箔などからなる集電体上に活物質層が設けられた一般的な負極と比較して、集電性が向上する。これにより、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を備えたリチウムイオン二次電池によれば、サイクル特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図1は本発明の一実施の形態に係る負極の断面構成を表しており、図2は図1に示した負極の一部を拡大して模式的に表している。

【0015】

この負極は、例えば二次電池などの電気化学デバイスに用いられるものであり、図1に示したように、複数の金属繊維2と複数の負極活物質粒子3とを含む負極構造体1からなる。この負極構造体1は、金属箔などからなる集電体上に活物質層が設けられた一般的な負極と比較すると、その活物質層だけに相当するものである。なお、負極は、例えば、正極および負極が積層および巻回された巻回電極体を備える二次電池に適用される場合には、一方向に延在する帯状の構造を有している。

【0016】

この負極構造体1では、図2に示したように、複数の金属繊維2が3次元の網目構造を形成しており、その複数の金属繊維2によって複数の負極活物質粒子3が保持されている。すなわち、複数の金属繊維2は、負極構造体1の外形を形作る骨組み（土台）の役割を果たしており、その骨組みによって複数の負極活物質粒子3が支持されている。また、複数の負極活物質粒子3は、ケイ素を構成元素として有している。なお、複数の金属繊維2は、複数の負極活物質粒子3を直接的に支持している場合もあれば、後述する負極結着剤などを介して間接的に支持している場合もある。この場合には、負極活物質粒子3が金属繊維2に接触しているのが好ましい。

【0017】

複数の金属繊維2は、少なくとも一部同士が連結されることにより、3次元の網目構造を形成している。この「3次元の網目構造」とは、複数の金属繊維2が1あるいは2以上の連結点2Tにおいて3次元的に連結されることによって形成された立体構造である。1

つの金属繊維 2 が有する連結点 2 T の数は、1 つでもよいし、複数であってもよい。なお、「少なくとも一部同士が連結される」ことから明らかなように、複数の金属繊維 2 の中には、他の金属繊維 2 と連結されておらずに、それから離間された状態で存在するものがあるかもしれない。

【0018】

この負極では、3 次元の網目構造を形成する複数の金属繊維 2 がいわゆる集電体の役割を果たすため、集電体上に活物質層が設けられた一般的な負極とは異なり、その集電体を必ずしも必要としない。図 1 および図 2 では、例えば、集電体を必要としない場合について示している。

【0019】

この負極が上記した複数の金属繊維 2 と複数の負極活物質粒子 3 とを含む負極構造体 1 からなるのは、複数の金属繊維 2 が複数の負極活物質粒子 3 間における導電パスとして機能することにより、複数の負極活物質粒子 3 間に十分な導電パスが得られるため、上記した一般的な負極と比較して、集電性が飛躍的に向上するからである。また、別体の集電体が不要な分だけ負極の厚さが薄くて済むため、上記した巻回電極体を備える二次電池に負極が適用される場合に、その巻回数を増やすことができるからである。

【0020】

複数の負極活物質粒子 3 の少なくとも一部は、複数の金属繊維 2 による 3 次元の網目構造の内部に収容されているのが好ましい。集電性がより向上するからである。この場合には、複数の負極活物質粒子 3 のうちの大部分が 3 次元の網目構造の内部に収容されており、残りの部分が 3 次元の網目構造の表面およびその近傍に位置しているのが好ましい。

【0021】

金属繊維 2 は、繊維状の金属材料である。この金属繊維 2 は、所定の方に真っ直ぐ延在していてもよいし、途中で湾曲していてもよいし、折れ曲がっていてもよいし、それらの状態が混在していてもよい。この場合には、金属繊維 2 同士が絡み合っているのもよい。複数の金属繊維 2 の全体としては、連結点 2 T の数が多いほど好ましい。負極の集電性がより向上するからである。

【0022】

この金属繊維 2 は、1 種あるいは 2 種以上の金属材料によって構成されている。この金属材料としては、例えば、チタン、鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、亜鉛、銀、コバルト、ニッケルおよびクロムからなる群のうちの少なくとも 1 種が挙げられ、中でも、チタン、鉄、ステンレス、コバルト、ニッケルあるいはクロムが好ましい。導電性および強度などに優れているため、負極の集電性がより向上するからである。

【0023】

特に、金属繊維 2 を構成する金属材料は、電極反応物質と金属間化合物を形成しないものが好ましい。電極反応物質と金属間化合物を形成すると、電気化学デバイスの動作時（例えば二次電池の充放電時）に負極活物質粒子 3 の膨張および収縮による応力の影響を受けやすいため、集電性が低下する可能性があると共に、負極活物質粒子 3 が金属繊維 2 から脱落する可能性もあるからである。

【0024】

図 3 は図 2 に示した複数の金属繊維 2 のうちの 1 つを拡大して表している。金属繊維 2 の径および長さなどの構造パラメータは、特に限定されないが、中でも、負極の集電性をより向上させるためには、下記の範囲内であるのが好ましい。この一連の構造パラメータとして、図 3 (A) では径 D、平均断面径 A および平均長さ B を示しており、図 3 (B) では寸法 X、Y を示している。

【0025】

金属繊維 2 の径 D は、0.5 μm 以上 50 μm 以下であるのが好ましい。径 D が 0.5 μm よりも小さいと、金属繊維 2 の強度が低くなるため、負極が外力を受けた場合に金属繊維 2 が断線する可能性があるからである。また、径 D が 50 μm よりも大きいと、負極の集電性がほとんど変わらなくなるにもかかわらず、負極の厚さだけが増してしまう可能

10

20

30

40

50

性があるからである。特に、十分な強度を得つつ負極の厚さを薄くするためには、径Dは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。なお、径Dが金属繊維2の延在方向における位置によって異なる場合には、その最小径部分について上記した下限（ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上）が適用され、最大径部分について上記した上限（ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下）が適用されるものとする。同様に、金属繊維2の断面形状が真円でない場合には、その最小径部分について上記した下限（ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上）が適用され、最大径部分について上記した上限（ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下）が適用されるものとする。

【0026】

金属繊維2の平均断面径Aと平均長さBとの比 B/A （以下、「比 B/A 」と略す）は、2以上であるのが好ましい。すなわち、金属繊維2は、長さが短すぎて略粒子状であるよりも、十分に長いひも状（柱状）であるのが好ましい。比 B/A が2よりも小さいと、連結点2Tの数が少なくなるため、十分な集電性を得ることが困難になる可能性があるからである。なお、平均断面径Aとは、無作為に選んだ100本の金属繊維2の最大径Dの平均値であり、平均長さBとは、無作為に選んだ100本の金属繊維2の長さの平均値である。

【0027】

負極の延在方向（図1における横方向：以下、「負極延在方向」という。）に沿った断面において金属繊維2を見て、その金属繊維2を負極延在方向（図3（B）における横方向）の成分SXと負極延在方向に直交する方向（図3（B）における縦方向）の成分SYとに分けたとき、成分SXの寸法Xと成分SYの寸法Yとの比 Y/X （以下、「比 Y/X と略す」）は、1以下であるのが好ましい。金属繊維2がおおむね負極延在方向に沿って延在することとなるため、その方向において連結点2Tの数が多くなるからである。これにより、負極延在方向において導電パスが確保されるため、その方向において負極が短絡しにくくなる。なお、比 Y/X については、例えば、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope：SEM）などによって負極の延在方向に沿った断面を観察することにより、特定することができる。

【0028】

複数の金属繊維2は、例えば、シートを構成しているのが好ましい。複数の金属繊維2があらかじめシートを構成していれば、それを負極の構成部品（例えば薄型化が要求される用途）としてそのまま使用することができるからである。

【0029】

上記したシートの厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。厚さが 10 nm よりも小さいと、負極が薄すぎて切れやすくなる可能性があり、厚さが 200 nm よりも大きいと、負極が厚すぎるため、電気化学デバイスの電氣的性能（例えば二次電池の電池容量など）が低下する可能性があるからである。

【0030】

また、シートの空隙率は、20%以上95%以下であるのが好ましい。空隙率が20%よりも小さいと、負極活物質粒子3を収容するスペースが減少するため、電気化学デバイスの電氣的性能が低下する可能性があり、空隙率が95%よりも大きいと、シート状の構造を維持しにくくなる可能性があるからである。特に、空隙率は、上記した範囲の中でも、できるだけ小さいのが好ましい。負極活物質粒子3に対する見かけの金属繊維2の量が増えるため、1粒子当たりの導電率が増加するからである。なお、空隙率とは、シート全体の体積中に占める空隙の容積の割合である。

【0031】

さらに、シートの引っ張り強さは、 0.1 N/mm 以上であるのが好ましく、 0.1 N/mm 以上 168 N/mm 以下であるのがより好ましい。引っ張り強さが 0.1 N/mm よりも小さいと、電極反応時において負極が切れやすくなる可能性があるからである。また、引っ張り強さが 168 N/mm よりも大きいと、負極活物質粒子3を収容するスペースが減少するため、電気化学デバイスの電氣的性能が低下する可能性があるからである。

10

20

30

40

50

なお、引っ張り強さの定義（測定条件等）については、J I S P 8 1 1 3 に準拠するものとする。

【0032】

負極活物質粒子3は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種あるいは2種以上を含んでおり、その負極材料は、ケイ素を構成元素として有する材料を含んでいる。電極反応物質を吸蔵および放出する能力が高いため、炭素材料を含有する場合と比較して、高いエネルギー密度が得られるからである。この負極材料は、ケイ素の単体、合金あるいは化合物であってもよいし、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するものであってもよい。なお、本発明における合金には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。もちろん、本発明における合金は、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2種以上が共存するものもある。

【0033】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモン（Sb）およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を有するものが挙げられる。また、ケイ素の化合物としては、例えば、酸素あるいは炭素（C）を有するものが挙げられ、ケイ素に加えて、上記した第2の構成元素を有していてもよい。ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v （ $0 < v \leq 2$ ）、 SnO_w （ $0 < w \leq 2$ ）あるいは LiSiO などが挙げられる。

【0034】

この負極活物質粒子3は、例えば、気相法、液相法、溶射法、塗布法あるいは焼成法、またはそれらの2種以上の方法によって形成されている。気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、具体的には真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長（Chemical Vapor Deposition：CVD）法あるいはプラズマ化学気相成長法などが挙げられる。液相法としては、電気鍍金あるいは無電解鍍金や、浸漬法などの公知の手法を用いることができる。塗布法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合したのち、溶剤に分散させて塗布する方法である。焼成法とは、例えば、塗布法によって塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法が挙げられる。

【0035】

中でも、負極活物質粒子3は、液相法、溶射法あるいは塗布法によって形成されているのが好ましい。気相法などと比較して、複数の金属繊維2による3次元網目構造の内部に負極活物質粒子3が入り込みやすいからである。

【0036】

なお、負極活物質粒子3は、例えば、負極材料として、ケイ素を有する材料と共に、ケイ素を有しない他の材料を含んでいてもよい。このケイ素を有しない他の材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素、（002）面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素、あるいは（002）面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などの炭素材料や、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの金属酸化物や、ポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどの高分子化合物が挙げられる。

【0037】

この負極活物質粒子3のメジアン径は、特に限定されないが、中でも、0.1μm以上30μm以下であるのが好ましく、1μm以上20μm以下であるのがより好ましい。負極活物質粒子3の表面積が適正化されるため、電気化学デバイスの性能向上に寄与する

10

20

30

40

50

らである。詳細には、メジアン径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ よりも小さいと、負極活物質粒子3の表面積が増大しすぎるため、電極反応時に負極活物質粒子3が他の物質（例えば二次電池における電解液など）と反応し、その物質が分解しやすくなる可能性がある。一方、メジアン径が $30\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいと、負極活物質粒子3が大きくなりすぎて、金属繊維2によって保持されにくくなるため、電極反応時に負極活物質粒子3が脱落する可能性がある。

【0038】

なお、負極は、上記した金属繊維2および負極活物質粒子3と共に、負極結着剤や負極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。負極結着剤を含んでいれば、金属繊維2同士、負極活物質粒子3同士、あるいは金属繊維2と負極活物質粒子3との間の結着性が向上するため、集電性がより向上すると共に、負極活物質粒子3が脱落しにくくなるからである。また、負極導電剤を含んでいれば、それによる導電パスも得られるため、集電性がより向上するからである。

10

【0039】

負極結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料や、ポリイミド、ポリアミドあるいはポリアミドイミドなどの樹脂が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0040】

中でも、負極結着剤としては、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドのうちの少なくとも1種の樹脂が好ましい。（1）樹脂の耐熱性が高いため、電気化学デバイスにおいて優れた安全性が得られ、（2）ポリフッ化ビニリデンなどの一般的な結着剤材料よりも耐溶剤性が高い（溶剤に対する反応性が低い）ため、優れた化学的安定性が得られ、（3）樹脂の生成時（脱水縮合時）に空隙（空間マージン）が生じ、電極反応時において負極活物質粒子3の膨張および収縮に伴う応力が緩和されるため、負極活物質粒子3の破壊や剥離が抑制されるからである。

20

【0041】

特に、上記した樹脂の少なくとも一部は、炭化しているのが好ましい。（1）炭化時においても空隙が生じるため、上記したように負極活物質粒子3の破壊や剥離が抑制され、（2）炭化物が導電剤の役割を果たすため、負極の内部抵抗が低下するからである。なお、「炭化」とは、上記した樹脂が分解温度以上の温度で加熱（焼成）されて分解し、その樹脂のうちの少なくとも一部が炭化生成物に変化している状態を意味している。

30

【0042】

負極導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックあるいはケチエンブラックなどの炭素材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。なお、負極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料あるいは導電性高分子などであってもよい。

【0043】

図4は、負極の他の態様を説明するためのものであり、図1に対応する断面を示している。負極は、例えば、負極構造体1を支持する負極集電体4を含んでいてもよい。集電性がより向上するからである。この場合には、負極構造体1が負極集電体4の片面だけに設けられていてもよいし、両面に設けられていてもよい。

40

【0044】

負極集電体4は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する金属材料のいずれか1種あるいは2種以上によって構成されているのが好ましい。このような金属材料としては、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどが挙げられ、中でも、銅が好ましい。高い電気伝導性が得られるからである。

【0045】

特に、上記した金属材料は、電極反応物質と金属間化合物を形成しないものであるのが好ましい。電極反応物質と金属間化合物を形成すると、電気化学デバイスの動作時（例えば二次電池の充放電時）に負極活物質粒子3の膨張および収縮による応力の影響を受けや

50

すいため、集電性が低下する可能性があると共に、負極活物質粒子3が脱落する可能性もあるからである。このような金属材料としては、例えば、銅、ニッケル、チタン、鉄あるいはクロムなどが挙げられる。

【0046】

また、上記した金属材料は、負極活物質粒子3と合金化するものであるのが好ましい。負極集電体4と負極活物質粒子3との間の密着性が向上するため、その負極活物質粒子3が脱落しにくくなるからである。電極反応物質と金属間化合物を形成せず、しかも負極活物質粒子3と合金化する金属材料としては、例えば、銅、ニッケルあるいは鉄などが挙げられる。これらの金属材料は、強度および導電性の観点からも好ましい。

【0047】

なお、負極集電体4は、単層構造を有していてもよいし、多層構造を有していてもよい。負極集電体4が多層構造を有する場合には、負極活物質粒子3と隣接する層がそれと合金化する金属材料によって構成され、隣接しない層が他の金属材料によって構成されるのが好ましい。

【0048】

負極集電体4の表面は、粗面化されているのが好ましい。いわゆるアンカー効果によって負極集電体4と負極活物質粒子3との間の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質粒子3と対向する領域において、負極集電体4の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理によって微粒子を形成する方法などが挙げられる。この電解処理とは、電解槽中において電解法によって負極集電体4の表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法を使用して作製された銅箔は、一般に「電解銅箔」と呼ばれている。

【0049】

この負極集電体4の表面の算術平均粗さRaは、特に限定されないが、中でも、0.2 μm 以上であるのが好ましい。負極集電体4と負極活物質粒子3との間の密着性がより高くなるからである。ただし、算術平均粗さRaが大きすぎると、かえって密着性が低下する可能性があるため、その算術平均粗さRaは、0.4 μm 以下であるのが好ましい。

【0050】

この負極は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0051】

まず、複数の金属繊維2を準備する。この金属繊維2としては、工業用途等で既に用いられている市販品を用いることが可能であるが、あらかじめ3次元の網目構造を形成してシート状に成形されたものを用いるのが好ましい。続いて、ケイ素を有する負極材料と、負極結着剤と、必要に応じて負極導電剤とを混合して負極合剤としたのち、有機溶剤などの分散媒に分散させることにより、負極合剤スラリーとする。最後に、複数の金属繊維2を負極合剤スラリー中に浸漬させたのち、引き上げて乾燥させることにより、複数の負極活物質粒子3を形成する。この際、浸漬の回数は、金属繊維2に保持させる負極活物質粒子3の量などの条件に応じて、任意に設定可能である。これにより、複数の金属繊維2による3次元の網目構造によって複数の負極活物質粒子3が保持されるため、負極が完成する。

【0052】

この負極によれば、3次元網目構造を形成する複数の金属繊維2と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子3とを含んでいるので、集電体上に活物質層が設けられた一般的な負極と比較して、集電性が向上する。したがって、負極を用いた電気化学デバイスについて、サイクル特性の向上に寄与することができる。

【0053】

集電体は、有っても無くてもよいが、必要としない場合には、その集電体が不要な分だけ負極の厚さを薄くすることもできる。

【0054】

特に、金属繊維2がチタン、鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、亜鉛、銀、コバルト

10

20

30

40

50

、ニッケルおよびクロムからなる群のうちの少なくとも1種であれば、高い導電性および強度が得られるため、より高い効果を得ることができる。また、金属繊維2の構造パラメータとして、径Dが $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、比 B/A が2以上であり、あるいは比 Y/X が1以下であれば、金属繊維2の強度および導電パスが安定に確保されるため、より高い効果を得ることができる。

【0055】

また、複数の金属繊維2がシートを構成している場合において、その厚さが $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が20%以上95%以下であり、あるいは引っ張り強さが 0.1N/mm 以上であれば、より高い効果を得ることができる。

【0056】

また、負極活物質粒子3のメジアン粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、さらに $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であれば、その表面積が適正化されるため、より高い効果を得ることができる。

【0057】

また、負極がポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドからなる群のうちの少なくとも1種の樹脂を含有する負極結着剤を含んでいれば、高い耐熱性等が得られるため、ポリフッ化ビニリデンなどの他の材料を結着剤として用いる場合と比較して、より高い効果を得ることができる。この場合には、樹脂の少なくとも一部が炭化してあれば、導電性等が向上するため、さらに高い効果を得ることができる。

【0058】

また、負極が炭素材料を含有する負極導電剤を含んでいれば、導電性が向上するため、より高い効果を得ることができる。

【0059】

さらに、負極が複数の金属繊維2および複数の負極活物質粒子3を支持する負極集電体4を含んでいれば、集電性がより向上するため、より高い効果を得ることができる。この場合には、負極集電体4の表面の算術平均粗さRaが $0.2\mu\text{m}$ 以上であれば、負極集電体4と負極活物質粒子3との間の密着性が向上するため、さらに高い効果を得ることができる。

【0060】

ここで、本発明の技術的意義について説明しておく。本発明の負極の特徴は、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維2が骨組み（土台）となっており、それによって複数の負極活物質粒子3が保持されている構成にある。すなわち、本発明における3次元の網目構造は、もともと十分な強度を有する複数の金属繊維2によって形成されている点において、背景技術として説明した3次元網状構造（多孔性樹脂を使用して形成される3次元の網目構造）とは異なるものである。これにより、集電体を別途必要としないにもかかわらず、一般的な負極では得られない程度にまで導電パスを高めることができるものとなっている。この本発明の負極では、複数の金属繊維2が負極の外形を形作っており、それに複数の負極活物質粒子3が付設されている。このため、集電体を用いない場合、負極中に占める体積の割合は、高い集電性を得るために、複数の負極活物質粒子3よりも複数の金属繊維2の方が大きくなっているのが好ましい。これらのことから、本発明の負極の構成は、単に活物質層に金属繊維が導電剤として添加されたにすぎない一般的な負極の構成とは明らかに異なっている。なぜなら、一般的な負極では、複数の負極活物質粒子よりも複数の金属繊維（導電剤）の方が、負極中に占める体積の割合は圧倒的に小さくなるはずだからである。このため、一般的な負極では、複数の金属繊維が3次元の網目構造を形成することができず、それが複数の負極活物質粒子を保持することもできないものとなっている。参考までに説明しておく、本発明で用いる金属繊維の長さは、3次元の網目構造を形成するために繊維径に対してある程度長くなくてはならず、おおよそ数 μm ～数 cm に至るが、一般的な負極において導電剤として用いる金属繊維の長さは、せいぜい数 μm 程度である。すなわち、金属繊維の長さは、本発明の負極と一般的な負極との間で大きく異なっている。

10

20

30

40

50

【0061】

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

【0062】

(第1の二次電池)

図5および図6は第1の二次電池の断面構成を表しており、図6では図5に示したV I-V I線に沿った断面を示している。ここで説明する二次電池は、例えば、負極22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いて表されるリチウムイオン二次電池である。

【0063】

この二次電池は、電池缶11の内部に、扁平な巻回構造を有する電池素子20が収納されたものである。

【0064】

電池缶11は、例えば、角型の外装部材である。この角型の外装部材とは、図6に示したように、長手方向における断面が矩形型あるいは略矩形型（一部に曲線を含む）の形状を有するものであり、矩形状の角型電池だけでなくオーバル形状の角型電池も構成するものである。すなわち、角型の外装部材とは、矩形状あるいは円弧を直線で結んだ略矩形状（長円形状）の開口部を有する有底矩形型あるいは有底長円形状型の器状部材である。なお、図6では、電池缶11が矩形状の断面形状を有する場合を示している。この電池缶11を含む電池構造は、いわゆる角型と呼ばれている。

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

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

【0069】

電池素子20は、セパレータ23を介して正極21および負極22が積層されたのちに巻回されたものであり、電池缶11の形状に応じて扁平状になっている。正極21の端部

10

20

30

40

50

(例えば内終端部)にはアルミニウムなどによって構成された正極リード24が取り付けられており、負極22の端部(例えば外終端部)にはニッケルなどによって構成された負極リード25が取り付けられている。正極リード24は、正極ピン15の一端に溶接されて端子板14と電氣的に接続されており、負極リード25は、電池缶11に溶接されて電氣的に接続されている。

【0070】

正極21は、例えば、正極集電体21Aの両面に正極活物質層21Bが設けられたものである。ただし、正極活物質層21Bは、例えば、正極集電体21Aの片面だけに設けられていてもよい。

【0071】

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って構成されている。正極活物質層21Bは、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種あるいは2種以上を含んでおり、必要に応じて正極結着剤や正極導電剤などを含んでいてもよい。

【0072】

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、リチウム含有化合物が好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M1O_2$ あるいは $Li_y M2PO_4$ で表される。式中、M1およびM2は、1種類以上の遷移金属元素を表す。xおよびyの値は、充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0073】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物($Li_x CoO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物($Li_x NiO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物($Li_x Ni_{1-z} Co_z O_2$ ($z < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物($Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Mn_w O_2$ ($v + w < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物($LiMn_2O_4$)などが挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物($LiFePO_4$)あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物($LiFe_{1-u} Mn_u PO_4$ ($u < 1$))などが挙げられる。

【0074】

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

【0075】

正極結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。また、正極導電剤としては、例えば、負極導電剤と同様の炭素材料が挙げられる。

【0076】

負極22は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体22Aの両面に負極構造体22Bが設けられたものである。ただし、負極構造体22Bは、例えば、負極集電体22Aの片面だけに設けられていてもよい。負極集電体22Aおよび負極構造体22Bの構成は、それぞれ上記した負極における負極集電体4および負極構造体1の構

10

20

30

40

50

成と同様である。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料における充電可能な容量は、正極 2 1 の放電容量よりも大きくなっているのが好ましい。

【0077】

なお、負極 2 2 は、上記した負極について説明したように、負極構造体 2 2 B だけからなり、負極集電体 2 2 A を有していなくてもよい。

【0078】

この負極 2 2 の満充電状態における最大利用率（負極利用率）は、特に限定されないが、中でも、正極 2 1 の容量と負極 2 2 の容量との割合を調整することにより、20%以上80%以下とするのが好ましい。サイクル特性および初回充放電特性が向上するからである。詳細には、負極利用率が20%よりも小さいと、充放電に寄与しない負極活物質粒子（例えばケイ素単体）による副反応が増大するため、初回充放電効率が低下する可能性がある。また、充電状態における負極 2 2 の電位が高くなるため、負極 2 2 の表面に電解液の分解による良質な被膜が形成されにくくなり、副反応を十分に抑制することができない可能性がある。一方、負極利用率が80%よりも大きいと、充放電時において負極構造体 2 2 B の膨張および収縮が抑制されにくくなるため、その負極構造体 2 2 B が脱落する可能性がある。この負極 2 2 の最大利用率は、30%以上70%以下であれば、より好ましい。より高い効果が得られるからである。

【0079】

上記した「負極利用率」とは、負極 2 2 の満充電状態における単位面積当たりのリチウムの吸蔵量を V_1 とし、負極 2 2 が単位面積当たりにおいて電気化学的に吸蔵することが可能なリチウムの量を V_2 としたとき、負極利用率 $C(\%) = (V_1 / V_2) \times 100$ で表される。なお、負極材料が、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を有する材料である場合には、上記した「吸蔵」とは、リチウムが負極材料と合金化することを意味する。

【0080】

吸蔵量 V_1 については、例えば、以下の手順によって求めることができる。最初に、満充電状態となるまで二次電池を充電したのち、その二次電池を解体して、負極 2 2 のうちの正極 2 1 とセパレータ 2 3 を介して対向している部分を検査負極として切り出す。続いて、検査負極を用いて、金属リチウムを対極とした評価電池を組み立てる。最後に、評価電池を放電させて放電容量を調べたのち、その放電容量を検査負極の面積で割って吸蔵量 V_1 を算出する。この場合の「放電」とは、検査負極からリチウムイオンが放出される方向へ通電することを意味する。すなわち、吸蔵量 V_1 は、負極 2 2 と対向する正極 2 1 からのリチウムの引き抜き量によって決定される値である。

【0081】

一方、吸蔵量 V_2 については、例えば、上記した放電済みの評価電池を電池電圧が 0 V になるまで定電流定電圧充電して充電容量を調べたのち、その充電容量を検査負極の面積で割って算出する。この場合の「充電」とは、検査負極にリチウムイオンが吸蔵される方向へ通電することを意味する。すなわち、吸蔵量 V_2 は、負極 2 2 に吸蔵可能なリチウムの最大量によって決定される値である。

【0082】

上記した吸蔵量 V_1 、 V_2 を求める際の充放電条件は、以下の通りである。放電は、例えば、電流密度を $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ として、評価電池の電池電圧が 1.5 V に達するまで定電流放電を行うものである。また、充電は、例えば、電池電圧が 0 V に達するまで電流密度を $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ として定電流充電を行い、引き続き電池電圧 0 V において電流値が 0.05 mA となるまで定電圧充電を行うものである。

【0083】

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 とを隔離し、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 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や、セラミックからなる多孔質膜などによって構成されており、これらの

2 種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。

【0084】

このセパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

【0085】

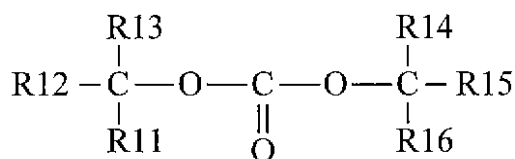
溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含有している。この非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、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、リン酸トリメチル、あるいはジメチルスルホキシドなどが挙げられる。中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルからなる群のうちの少なくとも 1 種が好ましく、特に、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

【0086】

この溶媒は、化 1 で表されるハロゲンを含む鎖状炭酸エステルおよび化 2 で表されるハロゲンを含む環状炭酸エステルのうちの少なくとも 1 種を含有しているのが好ましい。負極 22 の表面に安定な保護膜が形成されて電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。

【0087】

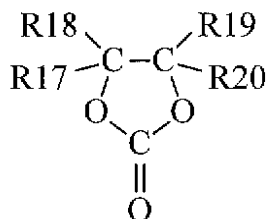
【化 1】



(R11～R16 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

【0088】

【化 2】



10

20

30

40

50

(R 1 7～R 2 0 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。)

【0089】

なお、化1中のR 1 1～R 1 6は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化2中のR 1 7～R 2 0についても同様である。ハロゲンの種類は、特に限定されないが、例えば、フッ素、塩素および臭素からなる群のうちの少なくとも1種が挙げられ、中でも、フッ素が好ましい。高い効果が得られるからである。もちろん、他のハロゲンであってもよい。

【0090】

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

【0091】

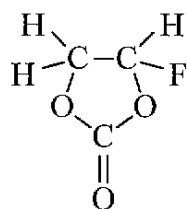
化1に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0092】

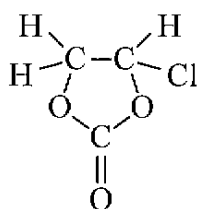
化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルとしては、例えば、化3および化4で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化3に示した(1)の4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(2)の4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(3)の4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(4)のテトラフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(5)の4-クロロ-5-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(6)の4, 5-ジクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(7)のテトラクロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、(8)の4, 5-ビストリフルオロメチル-1, 3-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

【0093】

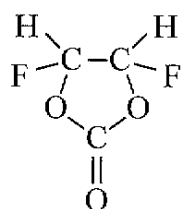
【化 3】



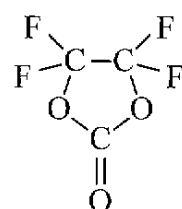
(1)



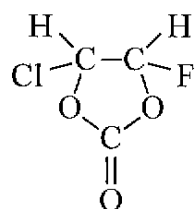
(2)



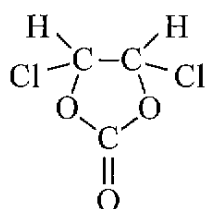
(3)



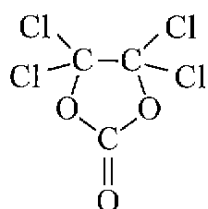
(4)



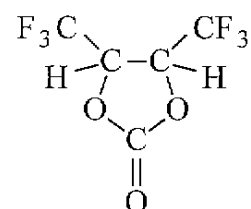
(5)



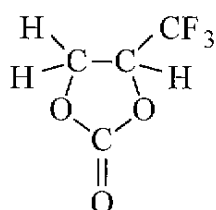
(6)



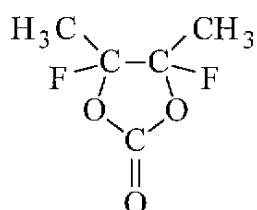
(7)



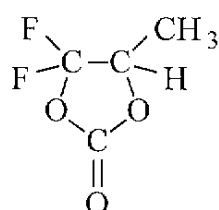
(8)



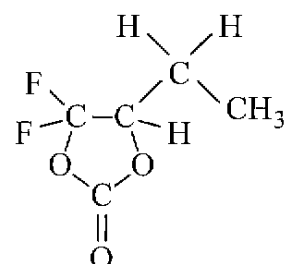
(9)



(10)



(11)



(12)

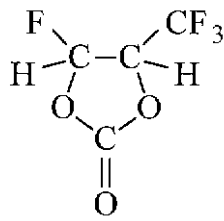
【 0 0 9 4】

10

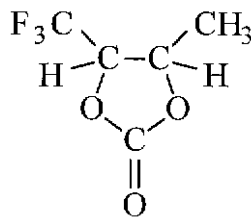
20

30

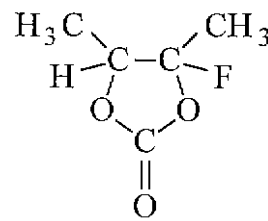
【化 4】



(1)

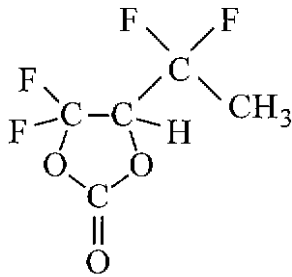


(2)

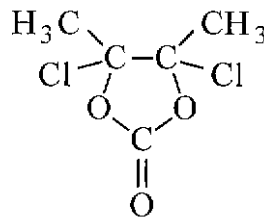


(3)

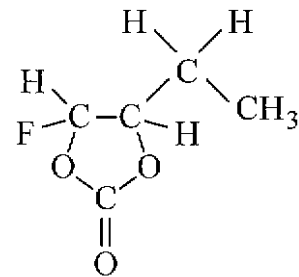
10



(4)

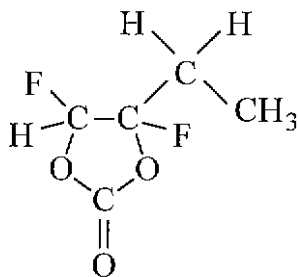


(5)

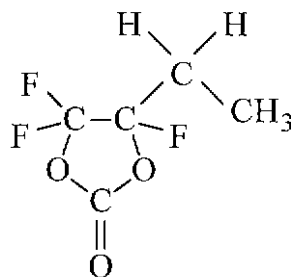


(6)

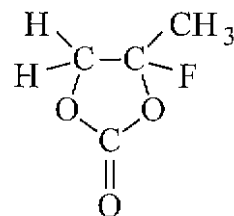
20



(7)



(8)



(9)

30

【0095】

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

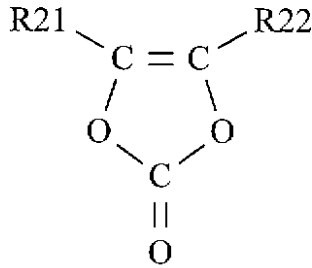
【0096】

この溶媒は、化5～化7で表される不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有しているのが好ましい。サイクル特性が向上するからである。これらは単独でも良いし、複数種

40

【0097】

【化 5】

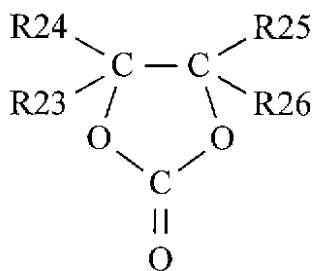


10

(R 2 1 および R 2 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

【0 0 9 8】

【化 6】

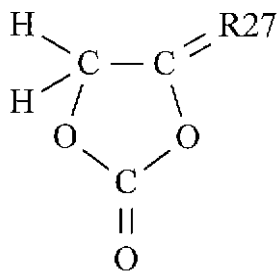


20

(R 2 3 ~ R 2 6 は水素基、アルキル基、ビニル基あるいはアリル基であり、それらのうちの少なくとも1つはビニル基あるいはアリル基である。)

【0 0 9 9】

【化 7】



30

(R 2 7 はアルキレン基である。)

【0 1 0 0】

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

40

【0 1 0 1】

化 6 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、炭酸ビニルエチレン（4-ビニル-1，3-ジオキサラン-2-オン）、4-メチル-4-ビニル-1，3-ジオキサラン

50

ー２－オン、４－エチルー４－ビニルー１，３－ジオキソランー２－オン、４－ｎ－プロピルー４－ビニルー１，３－ジオキソランー２－オン、５－メチルー４－ビニルー１，３－ジオキソランー２－オン、４，４－ジビニルー１，３－ジオキソランー２－オン、あるいは４，５－ジビニルー１，３－ジオキソランー２－オンなどが挙げられ、中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、Ｒ２３～Ｒ２６としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在していてもよい。

【０１０２】

化７に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレン系化合物である。炭酸メチレンエチレン系化合物としては、４－メチレンー１，３－ジオキソランー２－オン、４，４－ジメチルー５－メチレンー１，３－ジオキソランー２－オン、あるいは４，４－ジエチルー５－メチレンー１，３－ジオキソランー２－オンなどが挙げられる。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、１つのメチレン基を有するもの（化７に示した化合物）の他、２つのメチレン基を有するものであってもよい。

10

【０１０３】

なお、不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、化５～化７に示したものの他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール（カテコールカーボネート）などであってもよい。

【０１０４】

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

20

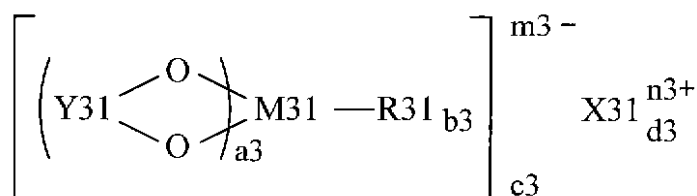
【０１０５】

この電解質塩は、化８～化１０で表される化合物からなる群のうちの少なくとも１種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化８中のＲ３１およびＲ３３は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化９中のＲ４１～Ｒ４３および化１０中のＲ５１およびＲ５２についても同様である。

【０１０６】

30

【化８】

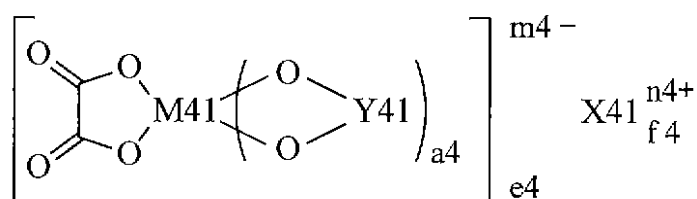


（Ｘ３１は長周期型周期表における１族元素あるいは２族元素、またはアルミニウムである。Ｍ３１は遷移金属元素、または長周期型周期表における１３族元素、１４族元素あるいは１５族元素である。Ｒ３１はハロゲン基である。Ｙ３１は－（Ｏ＝）Ｃ－Ｒ３２－Ｃ（＝Ｏ）－、－（Ｏ＝）Ｃ－Ｃ（Ｒ３３）２－あるいは－（Ｏ＝）Ｃ－Ｃ（＝Ｏ）－である。ただし、Ｒ３２はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。Ｒ３３はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、ａ３は１～４の整数であり、ｂ３は０、２あるいは４であり、ｃ３、ｄ３、ｍ３およびｎ３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

40

【０１０７】

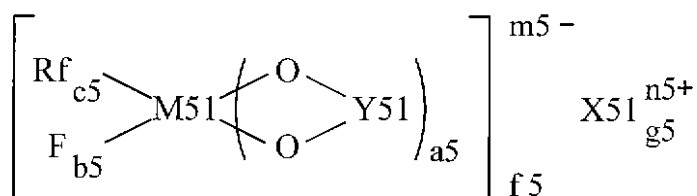
【化 9】



(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。Y 4 1 は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 1)_2)_{b4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{C}(\text{R} 4 3)_2-$ 、 $-(\text{R} 4 3)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{c4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 4 2)_2)_{d4}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R 4 1 および R 4 3 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R 4 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a 4、e 4 および n 4 は 1 あるいは 2 であり、b 4 および d 4 は 1 ~ 4 の整数であり、c 4 は 0 ~ 4 の整数であり、f 4 および m 4 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0 1 0 8】

【化 1 0】



(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ~ 1 0 である。Y 5 1 は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{C}(\text{R} 5 2)_2-$ 、 $-(\text{R} 5 2)_2 \text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{d5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R} 5 1)_2)_{e5}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R 5 1 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R 5 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a 5、f 5 および n 5 は 1 あるいは 2 であり、b 5、c 5 および e 5 は 1 ~ 4 の整数であり、d 5 は 0 ~ 4 の整数であり、g 5 および m 5 は 1 ~ 3 の整数である。)

【0 1 0 9】

なお、長周期型周期表とは、I U P A C (国際純正・応用化学連合) が提唱する無機化学命名法改訂版によって表されるものである。具体的には、1 族元素とは、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランシウムである。2 族元素とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムである。1 3 族元素とは、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムおよびタリウ

ムである。１４族元素とは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛である。１５族元素とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスである。

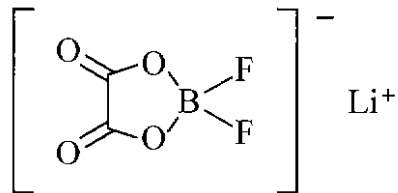
【０１１０】

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

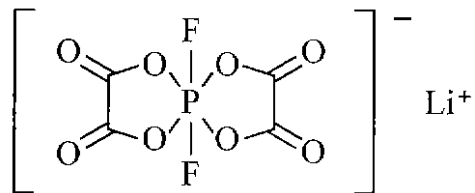
【０１１１】

【化１１】

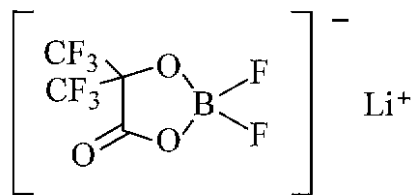
10



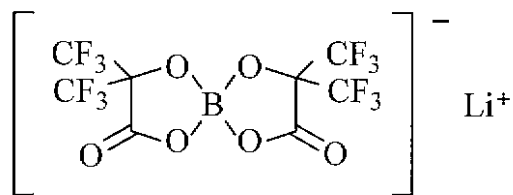
(1)



(2)

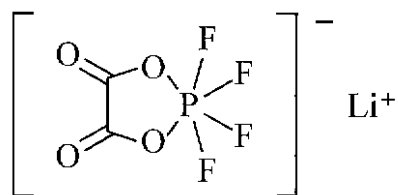


(3)

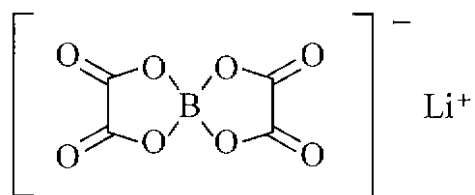


(4)

20



(5)

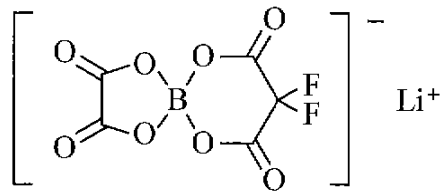


(6)

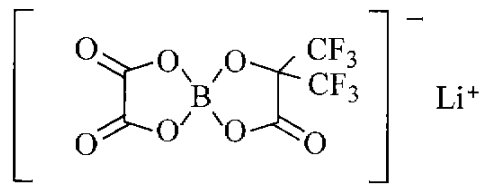
30

【０１１２】

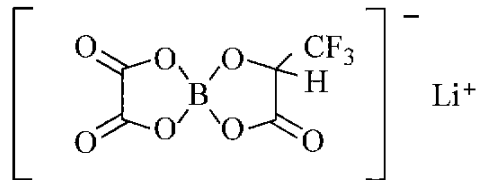
【化 1 2】



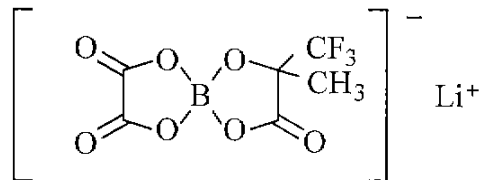
(1)



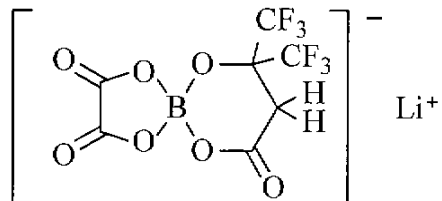
(2)



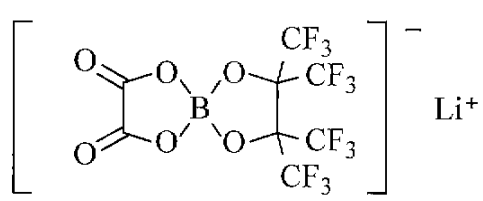
(3)



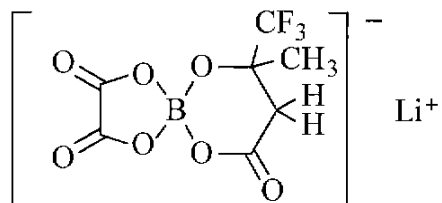
(4)



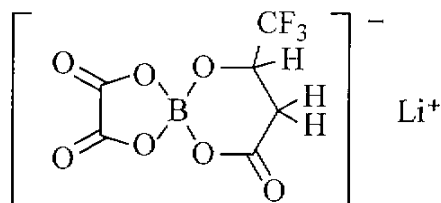
(5)



(6)



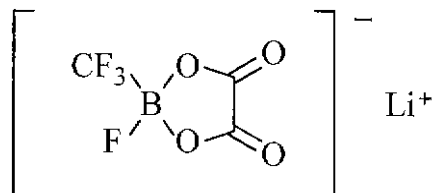
(7)



(8)

【 0 1 1 3 】

【化 1 3】



【 0 1 1 4 】

また、電解質塩は、化 1 4～化 1 6 で表される化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含有していてもよい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化 1 4 中の m および n は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化 1 6 中の p、q および r についても同様である。

【 0 1 1 5 】

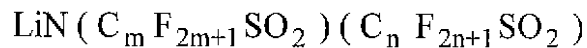
10

20

30

40

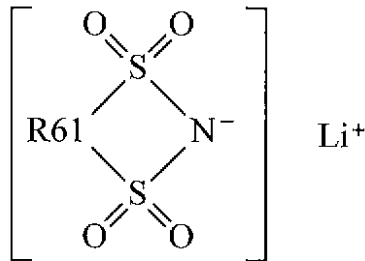
【化 1 4】



(mおよびnは1以上の整数である。)

【0 1 1 6】

【化 1 5】



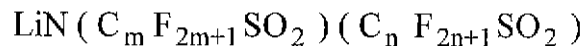
10

(R 6 1は炭素数が2以上4以下の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

20

【0 1 1 7】

【化 1 6】



(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【0 1 1 8】

化 1 4に示した鎖状の化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、あるいは(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)などが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

30

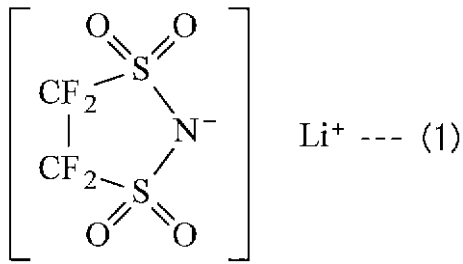
【0 1 1 9】

化 1 5に示した環状の化合物としては、例えば、化 1 7で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化 1 7に示した(1)の1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム、(2)の1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム、(3)の1, 3-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム、(4)の1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウムなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウムが好ましい。高い効果が得られるからである。

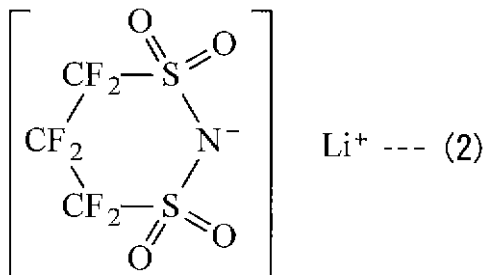
40

【0 1 2 0】

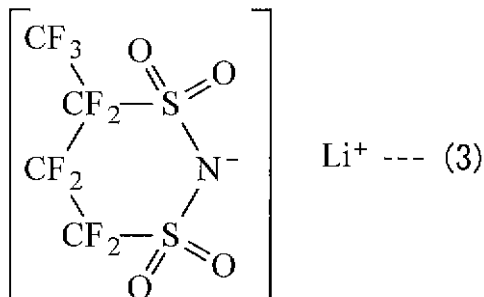
【化 1 7】



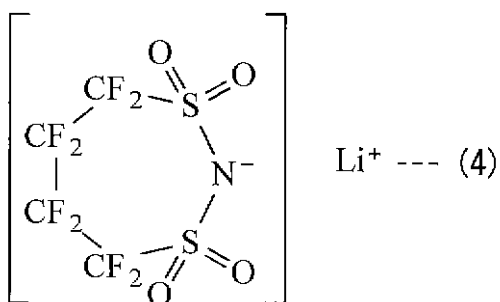
10



20



30



【0 1 2 1】

化 1 6 に示した鎖状の化合物としては、例えば、リチウムトリス（トリフルオロメタン
スルホニル）メチド（ $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ）などが挙げられる。

【0 1 2 2】

40

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

【0 1 2 3】

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

【0 1 2 4】

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

50

電解液中におけるスルトンの含有量は、例えば、0.5重量%以上5重量%以下である。

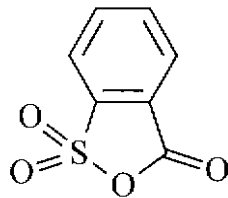
【0125】

また、添加剤としては、例えば、酸無水物が挙げられる。この酸無水物は、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物あるいはマレイン酸無水物などのカルボン酸無水物や、エタンジスルホン酸無水物あるいはプロパンジスルホン酸無水物などのジスルホン酸無水物や、スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物あるいはスルホ酪酸無水物などのカルボン酸とスルホン酸との無水物などであり、中でも、コハク酸無水物あるいは化18で表されるスルホ安息香酸無水物が好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。電解液中における酸無水物の含有量は、例えば、0.5重量%以上5重量%以下である。

10

【0126】

【化18】



20

【0127】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0128】

まず、正極21を作製する。最初に、正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤などの分散媒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する。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどを用いて正極集電体21Aの両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。最後に、必要に応じて加熱しながらロールプレス機などを用いて圧縮成型することにより、正極活物質21Bを形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

【0129】

また、上記した負極の作製手順と同様の手順によって負極集電体22Aの両面に負極構造体22Bを形成することにより、負極22を作製する。

30

【0130】

次に、正極21および負極22を用いて電池素子20を作製する。最初に、溶接などによって正極集電体21Aおよび負極集電体22Aにそれぞれ正極リード24および負極リード25を取り付ける。続いて、セパレータ23を介して正極21および負極22を積層させたのち、長手方向において巻回させる。最後に、扁平な形状となるように成形することにより、電池素子20を形成する。

【0131】

二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、電池缶11の内部に電池素子20を収納したのち、その電池素子20上に絶縁板12を配置する。続いて、溶接などによって正極リード24および負極リード25をそれぞれ正極ピン15および電池缶11に接続させたのち、レーザ溶接などによって電池缶11の開放端部に電池蓋13を固定する。最後に、注入孔19から電池缶11の内部に電解液を注入してセパレータ23に含浸させたのち、その注入孔19を封止部材19Aで塞ぐ。これにより、図5および図6に示した二次電池が完成する。

40

【0132】

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

50

を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0133】

この角型の二次電池によれば、負極 2 2 が上記した負極と同様の構成を有しているのです、その負極 2 2 の集電性が向上する。したがって、サイクル特性を向上させることができる。この場合には、負極 2 2 の厚さが薄くて済み、電池素子 2 0 の巻回数を増やすことができるため、電池容量を向上させることもできる。

【0134】

特に、上記した二次電池では、負極 2 2 が高容量化に有利なケイ素を含む場合にサイクル特性が向上するため、炭素材料などの他の負極材料を含む場合よりも高い効果を得ることができる。

10

【0135】

また、負極 2 2 の利用率が 20%以上80%以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【0136】

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

【0137】

この二次電池に関する上記以外の効果は、上記した負極と同様である。

20

【0138】

(第2の二次電池)

図7および図8は第2の二次電池の断面構成を表しており、図8では図7に示した巻回電極体 4 0 の一部を拡大して示している。この二次電池は、例えば、上記した第1の二次電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、ほぼ中空円柱状の電池缶 3 1 の内部に、正極 4 1 および負極 4 2 がセパレータ 4 3 を介して巻回された巻回電極体 4 0 と、一对の絶縁板 3 2, 3 3 とが収納されたものである。この電池缶 3 1 を含む電池構造は、いわゆる円筒型と呼ばれている。

【0139】

電池缶 3 1 は、例えば、上記した第1の二次電池における電池缶 1 1 と同様の金属材料によって構成されており、その一端部および他端部はそれぞれ閉鎖および開放されている。一对の絶縁板 3 2, 3 3 は、巻回電極体 4 0 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。

30

【0140】

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

40

【0141】

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

50

ており、負極リード４６は、電池缶３１に溶接されて電氣的に接続されている。

【０１４２】

正極４１は、例えば、正極集電体４１Ａの両面に正極活物質層４１Ｂが設けられたものである。負極４２は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体４２Ａの両面に負極構造体４２Ｂが設けられたものである。正極集電体４１Ａ、正極活物質層４１Ｂ、負極集電体４２Ａ、負極構造体４２Ｂおよびセパレータ４３の構成、ならびに電解液の組成は、それぞれ上記した第１の二次電池における正極集電体２１Ａ、正極活物質層２１Ｂ、負極集電体２２Ａ、負極構造体２２Ｂおよびセパレータ２３の構成、ならびに電解液の組成と同様である。

【０１４３】

この二次電池は、例えば、以下のようにして製造される。

【０１４４】

まず、例えば、上記した第１の二次電池における正極２１および負極２２の作製手順と同様の手順により、正極集電体４１Ａの両面に正極活物質層４１Ｂを形成して正極４１を作製すると共に、負極集電体４２Ａの両面に負極構造体４２Ｂを形成して負極４２を作製する。続いて、正極４１に正極リード４５を取り付けると共に、負極４２に負極リード４６を取り付ける。続いて、正極４１および負極４２をセパレータ４３を介して巻回させて巻回電極体４０を形成したのち、その巻回中心にセンターピン４４を挿入する。続いて、巻回電極体４０を一对の絶縁板３２、３３で挟みながら電池缶３１の内部に収納すると共に、正極リード４５の先端部を安全弁機構３５に溶接し、負極リード４６の先端部を電池缶３１に溶接する。続いて、電池缶３１の内部に電解液を注入してセパレータ４３に含浸させる。最後に、電池缶３１の開口端部に電池蓋３４、安全弁機構３５および熱感抵抗素子３６をガasket ３７を介してかしめて固定する。これにより、図７および図８に示した二次電池が完成する。

【０１４５】

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

【０１４６】

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

【０１４７】

（第３の二次電池）

図９は第３の二次電池の分解斜視構成を表しており、図１０は図９に示したＸ－Ｘ線に沿った断面を拡大して示している。この二次電池は、正極リード５１および負極リード５２が取り付けられた巻回電極体５０がフィルム状の外装部材６０の内部に収納されたものである。この外装部材６０を含む電池構造は、いわゆるラミネートフィルム型と呼ばれている。

【０１４８】

正極リード５１および負極リード５２は、例えば、いずれも外装部材６０の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード５１は、例えば、アルミニウムなどの金属材料によって構成されており、負極リード５２は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によって構成されている。これらは、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【０１４９】

外装部材６０は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムがこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムによって構成されている。この外装部材６０は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体５０と対向するように、２枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着あるいは接着剤によって互い

10

20

30

40

50

に接着された構造を有している。

【0150】

外装部材60と正極リード51および負極リード52との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム61が挿入されている。この密着フィルム61は、正極リード51および負極リード52に対して密着性を有する材料によって構成されている。この種の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0151】

なお、外装部材60は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムによって構成されていてもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムによって構成されていてもよい。

10

【0152】

巻回電極体50は、正極53および負極54がセパレータ55および電解質56を介して積層されたものに巻回されたものであり、その最外周部は保護テープ57によって保護されている。

【0153】

正極53は、例えば、正極集電体53Aの両面に正極活物質層53Bが設けられたものである。負極54は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、負極集電体54Aの両面に負極構造体54Bが設けられたものである。正極集電体53A、正極活物質層53B、負極集電体54A、負極構造体54Bおよびセパレータ55の構成は、それぞれ上記した第1の二次電池における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極構造体22Bおよびセパレータ23の構成と同様である。

20

【0154】

電解質56は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル電解質である。ゲル電解質は、高いイオン伝導率（例えば室温で 1 mS/cm 以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。この電解質56は、例えば、正極53とセパレータ55との間および負極54とセパレータ55との間に設けられている。

【0155】

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。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、高分子化合物としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキシドが好ましい。電気化学的に安定だからである。

30

【0156】

電解液の組成は、第1の二次電池における電解液の組成と同様である。ただし、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。

40

【0157】

なお、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質56に代えて、電解液がそのまま用いられてもよい。この場合には、電解液がセパレータ55に含浸される。

【0158】

ゲル状の電解質56を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の製造方法によって製造される。

【0159】

第1の製造方法では、最初に、例えば、第1の二次電池の製造方法と同様の手順により

50

、正極集電体 5 3 A の両面に正極活物質層 5 3 B を形成して正極 5 3 を作製すると共に、負極集電体 5 4 A の両面に負極構造体 5 4 B を形成して負極 5 4 を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製して正極 5 3 および負極 5 4 に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質 5 6 を形成する。続いて、正極集電体 5 3 A に正極リード 5 1 を溶接すると共に、負極集電体 5 4 A に負極リード 5 2 を溶接する。続いて、電解質 5 6 が形成された正極 5 3 と負極 5 4 とをセパレータ 5 5 を介して積層させてから長手方向に巻回し、その最外周部に保護テープ 5 7 を接着させて巻回電極体 5 0 を形成する。最後に、例えば、2 枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回電極体 5 0 を挟み込んだのち、その外装部材 6 0 の外縁部同士を熱融着などで接着させて巻回電極体 5 0 を封入する。この際、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 と外装部材 6 0 との間に、密着フィルム 6 1 を挿入する。これにより、図 9 および図 1 0 に示した二次電池が完成する。

10

【0 1 6 0】

第 2 の製造方法では、最初に、正極 5 3 に正極リード 5 1 を溶接すると共に負極 5 4 に負極リード 5 2 を溶接したのち、セパレータ 5 5 を介して正極 5 3 と負極 5 4 とを積層して巻回させると共に最外周部に保護テープ 5 7 を接着させて、巻回電極体 5 0 の前駆体である巻回体を形成する。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させて、袋状の外装部材 6 0 の内部に巻回体を収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を調製して袋状の外装部材 6 0 の内部に注入したのち、外装部材 6 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質 5 6 を形成する。これにより、二次電池が完成する。

20

【0 1 6 1】

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

30

【0 1 6 2】

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

40

【0 1 6 3】

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 5 4 が上記した負極と同様の構成を有しているので、サイクル特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の電池と同様である。

【実施例】

【0 1 6 4】

本発明の実施例について詳細に説明する。

50

【0165】

(実施例1-1)

以下の手順により、図9および図10に示したラミネートフィルム型の二次電池を製造した。この際、負極54の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。

【0166】

まず、正極53を作製した。最初に、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを0.5:1のモル比で混合したのち、空气中において $900^\circ\text{C} \times 5$ 時間の条件で焼成してリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。続いて、正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物91質量部と、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部と、正極導電剤としてグラファイト6質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤スラリーとした。最後に、帯状のアルミニウム箔 (厚さ=12 μm) からなる正極集電体53Aの両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で塗膜を圧縮成型して正極活物質層53Bを形成した。

【0167】

次に、負極54を作製した。最初に、電解銅箔からなる負極集電体54A (厚さ=18 μm , 表面の算術平均粗さ $R_a=0.2\mu\text{m}$) と、鉄 (Fe) からなる複数の金属繊維 (巴川製紙所製) とを準備した。この際、金属繊維は、径Dが15 μm 、比B/Aが15、比Y/Xが1未満 ($Y/X < 1$) であり、複数の金属繊維があらかじめシート状に成形されたもの (厚さ=100 μm 、空隙率=40%、引っ張り強さ=38N/mm) を用いた。負極54の作製前における複数の金属繊維の外観は、図11に示したように、互いに絡み合うと共に重なり合いながら連結することにより、3次元の網目構造を形成している。続いて、N-メチル-2-ピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミドを溶媒とするポリアミック酸溶液を調製したのち、負極材料としてケイ素粉末 (メジアン径=5 μm) と、負極結着剤の前駆体としてポリアミック酸溶液とを80:20の乾燥重量比で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。続いて、3次元の網目構造を形成している複数の金属繊維を負極集電体54Aの片面上に置いたのち、塗布法 (コーティング装置) によって複数の金属繊維に対して負極合剤スラリーを塗布して乾燥させることにより、複数の負極活物質粒子を形成した。また、同様の手順により、負極集電体54の反対側の面にも複数の負極活物質粒子を形成した。この際、負極集電体54Aの片面側における負極活物質粒子の単位面積当たりの塗布量を2.7 mg/cm^2 とした。最後に、真空雰囲気中において $400^\circ\text{C} \times 1$ 時間の条件で塗膜を加熱 (焼成) し、負極結着剤としてポリイミド (PI) を生成すると共に、そのポリイミドを炭化させた。これにより、負極集電体54Aの両面に、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子が保持された構造を有する負極構造体54Bが形成された。

【0168】

次に、溶媒として炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) とを混合したのち、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させて電解液を調製した。この際、溶媒の組成 (EC:DEC) を重量比で50:50とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して1 mol/kg とした。

【0169】

次に、正極53および負極54と共に電解液を用いて二次電池を組み立てた。最初に、正極集電体53Aの一端にアルミニウム製の正極リード51を溶接すると共に、負極集電体54Aの一端にニッケル製の負極リード52を溶接した。続いて、正極53と、多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムによって多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた3層構造のセパレータ55 (厚さ=23 μm) と、負極54と、上記したセパレータ55とをこの順に積層してから長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ57で巻き終わり部分を固定して、巻回電極体50の前駆体である巻回体を形成した。続いて、外側から、ナイロンフィルム (厚さ=30 μm) と、アルミニウム箔

10

20

30

40

50

(厚さ＝40 μm)と、無延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ＝30 μm)とが積層された3層構造のラミネートフィルム(総厚＝100 μm)からなる外装部材60の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材60の内部に巻回体を収納した。続いて、外装部材60の開口部から電解液を注入してセパレータ55に含浸させて巻回電極体50を作製した。最後に、真空雰囲気中において外装部材60の開口部を熱融着して封止することにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

【0170】

この二次電池については、正極53の充放電容量と負極54の充放電容量との比率を調節することにより、負極54の負極利用率を50%とした。また、正極活物質層53Bの厚さを調節することにより、満充電時において負極54にリチウム金属が析出しないよう

10

【0171】

(実施例1-2～1-9)

金属繊維の構成材料として、チタン(Ti：実施例1-2)、銅(Cu：実施例1-3)、アルミニウム(Al：実施例1-4)、亜鉛(Zn：実施例1-5)、銀(Ag：実施例1-6)、コバルト(Co：実施例1-7)、ニッケル(Ni：実施例1-8)、あるいはクロム(Cr：実施例1-9)を用いたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0172】

(比較例1)

20

負極集電体54A上に負極構造体54Bに代えて負極活物質層を形成して負極を作製したことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。この負極活物質層を形成する場合には、負極集電体54Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で塗膜を圧縮成型した。この際、負極集電体54Aの片面側における負極活物質粒子の単位面積当たりの塗布量を実施例1-1と同様にした。

【0173】

これらの実施例1-1～1-9および比較例1の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表1に示した結果が得られた。

【0174】

サイクル特性を調べる際には、最初に、電池状態を安定化させるために23℃の雰囲気中で1サイクル充放電させてから、同雰囲気中で充放電させて2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、同雰囲気中で99サイクル充放電させて、101サイクル目の放電容量を測定した。最後に、放電容量維持率(%)＝(101サイクル目の放電容量／2サイクル目の放電容量)×100を算出した。この際、充電時には、3mA/cm²の定電流密度で電池電圧が4.2Vに到達するまで充電したのち、さらに4.2Vの定電圧で電流密度が0.3mA/cm²に到達するまで充電した。また、放電時には、3mA/cm²の定電流密度で電池電圧が2.5Vに到達するまで放電した。なお、サイクル特性を調べる際の手順および条件は、以降の一連の実施例および比較例についても同様である。

30

【0175】

特に、実施例1-1については、サイクル特性を調べる他に、SEMによって負極54の構造を観察した。その観察結果を図12および図13に示す。図12は負極54の表面構造を表し、図13は負極54の表面構造(上側半分)および断面構造(下側半分)を表している。ただし、図12および図13では、負極54から負極集電体54Aを除去した状態を示している。

40

【0176】

【表 1】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	平均径 (μm)		
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	80
実施例 1-2		Ti					81
実施例 1-3		Cu					79
実施例 1-4		Al					75
実施例 1-5		Zn					74
実施例 1-6		Ag					74
実施例 1-7		Co					80
実施例 1-8		Ni					81
実施例 1-9		Cr					81
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0177】

図12および図13に示したように、実施例1-1の負極54では、図2に示した模式図を参照して説明したように、複数の金属繊維が連結し合うと共に部分的に絡み合うことによって3次元の網目構造を形成しており、それによって複数の負極活物質粒子が保持されている様子が観察された。この場合には、複数の負極活物質粒子のうちの大部分が3次元網目の構造の内部に収容されていた。

【0178】

表1に示したように、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子が保持された負極構造体54Bを含む実施例1-1～1-9では、それを含んでいない比較例1と比較して、金属繊維の構成材料の種類に依存せずに、放電容量維持率が高くなった。この結果は、複数の金属繊維が3次元の網目構造を形成することにより、複数の負極活物質粒子間に十分な導電パスが得られるため、集電性が向上することを表している。

【0179】

特に、実施例1-1～1-9では、鉄、チタン、コバルト、ニッケルあるいはクロムを用いた場合において、他の銅等を用いた場合よりも放電容量維持率が高くなり、80%以上の放電容量維持率が得られた。

【0180】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質粒子がケイ素である場合において、負極54の負極構造体54Bが、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子が保持された構造を有することにより、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、金属繊維の構成材料として鉄、チタン、コバルト、ニッケルあるいはクロムを用いれば、特性がより向上することも確認された。

【0181】

(実施例2-1～2-13)

金属繊維の径Dを0.1 μm (実施例2-1)、0.3 μm (実施例2-2)、0.5 μm (実施例2-3)、1 μm (実施例2-4)、2 μm (実施例2-5)、5 μm (実

10

20

30

40

50

施例 2-6)、10 μm (実施例 2-7)、20 μm (実施例 2-8)、30 μm (実施例 2-9)、40 μm (実施例 2-10)、50 μm (実施例 2-11)、60 μm (実施例 2-12)、あるいは70 μm (実施例 2-13)としたことを除き、実施例 1-1と同様の手順を経た。

【0182】

これらの実施例 2-1～2-13の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 および図 14 に示した結果が得られた。

【0183】

【表 2】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	メジアン径 (μm)		
実施例 2-1	Cu	Fe	0.1	15	5	PI	40
実施例 2-2			0.3				42
実施例 2-3			0.5				70
実施例 2-4			1				72
実施例 2-5			2				75
実施例 2-6			5				78
実施例 2-7			10				79
実施例 1-1			15				80
実施例 2-8			20				81
実施例 2-9			30				82
実施例 2-10			40				82
実施例 2-11			50				82
実施例 2-12			60				82
実施例 2-13			70				82
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0184】

表 2 に示したように、金属繊維の径 D を変更した実施例 2-1～2-13 では、比較例 1 と比較して、径 D の値に依存せずに、実施例 1-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0185】

特に、実施例 1-1、2-1～2-13 では、表 2 および図 14 に示したように、径 D が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに一定になる傾向を示した。この場合には、径 D が 0.5 μm 以上になると、放電容量維持率が大幅に高くなり、70% 以上の放電容量維持率が得られた。ただし、径 D が 50 μm よりも大きくなると、負極構造体 54B 中において金属繊維の占有割合が負極活物質粒子の占有割合よりも大きくなりすぎるため、高い放電容量維持率が得られる一方で電池容量が許容範囲内において低下する傾向を示した。

【0186】

これらのことから、本発明の二次電池では、金属繊維の径Dを変更した場合においても、サイクル特性が向上することが確認された。この場合には、径Dが0.5 μm以上であれば、特性がより向上すると共に、0.5 μm以上50 μm以下であれば、高い電池容量も得られることが確認された。

【0187】

(実施例3-1～3-13)

金属繊維の比B/Aを1(実施例3-1)、1.3(実施例3-2)、1.5(実施例3-3)、1.8(実施例3-4)、2(実施例3-5)、10(実施例3-6)、100(実施例3-7)、200(実施例3-8)、500(実施例3-9)、1000(実施例3-10)、3000(実施例3-11)、5000(実施例3-12)、あるいは10000(実施例3-13)としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0188】

これらの実施例3-1～3-13の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表3および図15に示した結果が得られた。

【0189】

【表3】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径D (μm)	比 B/A	メジアン径 (μm)		
実施例3-1	Cu	Fe	15	1	5	PI	55
実施例3-2				1.3			57
実施例3-3				1.5			60
実施例3-4				1.8			65
実施例3-5				2			72
実施例3-6				10			77
実施例1-1				15			80
実施例3-7				100			81
実施例3-8				200			82
実施例3-9				500			83
実施例3-10				1000			84
実施例3-11				3000			85
実施例3-12				5000			86
実施例3-13				10000			86
比較例1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0190】

表3に示したように、金属繊維の比B/Aを変更した実施例3-1～3-13においても、比較例1と比較して、比B/Aの値に依存せずに、実施例1-1と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0191】

特に、実施例1-1, 3-1~3-13では、表3および図15に示したように、金属繊維の比 B/A が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに一定になる傾向を示した。この場合には、比 B/A が2以上になると、放電容量維持率が高くなり、70%以上の放電容量維持率が得られた。

【0192】

これらのことから、本発明の二次電池では、金属繊維の比 B/A を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その比 B/A が2以上であれば、特性がより向上することも確認された。

【0193】

10

(実施例4-1~4-3)

金属繊維の径 D を $10\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-1)、100(実施例4-2)、あるいは200(実施例4-3)としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0194】

(実施例4-4~4-6)

金属繊維の径 D を $20\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-4)、100(実施例4-5)、あるいは200(実施例4-6)としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0195】

20

(実施例4-7~4-9)

金属繊維の径 D を $10\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-7)、100(実施例4-8)、200(実施例4-9)としたことを除き、実施例1-2と同様の手順を経た。

【0196】

(実施例4-10, 4-11)

金属繊維の径 D を $20\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-10)あるいは100(実施例4-11)としたことを除き、実施例1-3と同様の手順を経た。

【0197】

(実施例4-12, 4-13)

金属繊維の径 D を $20\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-12)あるいは100(実施例4-13)としたことを除き、実施例1-8と同様の手順を経た。

30

【0198】

(実施例4-14, 4-15)

金属繊維の径 D を $20\mu\text{m}$ とし、比 B/A を10(実施例4-14)あるいは100(実施例4-15)としたことを除き、実施例1-9と同様の手順を経た。

【0199】

これらの実施例4-1~4-15の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表4に示した結果が得られた。

【0200】

【表 4】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	平均径 (μm)		
実施例 4-1	Cu	Fe	10	10	5	PI	75
実施例 4-2				100			79
実施例 4-3				200			80
実施例 4-4			20	10			79
実施例 4-5				100			82
実施例 4-6				200			83
実施例 4-7		Ti	10	10	5	PI	79
実施例 4-8				100			80
実施例 4-9				200			81
実施例 4-10		Cu	20	10	5	PI	80
実施例 4-11				100			81
実施例 4-12		Ni	20	10	5	PI	81
実施例 4-13				100			82
実施例 4-14		Cr	20	10	5	PI	81
実施例 4-15				100			82
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0201】

表 4 に示したように、金属繊維の構成材料、径 D および比 B/A を変更した実施例 4-1 ~ 4-15 においても、表 1 ~ 表 3 と同様の結果が得られた。すなわち、実施例 4-1 ~ 4-15 では、金属繊維の構成材料の種類や径 D および比 B/A の値に依存せずに、比較例 1 よりも放電容量維持率が高くなった。

【0202】

これらのことから、本発明の二次電池では、金属繊維の構成材料、径 D および比 B/A を変更した場合においても、サイクル特性が向上することが確認された。

【0203】

(実施例 5-1, 5-2)

金属繊維の比 Y/X を 1 ($Y/X = 1$: 実施例 5-1) あるいは 1 超 ($Y/X > 1$: 実施例 5-2) としたことを除き、実施例 1-1 と同様の手順を経た。

【0204】

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

【0205】

なお、実施例 1-1, 5-1, 5-2 の二次電池については、サイクル特性だけでなく、電池性能の安定性（電圧降下の発生状況）も調べた。この電池性能の安定性を調べる際

には、4.1 Vまで充電した状態の二次電池を2週間放置したのち、電池電圧が4.0 V以上（電圧降下が0.1 V以内）であるものを電圧降下発生なし、電池電圧が4.0 V未満（電圧降下が0.1 V超）であるものを電圧降下発生ありと判定した。この際、測定n数を100個とし、電圧降下発生率（%）＝（電圧降下発生個数／100個）×100を算出した。

【0206】

【表5】

負極活物質：ケイ素

	負極 集電体	金属繊維				負極 活物質 粒子	負極 導電剤	放電 容量 維持率 (%)	電圧 降下 発生率 (%)
		種類	径D (μm)	比 B/A	比 Y/X	メジアン径 (μm)			
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	<1	5	PI	80	1
実施例 5-1					1			80	5
実施例 5-2					>1			79	15
比較例 1	Cu	—	—	—	—	5	PI	32	1

【0207】

表5に示したように、金属繊維の比Y/Xを1等に変更した実施例5-1、5-2においても、比較例1と比較して、比Y/Xの値に依存せずに、実施例1-1と同様に比較例1よりも放電容量維持率が高くなった。

【0208】

特に、実施例1-1、5-1、5-2では、放電容量維持率はほぼ同等である一方で、電圧降下発生率は1未満である場合においてそれ以外の場合よりも著しく低くなった。この結果は、比Y/Xが1未満になり、すなわち金属繊維がおおむね巻回電極体50の巻回方向に延在していると、その方向において金属繊維同士の連結点の数が多くなるため、電圧降下が発生しにくくなることを表している。

【0209】

これらのことから、本発明の二次電池では、金属繊維の比Y/Xを変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その比Y/Xを1未満にすれば、電池性能も安定に得られることが確認された。

【0210】

（実施例6-1～6-16）

負極活物質粒子のメジアン径を0.05 μm （実施例6-1）、0.1 μm （実施例6-2）、0.5 μm （実施例6-3）、1 μm （実施例6-4）、2 μm （実施例6-5）、3 μm （実施例6-6）、4 μm （実施例6-7）、8 μm （実施例6-8）、10 μm （実施例6-9）、13 μm （実施例6-10）、15 μm （実施例6-11）、20 μm （実施例6-12）、25 μm （実施例6-13）、30 μm （実施例6-14）、35 μm （実施例6-15）、あるいは40 μm （実施例6-16）としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0211】

これらの実施例6-1～6-16の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表6および図16に示した結果が得られた。

【0212】

【表 6】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	メジアン径 (μm)		
実施例 6-1	Cu	Fe	15	15	0.05	PI	67
実施例 6-2					0.1		72
実施例 6-3					0.5		76
実施例 6-4					1		80
実施例 6-5					2		80
実施例 6-6					3		80
実施例 6-7					4		80
実施例 1-1					5		80
実施例 6-8					8		80
実施例 6-9					10		80
実施例 6-10					13		80
実施例 6-11					15		80
実施例 6-12					20		80
実施例 6-13					25		78
実施例 6-14					30		72
実施例 6-15					35		64
実施例 6-16					40		61
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0213】

表 6 に示したように、負極活物質粒子のメジアン径を変更した実施例 6-1～6-16 においても、比較例 1 と比較して、メジアン径の値に依存せずに、実施例 1-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0214】

特に、実施例 1-1, 6-1～6-16 では、表 6 および図 16 に示したように、メジアン径が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに減少する傾向を示した。この場合には、メジアン径が 0.1 μm 以上 30 μm 以下であると、70% 以上の放電容量維持率が得られ、1 μm 以上 20 μm 以下であると、80% 以上の放電容量維持率が得られた。

【0215】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質粒子のメジアン径を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、そのメジアン径が 0.1 μm 以上 30 μm 以下、さらに 1 μm 以上 20 μm 以下であれば、特性がより向上することも確認された。

【0216】

(実施例 7-1～7-5)

負極材料として、ケイ素粉末に代えて、ケイ素化合物を用いたことを除き、実施例 1-1 と同様の手順を経た。このケイ素化合物を形成する場合には、ケイ素粉末（メジアン径＝50 μm）とそれ以外の金属元素粉末（メジアン径＝5 μm）とを混合し、遊星ボールミル装置によって粉碎しながら反応させた。この際、ケイ素以外の金属元素として、鉄（実施例 7-1）、コバルト（実施例 7-2）、ニッケル（実施例 7-3）、チタン（実施例 7-4）、あるいは銅（実施例 7-5）を用い、金属元素の含有量を 5 原子数%とした。

【0217】

これらの実施例 7-1～7-5 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 7 に示した結果が得られた。

【0218】

【表 7】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極活物質粒子		負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	メジアン径 (μm)	金属 元素		
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	—	PI	80
実施例 7-1						Fe		83
実施例 7-2						Co		84
実施例 7-3						Ni		83
実施例 7-4						Ti		85
実施例 7-5						Cu		83
比較例 1	Cu	—	—	—	5	—	PI	32

【0219】

表 7 に示したように、負極活物質粒子がケイ素化合物である実施例 7-1～7-5 においても、比較例 1 と比較して、金属元素の種類に依存せずに、実施例 1-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0220】

特に、金属元素を有する実施例 7-1～7-5 では、それを有しない実施例 1-1 と比較して、放電容量維持率が高くなった。

【0221】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質粒子がケイ素化合物である場合においても、サイクル特性が向上すると共に、そのケイ素化合物を用いれば、特性がより向上することも確認された。

【0222】

(実施例 8-1)

負極活物質粒子の形成方法としてスパッタ法を用いたことを除き、実施例 1-1 と同様の手順を経た。この際、RF マグネトロンスパッタ法を用い、スパッタ源として純度 99.9% のケイ素を用い、スパッタガスとしてアルゴン (Ar) を用い、チャンバ内の圧力を 0.4 Pa とし、堆積速度を 2 nm/秒とした。

【0223】

(実施例 8-2)

負極活物質粒子の形成方法として蒸着法を用いたことを除き、実施例 1-1 と同様の手

順を経た。この際、蒸着源として純度 99 % のケイ素を用い、堆積速度を 20 nm / 秒とした。

【0224】

(実施例 8-3)

負極活物質粒子の形成方法として溶射法を用いたことを除き、実施例 1-1 と同様の手順を経た。この際、純度 99 % のケイ素粉末 (メジアン径 = 2 μm) を用いて低温溶射法を行った。

【0225】

(比較例 8-1 ~ 8-3)

比較例 1 と同様に負極集電体 54 A 上に負極活物質層を形成して負極を作製したことを除き、実施例 8-1 ~ 8-3 と同様の手順を経た。

【0226】

これらの実施例 8-1 ~ 8-3 および比較例 8-1 ~ 8-3 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 8 に示した結果が得られた。

【0227】

【表 8】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	形成方法		
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	塗布法	PI	80
実施例 8-1					スパッタ法	—	79
実施例 8-2					蒸着法	—	80
実施例 8-3					溶射法	—	80
比較例 1	Cu	—	—	—	塗布法	PI	32
比較例 8-1					スパッタ法	—	54
比較例 8-2					蒸着法	—	56
比較例 8-3					溶射法	—	44

【0228】

表 8 に示したように、負極活物質粒子の形成方法を変更した実施例 8-1 ~ 8-3 においても、比較例 1 と比較して、負極活物質粒子の形成方法の種類に依存せずに、実施例 1-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。この場合には、実施例 1-1, 8-1 ~ 8-3 において、放電容量維持率はほぼ同等であった。

【0229】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質粒子の形成方法を変更した場合においても、サイクル特性が向上することが確認された。

【0230】

(実施例 9-1 ~ 9-5)

ポリアミック酸溶液に代えてポリアミド溶液を用い、負極結着剤としてポリアミド (PA) を生成したことを除き、実施例 3-1, 3-6, 1-1, 3-7, 3-8 と同様の手順を経た。

【0231】

(実施例9-6～9-10)

ポリアミック酸溶液に代えてポリアミドイミド溶液を用い、負極結着剤としてポリアミドイミド(PAI)を生成したことを除き、実施例3-1, 3-6, 1-1, 3-7, 3-8と同様の手順を経た。

【0232】

(実施例9-11～9-14)

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いたことを除き、実施例3-1, 1-1, 3-7, 3-8と同様の手順を経た。

【0233】

これらの実施例9-1～9-14の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表9に示した結果が得られた。

【0234】

【表9】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径D (μm)	比 B/A	メゾアン径 (μm)		
実施例3-1	Cu	Fe	15	1	5	PI	55
実施例3-6				10			77
実施例1-1				15			80
実施例3-7				100			81
実施例3-8				200			82
実施例9-1	Cu	Fe	15	1	5	PA	52
実施例9-2				10			73
実施例9-3				15			78
実施例9-4				100			76
実施例9-5				200			78
実施例9-6	Cu	Fe	15	1	5	PAI	55
実施例9-7				10			76
実施例9-8				15			79
実施例9-9				100			78
実施例9-10				200			80
実施例9-11	Cu	Fe	15	1	5	PVDF	50
実施例9-12				15			72
実施例9-13				100			76
実施例9-14				200			79
比較例1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0235】

表9に示したように、負極結着剤の種類を変更した実施例9-1～9-14においても、比較例1と比較して、負極結着剤の種類に依存せずに、実施例1-1, 3-1, 3-6～3-8と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0236】

特に、実施例1-1, 3-1, 3-6～3-8, 9-1～9-14では、PVDFを用いた場合よりもPI等を用いた場合において、放電容量維持率が高くなった。この結果は、放電容量維持率を向上させるためには、PVDFよりもPI等が有利であることを表している。

【0237】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極結着剤の種類を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その負極結着剤としてポリイミド、ポリアミドあるいはポリアミドイミドを用いれば、特性がより向上することも確認された。

【0238】

(実施例10-1～10-3)

負極導電剤として鱗片状の人造黒鉛(メジアン径=5 μ m)を加えたことを除き、実施例3-6, 1-1, 3-7と同様の手順を経た。この際、人造黒鉛の添加量を10重量%とした。この「10重量%」とは、負極活物質粒子と負極結着剤と負極導電剤とを併せて100重量%としたときの割合である。

【0239】

(実施例10-4～10-6)

負極導電剤としてカーボンブラック(メジアン径=5 μ m)を加えたことを除き、実施例3-6, 1-1, 3-7と同様の手順を経た。この際、カーボンブラックの添加量を2重量%とした。この「2重量%」とは、負極活物質粒子と負極結着剤と負極導電剤とを併せて100重量%とした時の割合である。

【0240】

(比較例10-1～10-3)

比較例1と同様に負極集電体54A上に負極活物質層を形成すると共に、負極導電剤として鱗片状の人造黒鉛(メジアン径=5 μ m)を加えて負極を作製したことを除き、実施例10-1～10-3と同様の手順を経た。この際、人造黒鉛の添加量を10重量%(比較例10-1)、20重量%(比較例10-2)、あるいは30重量%(比較例10-3)とした。

【0241】

(比較例10-4～10-6)

比較例1と同様に負極集電体54A上に負極活物質層を形成すると共に、負極導電剤としてカーボンブラック(メジアン径=5 μ m)を加えて負極を作製したことを除き、実施例10-4～10-6と同様の手順を経た。この際、カーボンブラックの添加量を10重量%(比較例10-4)、20重量%(比較例10-5)、あるいは30重量%(比較例10-6)とした。

【0242】

(比較例10-7～10-9)

比較例1と同様に負極集電体54A上に負極活物質層を形成すると共に、負極導電剤として人造黒鉛に代えて気相成長炭素繊維(Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF)を用いたことを除き、実施例3-6, 1-1, 3-7と同様の手順を経た。この際、VGCFの添加量を10重量%(比較例10-7)、20重量%(比較例10-8)、あるいは30重量%(比較例10-9)とした。

【0243】

これらの実施例10-1～10-6および比較例10-1～10-9の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表10に示した結果が得られた。

【0244】

【表 10】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤	負極 導電剤		放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μ m)	比 B/A			種類	含有量 (重量%)	
実施例 3-6	Cu	Fe	15	10	5	PI	—	—	77
実施例 1-1				15					80
実施例 3-7				100					81
実施例 10-1	Cu	Fe	15	10	5	PI	人造 黒鉛	10	80
実施例 10-2				15					82
実施例 10-3				100					83
実施例 10-4	Cu	Fe	15	10	5	PI	カーボン ブラック	2	80.5
実施例 10-5				15					81
実施例 10-6				100					82
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	—	—	32
比較例 10-1	Cu	—	—	—	5	PI	人造 黒鉛	10	34
比較例 10-2								20	35
比較例 10-3								30	35
比較例 10-4	Cu	—	—	—	5	PI	カーボン ブラック	10	33
比較例 10-5								20	35
比較例 10-6								30	35
比較例 10-7	Cu	—	—	—	5	PI	VGCF	10	35
比較例 10-8								20	36
比較例 10-9								30	36

【0245】

表 10 に示したように、負極導電剤を加えた実施例 10-1～10-6 においても、比較例 1 と比較して、負極導電剤の種類に依存せずに、実施例 1-1 等と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0246】

特に、負極導電剤を加えた実施例 10-1～10-6 では、それを加えなかった実施例 1-1 等よりも放電容量維持率が高くなった。この結果は、放電容量維持率を向上させるためには、負極導電剤を加えることが有効であることを表している。

【0247】

ただし、負極導電剤を加えている一方で負極構造体 54B を含んでいない比較例 10-1, 10-4, 10-7 では、負極導電剤を加えていない一方で負極構造体 54B を含んでいる実施例 3-6 と比較して、放電容量維持率が著しく低くなった。この結果は、負極導電剤を加えれば放電容量維持率は向上するが、その放電容量維持率が向上する程度は、負極構造体 54B を用いる場合に遠く及ばないことを表している。

【0248】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極導電剤を加えた場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その負極導電剤を加えれば、特性がより向上することも確認

された。特に、本発明の二次電池では、３次元の網目構造を形成する複数の金属繊維によって複数の負極活物質粒子が保持された負極構造体５４Ｂを用いることにより、単に負極導電剤を加える場合よりも、サイクル特性が飛躍的に向上することが確認された。

【０２４９】

(実施例１１－１～１１－５)

負極構造体５４Ｂの焼成温度を５００℃（実施例１１－１）、６００℃（実施例１１－２）、７００℃（実施例１１－３）、８００℃（実施例１１－４）、あるいは９００℃（実施例１１－５）としたことを除き、実施例１－１と同様の手順を経た。

【０２５０】

これらの実施例１１－１～１１－５の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表１１に示した結果が得られた。

【０２５１】

【表１１】

負極活物質：ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 結着剤		放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	メジアン径 (μm)	種類	焼成 温度 (℃)	
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	400	80
実施例 11-1							500	81
実施例 11-2							600	82
実施例 11-3							700	83
実施例 11-4							800	85
実施例 11-5							900	83
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	—	32

【０２５２】

表１１に示したように、負極構造体５４Ｂの焼成温度を変更した実施例１１－１～１１－５においても、比較例１と比較して、焼成温度の値に依存せずに、実施例１－１と同様に放電容量維持率が高くなった。

【０２５３】

特に、実施例１－１，１１－１～１１－５では、焼成温度が高くなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちにやや減少する傾向を示した。この場合には、焼成温度が８００℃以下であると、その焼成温度が高くなるにしたがって放電容量維持率が高くなった。この結果は、負極結着剤として用いたポリイミドの分解温度が約５００℃であることから、焼成温度が４００℃よりも高くなると、負極結着剤であるポリイミドの炭化度が大きくなるため、負極５４の導電率が高くなることを表している。

【０２５４】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極構造体５４Ｂの焼成温度を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その焼成温度を高くすれば、特性がより向上することも確認された。

【０２５５】

(実施例１２－１～１２－９)

負極利用率を10%（実施例12-1）、20%（実施例12-2）、30%（実施例12-3）、40%（実施例12-4）、60%（実施例12-5）、70%（実施例12-6）、80%（実施例12-7）、90%（実施例12-8）、あるいは100%（実施例12-9）としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。この負極利用率を変更する場合には、正極53の容量と負極54の容量との比率を変化させた。

【0256】

これらの実施例12-1～12-9の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表12および図17に示した結果が得られた。

【0257】

なお、実施例12-1～12-9の二次電池については、サイクル特性だけでなく、初期充放電特性も調べた。この初期充放電特性を調べる際には、最初に、電池状態を安定化させるために23℃の雰囲気中で1サイクル充放電させてから、同雰囲気中で充電させて充電容量を測定した。続いて、同雰囲気中で放電させて放電容量を測定した。最後に、初期効率(%)=(放電容量/充電容量)×100を算出した。この際、充放電条件としては、1mA/cm²の定電流密度で電池電圧が4.2Vに到達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で電流値が0.05mAに絞られるまで充電したのち、1mA/cm²の定電流密度で電池電圧が2.5Vに到達するまで放電するものとした。

【0258】

【表12】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子 メジアン径 (μm)	負極 導電剤	負極 利用率 (%)	初期 効率 (%)	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径D (μm)	比 B/A					
実施例 12-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	10	67	85
実施例 12-2							20	80	84
実施例 12-3							30	82	83
実施例 12-4							40	84	82
実施例 1-1							50	86	80
実施例 12-5							60	87	79
実施例 12-6							70	87	78
実施例 12-7							80	87	76
実施例 12-8							90	87	69
実施例 12-9							100	88	67
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	50	82	32

【0259】

表12に示したように、負極利用率を変更した実施例12-1～12-9においても、比較例1と比較して、負極利用率の値に依存せずに、実施例1-1と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0260】

特に、表12および図17に示したように、負極利用率が高くなるにしたがって、放電容量維持率は緩やかに減少したのちに急激に減少すると共に、初期効率は急激に増加したのちに緩やかに増加した。この場合には、負極利用率が20%以上80%以下であると、

放電容量維持率および初期効率がいずれも高くなり、70%以上の放電容量維持率および初期効率が得られた。

【0261】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極利用率を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その負極利用率が20%以上80%以下であれば、良好な初期充放電特性も得られることが確認された。

【0262】

(実施例13-1～13-4)

負極集電体54Aの表面の算術平均粗さRaを0.05 μ m(実施例13-1)、0.1 μ m(実施例13-2)、0.3 μ m(実施例13-3)、あるいは0.4 μ m(実施例13-4)としたことを除き、実施例1-1と同様の手順を経た。

【0263】

これらの実施例13-1～13-4の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表13および図18に示した結果が得られた。

【0264】

【表13】

負極活物質:ケイ素

	負極集電体		金属繊維			負極活物質粒子	負極導電剤	放電容量維持率(%)
	種類	算術平均粗さRa(μ m)	種類	径D(μ m)	比B/A	径D(μ m)		
実施例13-1	Cu	0.05	Fe	15	15	5	PI	64
実施例13-2		0.1						68
実施例1-1		0.2						80
実施例13-3		0.3						81
実施例13-4		0.4						81
比較例1	Cu	0.2	—	—	—	5	PI	32

【0265】

表13に示したように、負極集電体54Aの表面の算術平均粗さRaを変更した実施例13-1～13-4においても、比較例1と比較して、算術平均粗さRaの値に依存せずに、実施例1-1と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0266】

特に、表13および図18に示したように、実施例1-1、13-1～13-4では、算術平均粗さRaが大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに一定になる傾向を示した。この場合には、算術平均粗さRaが0.2 μ m以上であると、放電容量維持率が大幅に高くなった。

【0267】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極集電体54Aの表面の算術平均粗さRaを変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、その算術平均粗さRaが0.2 μ m以上であれば、特性がより向上することも確認された。

【0268】

(実施例14-1～14-4)

負極集電体54Aを用いず、浸漬法を用いて負極活物質粒子を形成したことを除き、実

実施例 2-6, 2-7, 1-1, 2-8 と同様の手順を経た。この負極活物質粒子を形成する場合には、シート状に成形された複数の金属繊維を準備したのち、その金属繊維を負極合剤スラリー中に浸漬させてから引き上げて乾燥させた。この際、負極活物質粒子の量が実施例 2-6 等と同等になるまで浸漬を繰り返した。

【0269】

これらの実施例 14-1 ~ 14-4 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 14 に示した結果が得られた。

【0270】

【表 14】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維			負極 活物質 粒子	負極 導電剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	メゾアン径 (μm)		
実施例 2-6	Cu	Fe	5	15	5	PI	78
実施例 2-7			10				79
実施例 1-1			15				80
実施例 2-8			20				81
実施例 14-1	—	Fe	5	15	5	PI	78
実施例 14-2			10				79
実施例 14-3			15				80
実施例 14-4			20				81
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	32

【0271】

表 14 に示したように、負極集電体 54A を用いていない実施例 14-1 ~ 14-4 においても、比較例 1 と比較して、実施例 2-6 等と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0272】

特に、実施例 2-6 等と実施例 14-1 ~ 14-4 との間では、金属繊維の径 D ごとに比較した場合に、放電容量維持率に差異が表れなかったが、体積を一定とした場合における巻回電極体 50 の巻回数は、負極集電体 54A を用いる場合よりも用いない場合において多くなった。この結果は、負極集電体 54A を用いない場合には、それを用いる場合よりも負極 54 の厚さが薄くなり、巻回電極体 50 の巻回数を増やすことができるため、電池容量を増やすことができることを表している。

【0273】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極集電体 54A の有無に依存せずに、サイクル特性が向上すると共に、その負極集電体 54A を用いなければ、高い電池容量も得られることが確認された。

【0274】

(実施例 15-1)

溶媒として EC に代えて、化 2 に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルである 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン (FEC) を用いたことを除き、実施例 1-1 と同様の手順を経た。

【0275】

(実施例15-2)

電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) と、酸無水物として化18に示したスルホ安息香酸無水物 (SBAH) とを加えたことを除き、実施例15-1と同様の手順を経た。この際、六フッ化ホウ酸リチウムの含有量を溶媒に対して 1mol/kg としたまま、四フッ化ホウ酸リチウムの含有量を溶媒に対して 0.05mol/kg とした。また、SBAHの添加量を1重量%とした。この「1重量%」とは、溶媒とSBAHとの総和を100重量%としたときの割合である。

【0276】

(実施例15-3)

溶媒として炭酸プロピレン (PC) を加えたことを除き、実施例15-2と同様の手順を経た。この際、溶媒の組成 (PC : FEC : DEC) を重量比で20 : 30 : 50とした。

10

【0277】

(実施例15-4)

溶媒として、化2に示したハロゲンを含む環状炭酸エステルである4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン (DFEC) を加えたことを除き、実施例15-3と同様の手順を経た。この際、溶媒の組成 (PC : FEC : DFEC : DEC) を重量比で30 : 10 : 10 : 50とした。

【0278】

(実施例15-5)

溶媒としてFECに代えてDFECを用いたことを除き、実施例15-3と同様の手順を経た。この際、溶媒の組成 (PC : DFEC : DEC) を重量比で40 : 10 : 50とした。

20

【0279】

これらの実施例15-1～15-5の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表15に示した結果が得られた。

【0280】

【表 15】

負極活物質:ケイ素

	負極集電体	金属纖維		負極活物質粒子径 (μm)	負極結着剤	電解液						放電容量維持率 (%)		
		種類	径D (μm)			比 B/A	溶媒(重量%)				電解質塩		その他	
							EC	PC	FEC	DFEC				DEC
実施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	50	—	—	—	50	LiPF ₆	—	80
実施例 15-1							—	—	50	—	50	LiPF ₆	—	81
実施例 15-2							—	—	50	—	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	82
実施例 15-3							—	20	30	—	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	83
実施例 15-4							—	30	10	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	84
実施例 15-5							—	40	—	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	85	
比較例 1	Cu	—	—	—	5	PI	50	—	—	50	LiPF ₆	—	32	

【0281】

表15に示したように、他の溶媒（FEC等）、他の電解質塩（四フッ化ホウ酸リチウム）、あるいは添加剤（酸無水物であるSBAH）を用いた実施例15-1～15-5においても、比較例1と比較して、溶媒の組成等に依存せずに、実施例1-1と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0282】

特に、他の溶媒等を用いた実施例15-1～15-5では、それらを用いていない実施

10

20

30

40

50

例 1-1 よりも放電容量維持率が高くなった。この場合には、FEC を用いた場合より DFEC を用いた場合において、放電容量維持率がより高くなった。この結果は、溶媒としてハロゲンを有する環状炭酸エステルを用いる場合には、ハロゲンの数が多くなるほど放電容量維持率が高くなることを表している。

【0283】

なお、ここでは溶媒が化 1 に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルを含有する場合の結果を示していないが、それは化 2 に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルと同様の機能を果たすことから、化 1 に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルを含有する場合においても同様の結果が得られることは明らかである。このことは、電解質塩として過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、あるいは化 8～化 10、化 14～化 16 に示した化合物を用いたり、添加剤としてスルトンを用いた場合についても、同様である。

10

【0284】

これらのことから、本発明の二次電池では、溶媒の組成、電解質塩の種類、あるいは添加剤の有無を変更した場合においても、サイクル特性が向上すると共に、FEC 等の他の溶媒や、四フッ化ホウ酸リチウム等の他の電解質塩や、酸無水物等の添加剤を用いれば、特性がより向上することが確認された。また、ハロゲンを有する鎖状炭酸エステルやハロゲンを有する環状炭酸エステルを用いる場合には、ハロゲンの数が多いほど、特性がより向上することが確認された。

【0285】

(実施例 16-1～16-8)

20

シート状に成形された複数の金属繊維の厚さを 5 μm (実施例 16-1)、10 μm (実施例 16-2)、20 μm (実施例 16-3)、30 μm (実施例 16-4)、50 μm (実施例 16-5)、150 μm (実施例 16-6)、200 μm (実施例 16-7)、あるいは 250 μm (実施例 16-8) としたことを除き、実施例 14-1 と同様の手順を経た。

【0286】

これらの実施例 16-1～16-8 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 16 に示した結果が得られた。

【0287】

【表 16】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維				負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	厚さ (μm)	メジアン径 (μm)		
実施例 16-1	—	Fe	5	15	5	5	PI	78.2
実施例 16-2					10			78.3
実施例 16-3					20			78.1
実施例 16-4					30			78
実施例 16-5					50			78.2
実施例 14-1					100			78
実施例 16-6					150			78.1
実施例 16-7					200			78
実施例 16-8					250			78.1
比較例 1	Cu	—	—	—	—	5	PI	32

【0288】

表 16 に示したように、シートの厚さを変更した実施例 16-1～16-8 においても、比較例 1 と比較して、厚さの値に依存せずに、実施例 14-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0289】

特に、実施例 14-1、16-1～16-8 では、厚さが変化しても、放電容量維持率がほぼ一定であった。この場合には、厚さが 10 μm 以上 200 μm 以下であると、充放電時において負極 54 が破断することを防止しつつ、高い電池容量が得られた。

【0290】

これらのことから、本発明の二次電池では、複数の金属繊維がシートを構成している場合に、その厚さを変更しても、サイクル特性が向上することが確認された。

【0291】

(実施例 17-1～17-6)

シートを構成している複数の金属繊維の空隙率を 20% (実施例 17-1)、25% (実施例 17-2)、55% (実施例 17-3)、70% (実施例 17-4)、85% (実施例 17-5)、あるいは 95% (実施例 17-6) としたことを除き、実施例 14-1 と同様の手順を経た。

【0292】

これらの実施例 17-1～17-6 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 17 に示した結果が得られた。

【0293】

【表 17】

負極活物質:ケイ素

	負極 集電体	金属繊維				負極 活物質 粒子	負極 結着剤	放電 容量 維持率 (%)
		種類	径 D (μm)	比 B/A	空隙率 (%)	メジアン径 (μm)		
実施例 17-1	—	Fe	5	15	20	5	PI	79.3
実施例 17-2					25			78.5
実施例 14-1					40			78
実施例 17-3					55			77.8
実施例 17-4					70			77.6
実施例 17-5					85			77.5
実施例 17-6					95			77.4
比較例 1	Cu	—	—	—	—	5	PI	32

【0294】

表 17 に示したように、シートの空隙率を変更した実施例 17-1～17-6 においても、比較例 1 と比較して、空隙率の値に依存せずに、実施例 14-1 と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0295】

特に、実施例 14-1、17-1～17-6 では、空隙率が変化しても、放電容量維持率がほぼ一定であった。この場合には、空隙率が 20% 以上 95% 以下であると、複数の金属繊維がシート状の構造を維持しつつ、高い電池容量が得られた。

【0296】

これらのことから、本発明の二次電池では、複数の金属繊維がシートを構成している場合に、その空隙率を変更しても、サイクル特性が向上することが確認された。

【0297】

(実施例 18-1～18-13)

シートを構成している複数の金属繊維の引っ張り強さを 0.06 N/mm (実施例 18-1)、0.1 N/mm (実施例 18-2)、0.5 N/mm (実施例 18-3)、1 N/mm (実施例 18-4)、2 N/mm (実施例 18-5)、8 N/mm (実施例 18-6)、15 N/mm (実施例 18-7)、25 N/mm (実施例 18-8)、46 N/mm (実施例 18-9)、61 N/mm (実施例 18-10)、95 N/mm (実施例 18-11)、143 N/mm (実施例 18-12)、あるいは 168 N/mm (実施例 18-13) としたことを除き、実施例 14-1 と同様の手順を経た。

【0298】

これらの実施例 18-1～18-13 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 18 および図 19 に示した結果が得られた。

【0299】

なお、実施例 14-1、18-1～18-13 の二次電池については、サイクル特性だけでなく、安全性（電極切れの発生状況）も調べた。この安全性を調べる際には、サイクル特性を調べた（101 回の充放電を完了させた）二次電池を分解して負極 54 を取り出し、目視によって切れの有無を調べた。この際、測定 n 数を 100 個とし、電極切れ発生率 (%) = (切れ発生個数 / 100 個) × 100 を算出した。

【0300】

【表18】

負極活物質:ケイ素	負極集電体	金属繊維			負極活物質粒子径 (μm)	負極結着剤	放電容量維持率 (%)	電極切れ発生率 (%)
		種類	径D (μm)	比 B/A	引張強さ (N/mm)			
実施例 18-1	Cu	Fe	15	15	0.06	PI	73.3	15
実施例 18-2					0.1		73.5	7
実施例 18-3					0.5		73.8	7
実施例 18-4					1		74	6
実施例 18-5					2		74.6	5
実施例 18-6					8		75.8	4
実施例 18-7					15		76.2	4
実施例 18-8					25		77.3	4
実施例 14-1					38		78	3
実施例 18-9					46		78	3
実施例 18-10					61		78	2
実施例 18-11					95		79	2
実施例 18-12					143		79	2
実施例 18-13					168		79	2
比較例 1	Cu	—	—	—	—	PI	32	2

【0301】

表18に示したように、シートの引っ張り強さを変更した実施例18-1～18-13においても、比較例1と比較して、引っ張り強さの値に依存せずに、実施例14-1と同様に放電容量維持率が高くなった。

【0302】

特に、表18および図19に示したように、実施例14-1、18-1～18-13では、引っ張り強さが大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちにほぼ一定になると共に、電極切れ発生率が急激に減少したのちにほぼ一定になる傾向を示した。この場合には、引っ張り強さが0.1N/mm以上であると、高い放電容量維持率を維持したまま、電極切れ発生率がほぼ最小になった。

【0303】

これらのことから、本発明の二次電池では、複数の金属繊維がシートを構成している場合に、その引っ張り強さを変更しても、サイクル特性が向上すると共に、引っ張り強さが 0.1 N/mm 以上であると、高い安全性も得られることが確認された。

【0304】

上記した表1～表18および図11～図19の結果から明らかなように、本発明の二次電池では、負極が、3次元の網目構造を形成する複数の金属繊維と、ケイ素を有する複数の負極活物質粒子とを含むことにより、金属繊維の構造パラメータ（径D、比 B/A 、比 Y/X ）や、複数の金属繊維がシートを構成する場合の厚さ、空隙率および引っ張り強さや、負極活物質粒子のメジアン径および形成方法や、負極結着剤の種類や、負極集電体の有無などに依存せずに、サイクル特性が向上することが確認された。特に、負極集電体の有無に依存せずにサイクル特性が向上することから、負極集電体を用いなければ、サイクル特性だけでなく電池容量も向上することが確認された。

10

【0305】

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。

【0306】

また、上記した実施の形態および実施例では、リチウムイオン二次電池の種類として、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表される場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明のリチウムイオン二次電池は、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和によって表される場合についても、同様に適用可能である。この場合には、負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材料が用いられ、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料における充電可能な容量が正極の放電容量よりも小さくなるように設定される。

20

【0307】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が角型、円筒型およびラミネートフィルム型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明のリチウムイオン二次電池は、コイン型あるいはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても同様に適用可能である。

30

【0309】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明のリチウムイオン二次電池用負極あるいはリチウムイオン二次電池に関し、金属繊維の構造パラメータ（径D、比 B/A 、比 Y/X ）について、実施例の結果から導き出された数値範囲を適正範囲として説明しているが、その説明は、構造パラメータが上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、構造パラメータが上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、上記した構造パラメータに限らず、複数の金属繊維がシートを構成する場合の厚さ、空隙率あるいは引っ張り強さや、負極活物質粒子のメジアン径や、負極集電体の表面の算術平均粗さ R_a などについても同様である。

40

【図面の簡単な説明】

【0310】

【図1】本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した負極の一部を拡大して模式的に表す断面図である。

【図3】図2に示した金属繊維の構造パラメータを説明するための図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る負極の他の態様を表す断面図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第1の二次電池の構成を表す断面図である。

【図6】図5に示した第1の二次電池のV I－V I線に沿った断面図である。

【図7】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第2の二次電池の構成を表す断面図で

50

ある。

【図 8】図 7 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 9】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第 3 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 10】図 9 に示した巻回電極体の X-X 線に沿った断面図である。

【図 11】金属繊維の外観を表す SEM 写真である。

【図 12】実施例 1-1 の二次電池における負極の表面構造を表す SEM 写真である。

【図 13】実施例 1-1 の二次電池における負極の表面構造および断面構造を表す SEM 写真である。

【図 14】径 D と放電容量維持率との間の相関を表す図である。

10

【図 15】比 B/A と放電容量維持率との間の相関を表す図である。

【図 16】メジアン径と放電容量維持率との間の相関を表す図である。

【図 17】負極利用率と放電容量維持率および初期効率との間の相関を表す図である。

【図 18】算術平均粗さ R_a と放電容量維持率との間の相関を表す図である。

【図 19】引っ張り強さと放電容量維持率および電極切れ発生率との間の相関を表す図である。

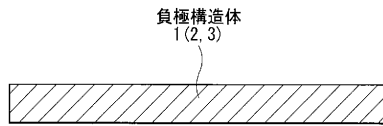
【符号の説明】

【0311】

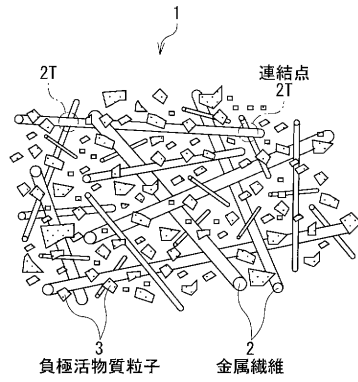
1…負極構造体、2…金属繊維、2T…連結点、3…負極活物質粒子、4…負極集電体、22A、42A、54A…負極集電体、22B、42B、54B…負極活物質層、11、31…電池缶、12、32、33…絶縁板、13、34…電池蓋、14…端子板、15…正極ピン、16…絶縁ケース、17、37…ガスケット、18…開裂弁、19…注入孔、19A…封止部材、20…電池素子、21、41、53…正極、21A、41A、53A…正極集電体、21B、41B、53B…正極活物質層、22、42、54…負極、23、43、55…セパレータ、24、45、51…正極リード、25、46、52…負極リード、35…安全弁機構、35A…ディスク板、36…熱感抵抗素子、40、50…巻回電極体、44…センターピン、56…電解質、57…保護テープ、61…密着フィルム、60…外装部材、A…平均断面径、B…平均長さ、D…径、SX、SY…成分、X、Y…寸法。

20

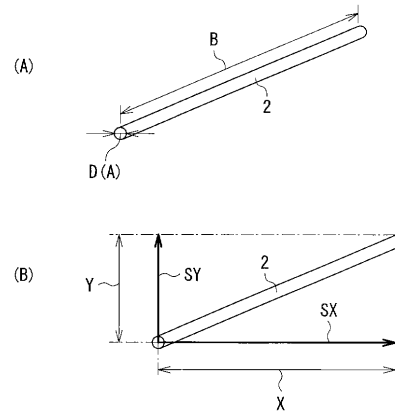
【図 1】



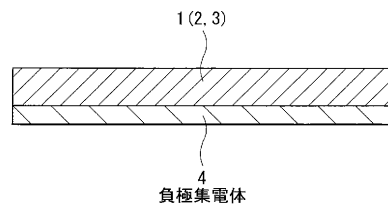
【図 2】



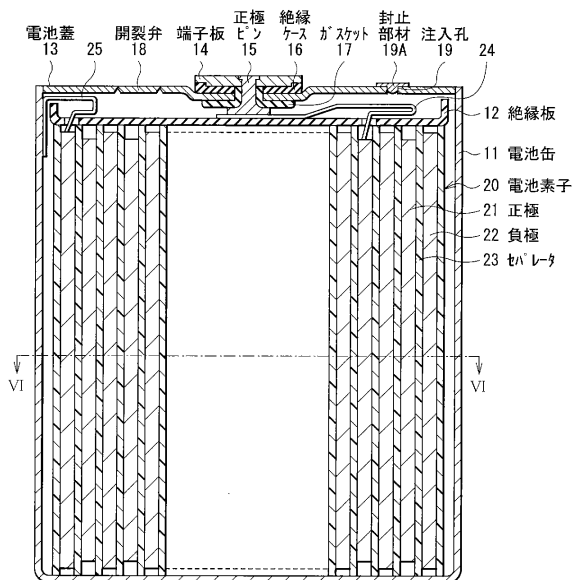
【図 3】



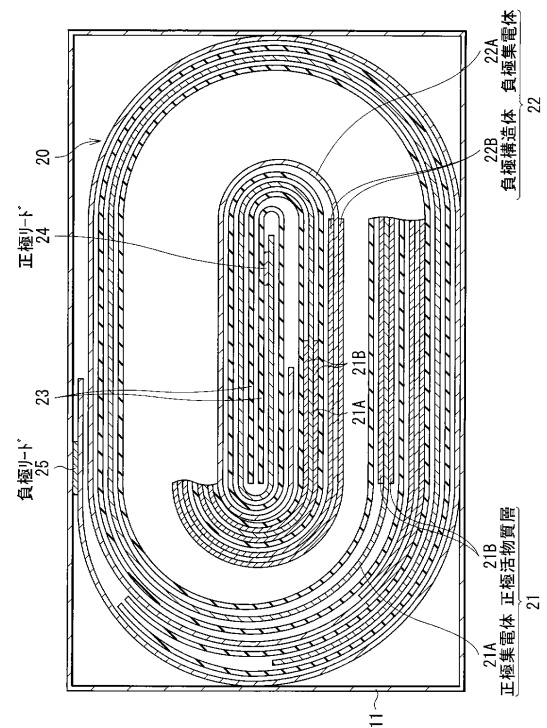
【図 4】



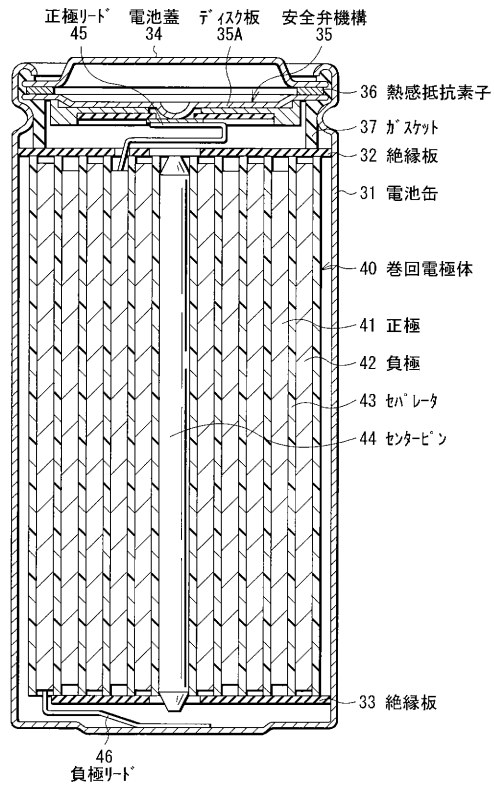
【図 5】



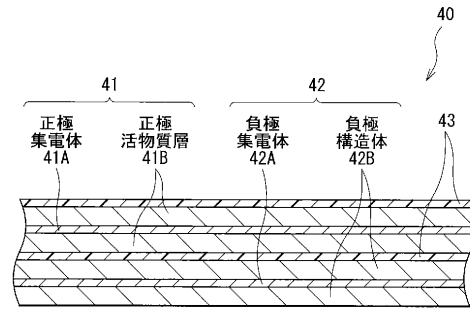
【図 6】



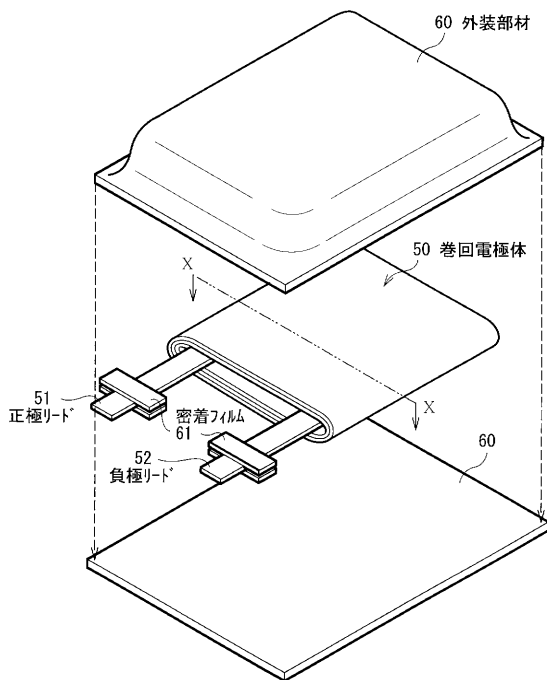
【図 7】



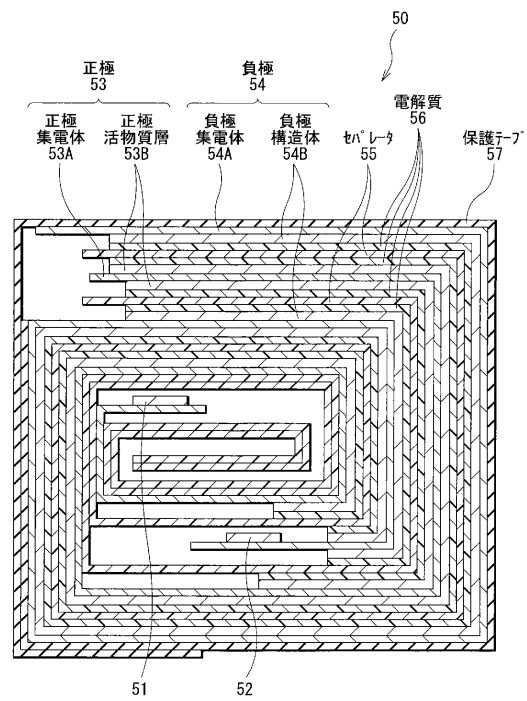
【図 8】



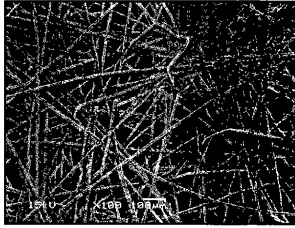
【図 9】



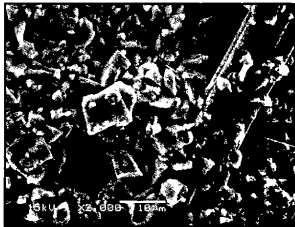
【図 10】



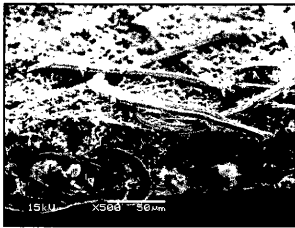
【図 1 1】



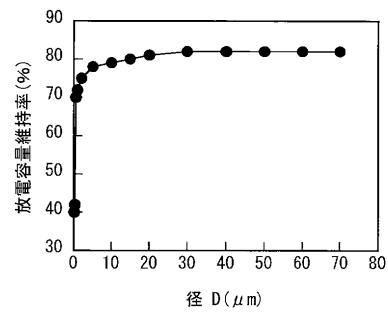
【図 1 2】



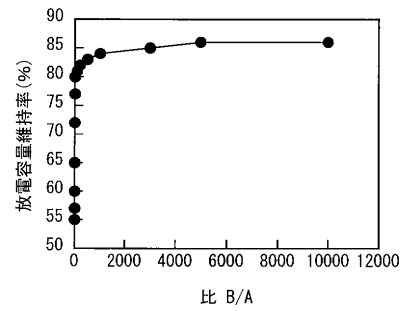
【図 1 3】



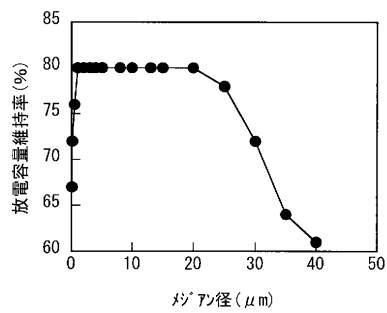
【図 1 4】



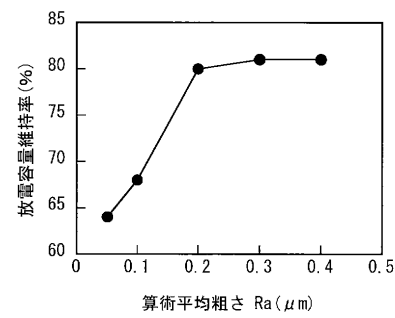
【図 1 5】



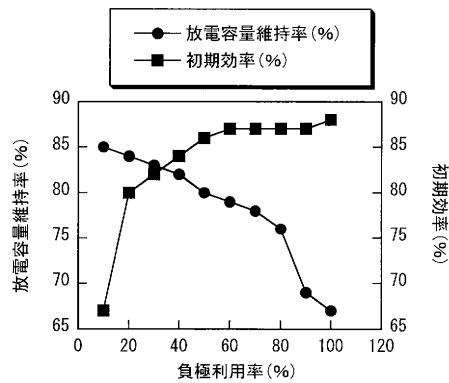
【図 1 6】



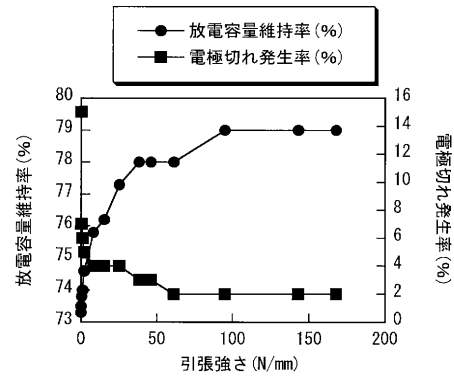
【図 1 8】



【図 1 7】



【図 1 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 0 2

(72)発明者 高田 智雄
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 野口 和則
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72)発明者 藤井 敬之
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2003-308831 (JP, A)
特開平11-233116 (JP, A)
特開2004-259636 (JP, A)
特開2008-077993 (JP, A)
特開2005-150117 (JP, A)
特開2005-116509 (JP, A)
特開2004-288520 (JP, A)
特開2007-027008 (JP, A)
特開2009-199744 (JP, A)
特開2009-176550 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/00-4/70