

(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2007-273183

(P2007-273183A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007. 10. 18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/02 (2006.01)	H O 1 M 4/02 D	5 H O 2 9
H O 1 M 4/58 (2006.01)	H O 1 M 4/58	5 H O 5 0
H O 1 M 10/40 (2006.01)	H O 1 M 10/40 Z	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2006-95609 (P2006-95609)
 (22) 出願日 平成18年3月30日 (2006. 3. 30)

(71) 出願人 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 100122884
 弁理士 角田 芳末
 (74) 代理人 100133824
 弁理士 伊藤 仁恭
 (72) 発明者 土屋 謙二
 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) 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK05
 AL06 AL07 AL18 AM03 AM04
 AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12
 DJ12 HJ04 HJ07 HJ12

最終頁に続く

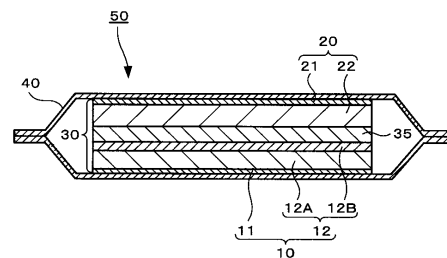
(54) 【発明の名称】 負極及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高負荷充電における充放電サイクル特性に優れた負極を提供する。

【解決手段】 負極集電体と負極活物質層とからなり、負極活物質層はリチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料によって形成され、負極集電体と接する第1の層と、第1の層上に形成された第2の層とを有し、第2の層を形成する炭素材料の比表面積が、第1の層を形成する炭素材料の比表面積よりも大きい負極を構成する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

負極集電体と、
前記集電体上に設けられた負極活物質層とを有し、
前記負極活物質層は、前記負極集電体と接する第 1 の層と、前記第 1 の層上に形成された第 2 の層とを有し、
前記第 1 の層と前記第 2 の層は、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料から形成され、
前記第 2 の層を形成する炭素材料の比表面積が、前記第 1 の層を形成する炭素材料の比表面積よりも大きく、
前記負極活物質層全体の厚さに占める前記第 1 の層の厚さが 40% 以上 90% 以下である
ことを特徴とする負極。 10

【請求項 2】

前記負極活物質層全体の厚さに占める前記第 1 の層の厚さが 50% 以上 90% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 3】

前記第 1 の層を形成する前記炭素材料の比表面積が、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の負極。

【請求項 4】

前記第 2 の層を形成する前記炭素材料の比表面積が、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きく $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする負極。 20

【請求項 5】

正極及び負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記負極は、負極集電体と、負極活物質層とからなり、
前記負極活物質層は、前記負極集電体と接する第 1 の層と、前記第 1 の層上に形成された第 2 の層とを有し、
前記第 1 の層と前記第 2 の層は、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料から形成され、
前記第 2 の層を形成する炭素材料の比表面積が、前記第 1 の層を形成する炭素材料の比表面積よりも大きく、
前記負極活物質層全体の厚さに占める前記第 1 の層の厚さが 40% 以上 90% 以下である
ことを特徴とする二次電池。 30

【請求項 6】

前記負極活物質層全体の厚さに占める前記第 1 の層の厚さが 50% 以上 90% 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記第 1 の層を形成する前記炭素材料の比表面積が、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。

【請求項 8】

前記第 2 の層を形成する前記炭素材料の比表面積が、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きく $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。 40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、炭素材料を用いた負極及び、それを用いた二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、移動体通信機、ノートブック型パソコン、パームトップ型パソコン、一体型ビデオカメラ、ポータブル CD (MD) プレーヤー、コードレス電話等の電子機器の小形化、軽量化に伴い、これらの電子機器に用いる電源として、特に小型で大容量の電池が求めら 50

れている。

【0003】

従来、これら電子機器の電源としては、アルカリマンガン電池のような一次電池や、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池等の二次電池が使用されている。

特に、正極にリチウム複合酸化物を用い、かつ負極にリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素質材料を用いた、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池が、小型かつ軽量で、高い電圧を取り出すことができ、高エネルギー密度を得られることから広く使用されている。

【0004】

上記のような構成の非水電解質二次電池は、利便性の向上のため、充電時間の短縮化が求められている。 10

このため、従来の非水電解質二次電池では、高負荷で充電を行うことにより、充電時間を短縮させていた。しかし、このような高負荷で充放電サイクルを繰り返した場合、負極におけるリチウムイオンの吸蔵反応が負極全体で均一に起きず、負極表面に反応が集中するため、反応が集中する負極表面に金属リチウムが析出する。そして、析出した金属リチウムによって電解液の分解反応が起こることにより失活する。このため、高負荷での充電時に、電池容量が徐々に低下していくという問題が発生する。そこで、高負荷充電時の充放電サイクル特性を向上させることが求められている。

【0005】

この問題を解決するため、高負荷充電時の充放電サイクル特性を向上させる方法として負極活物質の比表面積を大きくすることが考えられる。例えば、比表面積の大きい黒鉛粒子を負極活物質として使用する。 20

しかし、負極黒鉛粒子の比表面積は、負極の初期不可逆容量および熱安定性との関連があるため、例えば、黒鉛粒子の比表面積が大きいと、初期の不可逆容量が大きくなり、熱安定性が低下する傾向にある。このため、負極黒鉛粒子の比表面積を大きくする事は、電池の高容量化、及び、電池の安全性の観点から好ましくない。

【0006】

そこで、比表面積の異なる2種類の黒鉛を混合して負極活物質層を形成することにより、充放電サイクル特性に優れた二次電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

【特許文献1】特開2004-127913号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、比表面積の異なる2種類の負極活物質を混合しただけでは、高負荷充電特性が充分ではなく、満足な高負荷充電時の充放電サイクル特性を得ることができなかった。

【0009】

上述した問題の解決のため、本発明は、高負荷充電時の充放電サイクル特性に優れた負極及びそれを用いた二次電池を提供するものである。 40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の負極は、負極集電体と、負極活物質層とからなり、負極活物質層は、負極集電体と接する第1の層と、第1の層上に形成された第2の層とを有し、第1の層と第2の層は、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料から形成され、第2の層を形成する炭素材料の比表面積が、第1の層を形成する炭素材料の比表面積よりも大きく、負極活物質層全体の厚さに占める第1の層の厚さが40%以上90%以下であるものである。

【0011】

本発明の二次電池は、正極及び負極と共に電解質を備えた電池であって、負極は、負極集電体と、負極活物質層とからなり、負極活物質層は、負極集電体と接する第1の層と、 50

第１の層上に形成された第２の層とを有し、第１の層と第２の層は、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料から形成され、第２の層を形成する炭素材料の比表面積が、第１の層を形成する炭素材料の比表面積よりも大きく、負極活物質層全体の厚さに占める第１の層の厚さが４０％以上９０％以下であるものである。

【００１２】

上述の本発明の負極の構成によれば、比表面積の小さい炭素材料を用いた第１の層と、比表面積の大きい炭素材料を用いた第２の層とを合わせることにより、負極全体としては比表面積が大きくならないため、比表面積の増加による負極の熱安定性の低下を抑制することができる。さらに、負極表面側に比表面積の大きい炭素材料が使用されていることにより、高負荷充放電サイクルによる負極表面でのリチウムの析出を抑制することができる。 10

また、負極活物質層全体の厚さに占める第１の層の厚さを４０％以上９０％以下とすることにより、負極活物質層の比表面積を制御して、負極の熱安定性の低下の抑制と負極表面でのリチウムの析出の抑制とを両立させることができる。

【００１３】

上述の本発明の二次電池によれば、第１の層及び第２の層を有し、負極活物質層全体の厚さに占める第１の層の厚さが４０％以上９０％以下である負極を用いることにより、高負荷充放電サイクルを行う際の熱安定性の低下を抑制することができ、さらに、負極表面のリチウム析出の抑制による、負極表面での電解液の分解反応を抑制することができる。

【発明の効果】

20

【００１４】

本発明の負極によれば、比表面積の小さい炭素材料を用いた第１の層と、比表面積の大きい炭素材料を用いた第２の層とを有することにより、優れたサイクル特性を得ることができる。

【００１５】

本発明の二次電池によれば、高負荷充電時における電解液の分解反応の抑制により、充放電サイクル特性を向上させることができ、電池を高容量にした場合でも、高負荷充電による高速充電が可能となるため、利便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】

【００１６】

30

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。

【００１７】

図１は、本実施の形態の電池の構成を表すものである。

本実施の形態の二次電池５０は、正極リード３１および負極リード３２が取り付けられた、発電素子３０をフィルム状の外装部材４０の内部に封入したものである。

【００１８】

図２は、図１に示した二次電池５０のⅠ－Ⅰ線に沿った断面構造を表すものである。

本実施の形態の二次電池５０に用いる発電素子３０は、正極２０と負極１０とをゲル状電解質３５を介して積層して構成したものである。

【００１９】

40

正極２０は、正極集電体２１と正極集電体２１上に設けられた正極活物質層２２とからなる。また、負極１０は、負極集電体１１と、負極集電体１１上に設けられた負極活物質層１２とからなる。そして、負極活物質層１２は、負極集電体１１上に形成された第１の層１２Ａと、第１の層１２Ａ上に形成された第２の層１２Ｂとを有している。

【００２０】

発電素子３０は、正極活物質層２２と負極活物質層１２の第２の層１２Ｂとを、ゲル状電解質３５を介して対向させることにより、正極２０と負極１０とゲル状電解質３５とを積層して構成したものである。

そして、上記発電素子３０を外装部材４０の内部に収容し、減圧封止することによって、二次電池５０が構成される。

50

【0021】

負極集電体11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ことが好ましく、銅(Cu)、ニッケル(Ni)あるいはステンレス等の金属材料により構成されている。

【0022】

負極活物質層12は、第1の層12Aと第2の層12Bとを有している。

第1の層12Aは、負極の集電体上に形成され、第2の層12Bは、第1の層12A上に形成されている。

【0023】

負極活物質層12を構成する負極活物質としては、リチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料であればいずれも使用することができ、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を使用することができる。また、必要によって気相成長炭素繊維やカーボンブラック等の導電剤や、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエン樹脂等のバインダーを併せて使用することができる。

【0024】

第1の層12A及び第2の層12Bの厚さについては、好ましくは負極活物質層12全体に占める第1の層12Aの厚みが40%以上90%以下であり、より好ましくは50%以上90%以下である。

【0025】

第1の層12Aの厚さが40%より小さいと、負極全体の比表面積が増加し、初期の不可逆容量が大きくなるため、熱安定性が低下し、安全性が低下する。

【0026】

また、第1の層12Aの厚さが90%より大きいと、負極におけるリチウムイオンの吸蔵反応が負極全体で均一に起きず、負極表面に反応が集中するため、反応が集中する負極表面に金属リチウムが析出し、析出した金属リチウムによって電解液の分解反応が起こるため、容量の低下がおり、サイクル特性が低下する。

【0027】

第1の層12Aの炭素材料の比表面積は、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、負極全体の比表面積が増加し、初期の不可逆容量が大きくなるため、熱安定性が低下し、安全性が低下する。

【0028】

また、第2の層12Bの炭素材料の比表面積は、 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0029】

比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、リチウムイオンの吸蔵反応が負極全体で不均一となり、高負荷充電時に金属リチウムの析出により、サイクル特性が低下する。

また、比表面積が $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、負極全体の比表面積が増加し、初期の不可逆容量が大きくなるため、熱的安定性が低下し、充放電の際に発生する熱による、高温保存時のガスの発生による膨れ等の電池の安全性が低下する。

【0030】

なお、負極10は、例えば、次のようにして作製することができる。

【0031】

まず、第1の層12Aに用いる負極活物質と、フッ素系高分子バインダー樹脂からなる結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。

続いて、この負極合剤スラリーを、負極集電体11に塗布し溶剤を乾燥させた後、圧縮成型して負極活物質層12の第1の層12Aを形成する。

10

20

30

40

50

【0032】

次に、第2の層12Bに用いる負極活物質と、フッ素系高分子バインダー樹脂からなる結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させてペースト状の負極合剤スラリーとする。

続いて、この負極合剤スラリーを、第1の層12A上に塗布し溶剤を乾燥させた後、圧縮成型して負極活物質層12の第2の層12Bを形成する。

【0033】

以上のようにして、負極集電体11上に負極活物質層12の第1の層12Aを形成し、第1の層12A上に第2の層12Bを形成することによって負極10を作製することができる。

【0034】

正極集電体21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ことが好ましく、アルミニウム、ニッケル、ステンレス等の金属材料により構成されている。

【0035】

正極活物質層22は、正極活物質としてリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料の少なくとも1種類以上により構成されていることが好ましく、必要によって炭素等の導電剤や、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエン樹脂等のバインダーを併せて使用することができる。

【0036】

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極活物質層22の材料としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを使用することができる。

【0037】

さらに、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムマンガ複合酸化物等のリチウム含有金属複合酸化物を用いると、高電圧が得られるために好ましい。なお、正極活物質としては、1種類の酸化物を単独で使用しても、あるいは2種類以上の酸化物を混合して使用しても良い。

【0038】

リチウム含有金属複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 が好ましく、また、これらの2種類以上を混合して使用しても良い。

【0039】

なお、正極20は、正極活物質と導電剤とバインダーとを混練し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶媒に分散させて合剤スラリーを作製し、この合剤スラリーを帯状の金属箔の正極集電体21上に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形して正極活物質層22を形成することにより作製することができる。

【0040】

正極リード31および負極リード32は、外装部材40の内部から外部に向かい、例えば同一方向にそれぞれ導出されている。

正極リード31および負極リード32は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成され、薄板状または網目状とされている。

【0041】

ゲル状電解質35は、非水溶媒と電解質塩及び高分子とからなる。

このうち電解質塩及び非水溶媒は、電極へのリチウムのドーブ・脱ドーブを電池反応に利用する非水電解液二次電池において通常用いられているものがいずれも使用可能である。

10

20

30

40

50

非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4 メチル 1, 3 ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができる。

【0042】

これらの非水溶媒は、単独で使用してもよく、また、複数種混合して用いてもよい。特に、高温での安定性を向上させることができる点で、高沸点溶媒を含有させることが好ましい。

10

【0043】

また、電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を使用することができる。

【0044】

なお、このゲル状電解質 35 は、上述のように負極 10 と正極 20 の間に介在されている。この場合、セパレータとしての機能も有するが、これとは別にセパレータを用い、例えば負極 10、ゲル状電解質 35、セパレータ、ゲル状電解質 35、正極 20 の順に積層させても良い。

【0045】

20

セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止するものであり、充放電の際にリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータは、ポリエチレンやポリプロピレン等からなる多孔質フィルムにより構成される。

【0046】

また、本実施の形態において、ゲル状電解質 35 を用いたが、これに変えて、電解質塩を含有させた非水電解液や、電解質塩を含有させた固体電解質を用いても良い。

電解質塩を含有させた非水電解液としては、上記の電解質塩と非水溶媒とを組み合わせ用いれば良い。

【0047】

固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いることができる。無機固体電解質として、窒化リチウム、ヨウ化リチウムが挙げられる。また、高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物はポリ(エチレンオキサイド)や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ(メタクリレート)エステル系、アクリレート系等を単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

30

【0048】

外装部材 40 は、外側からナイロンフィルム、アルミニウム箔、ポリエチレンフィルムの順に積層し、接着形成されている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。

【0049】

40

外装部材 40 は、ポリエチレンフィルム側と発電素子 30 とが対向するように配設され、外装部材 40 の外縁部が熱融着あるいは接着剤により互いに密着されている。

外装部材 40 とリード 31, 32 との間には、外装部材 40 を密閉するために、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂のような密着性を有する材料が密着フィルム 41 として挿入されている。

【0050】

なお、外装部材 40 は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成しても良い。

なお、図 1 では外装部材 40 を上記のフィルム状の容器としたが、これに代えて鉄缶や

50

、アルミニウム缶等を使用することもできる。

【0051】

この二次電池50は、例えば以下のようにして製造することができる。

【0052】

まず、金属箔からなる負極10及び正極20のそれぞれの集電体11, 21の端部にリード31, 32を溶接する。次に、リード31, 32が取り付けられた負極10と正極20とを、ゲル状電解質35を形成した面同士を対向させて圧着して発電素子30を形成する。

次に、発電素子30を外装部材40に収納し、外装部材40の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、リード31, 32と外装部材40の間には密着フィルム41を挿入する。これにより、図1に示した二次電池50が完成する。

【0053】

この二次電池50は、上述の構成の負極を用いることにより、負極10の正極20側に、比表面積の大きい炭素材料からなる第2の層12Bが設けられるため、負極10表面での金属リチウムの析出を抑制して、サイクル特性の向上を図ることが出来る。

また、負極10の負極集電体11側に、比表面積の小さい炭素材料からなる第1の層12Aが設けられるため、負極10全体としての比表面積が小さくなり、安全性の低下を防ぐことが可能になる。

【0054】

以下に、本発明を実施例により説明する。

【0055】

(実施例1)

まず、以下のようにして正極20を作製した。

平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ の LiCoO_2 粉末91重量%と、導電剤である黒鉛6重量%と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド3重量%とを混合して正極合剤を作製した。

次に、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。さらに、このスラリー状の正極合剤を正極集電体21となる厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に均一に塗布した後に乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって正極活物質層22を形成し、正極20を作製した。

【0056】

次に、負極10を以下のようにして作製した。

先ず、コークスとピッチを混合して熱処理することにより炭素成型体を作製し、不活性雰囲気中において、 2800°C で熱処理することにより黒鉛化成型体を作製した。そして、この成型体を粉砕分級して平均粒子径 $25\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛粉末を作製した。

【0057】

上記の黒鉛粉末90重量%と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド10重量%とを混合し、負極合剤を作製した。この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。

このスラリー状の負極合剤を、負極集電体11となる厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に均一に塗布した後に乾燥させた。そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって厚さ $30\mu\text{m}$ の第1の層12Aを形成した。

【0058】

次に、平均粒子径 $22\mu\text{m}$ 、比表面積 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末90重量%と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド10重量%とを混合し、負極合剤を作製した。この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。

このスラリー状の負極合剤を、負極集電体11に形成した第1の層12A上に、均一に塗布した後に乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型することにより厚さ $20\mu\text{m}$ の第2の層12Bを形成し、負極10を作製した。

【 0 0 5 9 】

また、ゲル状電解質 3 5 を次のようにして作製した。

まず、エチレンカーボネート 1 2 . 5 重量%と、プロピレンカーボネート 1 2 . 5 重量%と、電解質塩である LiPF_6 5 重量%とを混合して可塑剤を調整した。これに対して分子量が 6 0 0 0 0 0 であるブロック共重合ポリビニリデンフルオライド - c o - ヘキサフルオロプロピレン 1 0 重量%と、炭酸ジエチル 6 0 重量%とを混合して溶解させた。

【 0 0 6 0 】

次に、これを負極活物質層 1 2 及び正極活物質層 2 2 の片面に均一に塗布して含浸させた。そして、常温で 8 時間放置することによって炭酸ジエチルを気化させて除去し、ゲル状電解質 3 5 を作製した。

10

【 0 0 6 1 】

最後に、上述したようにゲル状電解質 3 5 が塗布された正極活物質層 2 2 と負極活物質層 1 2 とを、ゲル状電解質 3 5 が塗布された面同士を対向させて圧着し、発電素子 3 0 を作製した。

【 0 0 6 2 】

この発電素子 3 0 を、厚さ 1 8 0 μm の防湿性アルミラミネートフィルムからなる外装部材 4 0 の中に挿入した後、減圧封止して、寸法がおよそ 2 . 5 $\text{cm} \times 4 . 0 \text{cm} \times 0 . 4 \text{mm}$ である、図 1 及び図 2 に記載した二次電池 5 0 と同じ構成の実施例 1 の二次電池を作製した。

【 0 0 6 3 】

20

(実施例 2)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 2 5 μm 、比表面積 0 . 5 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 2 0 μm の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 2 0 μm 、比表面積 3 . 0 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 3 0 μm の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の二次電池を作製した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 3)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 2 5 μm 、比表面積 0 . 5 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 2 5 μm の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 2 0 μm 、比表面積 3 . 0 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 2 5 μm の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 3 の二次電池を作製した。

30

【 0 0 6 5 】

(実施例 4)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 2 5 μm 、比表面積 0 . 5 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 3 0 μm の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 2 0 μm 、比表面積 3 . 0 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 2 0 μm の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 4 の二次電池を作製した。

【 0 0 6 6 】

(実施例 5)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 2 5 μm 、比表面積 0 . 5 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 3 5 μm の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 2 0 μm 、比表面積 3 . 0 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 1 5 μm の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 5 の二次電池を作製した。

40

【 0 0 6 7 】

(実施例 6)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 2 5 μm 、比表面積 0 . 5 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 4 5 μm の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 2 0 μm 、比表面積 3 . 0 m^2 / g に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ 5 μm の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 6 の二次電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

50

(実施例 7)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $6.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 7 の二次電池を作製した。

【0069】

(実施例 8)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $13\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 8 の二次電池を作製した。

10

【0070】

(実施例 9)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $23\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $22\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 9 の二次電池を作製した。

【0071】

(実施例 10)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $23\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 10 の二次電池を作製した。

20

【0072】

(実施例 11)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $23\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $6.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 11 の二次電池を作製した。

【0073】

30

(実施例 12)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $21\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の第 2 の層 1 2 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 12 の二次電池を作製した。

【0074】

(比較例 1)

平均粒子径 $25\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末と、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を重量比 1 : 1 で混合した粉末 90 重量%と、結着剤であるポリビニリデンフルオライド 10 重量%とを混合し、負極合剤を作製した。

40

この負極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー状とした。これを負極集電体となる厚さ $20\ \mu\text{m}$ の帯状の銅箔の片面に均一に塗布した後に乾燥させた。

そして、ロールプレス機で圧縮成型することによって厚さ $50\ \mu\text{m}$ の負極活物質層 1 2 (実施例 1 の第 1 の層 1 2 A に相当) を作製し、第 2 の層 1 2 B を作製しない以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 の二次電池を作製した。

【0075】

(比較例 2)

負極活物質層 1 2 として、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\ \text{m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $30\ \mu\text{m}$ の第 1 の層 1 2 A を作製し、さらに、平均粒子径 25

50

μm 、比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の第 2 の層 12 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の二次電池を作製した。

【0076】

(比較例 3)

負極活物質層 12 として、平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の第 1 の層 12 A を作製し、さらに、平均粒子径 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の第 2 の層 12 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 の二次電池を作製した。

【0077】

(比較例 4)

負極活物質層 12 として、平均粒子径 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用いて、厚さ $47\text{ }\mu\text{m}$ の第 1 の層 12 A を作製し、さらに、平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.0\text{ m}^2/\text{g}$ に調整した人造黒鉛粉末を用い厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の第 2 の層 12 B を作製した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 の二次電池を作製した。

【0078】

上記の実施例 1 ~ 12 と比較例 1 ~ 4 で作製された二次電池について、以下に示す方法によって充放電サイクル特性及び安全性を評価した。

【0079】

< 充放電サイクル特性 >

作製した二次電池について、 25°C の条件下で充放電試験を行なった。

その際、1 サイクル目の充放電のみ、 0.2 C の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電を行い、さらに、 4.2 V で 10 時間の定電圧充電を行った。その後、電池電圧が 3.0 V になるまで 0.2 C の定電流で放電を行った。

2 サイクル目以降は、 1.5 C の定電流で電池電圧が 4.2 V となるまで充電を行い、さらに、 4.2 V で 2.5 時間の定電圧充電を行った。その後、電池電圧が 3.0 V になるまで 1 C の定電流で放電する充放電サイクル試験を 500 サイクル行った。

容量維持率 (%) は、1 サイクル目の放電容量に対する、500 サイクル目の放電容量の比率、すなわち $(500\text{ サイクル目の放電容量} / 1\text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$ (%) として算出した。

なお、 1.0 C は、理論容量を 1 時間で放出しきる電流値であり、 0.2 C は、理論容量を 5 時間で放出しきる電流値である。

【0080】

< 安全性 >

作製した電池を 0.2 C の定電流で 4.2 V となるまで充電を行い、さらに、 4.2 V で 10 時間の定電圧充電を行った。その後、電池電圧が 3.0 V になるまで 0.2 C の定電流で放電を行った。

次に、 1.0 C の定電流で電池電圧が 4.3 V となるまで充電を行い、さらに、 4.3 V で 2.5 時間の定電圧充電を行った。

上記の条件で充電した電池を、直径 2.5 mm の釘で電池の中央部を貫通させ、電池の安全性を評価した。

安全性は、釘を貫通させた時に発火、及び、ガスの噴出が発生しなかった場合を合格とし、発火、又は、ガスの噴出が発生した場合を不合格とした。

この試験を各電池 5 個に対して行い、試験の結果を (合格数 / 試験数) として示す。

【0081】

上述した実施例 1 ~ 12 と比較例 1 ~ 4 の電池について、負極活物質層 12 の第 1 の層 12 A に使用した炭素材料の比表面積 (m^2/g)、及び、第 1 の層 12 A の厚さ (μm) と、負極活物質層 12 全体の厚さに占める第 1 の層 12 A の厚さ (%)、並びに、第 2 の層 12 B に使用した炭素材料の比表面積 (m^2/g)、及び、第 2 の層 12 B の厚さ (μm) を表 1 に示す。

さらに、実施例 1 ~ 12 と比較例 1 ~ 4 の電池について、上記の試験方法によって評価

10

20

30

40

50

した、容量維持率（％）及び安全性（合格数／試験数）の結果を表１に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	第1の層12A			第2の層12B		容量維持率 (%)	安全性試験 (合格数／試験数)
	比表面積 (m ² /g)	厚さ		比表面積 (m ² /g)	厚さ (μm)		
		(μm)	(%)				
実施例1	0.5	30	60	1.2	20	75	5/5
実施例2	0.5	20	40	3.0	30	83	4/5
実施例3	0.5	25	50	3.0	25	82	5/5
実施例4	0.5	30	60	3.0	20	80	5/5
実施例5	0.5	35	70	3.0	15	73	5/5
実施例6	0.5	45	90	3.0	5	70	5/5
実施例7	0.5	30	60	6.0	20	85	5/5
実施例8	0.5	30	60	7.0	20	85	0/5
実施例9	1.0	30	60	1.2	20	76	5/5
実施例10	1.0	30	60	3.0	20	82	5/5
実施例11	1.0	30	60	6.0	20	86	5/5
実施例12	1.5	30	60	3.0	20	82	2/5
比較例1	0.5, 3.0	50	—	—	—	60	5/5
比較例2	3.0	30	60	0.5	20	40	5/5
比較例3	3.0	25	50	0.5	25	50	5/5
比較例4	0.5	47	94	3.0	3	55	5/5

表 1 に示したように、実施例 1 ~ 12 においては、負極活物質層 12 の第 2 の層 12 B に使用した炭素材料の比表面積が、第 1 の層 12 A に使用した炭素材料の比表面積よりも大きく、かつ負極活物質層 12 全体に占める第 1 の層 12 A の厚さが 40 % 以上 90 % 以下であることにより、500 サイクル後の容量維持率が、全ての実施例で 70 % 以上という良好な結果が得られた。

また、第 1 の層 12 A 及び第 2 の層 12 B は、使用した炭素材料の比表面積が大きいほど、容量維持率が大きい傾向があるという結果が得られた。

【0084】

これに対し、第 2 の層 12 B を形成せず、比表面積の異なる 2 種類の人造黒鉛粉末を混合して負極活物質層 12 を形成した比較例 1 では、500 サイクル後の容量維持率が 60 % まで低下している。 10

【0085】

また、負極活物質層 12 の第 2 の層 12 B に使用した炭素材料の比表面積が、第 1 の層 12 A に使用した炭素材料の比表面積よりも小さい、比較例 2 及び比較例 3 では、第 1 の層 12 A 及び第 2 の層 12 B の厚さが比較例 2 及び比較例 3 と同じである、実施例 3 及び実施例 4 に比べ、容量維持率が低下している。

従って、容量維持率を向上させるためには、負極活物質層 12 が、第 1 の層 12 A 及び第 2 の層 12 B から形成され、負極活物質層 12 の第 2 の層 12 B に使用した炭素材料の比表面積が、第 1 の層 12 A に使用した炭素材料の比表面積よりも小さいことが必要である。 20

【0086】

また、負極活物質層 12 全体に占める第 1 の層 12 A の厚さが 94 % である比較例 4 では、使用した炭素材料が比較例 4 と同じであり、かつ第 1 の層 12 A の厚さがそれぞれ 40 % , 50 % , 60 % , 70 % , 90 % である実施例 2 ~ 6 に比べて、容量維持率が低下している。

従って、負極活物質層 12 の厚さに占める第 1 の層 12 A の厚さの上限を、90 % 以下とする必要がある。

【0087】

さらに、負極活物質層 12 全体に占める第 1 の層 12 A の厚さが、40 % である実施例 2 と、50 % である実施例 3 とを比較すると、容量維持率にはほとんど差がない。しかし、安全性試験の結果では、実施例 2 の結果が 4 / 5 となり、実施例 3 の結果よりも低下している。このため、負極活物質層 12 全体の厚さに占める第 1 の層 12 A の厚さを 40 % より小さくすると、電池の安全性が低下すると考えられる。 30

従って、負極活物質層の厚さに占める第 1 の層の厚さを 40 % 以上とする必要がある。

【0088】

また、電池の安全性を考慮した場合、安全性試験の結果は 5 / 5 であることが望ましい。このため、負極活物質層 12 の厚さに占める第 1 の層 12 A の厚さは、50 % 以上とすることが好ましい。

【0089】

また、第 1 の層 12 A に用いた炭素材料の比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である実施例 12 は、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である実施例 10 と比較すると、容量維持率は同じであるが、安全性試験の結果が低下している。 40

また、第 2 の層 12 B に用いた炭素材料の比表面積が $7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である実施例 8 は、 $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である実施例 7 と比較すると、容量維持率は同じであるが、安全性試験の結果が低下している。

このため、第 1 の層 12 A に用いた炭素材料の比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えるか、又は、第 2 の層 12 B に用いた炭素材料の比表面積が $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると電池の安全性が低下すると考えられる。

従って、第 1 の層 12 A を形成する炭素材料の比表面積は、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましい。

また、第２の層１２Ｂを形成する炭素材料の比表面積は、 $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましい。

【００９０】

なお、上述した安全性の試験は、釘で電池の中央部を貫通させるという厳しい条件で行っているため、通常の使用において、発火やガスの噴出が発生する可能性は小さい。また、電池の負極１０以外の構成を工夫することにより、安全性を改善することが可能である。そのため、実施例２、実施例８及び実施例１２も本発明の範囲に含むようにしている。一方、他の実施例の負極を使用すると、安全性が高められるので、安全性を改善するための構成が不要となり、その分電池の構成を簡略化することや、自由度を広げることが可能になる。

10

【００９１】

以上、実施の形態及び実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明の二次電池は上記の実施の形態及び実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。

【００９２】

また、本発明の二次電池は、電池の形状について特に限定されることはなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネートシート型等、任意の形状にすることができ、特に、ラミネートフィルムを外装材に用いた非水電解質二次電池において効果的である。

【００９３】

さらに、上記実施の形態及び実施例では、ゲル状電解質の二次電池について説明したが、前記負極及び正極の組み合わせからなる発電要素の作製方法としては、正負極間にセパレータを介して巻芯の周囲に捲回する作製方法、電極とセパレータを順次積層する積層方式等が挙げられる。薄形電池や角型電池を作製する場合にも、例えば前記捲回する方式を採用することができる。

20

【００９４】

さらに、上記実施の形態及び実施例では、ゲル状電解質電池について説明したが、本発明の電池の電極の形状については、これに限らず、円筒型、角型、薄型、大型、積層ラミネート型等による二次電池についても同様に適用することができる。

【００９５】

本発明は、上述の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

30

【図面の簡単な説明】

【００９６】

【図１】本実施の形態の電極による電極巻回体を用いた電池の構成図である。

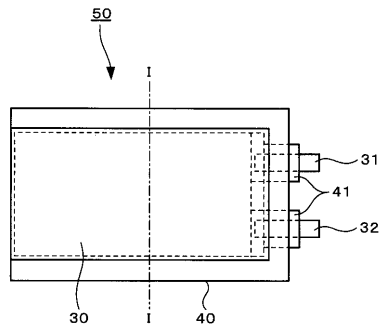
【図２】図１に示した電極巻回体のⅠ—Ⅰ線に沿った構成を表す断面図である。

【符号の説明】

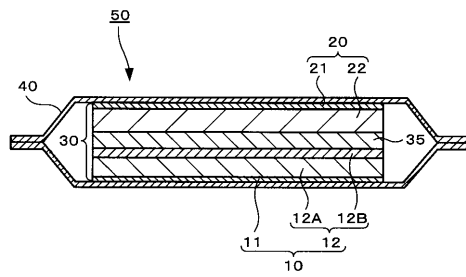
【００９７】

１０ 負極、１１ 負極集電体、１２，１２Ａ，１２Ｂ 負極活物質層、２０ 正極、２１ 正極集電体、２２ 正極活物質、３０ 発電素子、３１ 正極リード、３２ 負極リード、３５ ゲル状電解質、４０ 外装部材、４１ 密着フィルム、５０ 二次電池

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA17 BA18 CA05 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08
CB29 FA02 FA18 HA04 HA07 HA12