



I233230

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：**112114907**

※申請日期：**92.6.2**

※IPC 分類：**H01M4/04**

壹、發明名稱：(中文/日文)

電極及使用其之電池

電極およびれを用いた電池

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威

KUNITAKE ANDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 山本 鑑

TAKERU YAMAMOTO

2. 狩野 巖太郎

GENTARO KANO

3. 明石 寛之

HIROYUKI AKASHI

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

2. 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

3. 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1.日本；2002年06月20日；特願2002-180197

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本；2002年06月20日；特願2002-180197

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具備正極、負極以及電解液之電池、及使用於其之電極。

【先前技術】

近年，行動電話、PDA (Personal digital assistant；個人用攜帶型資訊末端機器)或筆記型電腦為代表之攜帶型電子機器的小型化及輕量化乃精益求精，其一環係企盼其等之驅動電源即電池、尤其二次電池之能量密度的提昇。

可得到高能量密度之二次電池例如使用一種可於負極使碳材料等之鋰(Li)吸藏及脫離的材料之鋰二次電池。在鋰離子二次電池中，係因於負極材料中所吸藏之鋰必定為離子狀態般設計，能量密度係非常依存於可吸藏於負極材料中之鋰離子數目。因而，在鋰離子二次電池中，係藉由提高鋰離子的吸藏量，可使能量密度進一步提昇。但，目前可使鋰離子最有效吸藏及脫離之材料即石墨的吸藏量，係以每1 g的電氣換算理論上界限為372 mAh，在最近係藉由專心的開發活動，提高至其界限值。

可得到高能量密度之二次電池，係使於負極使用鋰金屬，於負極反應只利用鋰金屬的析出及溶解反應之鋰二次電池。鋰二次電池係鋰金屬之理論化學當量大至2054 m/cm³，亦相當於在鋰離子二次電池所使用之石墨的2.5倍，故可得到提昇鋰離子二次電池的高能量密度乃被受期待。至今亦成為許多研究者等有關鋰二次電池之實用化的研究開發(例

如 Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press, 1983, London, New York)。

但，鋰二次電池係反覆充放電時之放電容量的劣化會很大，要實用化乃很難。此容量劣化係起因於鋰二次電池在負極中利用鋰金屬之析出、溶解反應，隨著充放電，對應於在正負極間移動之鋰離子而負極之體積僅容量部分大大地增減，故負極之體積變化很大，鋰金屬結晶之溶解反應及再結晶化反應很難可逆性地進行。而且，負極之體積變化係愈實現高能量密度會愈大，容量劣化亦更顯著。又，所析出之鋰會脫落，或因與電解液形成被覆膜而造成損失，亦為容量劣化之原因。

此處，本案申請人已開發出新穎二次電池，其係藉由負極之容量以鋰之吸藏及脫離所產生的容量成分、與、鋰之析出及溶解所產生的容量成分之和所表示者。(參照國際公開 WO 01/22519 A1 手冊)。此係於負極使用可使鋰吸藏及脫離之碳材料，在充電之中途，使鋰析出於碳材料之表面者。若依此二次電池，可期待達成高能量密度同時並提高充放電循環特性。

然而，即使在此二次電池中，亦與鋰二次電池同樣地，利用鋰之析出、溶解反應，故較鋰離子二次電池，反覆充放電時之放電容量的劣化會很大。為解決此問題，在負極之全體中使鋰均一地析出乃很重要。因此，必須考究負極之構造。

又，即使在以往之鋰離子二次電池中，大部分亦為考究

構造而提高特性之報告。例如，在特開平 10-270016 號公報中，係藉由在電極表面設有連續很淺的溝，以提昇電極表面之吸液速度的方法，但在特開平 10-97863 號公報中，藉由規定電極之空隙率，以提昇電極之吸液速度的方法亦已被報告。

然而，揭示於特開平 10-270016 號公報之方法中，雖可提高電極表面中之吸液速度，但要提昇電極全體中之吸液速度乃很難，因此很難得到充分的特性。又，在特開平 10-97863 號公報中所揭示之方法中，係可提高電極之吸液速度，此外，因犧牲電極之體積密度，故很難得到高的能量密度。

本發明係鑑於如此之問題點，其目的在於提供一種充放電循環特性優、且可得到高能量密度之電極及電池。

【發明內容】

發明之揭示

本發明之電極係具有一含粉末狀電極活性物質之合劑層，合劑層在 23°C 下滴下碳酸丙烯酯 1 μdm^3 時，具有一與碳酸丙烯酯滴之接觸角在 100 秒以內呈 10 度以下所示的吸液特性。

本發明之電池係具備正極及負極、以及電解液者，且，正極及負極之中的任一者係含有粉末狀電極活性物質，同時在 23°C 下滴下碳酸丙烯酯 1 μdm^3 時，具備一與碳酸丙烯酯滴之接觸角在 100 秒以內呈 10 度以下所示的吸液特性之合劑層。

本發明之電極及電池係電極之合劑層在 23°C 下滴下碳酸

丙烯酸酯 $1 \mu\text{dm}^3$ 時，具有一與碳酸丙烯酸酯滴之接觸角在 100 秒以內呈 10 度以下所示的吸液特性，故於合劑層電解液會迅速且均一地滲入。因此，充放電循環特性優且可得到高能量密度。

用以實施發明之最佳形態

以下，參照圖面而詳細說明有關本發明之實施形態。

圖 1 係表示本發明之一實施形態的二次電池的斷面構造。此二次電池係所謂圓筒型，在約略中空圓柱狀之電池罐 11 的內部具有帶狀正極 21 與負極 22 介由分隔層 23 而捲繞之捲繞電極體 20。電池罐 11 係藉鍍鎳 (Ni) 之鐵 (Fe) 所構成，一端部封閉，且另一端部開放著。在電池罐 11 之內部係注入電解液且分隔層 23 被含浸著。又，以挾住捲繞電極體 20 之方式相對於捲繞周面呈垂直地分別配置一對的絕緣板 12、13。

在電池罐 11 之開放端部係電池蓋 14、設於此電池蓋 14 內側之安全閥機構 15 及熱感電阻元件 (Positive Temperature Coefficient; PTC 元件) 16 乃藉墊圈 17 鎖緊以安裝著，電池罐 11 之內部被密閉著。電池蓋 14 係藉由例如與電池罐 11 相同的材料所構成。安全閥機構 15 係介由熱感電阻元件 16 而與電池蓋 14 電氣連接，受內部短路或來自外部之加熱等，電池之內壓成為一定以上時，碟板 15a 會反轉而切斷電池蓋 14 與捲繞電極體 20 之電氣連接。熱感電阻元件 16 係若溫度上昇，藉電阻值之增大，限制電流，並防止大電流造常之異常發熱，例如以鈦酸鋇系半導體陶瓷所構成。墊圈 17 係例如以絕緣材料所構成，於表面上塗布瀝青。

捲繞電極體20例如以中心銷24為中心進行捲繞。於捲繞電極體20之正極21上係連接由鋁(Al)等所構成的正極引線25，於負極22上連接由鎳等所構成之負極引線26。正極引線25係藉焊接於安全閥機構15，與電池蓋14電氣連接，負極引線26係焊接於電池罐11並電氣連接。

圖2係表示擴大圖1所示之捲繞電極體20的一部分，正極21係具有例如於具有對向之一對的面之集電體21a的兩面設有合劑層21b的構造。又，雖未圖示，但，亦可只於集電體21a的單面設有合劑層21b。集電體21a係例如厚度為5 μm ~50 μm 左右，並由鋁箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔所構成。合劑層21b係例如厚度為80 μm ~250 μm ，以含有電極活性物質即正極活性物質來構成。又，合劑層21b之厚度係合劑層21b設於集電體21a的兩面時，係其合計之厚度。

合劑層21b係例如以一般狀態(例如反覆5次左右充放電後)，必須每一後述的負極活性物質1 g含有280 mAh以上之充放電容量相當分量的鋰，更宜含有350 mAh以上之充放電容量相當分量的鋰。因而，正極活性物質例如鋰氧化物、鋰硫化物或含鋰之層間化合物等約含鋰化合物為適宜，亦可混合此等2種以上而使用之。尤其，為提高能量密度，宜為以通式 Li_xMO_2 所示之鋰複合氧化物或含鋰之層間化合物。又，M宜為1種類以上之過渡金屬，具體上宜為鈷(Co)、鎳、錳(Mn)、鐵、鋁、釩(V)、及鈦(Ti)之中的至少一種。x係依電池之充放電狀態而異，一般，為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 之範圍內的值。其他亦可得到具有尖晶石型結晶構造之 LiMn_2O_4 、

或具有橄欖石型結晶構造之 LiFePO_4 等亦高的能量密度，故佳。

但，鋰係未必全部從正極活性物質來供給，例如，於負極22貼合鋰金屬等，亦可藉補充電池內之鋰離子來供給。亦即，只要於電池系內每一電極活性物質1 g存在280 mAh以上之充放電容量相當分量的鋰即可。此電池系內之鋰量係可藉由測定電池之放電容量來定量。

又，上述正極活性物質係例如鋰之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物、與、過渡金屬之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物以所希望之組成來進行混合、粉碎後，在氧氣氣氛中以 $600^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 之範圍內的溫度來燒成以調節。

合劑層21b係例如含有導電劑，依需要亦可進一步含有黏結劑。導電劑可舉例如石墨、碳黑或Ketjen black等之碳材料，可混合其中之一種或2種以上而使用。又，碳材料之外，若為具有導電性之材料，亦可使用金屬材料或導電性高分子材料等。黏結劑可舉例如：苯乙烯丁二烯系橡膠、氟系橡膠或乙烯丙烯二烯橡膠等之合成橡膠、或、聚偏氟乙烯等之高分子材料，可混合其中之一種或2種以上而使用。

負極22係例如與正極21同樣地，於具有對向之一對的面之集電體22a兩面上設有合劑層22b的構造。又，雖未圖示，但亦可只在集電體22a的單面設有合劑層22b。集電體22a係由具有良好電氣化學安定性、電氣傳導性及機械強度之銅箔、鎳箔或不銹鋼箔等之金屬箔所構成的。

合劑層22b係含有粉末狀之電極活性物質即負極活性物質

、與、依需要而例如與合劑層 21b 相同的黏結劑所構成。合劑層 22b 之厚度例如為 60 μm ~250 μm 。此厚度係合劑層 22b 設於集電體 22a 的兩面時，為其合計的厚度。

粉末狀之負極活性物質係可舉例：可使輕金屬即鋰吸藏及脫離之負極材料。又，在本說明書中，輕金屬之吸藏、脫離乃指輕金屬離子不失去其離子性，而被化學電氣地吸藏脫離。此係不僅所吸藏之輕金屬以完全的離子狀態下存在之情形，亦包括不能說是完全的離子狀態下存在的情形。相當於此等情形時，例如可舉出：輕金屬離子對石墨之電化學性內聚集反應的吸藏。又，亦可舉例：輕金屬於含有金屬間化合物之合金的吸藏、或、合金形成所產生之輕金屬的吸藏。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料可舉例如：石墨、難石墨化性碳或易石墨化性碳等的碳材料。此等碳材料係充放電時所產生的結晶構造變化非常少，可得到高的充放電容量，同時並可得到良好的充放電循環特性，故佳。尤宜石墨電氣化學當量大，可得到高能量密度。

石墨係宜為例如真密度 2.10 g/cm^3 以上者，若為 2.18 g/cm^3 以上者，更佳。又，為得到如此之真密度，必須(002)面之 C 軸結晶子厚度為 14.0 nm 以上。又，(002)面之面間隔宜為 0.340 nm 以下，若為 0.335 nm 以上 0.337 nm，以下之範圍內，則更佳。

石墨可為天然石墨亦可為人造石墨。若為人造石墨，例如可藉由使有機材料碳化而進行高溫熱處理，再粉碎、分級而得到。高溫熱處理係例如依需要而於 N_2 等之隋性氣體

流中以300°C~700°C碳化，以每分1°C~100°C之速度昇溫至900°C~11500°C而將此溫度保持0~30小時、進行暫燒結，同時並加熱至2000°C以上宜至2500°C以上，再保持此溫度適當的時間。

成為起始原料之有機材料可使用煤或瀝青。瀝青中係有例如：使煤焦油、乙烯塔底油或原油等在高溫下熱分解所得到之焦油類、瀝青等經過蒸餾(真空蒸餾、常壓蒸餾或蒸氣蒸餾)、熱聚縮合、萃取、化學聚縮合所得到者，木材回流時所生成者，聚氯化乙烯樹脂、聚乙烯基乙酸酯、聚乙烯基丁酸酯、或3,5-二甲基酚樹脂。此等之煤或瀝青在碳化途中最高400°C左右以液體存在，以其溫度所保持，芳香環間縮合、多環化，成為積層排列之狀態，其中，約500°C以上成為固體之碳前驅體、亦即陶瓷(液相碳化過程)。

有機材料係可使用萘、菲、蔥、三鄰亞苯、嵌二萘、紫蘇烯、二苯並菲、並五苯等之縮合多環烴化合物或其衍生物(例如，上述之化合物的羧酸、羧酸無水物、羧酸鹽亞胺)、或其等之混合物。進而，亦可使用萘嵌戊烯(acenaphthazine)、吲哚(indole)、異吲哚(isoindole)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、喹啶(quinoxaline)、二氮雜萘(phthalazine)、卡唑(carbazole)、氮蔥(Acridine)、吩嗪(phenazine)、氧雜菲(phenanthridine)等之縮合雜環化合物或其衍生物、或其等之混合物。

又，粉碎係亦可在碳化、暫燒結之前後，或石墨化前之昇溫過程之間的任一者進行。此等之情形中，最後係以粉末狀態下進行用以石墨化的熱處理。但，為得到體密度及破壞強度高的石墨粉末，宜使原料成型後，進行熱處理，

所得到之石墨化成型體進行粉碎、分級。

例如，製作石墨化成型體時，係使成為填充材之煤焦、與成為成型劑或燒結劑之黏結劑瀝青混合而成型後，此成型體在 1000°C 以下之低溫進行熱處理的燒成步驟；使熔融於燒成體中之黏結劑瀝青含浸的瀝青含浸步驟；反覆此等步驟數次後，在高溫下進行熱處理。所含浸之黏結劑瀝青係在以上之熱處理過程中碳化，並被石墨化。並且，在此情形下，因使填充材(煤焦)與黏結劑瀝青作為原料，故形成多結晶體而石墨化，於原料所含有之硫原或氮在熱處理時產生而成為氣體，故在其通路形成微小的空孔。因而，藉此空孔，易進行鋰吸藏、脫離反應，同時並於工業上亦有處理效率高的優點。又，成型體之原料亦可使用其本身具有成型性、燒結性之填充材。在此情形下，不須使用黏結劑瀝青。

難石墨化碳係(002)面之面隔為 0.37 nm 以上、真密度為 1.70 g/cm^3 以下，同時在空氣中之差分熱分析(PTA)中 700°C 以上不顯示發熱譜峰。

如此之難石墨化性碳例如在 1200°C 下熱處理有機材料，再進行粉碎、分級所得到者。熱處理例如依需要而在 $300\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下碳化(固相碳化步驟)後，進分 $1^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之速度昇溫至 $900\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，藉由保持此溫度 $0\sim 30$ 小時。粉碎係亦可在碳化前後、或昇溫過程之間進行。

成為起始原料之有機材料係可使用例如糠醇或糠醛之聚合體、共聚合體、或其此等之高分子與其他之樹脂之共聚

合體即呔喃樹脂。又，亦可使用酚樹脂、丙烯酸樹脂、鹵化乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙炔或聚對亞苯等之共軛系樹脂、纖維素或其衍生物、咖啡豆類、竹類、含殼聚糖之甲殼類、利用細菌之生物纖維素類。進一步，亦可使用氫原子與碳原子(C)之原子數比H/C例如為0.6~0.8即石油瀝青中導入一含氧之官能基(所謂氧交聯)的化合物。

此化合物中之氧的含有率宜為3%以上，更宜為5%以上(參照特開平3-252053號公報)。氧之含有率會對碳材料之結晶構造有影響，在此以上之含有率可提高難石墨化碳的物性，並提高負極容量。並且，石油瀝青係得自例如使煤焦油、乙烯塔底油或原油等以高溫進行熱分解所得到之焦油類、或使瀝青等藉蒸餾(真空蒸餾、常壓蒸餾或蒸氣蒸餾)、熱聚縮合、萃取或化學聚縮合。又，氧化交聯形成方法係可使用例如：使硝酸、硫酸、次亞氯酸或此等之混酸等的水溶液與石油瀝青反應的濕式法、使空氣或氧等之氧化性氣體與石油瀝青反應之乾式法、或使硫黃、硝酸銨、過硫酸銨、氯化第二鐵等之固體試藥與石油瀝青反應的方法。

又，成為起始原料之有機材料不限於此，而若為藉由氧交聯處理等經過固相碳化步驟而得到難石墨化碳之有機材料即可，亦可為其他之有機材料。

難石墨化性碳係以上述之有機材料作為起始原料所製造者之外，尚可以特開平3-137010號公報記載之磷(P)與氧與碳

作為主成分的化合物，亦顯示上述物性參數，故佳。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料係可舉例：可與鋰形成合金之金屬元素或半金屬元素的單體、合金或化合物。此等係可得到高的能量密度，故佳，尤其，若與碳材料一起使用，可得到高能量密度，同時並可得到優異之充放電循環特性，故更佳。又，在本說明書中，於合金中係由2種以上之金屬元素所構成者，尚且，亦包括由1種以上之金屬元素與1種以上之半金屬元素所構成者。其組織中係有固溶體、共晶(共融混合物)、金屬間化合物或其等之中的2種以上共存者。

如此之金屬元素或半金屬元素可舉例：錫(Sn)、鉛(Pb)、鋁、銦(In)、矽(Si) 鋅(Zn)、銻(Sb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、鎂(Mg)、硼(B)、鎵(Ga)、鍺(Ge)、砷(As)、銀(Ag)、鋯(Zr)、鈮(Y)或鈱(Hf)。此等之合金或化合物可舉例如以化學式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、或化學式 $Ma_p Mc_q Md_r$ 所表示者。在此等化學式中，Ma係可與鋰形成合金之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種，Mb表示鋰及Ma以外之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種，Mc表示非金屬元素之至少一種，Md表示Ma以外之金屬元素及半金屬元素之中的至少一種。又，s、t、u、p、q及r之值分別係 $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ 。

其中，宜為短周期型周期表中之4B族的金屬元素或半金屬元素的單體、合金或化合物，尤宜為矽或錫、或此等之合金或化合物。此等可為結晶質亦為非晶質。

有關如此之合金或化合物，若具體地舉例有：LiAl、AlSb

、CuMgSb、SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Mg₂Sn、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、GaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、SiO_v (0 < v ≤ 2)、SnO_w (0 < w ≤ 2)、SnSiO₃、LiSiO 或 LiSnO 等。

可使鋰吸藏及脫離之負極材料進一步可舉例：其他之金屬化合物或高分子材料。其他之金屬化合物可舉例：氧化鐵、氧化鈣或氧化鉬等之氧化物、或、LiN₃等，高分子材料可舉例：聚烷炔、聚苯胺或聚吡咯等。

此等負極活性物質之中，尤其宜使用鋰離子之吸藏反應為活性者，其中，希望使用充放電電位比較接近鋰金屬者。

又，此二次電池中，在充電之過程中，開電路電壓(亦即電池電壓)當比過充電電壓還低之時點，於負極22會開始析出鋰金屬。亦即，在開電路電壓比過充電電壓還低的狀態下於負極22會析出鋰金屬，負極22之容量係以鋰之吸藏、脫離所產生的容量成分、與鋰金屬的析出、溶解所產生的容量成分之和所表示。因此，在此二次電池中，可使鋰吸藏、脫離之負極材料與鋰金屬之兩者作為負極活性物質功能，可使鋰吸藏、脫離的負極材料係成為鋰金屬析出時之基材。

又，所謂過充電電壓係指電池成為過充電狀態時之開電路電壓，例如指較日本蓄電池工業會(電池工業許)之制定方針之一即「鋰二次電池安全性評估基準導引」(SBA G1101)所記載定義之「完全充電」的電池之開電路電壓還高的電壓。又，若換言之，指較求取各電池之公稱容量時所使用

之充電方法、標準充電方法、或推薦充電方法而充電後的開電路電壓還高的電壓。具體上係此二次電池例如開電路電壓為4.2 V時成為完全充電，開電路電壓為0 V以上4.2 V以下之範圍內的一部分中，在可使鋰吸藏脫離的負極材料表面析出鋰金屬。

藉此，在此二次電池中，可得到高的能量密度，同時並可使充放電循環特性及急速充電特性提高。此係就於負極22使鋰金屬析出之點，係同於在負極使用鋰金屬或鋰合金之習知鋰二次電池，但，藉由於可使鋰吸藏、脫離之負極材料析出鋰金屬，俾產生如下之優點。

第1，在以往之鋰二次電池中要使鋰金屬均一析出乃很難，其乃成為使充放電循環特性劣化之原因，但，可使鋰吸藏、脫離之負極材料一般表面積很大，故在此二次電池中，可使鋰金屬均一地析出。第2，在以往之鋰二次電池中，隨著鋰金屬之析出、溶解的體積變化會很大，其亦造成使充放電循環特性劣化之原因，但，在此二次電池中，在可使鋰吸藏、脫離的負極材料之粒子間的間隙亦會析出鋰金屬，故體積變化很少。第3，在以往之鋰二次電池係鋰金屬之析出、溶解量愈多，上述之問題亦變大，但在此二次電池中，可使鋰吸藏脫離之負極材料所產生的鋰之吸藏、脫離亦有助於充放電容量，故電池容量很大係比鋰金屬之析出、溶解量還小。第4，在以往之鋰二次電池中，若進行急速充電，鋰金屬會更不均一地析出，故充放電循環特性會更劣化，但，在此二次電池中，在充電初期係於可使鋰吸

藏、脫離之負極材料吸藏鋰，故可急速充電。

為更有效地得到此等之優點，例如在開電路電壓成為過充電電壓之前的最大電壓時，析出於負極22之鋰金屬的最大析出容量宜為可使鋰吸藏、脫離之負極材料的充電容量能力之0.05倍以上3.0倍以下。若鋰金屬之析出量太多，會產生與以往之鋰二次電池同樣的問題，若太少，無法充分得到充放電容量。又，例如，可使鋰吸藏、脫離之負極材料的放電容量能力宜為150 mAh/g以上。鋰之吸藏、脫離能力愈大，鋰金屬之析出量相對地變少。又，負極材料之充電容量能力係例如以鋰金屬作為對極，而對於以此負極材料作為負極活性物質之負極，以定電流、定電壓法充電至0 V時之電氣量來求出。負極材料之放電容量能力例如，繼而，以定電流法經過10小時以上放電至2.5 V時之電氣量來求出。

進一步，在此二次電池中，係負極22之合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μm^3 時，具有以與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ (圖3在100秒以內成為10度以下所示的吸液特性。在此二次電池中，係只以保持電解液之部分進行鋰之析出、溶解反應，反應析出部位係依存於電解液滲入合劑層22b之速度，故藉由如此地構成合劑層22b，可迅速且均一地使電解液滲入合劑層22b，均一地析出鋰金屬。亦即，可控制鋰金屬偏析而所析出之鋰金屬脫落，或所析出之鋰與電解液反應而產生鋰之損失。

又，使電解液迅速且均一地滲入合劑層22b之方法，係增

大空隙，但若增大空隙率，體積密度會變小，故很難得到高的能量密。又，電解液滲入合劑層 22b 之速度係並非正比於電極中之空隙全體，且依存於空隙的分布狀態，例如，即使每個空隙很小，空隙亦會均一且連續地分布於電極全體，則可使電解液迅速地滲入，反之，即使每個空隙的體積很大，空隙會不均一或斷續地分布，則很難迅速地使電解液滲入。因此，在本實施形態中，係如上述般規定合劑層 22b 之吸液特性，即使增大體積密度，亦可迅速且均一地使電解液滲入。合劑層 22b 之體積密度係為得到充分的能量密度，宜為 1.5 g/cm^3 以上，更宜為 1.65 g/cm^3 ，最宜為 1.75 g/cm^3 。又，使用碳材料作為負極活性物質時，碳材料之石墨的真密度就理論值為 2.265 g/cm^3 ，故合劑層 22b 之體積密度現實上為 2.2 g/cm^3 以下。

為使合劑層 22b 具有上述吸液特性，必須縮小形成於負極活性物質間之空隙，且均一地分布。其係以在合劑層 22b 進行最密充填之方式含有球形者作為粉末狀的負極活性物質。具體上，在合劑層 22b 中之負極活性物質之陰影的圓形度之平均值(平均圓形度)宜為 0.7 以上。

又，所謂圓形度係定義為陰影之面積、與、使與陰影之面積相等的圓(其直徑稱為有效直徑)之中心放置於陰影的中心時之陰影與圓重疊之區域的面積之比率，以數學式 1 來表示。

(數學式 1)

$$\text{圓形度} = A/S$$

式中，A係表示與陰影之面積相等的圓之中心放置於陰影之中心時的陰影與圓重疊之區域的面積，S表示陰影的面積。

又，有效直徑係以數學式2來表示。

(數學式2)

$$\text{有效直徑} = 2(S/\pi)^{1/2}$$

式中 π 表示圓周率。

球形之負極活性物質係可使用：例如將在液相碳化過程顯現之中間相小球體從瀝青矩陣分離之中間相微珠、高分子樹脂之球狀聚合體進行碳化所得到的材料、使焦油或瀝青呈球狀成型、氧化處理後，經碳處理之材料。又亦可使用藉由造粒非球形之碳粒子以二次粒子程度形成球形者。於造粒中係可使用例如：使用一含有溶劑或造粒助劑之液體而攪拌轉動進行造粒之濕式法、或、以未添加進行轉動之乾式法。進一步，亦可使用藉非球狀之碳粒子進行粉碎形成球形者。

又，為於合劑層22b中具有上述吸液特性，宜含有不易崩潰且不使粒子間之空隙消失並保持者作為粉末狀之負極活性物質。如此之負極活性物質宜體積彈性率之平均值為14 GPa以上者。又，亦可於負極活性物質之表面的一部分體積彈性率具有14 GPa以上之被覆膜，且，於負極活性物質全體中之體積彈性率的平均值為14 GPa以上。

體積彈性率為14 GPa以上之負極活性物質可舉例如：鑽石狀碳等之非結晶質碳、難石墨化性碳、錫或鋅。構成14 GPa

以上之被覆膜的材料從不降低能量密度之觀點，更宜為具有鋰之吸藏及脫離所產生的容量，但，不限於此，而除上述材料以外，亦可使用例如銅或鎳等之各種過渡金屬、或、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鈦(TiO_2)等之各種過渡金屬化合物。使此等被覆於負極活性物質表面之方法可採取一般公知之所有手段。例如，可添加於後述之漿液製作時，亦可乾式或濕式保持後、再燒結、或、蒸鍍、CVD (Chemical Vapor Deposition；化學氣相成長)法等。

進而，為於合劑層22b具有上述吸液特性，以可確保電解液浸透之通路的方式，宜含有一具有貫通粉末之細孔者作為粉末狀的負極活性物質。在具有此貫通孔之負極活性物質的合劑層22b中之含量宜為50質量%以上。可充分確保電解液浸透之通路。

又，貫通細孔之方法，係可使用例如造粒法、調配在伴隨造粒法、碳化之熱處理時高溫下氣化、脫離之瀝青等可除去的物質，除去其之方法等公知者。例如，造粒法之情形，亦可使用一含溶劑或造粒助劑之液體而攪拌轉動進行造粒之濕式法，亦可使用以無添加進行轉動之乾式法。

分隔層23係例如由聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等之合成樹脂製的多孔質膜、或陶瓷製之多孔質膜所構成的，亦可形成積層此等2種以上之多孔質膜的構造。其中，聚烯烴製之多孔質膜係防止短路效果優，且可謀求斷路效果所產生的電池安全性提昇，故佳。尤其，聚乙烯在 100°C 以上 160°C 以下之範圍內可得到斷路效果，且電氣化學安定性亦優

，故宜作為構成分隔層23之材料。又，若為聚丙烯亦佳、其它亦具備化學安定性之樹脂，亦可使用與聚乙烯或聚丙烯共聚合，或混合化。

此聚烯烴製之多孔質膜例如在熔融狀態之聚烯烴組成物中以熔融狀態混練液狀之低揮發性溶劑，形成均一之聚烯烴組合物的高濃度溶液後，再以模頭成型，冷卻而形成凝膠狀薄片，進行延伸所得到者。

低揮發性溶劑可使用例如壬烷、癸烷、萘烷、對二甲苯、十一烷或流動烯烴等之低揮發性脂肪族或環式烴。聚烯烴組合物與低揮發性之調配比率；以兩者之合計為100質量%，宜聚烯烴組合物為10質量%以上80質量%以下，進一步宜為15質量%以上70質量%以下。若聚烯烴組合物太少，成型時在模頭出口膨潤或縮幅會變大，薄片成形會困難。另外，若聚烯烴組合物太多，很難調製均一的溶液。

使聚烯烴組合物之高濃度溶液以模頭成型時，薄片模頭之情形，間隙宜為例如0.1 mm以上5 mm以下。又，押出溫度宜為在140°C以上250°C以下，押出速度宜為2 cm/分以上30 cm/分以下。

冷卻係至少進行至凝膠化溫度以下，冷卻方法係可使用冷風、冷卻水、直接接觸其他之冷卻介質的方法、或以介質直接接觸所冷卻之輥的方法等。又，從模頭押出之聚烯烴組合物的高濃度溶液係亦可於冷卻前或冷卻中以1以上10以下、更宜1以上5以下之拉取比進行拉取。若拉取比太大，縮幅會變大，又進行延伸時易產的被斷，故不佳。

凝膠狀薄片的延伸係宜藉由加熱此凝膠狀薄片，拉幅法、輓法、壓延法、或組合此等之方法以二軸延伸來進行。其時，可為縱橫同時延伸，亦可為逐次延伸，但，尤宜同時二次延伸。延伸溫度宜在聚烯烴組合物之融點增加 10°C 之溫度以下，更宜形成結晶分散溫度以上融點以下。若延伸溫度太高，因樹脂之熔融，由延伸所產生之有效分子鏈無法排列而不佳，若延伸溫度太低，樹脂之軟化不充分，延伸時易破膜，無法高倍率延伸。

又，延伸凝膠狀薄片後，宜以揮發性溶劑洗淨所延伸之膜，除去所殘留之低揮發性溶劑。洗淨之後，藉加熱或送風使所延伸之膜乾燥，再使洗淨溶劑揮發。洗淨溶劑係使用例如戊烷、己烷、庚烷等之烴、二氯甲烷、四氯化碳等之氯系烴、三氟化乙烷等之氟化碳、或二乙基醚、二氧雜環己烷等之醚類般易揮發性者。洗淨溶劑係依所使用之低揮發性溶劑而選擇，單獨或混合而使用。洗淨係依浸漬於揮發性溶劑而萃取之方法、揮灑揮發性溶劑之方法、或、組合此等之方法來進行。此洗淨係所延伸之膜中的殘留低揮發性溶劑相對於聚烯烴組合物100質量份而進行至1質量份以下。

含浸於分隔層23之電解液係含有液狀之溶劑、例如有機溶劑等之非水溶劑、與溶解於此非水溶劑之電解質鹽即鋰鹽。所謂液狀之非水溶劑係例如由非水化合物所構成，在 25°C 中之固有黏度為 $10.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下者，混合複數種之非水化合物而構成溶劑時，只要在所混合之狀態下的固有黏度為

10.0 mPa·s 以下即可。如此之非水溶劑主要係使用介電率比較高的高介電溶劑，進一步宜使用混合複數之低黏度溶劑者。

高介電率溶劑可舉例如：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亞乙烯酯、環丁砜酸、 γ -丁內酯或 γ -戊內酯類等，亦可混合使用此等之任一種或2種以上。

低黏度溶劑可舉例如：碳酸二乙酯或碳酸二甲酯等之對稱的鏈狀碳酸酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯等之非對稱鏈狀碳酸酯、丙酸甲酯或丙酸乙酯等之羧酸酯、或、磷酸三甲酯或磷酸三乙酯等之磷酸酯等，亦可混合使用此等之任一者或2種類以上。

又，上述溶劑種之外，亦可使用碳酸亞乙烯酯、碳酸三氟丙烯酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基甲烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷、環丁砜、甲基環丁砜、2,4-二氟茴香醚、2,6-二氟茴香醚等。因可改善電池特性。又，在此等之非水溶劑中的含量為40容量%以下，進一步宜為20容量%以下。

鋰鹽係可舉例如： LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 或 LiBr ，亦可混合使用此等之一種或2種以上。混合使用2種以上時，宜以 LiPF_6 作為主成分。 LiPF_6 係導電率高，且氧化安定性亦優。

此等鋰鹽之含量(濃度)相對於溶劑宜為0.5 mol/kg以上、3.0 mol/kg以下之範圍內。在此範圍外係恐有離子傳導度極端降

低無法得到充分的電池特性之虞。

又，取代電解液，亦可使用於由高分子化合物或無機化合物所構成的保持體中保持電解液之電解質。有關電解液(亦即溶劑及電解質鹽)係如上述般。高分子化合物可舉例如：聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯與聚六氟丙烯之共聚合體、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、Polyphosphazene、聚矽氧烷、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡膠、乙腈-丁二烯橡膠、聚苯乙烯或聚碳酸酯，尤其，就電化學安定性而言，宜使用一擁有聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯或聚環氧乙烷之構成的高分子化合物。對於電解液之高分子化合物的添加量係依兩者之相容性而異，但，宜添加相當於電解液之5質量%~50質量%的高分子化合物。

此二次電池例如可如下般製造。

首先，例如，混合正極活性物質、導電劑、黏結劑而調製正極合劑，將此正極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮而形成糊狀之正極合劑漿液。將此正極合劑漿液塗布於集電體21a，使溶劑乾燥後，藉輥壓機等壓縮成型而形成合劑層21b，製作正極21。

然後，例如，混合一可使鋰吸藏、脫離之負極材料、與黏結劑而調製負極合劑，將此負極合劑分散於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑中而形成糊狀之負極合劑漿液。將此負極合劑漿液塗布於集電體22a，使溶劑乾燥後，以輥壓機等壓

縮成型而形成合劑層 22b，製作負極 22。其時，調製可使鋰吸藏、脫離之負極材料的圓形度、體積彈性率或貫通孔的有無等，控制合劑層 22b 之吸液特性。

繼而，藉焊接等將正極引導 25 安裝於集電體 21a，同時並藉焊接等將負極引線 26 安裝於集電體 22a。其後，使正極 21 與負極 22 介由分隔層 23 而捲繞，將正極引線 25 之前端部焊接於安全閥機構 15，同時並將負極引線 26 之前端部焊接於電池罐 11，以一對之絕緣板 12、13 挾住所捲繞之正極 21 及負極 22，收藏於電池罐 11 的內部。將正極 21 及負極 22 收藏於於電池罐 11 的內部後，將電解質注入於電池罐 11 的內部，含浸於分隔層 23。其後，介由墊圈將電池蓋 14、安全閥機構 15 及熱感電阻元件 16 鎖緊於電池罐 11 的開口端部以固定之。藉此，完成圖 1 所示之二次電池。

此二次電池係如以下般作用。

在此二次電池中，若進行充電，鋰離子會從合劑層 21b 脫離，介由含浸於分隔層 23 之電解質，首先，會被吸藏於一可使合劑層 22b 所含有的鋰吸藏脫離之負極材料。若進一步繼續充電，在開電路電壓較過充電電壓還低的狀態下，充電容量會超過可使鋰吸藏脫離之負極材料的充電容量能力，於可使鋰吸藏脫離之負極材料的表面開始析出鋰金屬。其後，在負極 22 上鋰金屬繼續析出至充電結束。

然後，若進行放電，首先析出於負極 22 之鋰金屬會成為離子而溶出，介由含浸於分隔層 23 之電解質，會被合劑層 21b 吸藏。若進一步繼續放電，被可使合劑層 22b 中之鋰吸

藏脫離的負極材料吸藏之鋰離子會脫離，介由電解質而被合劑層21b吸藏。因而，在此二次電池中，可得到以往所謂之鋰二次電池及鋰離子二次電池之兩者特性，亦即，高的能量密度及良好的充放電循環特性。

尤其，在本實施形態中，負極22之合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，因具有以與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ 在100秒以內成為10度以下所示的吸液特性，故電解液可迅速且均一地滲入合劑層22b，可控制鋰金屬偏析而所析出之鋰金屬脫落，或所析出之鋰與電解液反應而產生鋰之損失。

如此，若依本實施形態，合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，因具有以與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ 在100秒以內成為10度以下所示的吸液特性，故可使電解液迅速且均一地滲入合劑層22b。因而，可保持高的能量密度及得到優異的充放電循環特性。

因此，可貢獻於行動電話、PDA或筆記型電腦所代表之攜帶型電子機器的小型化及輕量化。

又，在本實施形態中，係以負極活性物質的陰影平均圓形度為0.7以上，或，使用具有14 GPa以上之體積彈性率者或於表面之至少一部分具有體積彈性率為14 GPa以上的被覆膜作為負極活性物質，或，在具有貫通孔之負極活性物質之合劑層22b中的含量作為50質量%以上，故可很容易得到本實施形態的負極22。

又，在上述實施形態中，係舉出二次電池為例說明，該

二次電池係負極22之容量以鋰的吸藏脫離所產生之容量成分、與鋰之析出溶解所產生的容量成分之和來表示，但有關具有其他構成之二次電池亦同樣地使用本實施形態之負極22。

具有其他構成之二次電池係舉例如：負極之容量以鋰之吸藏脫離所產生的容量成分所表示之所謂鋰離子二次電池。鋰離子二次電池係例如可使鋰吸藏脫離之負極材料的量相對於正極活性物質係相對地多，在充電之途中，除於負極不會析出鋰金屬外，其他具有與上述二次電池相同的構成。

又，鋰離子二次電池之情形，必須鋰離子被負極吸藏後在固體內擴散至完全充電，故電解液滲入負極22之快慢，係只要非現實地慢，不會限制負極的反應部分，但若於合劑層可迅速且均一地滲入電解液，則可使電極反應充分進行。因而，即使在鋰離子二次電池中，電極之合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，若具有以與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ 在100秒以內成為10度以下所示的吸液特性，可保持高的能量密度及得到優異的充放電循環特性。

【實施方式】

進一步，詳細說明有關本發明之具體實施例。

(實施例1-1~1-18)

首先，使可吸藏脫離負極活性物質之粉末狀鋰的負極材料90質量%、與、黏結劑即聚偏氟乙烯10質量%混合而調製負極合劑。其時，可使鋰吸藏脫離之負極材料，在實施例

1-1~1-6中，係將易石墨化性煤焦粒子之原料填充劑以瀝青黏結劑混練固化成之成型物在3000°C下進行石墨化處理所得到的，且使用在鋰之吸藏反應中之電化學當量為512 mAh/cm³、體積彈性率為11.0 GPa之人造石墨，使陰影之平均圓形度在0.75與0.65變化。又，在實施例1-7~1-10中，係在體積彈性率為13.5 GPa、鋰之吸藏反應中之電化學當量為576 mAh/cm³之天然石墨表面被覆糠醇樹脂，以1000°C進行燒成所得到的，且使用在粉末全體之體積彈性率為14.5 GPa、陰影之平均圓形度為0.60天然石墨。尚且，在實施例1-11，1-12中，係在體積彈性率為13.5 GPa、陰影之平均圓形度為0.60、鋰之吸藏反應中之電化學當量為576 mAh/cm³之天然石墨。再者，在實施例1-13~1-18中，係使用具有貫通孔且陰影之平均圓形度為0.60、體積彈性率為11.0 GPa的人造石墨、與、不具有貫通孔且陰影之平均圓形度為0.60、體積彈性率為11.0 GPa的人造石墨進行混合者。具有貫通孔之人造石墨，係比實施例1-1~1-6還更增加瀝青黏結劑的量，並增大細孔，俾貫通粒子內之細孔而製作之。在具有貫通孔之粉末狀負極活性物質的合劑層22b中之含量，係在55質量%與45質量%變化。又，細孔之貫通孔的有無係以電子顯微鏡觀察粒子之斷面來研究。

然後，使負極合劑分散於溶劑即N-甲基-2-吡咯烷酮中而形成糊狀之負極合劑漿液後，均一塗布於由厚15 mm之帶狀銅箔所構成的集電體22a兩面，再乾燥，以一定壓力進行壓縮成型，俾形成合劑層22b，製作總厚160 mm之負極22。其

時，在實施例 1-1~1-18 中改變壓力，俾如表 1-3 所示般，改變合劑層 22b 的體積密度。

對於所得到之實施例 1-1~1-18 的負極 22 研究合劑層 22b 的吸液特性。具體上以注射器量取碳酸丙烯酯 $1 \mu\text{dm}^3$ ，滴在所製作之負極 22 的合劑層 22b 上，以馬錶計測在 23°C 下碳酸丙烯酯與合劑層 22b 之接觸角 θ 成為 10 度以下之時間(吸液終了時間)。其結果表示於表 1~3 及圖 4~圖 6。

又，相對於實施例 1-1~1-6 之比較例 1-1、1-2，除了改變可使鋰吸藏脫離之負極材料的陰影平均圓形度、或合劑層的體積密度以外，其餘係與實施例 1-1~1-6 同樣地而製作負極。又，相對於實施例 1-7~1-12 之比較例 1-3、1-4，係可使鋰吸藏脫離之負極材料的體積彈性率為 13.5 GPa 之人造石墨、鋰之吸藏反應中之電化學當量為 576 mAh/cm^3 之天然石墨，並改變合劑層之體積密度外，其餘與實施例 1-7~1-12 同樣地製作負極。進一步，相對於實施例 1-13~1-18 之比較例 1-5、1-6，係改變一具有貫通孔之粉末狀負極活性物質的含量、或合劑層 22b 之體積密度，其餘與實施例 1-13~1-18 同樣地製作負極。即使對於比較例 1-5、1-6 之負極，亦與實施例 1-1~1-18 同樣地研究吸液特性。所得到之結果合併於表 1~3 及圖 4~圖 6 而表示之。

從表 1~3 及圖 4~圖 6 可知，若體積密度為 1.6 g/cm^3 以上，吸液性會急劇惡化，但若使粉末狀之負極活性物質之陰影平均圓形度為 0.7 以上，或，使粉末狀之負極活性物質的體積彈性率為 14 GPa 以上、或具有貫通孔之粉末狀負極活性物質

的合劑層 22b 中之含量為 50 質量%以上，可抑制其劣化，即使體積密度為 1.8 g/cm^3 以上，亦可使在 23°C 下碳酸丙烯酯 μdm^3 與負極 22 之接觸角 θ 成為 10 度以下之時間為 100 秒以內。

又，使用所製作之實施例 1-1~1~18 及比較例 1-1~1-6 的負極 22，製作負極 22 之容量以鋰之吸藏脫離所產生之容量成分所表示的鋰離子二次電池。又，其形狀係形成圖 1 及圖 2 所示之圓筒型。

其時，正極 21 係如以下般製作。首先，使碳酸鋰 (Li_2CO_3) 與碳酸鈷 (CoCO_3) 以 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ (莫耳比) 的比例進行混合，在空氣中以 900°C 燒結 5 小時，而得到作為正極活性物質之鋰鈷複合氧化物，對於所得到之鋰鈷複合氧化物進行 X 線繞射測定後，與登錄於 JCPDS 檔案之 LiCoO_2 的譜峰非常一致。然後，粉碎此鋰鈷複合氧化物而以雷射繞射法所得到的累積 50% 粒徑為 $15 \mu\text{m}$ 粉末狀，形成正極活性物質。

繼而，混合此鋰鈷複合氧化物粉末 95 質量%與碳酸鋰粉末 5 質量%，將此混合物 94 質量%、導電劑即 Ketjen black 3 質量%與黏結劑即聚偏氟乙烯 3 質量%混合而調製正極合劑。調製正極合劑後，使此正極合劑分散於溶劑即 N-甲基-2-吡咯烷酮而形成糊狀之正極合劑漿液，均一塗布於由厚 $20 \mu\text{m}$ 帶狀鋁箔所構成的集電體 21a 兩面，再乾燥，以輥壓機壓縮成型而形成合劑層 21b，製作總厚度 $150 \mu\text{m}$ 之正極 21。

在電解液中係使用一在以等體積混合碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯混合而成之溶劑中使 LiPF_6 以 1.5 mol/dm^3 的含量溶解而成者。分隔層 23 係使用厚 $27 \mu\text{m}$ 之微多孔性聚乙烯延伸膜。

捲繞電極體 20 之外徑係略大於 13 mm，電池之大小係直徑 14 mm、高度 65 mm。

對於所製作之電池進行充放電試驗，求出定格放電容量、定格能量密度及放電容量維持率。其時，充電係以 400 mA 之定電流電池電壓達 4.2 V 後，以 4.2 V 之定電壓進行至充電時間之總計達到 4 小時，放電係以 400 mA 之定電流進行電池電壓達到 2.75 V。定格放電容量係第 2 循環之放電容量，以此值算出定格能量密度。放電容量維持率係計算出第 300 循環之放電容量對第 2 循環的放電容量之比率、亦即(第 300 循環之放電容量/第 2 循環之放電容量) $\times 100$ 。表 4~6 中表示實施例 1-3、1-4、1-9、1-10、1-15、1-16 之結果與比較例 1-1~1-6 的結果。

從表 4~6 可知，在吸液終了時間為 100 秒以下之實施例 1-3、1-4、1-9、1-10、1-15、1-16 中係提高放電容量維持率至 78% 以上，即使提高體積密度，放電容量維持率亦幾乎未降低。然而，在吸液終了時間比 100 秒還長之比較例 1-1~1-6 中係放電容量維持率低至 74% 以下，在比較例 1-3、1-4 及比較例 1-5、1-6 中若提高體積密度，放電容量維持率降至極低。亦即，合劑層 22b 在 23°C 中滴下碳酸丙烯酯 1 μm^3 時，若具有與碳酸丙烯酯滴 P 之接觸角 θ 在 100 秒以內成為 10 度以下的吸液特性，則可保持高的電池容量及能量密度同時並得到優異的充放電循環特性。

(實施例 2-1~2-6)

使用與實施例 1-3、1-4、1-9、1-10、1-15、1-16 及比較例 1-1~1-6

相同的負極22，而製作一藉由負極22之容量為鋰之吸藏、脫離所產生的容量成分、與鋰之析出溶解所產生的容量成分之和所表示的電池。其時，除使負極22之總厚度為120 μm 以外，其餘與實施例1-3相同。

對於實施例2-1~2-6及比較例2-1~2-6之二次電池亦與實施例1-3同樣作法，進行充放電試驗，研究定格放電容量、定格能量密度及放電容量維持率。所得到之結果表示於表7~9中。

從表7~9可知，在吸液終了時間為100秒以下之實施例2-1~2-6中係提高放電容量維持率至71%以上，即使提高體積密度，放電容量維持率亦幾乎未降低。然而，在吸液終了時間比100秒還長之比較例2-1~2-6中係放電容量維持率低至68%以下，若提高體積密度，放電容量維持率降至極低。亦即，在負極22之容量為鋰之吸藏、脫離所產生的容量成分、與鋰之析出溶解所產生的容量成分之和所表示的二次電池中，合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，若具有與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ 在100秒以內成為10度以下的吸液特性，則可保持高的電池容量及能量密度同時並得到優異的充放電循環特性。

以上，舉出實施形態及實施例而說明本發明，但，本發明不限於上述實施形態及實施例，可做各種變形。例如在上述實施形態及實施例中，係使負極22之合劑層22b在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，若具有與碳酸丙烯酯滴P之接觸角 θ 在100秒以內成為10度以下的吸液特性，但正極21、或正極21及負極22之兩者亦可具有上述吸液特性。

又，在上述實施形態及實施例中，係說明有關使用鋰作為輕金屬之情形，但，即使有關鈉(Na)或鉀(K)等之其他鹼金屬、或鋰或此等之合金時，亦可適用本發明，可得到同樣的效果，其時，可使輕金屬吸藏及脫離之負極材料、正極活性物質、非水溶劑、或電解質鹽等，係依照其輕金屬而選擇。但，若使用鋰或含鋰之合金作為輕金屬，與目前所實用化之鋰離子二次電池的電壓互換性很高，故佳。又，使用含鋰之合金作為輕金屬時，在電解質中存在可與鋰形成合金之物質，析出之際亦可形成合金，又，於負極中存在可與鋰形成合金之物質，析出之際，亦可形成合金。

進一步，在上述實施形態及實施例中，係說明有關一具有捲繞構造之圓筒型的二次電池，但，本發明即使有關具有捲繞構造之橢圓型或多角型的二次電池、或、具有折疊或重疊正極及負極之構造的二次電池，亦可同樣地適用。尚且，有關所謂銅板型、按鍵型或角型等之二次電池亦可適用。又，不限於二次電池，亦可適用於一次電池。

如以上說明般，若依本發明之電極、或電池，合劑層在23°C中滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，若具有與碳酸丙烯酯滴之接觸角在100秒以內成為10度以下所示的吸液特性，故可使電解液迅速且均一地滲入合劑層。因此，可保持高的能量密度同時並得到優異的充放電循環特性。

(表 1)

	平均 圓形度	體積彈性率 (Gpa)	具有貫通孔之 負極活性物質 之含量(質量%)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了 時間(秒)
實施例1-1	0.75	11.0	0	1.2	18
實施例1-2	0.75	11.0	0	1.4	28
實施例1-3	0.75	11.0	0	1.6	76
實施例1-4	0.75	11.0	0	1.8	97
實施例1-5	0.65	11.0	0	1.2	25
實施例1-6	0.65	11.0	0	1.4	41
比較例1-1	0.65	11.0	0	1.6	264
比較例1-2	0.65	11.0	0	1.8	1151

(表 2)

	平均 圓形度	體積彈性率 (Gpa)	具有貫通孔之 負極活性物質 之含量(質量%)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了 時間(秒)
實施例1-7	0.60	14.5	0	1.2	19
實施例1-8	0.60	14.5	0	1.4	31
實施例1-9	0.60	14.5	0	1.6	53
實施例1-10	0.60	14.5	0	1.8	91
實施例1-11	0.60	13.5	0	1.2	28
實施例1-12	0.60	13.5	0	1.4	39
比較例1-3	0.60	13.5	0	1.6	127
比較例1-4	0.60	13.5	0	1.8	951

(表 3)

	平均 圓形度	體積彈性率 (Gpa)	具有貫通孔之 負極活性物質 之含量(質量%)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了 時間(秒)
實施例1-13	0.60	11.0	55	1.2	15
實施例1-14	0.60	11.0	55	1.4	34
實施例1-15	0.60	11.0	55	1.6	56
實施例1-16	0.60	11.0	55	1.8	81
實施例1-17	0.60	11.0	45	1.2	24
實施例1-18	0.60	11.0	45	1.4	35
比較例1-5	0.60	11.0	45	1.6	105
比較例1-6	0.60	11.0	45	1.8	427

(表 4)

	負極之構成				定格放 電容量 (mAh)	定格能 量密度 (Wh/l)	放電容 量維持 率(%)
	平均 圓形度	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了 時間(秒)	總厚度 (μm)			
實施例1-3	0.75	1.6	76	160	857.2	325.7	81
實施例1-4	0.75	1.8	97	160	857.2	338.6	80
比較例1-1	0.65	1.6	264	160	856.6	325.5	52
比較例1-2	0.65	1.8	1151	160	856.6	338.4	54

(表 5)

	負極之構成				定格放 電容量 (mAh)	定格能 量密度 (Wh/l)	放電容 量維持 率(%)
	體積彈 性率 (Gpa)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終 了時間 (秒)	總厚度 (μm)			
實施例1-9	14.5	1.6	53	160	892.5	339.1	79
實施例1-10	14.5	1.8	91	160	927.8	352.5	78
比較例1-3	13.5	1.6	127	160	891.2	338.6	54
比較例1-4	13.5	1.8	951	160	926.5	352.0	35

(表 6)

	負極之構成				定格放電容量 (mAh)	定格能量密度 (Wh/l)	放電容量維持率 (%)
	具有貫通孔之負極活性物質之含量 (質量%)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了時間 (秒)	總厚度 (μm)			
實施例1-15	55.0	1.6	56	160	863.9	328.3	84
實施例1-16	55.0	1.8	81	160	898.1	341.3	83
比較例1-5	45.0	1.6	105	160	861.3	327.3	74
比較例1-6	45.0	1.8	427	160	895.4	340.3	66

(表 7)

	負極之構成				定格放電容量 (mAh)	定格能量密度 (Wh/l)	放電容量維持率 (%)
	平均圓形度	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了時間(秒)	總厚度 (μm)			
實施例2-1	0.75	1.6	76	120	946.1	356.6	73
實施例2-2	0.75	1.8	97	120	973.4	366.9	71
比較例2-1	0.65	1.6	264	120	945.7	356.4	52
比較例2-2	0.65	1.8	1151	120	973.0	366.7	34

(表 8)

	負極之構成				定格放電容量 (mAh)	定格能量密度 (Wh/l)	放電容量維持率 (%)
	體積彈性率 (Gpa)	體積密度 (g/cm ³)	吸液終了時間(秒)	總厚度 (μm)			
實施例2-3	14.5	1.6	53	120	953.1	359.4	73
實施例2-4	14.5	1.8	91	120	980.6	369.9	71
比較例2-3	13.5	1.6	127	120	952.2	358.8	54
比較例2-4	13.5	1.8	951	120	979.7	369.2	35

(表 9)

	負極之構成				定格放 電容量 (mAh)	定格能 量密度 (Wh/l)	放電容 量維持 率(%)
	具有貫通孔之 負極活性物質 之含量(質量%)	體積 密度 (g/cm ³)	吸液終 了時間 (秒)	總厚度 (μ m)			
實施例2-5	55.0	1.6	56	120	947.5	357.1	77
實施例2-6	55.0	1.8	81	120	974.9	367.4	74
比較例2-5	45.0	1.6	105	120	946.3	356.6	68
比較例2-6	45.0	1.8	427	120	973.6	366.9	59

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之一實施形態的二次電池構成的斷面圖。

圖2係表示擴大圖1所示之二次電池中的捲繞電極體之一部分的斷面。

圖3係用以說明成為負極與碳酸丙烯酯滴之接觸角的圖。

圖4係表示本發明實施例1-1~1-6的負極之合劑層體積密度與吸液終止時間的關係之特性圖。

圖5係表示本發明實施例1-7~1-12的負極之合劑層體積密度與吸液終止時間的關係之特性圖。

圖6係表示本發明實施例1-13~1-18的負極之合劑層體積密度與吸液終止時間的關係之特性圖。

【圖式代表符號說明】

11 電池罐，12、13 絕緣板，14 電池蓋，15 安全閥機構，15a 碟板，16 熱感電阻元件，17 墊圈，20 捲繞電極體，21 正極，21a 集電體，21b 合劑層，22 負極，23 分隔層，24 中心銷，25 正極引線，26 負極引線。

伍、中文發明摘要：

本發明係提供一種充放電循環特性優異且可得到高能量密度之電極及電池。具有正極(21)與負極(22)介由含浸著電解液之分隔層(23)而捲繞之捲繞電極體(20)。負極(22)係在充電之途中析出鋰金屬，負極(22)之容量係鋰之吸藏、脫離所產生的容量成分、與鋰之析出溶解所產生的容量成分之和所表示。負極(22)係具有一含粉末狀負極活性物質的合劑層(22b)，合劑層(22b)在23°C下滴下碳酸丙烯酯1 μdm^3 時，具有與碳酸丙烯酯滴之接觸角在100秒以內成為10度以下的吸液特性。藉此，電解液可迅速且均一地滲入合劑層(22b)，並在合劑層(22b)之全體中均一地析出鋰金屬。

陸、日文發明摘要：

充放電サイクル特性に優れ、高エネルギー密度を得ることができる電極および電池を提供する。正極(21)と負極(22)とが電解液が含浸されたセパレータ(23)を介して巻回された巻回電極体(20)を備える。負極(22)には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっており、負極(22)の容量はリチウムの吸藏・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。負極(22)は、また、粉末状の負極活物質を有する合剤層(22b)を有しており、合剤層(22b)が23°Cにおいてプロピレンカーボネート1 μdm^3 を滴下した際に、プロピレンカーボネート滴との接触角が100秒以内に10度以下となる吸液特性を有している。これにより、合剤層(22b)に電解液が迅速かつ均一に染み込み、合剤層(22b)の全体においてリチウム金属が均一に析出する。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無元件代表符號)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾壹、圖式：

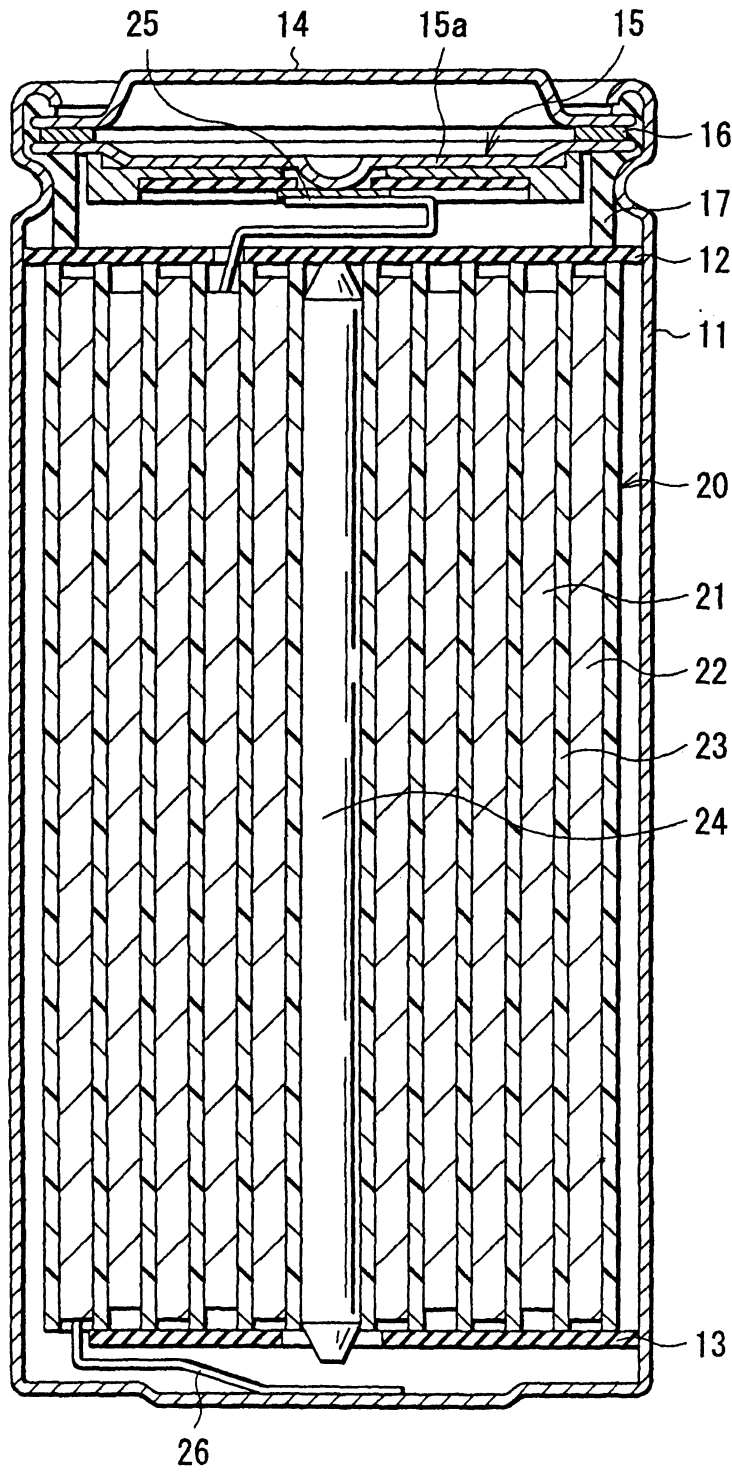


圖 1

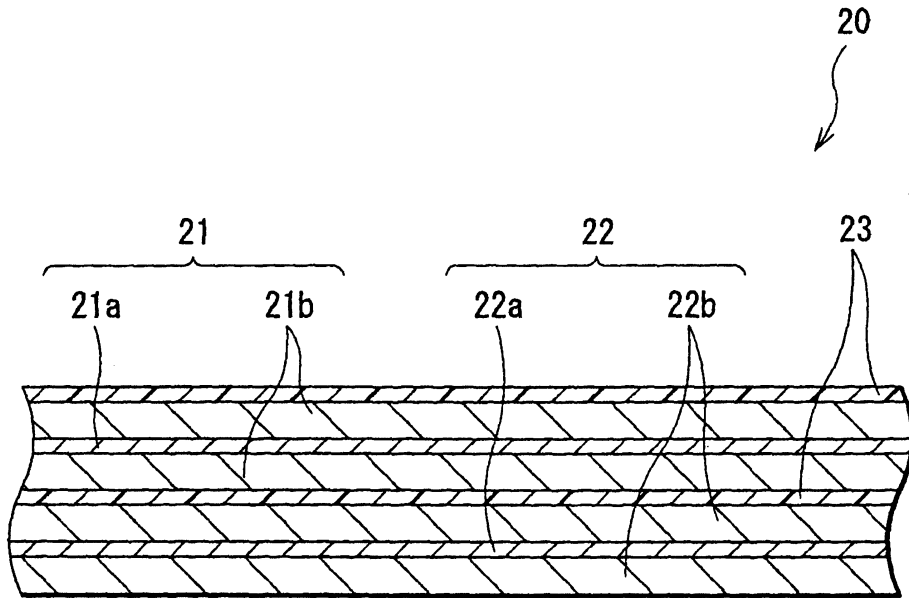


圖 2

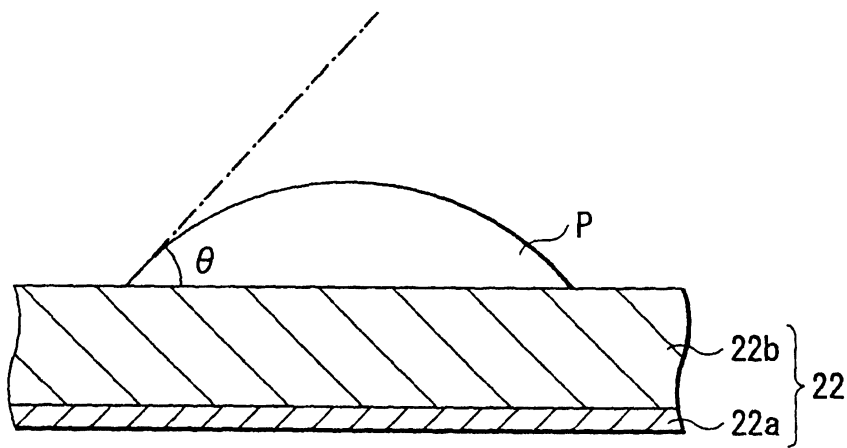


圖 3

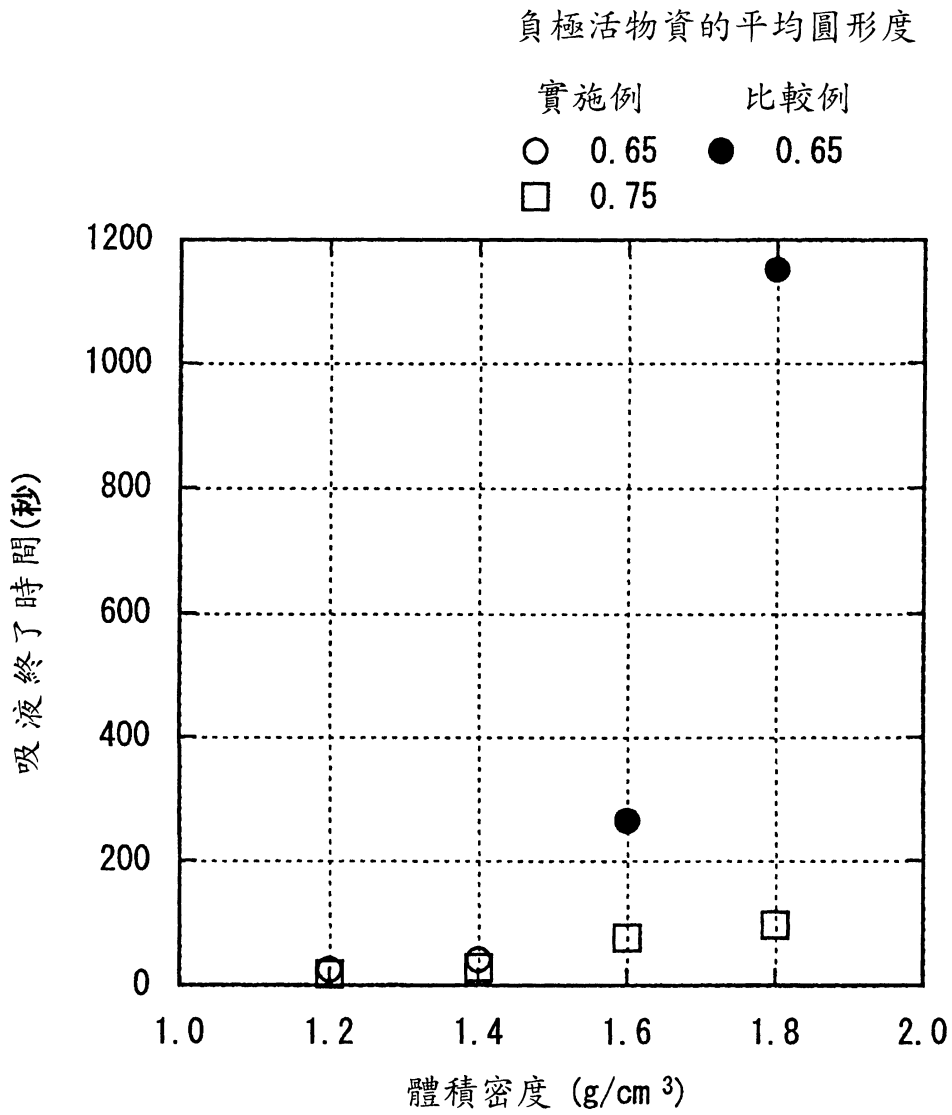


圖 4

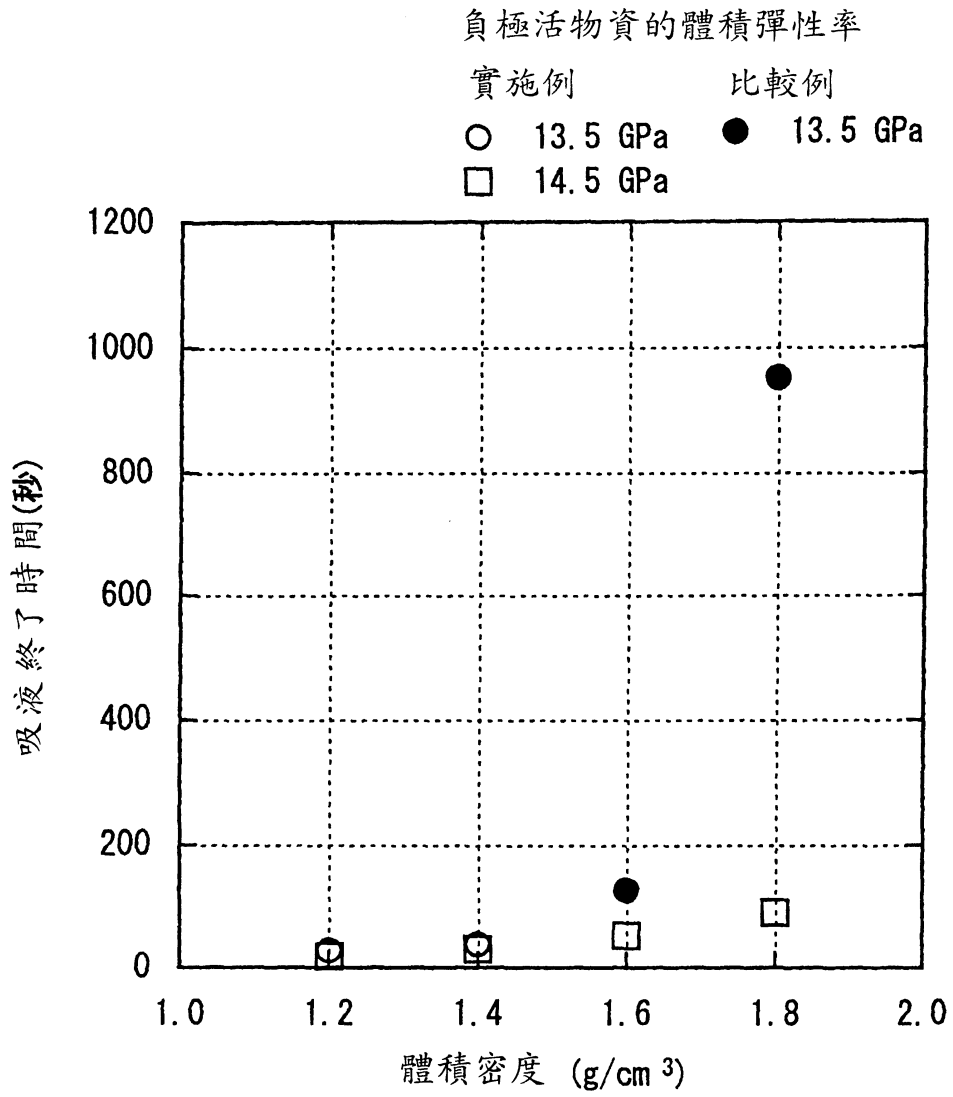


圖 5

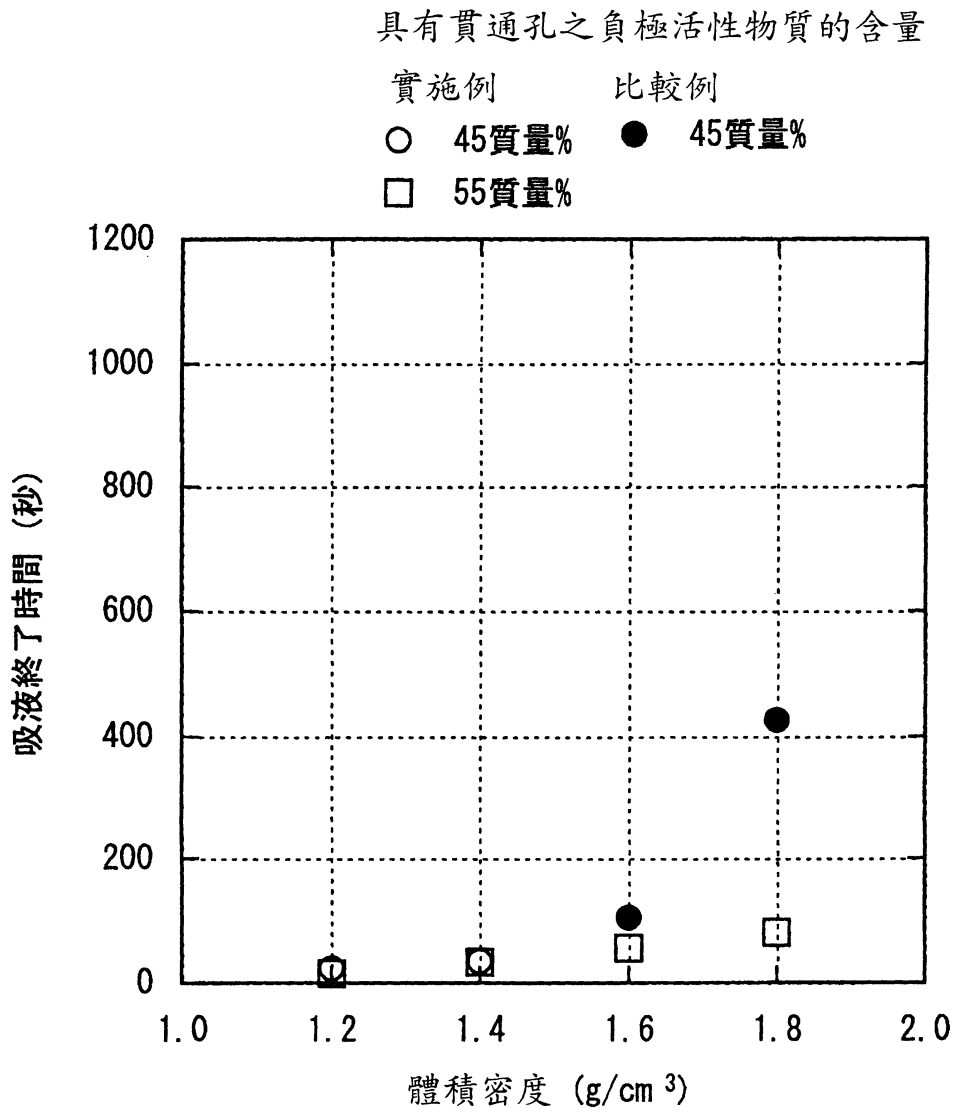


圖 6

拾、申請專利範圍：

1. 一種電極，其係具有一含粉末狀電極活性物質之合劑層，前述合劑層係在 23°C 下滴下碳酸丙烯酯 1 μdm^3 時，具有一與碳酸丙烯酯滴之接觸角在 100 秒以內呈 10 度以下所示的吸液特性。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之電極，其中前述電極活性物質之陰影的平均圓形度為 0.7 以上。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之電極，其中前述電極活性物質係具有 14 Gpa 以上之體積彈性率、或於表面之至少一部分具有體積彈性率為 14 Gpa 以上之被覆膜。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之電極，其中前述電極活性物質之至少一部分係具有可貫通粉末之細孔，具有此細孔之電極活性物質在前述合劑層中之含量為 50 質量% 以上。
5. 一種電池，其係具備正極、負極以及電解液之電池，前述正極及負極之中的至少一者係具備合劑層，該合劑層係含粉末狀電極活性物質，同時在 23°C 下滴下碳酸丙烯酯 1 μdm^3 時，具有與碳酸丙烯酯滴之接觸角在 100 秒以內呈 10 度以下所示的吸液特性。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之電池，其中前述電極活性物質之陰影的平均圓形度為 0.7 以上。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之電池，其中前述電極活性物質係具有 14 Gpa 以上之體積彈性率、或於表面之至少一部分具有體積彈性率為 14 Gpa 以上之被覆膜。
8. 根據申請專利範圍第 5 項之電池，其中前述電極活性物質

之至少一部分係具有可貫通粉末之細孔，具有此細孔之電極活性物質在前述合劑層中之含量為50質量%以上。

9. 根據申請專利範圍第5項之電池，其中前述負極之容量係以輕金屬的吸藏及脫離所產生之容量成分、與輕金屬之析出及溶解所產生的容量成分之和來表示，前述負極之合劑層具有前述吸液特性。