

(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2007-258127

(P2007-258127A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z	5HO29
HO 1 M 10/40 (2006.01)		HO 1 M 10/40	A	5HO50
HO 1 M 4/02 (2006.01)		HO 1 M 4/02	D	
HO 1 M 4/58 (2006.01)		HO 1 M 4/58		

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2006-84485 (P2006-84485)
 (22) 出願日 平成18年3月27日 (2006.3.27)

(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 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (72) 発明者 山本 鑑
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 (72) 発明者 牛尾 洋介
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内

最終頁に続く

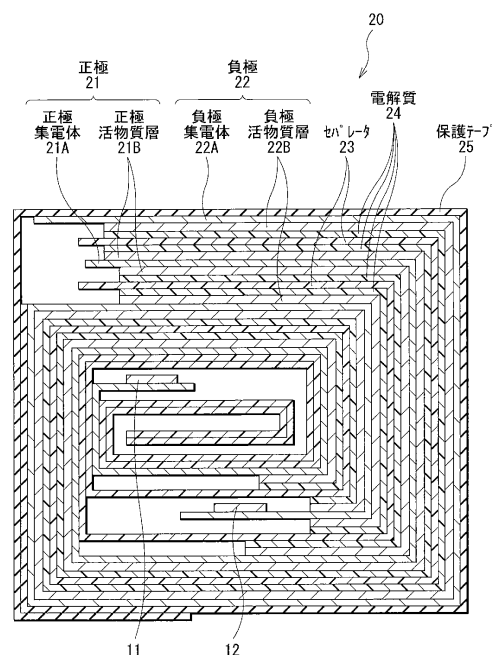
(54) 【発明の名称】 負極および電池

(57) 【要約】

【課題】 結着材の割合を減らしても、導電性を向上させることができる負極および電池を提供する。

【解決手段】 正極21と負極22とをセパレータ23および電解質24を介して対向配置されている。負極22は、負極集電体22Aと、この負極集電体22Aに設けられた負極活物質層22Bとを有している。負極活物質層22Bは、負極活物質と、結着剤と、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも1種の部材とを含んでいる。負極活物質層22Bにおける結着剤の含有量は、0.5質量%以上5.0質量%以下である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体と、この負極集電体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、負極活物質と、結着剤と、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材とを含み、

前記負極活物質層における前記結着剤の含有量は、0.5 質量%以上 5.0 質量%以下である

ことを特徴とする負極。

【請求項 2】

前記部材におけるニッケルまたは鉄の純度は、90 質量%以上であることを特徴とする
請求項 1 記載の負極。 10

【請求項 3】

前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムおよびポリアクリロニトリルからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 4】

前記部材は、繊維状であり、その繊維径が 5 μm 以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長 / 繊維径）が 5 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の負極。

【請求項 5】

前記負極活物質は、リチウム（Li）を吸蔵および放出することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の負極。 20

【請求項 6】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体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、負極活物質と、結着剤と、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材とを含み、

前記負極活物質層における前記結着剤の含有量は、0.5 質量%以上 5.0 質量%以下である

ことを特徴とする電池。

【請求項 7】

前記部材におけるニッケルまたは鉄の純度は、90 質量%以上であることを特徴とする
請求項 6 記載の電池。 30

【請求項 8】

前記結着剤は、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムおよびポリアクリロニトリルからなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 9】

前記部材は、繊維状であり、その繊維径が 5 μm 以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長 / 繊維径）が 5 以上であることを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 10】

前記負極活物質は、リチウム（Li）を吸蔵および放出することが可能な材料を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。 40

【請求項 11】

前記電解質は、電解液と、フッ化ビニリデンを成分として含む重合体とを含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 12】

前記電解質は、電解液と、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を重合した構造を有する重合体とを含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 13】

前記正極、負極および電解質は、フィルム状の外装部材の内部に収納されたことを特徴とする請求項 6 記載の電池。 50

【請求項 14】

一対の正極および負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が 4 . 1 0 V 以上 6 . 0 0 V 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、結着剤を含む負極およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 V T R (videotape recorder)、携帯電話あるいは携帯用コンピューターなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。それに伴い、電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池の開発が活発に進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度を実現できるものとして注目されている。

【0003】

このようなリチウムイオン二次電池では、高容量化を目的として、活物質量の充填量を増加させているが、その一方で、導電材あるいは結着材などの占める割合を抑えてきた。しかしながら、更なる高容量化のために結着材の割合を減らすと、充放電の繰り返しに伴い結着性が低下し、放電容量が低下してしまうという問題があった。

【0004】

そこで、分子量が大きく固有粘度が高い結着材を用いることで、結着材の割合を減らし、高容量化することが検討されている。しかしながら、導電材として、例えば、従来より用いられている気相成長黒鉛を用いると、導電材と結着材とが互いに抱き込んでしまい分散性が低下してしまう。このため、結着材が電極中に局所的に存在し、電極の剥離強度が低下してしまうと共に、導電材についても電極中に局所的に存在してしまい電気抵抗が上昇して、充放電の繰り返しに伴い放電容量が低下してしまうという問題があった。

【特許文献 1】特開平 3 - 1 6 7 7 6 2 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 2 3 8 7 7 2 号公報

【特許文献 3】特許平 3 - 2 6 3 7 6 9 号公報

【特許文献 4】特開平 4 - 1 7 2 6 4 号公報

【特許文献 5】特開平 7 - 1 9 0 6 7 1 号公報

【特許文献 6】特公平 7 - 5 6 7 9 5 号公報

【特許文献 7】特公平 7 - 1 1 8 3 0 8 号公報

【特許文献 8】特公平 8 - 2 8 2 3 8 号公報

【特許文献 9】特許第 3 1 5 7 0 7 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、従来より、導電材として金属ニッケルを用いることが検討されており、例えば、ニッケル水素二次電池やニッケルカドミウム二次電池の正極に用いられている（例えば、特許文献 1 ~ 5 参照）。

【0006】

一方、リチウムイオン二次電池についても、導電材として金属ニッケルを用いることが検討されており、例えば、導電性基板に気相堆積させたり、あるいは熱分解した黒鉛と組み合わせたり、あるいは集電体と結晶が平行に配向する黒鉛と組み合わせたりして用いられている（例えば、特許文献 6 ~ 9 参照）。

【0007】

しかしながら、このような特別な条件でのみ使用されるものであり、汎用的に用いることは困難であった。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、結着材の割合を減らしても、導電性を向上させることができる負極および電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられた負極活物質層とを有し、負極活物質層は、負極活物質と、結着剤と、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも１種の部材とを含み、負極活物質層における結着剤の含有量は、０．５質量％以上５．０質量％以下のものである。

【0010】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられた負極活物質層とを有し、負極活物質層は、負極活物質と、結着剤と、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも１種の部材とを含み、負極活物質層における結着剤の含有量は、０．５質量％以上５．０質量％以下のものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の負極および電池によれば、負極活物質層に、負極活物質と、結着剤と、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも１種の部材とを含むようにしたので、負極活物質層における結着材の含有量を０．５質量％以上５．０質量％以下としても、充放電に伴う導電性の低下を抑制することができる。よって、容量およびサイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0012】

また、部材として、繊維状であり、その繊維径が５μm以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長／繊維径）が５以上のものを用いるようにすれば、より高い導電性を確保することができる。

【0013】

更に、部材におけるニッケルまたは鉄の純度を９０質量％以上とするようにしても、負極活物質層におけるより高い導電性のネットワークを確保することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

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。

【0015】

図１は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、電極反応物質としてリチウムを用いるものであり、正極端子１１および負極端子１２が取り付けられた巻回電極体２０をフィルム状の外装部材３０の内部に備えている。

【0016】

正極端子１１および負極端子１２は、それぞれ、外装部材３０の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。正極端子１１および負極端子１２は、例えば、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0017】

外装部材３０は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材３０は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体２０とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材３０と正極端子１１および負極端子１２との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム３１が挿入されている。密着フィルム３１は、正極端子１１および負極端子１２に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

【0018】

10

20

30

40

50

なお、外装部材 30 は、アルミニウム箔を他の高分子フィルムで挟んだ他のアルミラミネートフィルムにより構成するようにしてもよく、また、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0019】

図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 20 の I I - I I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 20 は、一对の正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 および電解質 24 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 25 により保護されている。

【0020】

正極 21 は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体 21 A と、正極集電体 21 A の両面に設けられた正極活物質層 21 B とを有している。正極集電体 21 A には、長手方向における一方の端部に正極活物質層 21 B が設けられず露出している部分があり、この露出部分に正極端子 11 が取り付けられている。正極集電体 21 A は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 21 B は、例えば、正極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて導電材および結着材を含んでいてもよい。

【0021】

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、硫化チタン (TiS_2)、硫化モリブデン (MoS_2)、セレン化ニオブ (NbSe_2) あるいは酸化バナジウム (V_2O_5) などのリチウムを含有しないカルコゲン化合物、またはリチウムを含有するリチウム複合酸化物あるいはリチウム含有リン酸化合物、またはポリアセチレ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。

【0022】

中でも、リチウムと遷移金属元素とを含むリチウム複合酸化物、またはリチウムと遷移金属元素とを含むリチウム含有リン酸化合物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましく、特に遷移金属元素としてコバルト (Co)、ニッケル、マンガン (Mn) および鉄のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。その化学式は、例えば、 Li_xMIO_2 あるいは Li_yMIPO_4 で表される。式中、MI および MII は 1 種類以上の遷移金属元素を含む。x および y の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0023】

具体例としては、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケル複合酸化物 (Li_xNiO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、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)、リチウム鉄リン酸化合物 (Li_yFePO_4)、あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{Li}_y\text{Fe}_{1-v}\text{Mn}_v\text{PO}_4$ ($v < 1$)) などが挙げられる。

【0024】

導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、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材料などを用いてもよい。結着材としては、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ゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。

【0025】

負極 22 は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体 22 A と、負極集電体 22 A の両面に設けられた負極活物質層 22 B とを有している。負極集電体 22 A にも、長手方向における一方の端部に負極活物質層 22 B が設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極端子 12 が取り付けられている。負極集電体 22 A は、例えば、銅箔、

10

20

30

40

50

ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0026】

負極活物質層22Bは、負極活物質と、結着材と、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも1種の部材とを含んでおり、負極活物質層22Bにおける結着材の含有量は0.5質量%以上5.0質量%以下である。このように、ニッケル、鉄、ニッケル化合物あるいは鉄化合物を含むことにより、結着材の含有量を0.5質量%以上5.0質量%以下としても、充放電に伴う導電性の低下を抑制することができるようになっている。よって、容量およびサイクル特性などの電池特性を向上させることができるようになっている。

【0027】

結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムあるいはポリアクリロニトリルが挙げられる。結着材には1種を単独で用いてよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0028】

部材におけるニッケルまたは鉄の純度は、90質量%以上であることが好ましい。負極活物質層22Bにおけるより高い導電性ネットワークを確保することができるからである。

【0029】

また、部材の形状は、例えば、繊維状であってもよいし、球状であってもよいし、またフレーク状であってもよいが、繊維状であることが好ましい。より高い導電性を確保することができるからである。部材の形状が繊維状である場合には、その繊維径が5 μ m以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長/繊維径）が5以上であることが好ましい。更に高い導電性を確保することができるからである。

【0030】

負極活物質としては、例えば、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負極材料が挙げられ、1種または2種以上が用いられる。

【0031】

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素を構成元素として含む材料、金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。

【0032】

このうち、炭素材料としては、メソカーボンマイクロビーズあるいは結合人造黒鉛などの人造黒鉛、または天然黒鉛が挙げられ、球状であってもよいし、フレーク粒状化したものであってもよい。

【0033】

中でも、負極活物質層22Bを形成した際に、炭素材料の結晶の配向する方向と負極集電体との配向方向とが平行にならない炭素材料が好ましい。これにより、負極活物質層22Bの体積密度を高めても、電解液の浸透性が高くなり、リチウムの受け入れが容易となるからである。より具体的には、X線としてCuK α 線を用いたX線回折法により負極22を解析した際に、炭素材料に帰属する110（ab面）回折線ピーク強度に対する002（c軸）回折線ピーク強度の強度比（002回折線ピーク強度/110回折線ピーク強度）が10未満である炭素材料が好ましく、より好ましくは、5以下である炭素材料が好ましい。

【0034】

セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の合成樹脂よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜など、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を有する絶縁性の薄膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0035】

電解質24は、電解液を高分子化合物に保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成

10

20

30

40

50

されている。電解質 2 4 はセパレータ 2 3 に含浸されていてもよく、また、セパレータ 2 3 と正極 2 1 および負極 2 2 との間に存在していてもよい。

【0036】

電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンあるいは ϵ -カプロラクトンなどのラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、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炭酸エステル系溶媒、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-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あるいは2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0037】

電解質塩は、溶媒に溶解してイオンを生ずるものであればいずれを用いてもよく、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。例えばリチウム塩であれば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF_6)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、四塩化アルミン酸リチウム(LiAlCl_4)あるいは六フッ化ケイ酸リチウム(LiSiF_6)などが挙げられる。

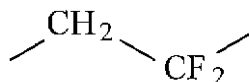
20

【0038】

高分子化合物としては、化1に示した構成単位を含むポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が好ましく挙げられる。酸化還元安定性が高いからである。

【0039】

【化1】



30

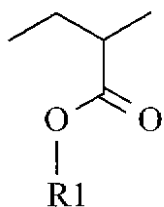
【0040】

また、高分子化合物としては、重合性化合物が重合されることにより形成されたものも挙げられる。重合性化合物としては、例えば、ビニル基あるいはその一部の水素をメチル基などの置換基で置換した基を含有するものが挙げられる。具体的には、アクリル酸エステルなどの単官能アクリレート、メタクリル酸エステルなどの単官能メタクリレート、ジアクリル酸エステル、あるいはトリアクリル酸エステルなどの多官能アクリレート、ジメタクリル酸エステルあるいはトリメタクリル酸エステルなどの多官能メタクリレート、アクリロニトリル、またはメタクリロニトリルなどがあり、中でも、アクリレート基あるいはメタクリレート基を有するエステルが好ましい。重合が進行しやすく、重合性化合物の反応率が高いからである。また、重合性化合物としては、エーテル基を含まないものが好ましい。エーテル基が存在するとエーテル基にリチウムイオンが配位し、それによりイオン伝導率が低下してしまうからである。このような高分子化合物としては、例えば、化2に示した構成単位を含むポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、またはポリメタクリロニトリルが挙げられる。

40

【0041】

【化 2】



(式中、R 1 は、 $C_j H_{2j-1} O_k$ を表す。j , k は、 $1 \leq j \leq 8$, $0 \leq k \leq 4$ の範囲内の整数である。)

10

【0042】

重合性化合物は、いずれか 1 種を単独で用いてもよいが、単官能体と多官能体とを混合するか、または、多官能体を単独あるいは 2 種類以上を混合して用いることが望ましい。このように構成することにより、重合して形成された高分子化合物の機械的強度と、電解液保持性とを両立させやすくなるからである。

【0043】

更にまた、高分子化合物は、ポリビニルアセタールおよびその誘導体からなる群のうちの少なくとも 1 種を重合した構造を有するものも好ましく挙げられる。

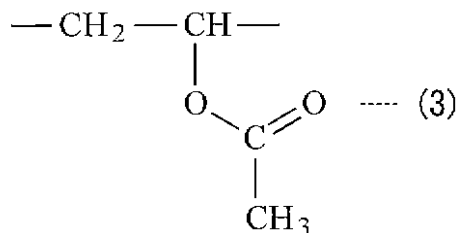
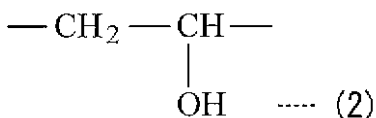
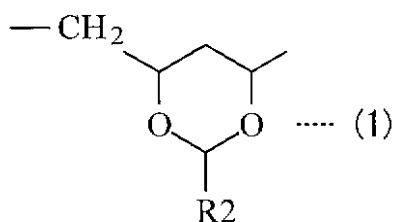
【0044】

ポリビニルアセタールは、化 3 (1) に示したアセタール基を含む構成単位と、化 3 (2) に示した水酸基を含む構成単位と、化 3 (3) に示したアセチル基を含む構成単位とを繰り返し単位に含む化合物である。具体的には、例えば、化 3 (1) に示した R 2 が水素のポリビニルホルマール、または R 2 がプロピル基のポリビニルブチラールが挙げられる。

20

【0045】

【化 3】



30

(R 2 は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。)

【0046】

ポリビニルアセタールにおけるアセタール基の割合は 60 mol % 以上 80 mol % 以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において溶媒との溶解性を向上させることができると共に、電解質の安定性をより高めることができるからである。また、ポリビニルアセタルの重量平均分子量は、10000 以上 500000 以下の範囲内であることが好ましい。分子量が低すぎると重合反応が進行しにくく、高すぎると電解液の粘度が上昇してしまうからである。

40

【0047】

この高分子化合物は、ポリビニルアセタルのみ、またはその誘導体の 1 種のみを重合したものでも、それらの 2 種以上を重合したものでもよく、更に、ポリビニルアセタルおよびその誘導体以外のモノマーとの共重合体でもよい。また、架橋剤により重合したものでもよい。

【0048】

なお、電解質 24 には、電解液を高分子化合物に保持させることなく、液状の電解質としてそのまま用いてもよい。この場合、電解液はセパレータ 23 に含浸されている。

50

【 0 0 4 9 】

この二次電池において、完全充電時における開回路電圧（すなわち電池電圧）は特に限定されないが、4.10V以上6.00V以下の範囲内になるように設計することが好ましい。高容量を得ることができるからである。なお、この二次電池では、例えば、同じ正極活物質であっても、開回路電圧が高くなるに伴い、リチウムの放出量が多くなるようにしており、この放出されたリチウムが析出しないように負極22が設計されている。

【 0 0 5 0 】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【 0 0 5 1 】

まず、例えば、正極活物質と結着材と導電材とを混合して正極合剤を調製し、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより正極合剤スラリーを作製する。次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。続いて、例えば、正極集電体21Aに正極端子11を、例えば超音波溶接あるいはスポット溶接により接合する。そののち、電解液と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を用意し、正極活物質層21Bの上、すなわち正極21の両面あるいは片面に塗布し、混合溶剤を揮発させて、電解質24を形成する。

【 0 0 5 2 】

また、例えば、負極活物質と、結着材と、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも1種の部材とを混合して負極合剤を調製し、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより負極合剤スラリーを作製する。次いで、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。続いて、負極集電体22Aに負極端子12を、例えば超音波溶接あるいはスポット溶接により接合すると共に、負極活物質層22Bの上、すなわち負極22の両面あるいは片面に、正極21と同様にして電解質24を形成する。

【 0 0 5 3 】

そののち、電解質24が形成された正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して巻回電極体20を形成する。最後に、例えば、外装部材30に巻回電極体20を挟み込み、外装部材30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、正極端子11および負極端子12と外装部材30との間には密着フィルム31を挿入する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。

【 0 0 5 4 】

また、上述の二次電池は次のように作製してもよい。まず上述したようにして正極21および負極22を作製し、正極21および負極22に正極端子11および負極端子12を取り付けたのち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して、巻回電極体20の前駆体である巻回体を形成する。次いで、この巻回体を外装部材30で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材30の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、必要に応じて重合開始剤あるいは重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材30の内部に注入する。

【 0 0 5 5 】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材30の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密閉する。次いで、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル状の電解質24を形成し、図1および図2に示した二次電池を組み立てる。

【 0 0 5 6 】

更に、電解質24として電解液を用いる場合には、上述したようにして巻回体を作製し、外装部材30の間に挟み込んだのち、電解液を注入して外装部材30を密閉する。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが放出され、電解質 2 4 を介して負極 2 2 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが放出され、電解質 2 4 を介して正極 2 1 に吸蔵される。ここでは、負極活物質層 2 2 B に、結着材と、ニッケル，鉄，ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材とが含まれており、負極活物質層 2 2 B における結着材の含有量が 0 . 5 質量 % 以上 5 . 0 質量 % 以下となっているので、充放電に伴う導電性の低下が抑制されると共に、高い容量が得られる。

【 0 0 5 8 】

このように本実施の形態によれば、負極活物質層 2 2 B に、負極活物質と、結着剤と、ニッケル，鉄，ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材を含むようにしたので、負極活物質層 2 2 B における結着材の含有量を 0 . 5 質量 % 以上 5 . 0 質量 % 以下としても、充放電に伴う導電性の低下を抑制することができる。よって、容量およびサイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

10

【 0 0 5 9 】

また、部材として、繊維状であり、その繊維径が 5 μm 以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長 / 繊維径）が 5 以上のものを用いるようにすれば、より高い導電性を確保することができる。

【 0 0 6 0 】

更に、部材におけるニッケルまたは鉄の純度を 9 0 質量 % 以上とするようにしても、負極活物質層 2 2 B におけるより高い導電性のネットワークを確保することができる。

20

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【 0 0 6 2 】

（実施例 1 - 1 ~ 1 - 3）

まず、炭酸リチウム 0 . 5 m o l と炭酸コバルト 1 m o l とを混合し、この混合物を空气中において 9 0 0 で 5 時間焼成して正極活物質としてのリチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）を合成した。次いで、このリチウムコバルト複合酸化物粉末 8 5 質量 % と、導電材として人造黒鉛 5 質量 % と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 1 0 質量 % とを混合して正極合剤を調製したのち、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。続いて、この正極合剤スラリーを厚み 2 0 μm のアルミニウム箔よりなる正極集電体 2 1 A の両面に塗布し乾燥させたのち、圧縮成型して正極活物質層 2 1 B を形成し、正極 2 1 を作製した。そののち、正極 2 1 に正極端子 1 1 を取り付け付けた。

30

【 0 0 6 3 】

また、負極活物質として炭素材料である球状のメソカーボンマイクロビーズ（M C M B）と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V d F）と、部材として繊維状の金属ニッケルとを混合して負極合剤を調製した。その際、メソカーボンマイクロビーズ：ポリフッ化ビニリデン：金属ニッケル（質量比）は、実施例 1 - 1 では 9 4 . 5 : 0 . 5 : 5 とし、実施例 1 - 2 では 9 1 . 5 : 3 . 5 : 5 とし、実施例 1 - 3 では 9 0 : 5 : 5 とした。また、金属ニッケルは、形状が繊維状、繊維径が 2 . 5 μm 、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長 / 繊維径）（以下、アスペクト比という。）が 2 0、ニッケルの純度が 9 9 質量 % のものとした。更に、メソカーボンマイクロビーズには、粒径が 1 2 μm と 3 0 μm とのものを混合して用いた。続いて、この負極合剤を、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製し、圧延銅箔よりなる負極集電体 2 2 A の両面に塗布し乾燥させたのち、圧縮成型して負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製した。その際、正極活物質と負極活物質との充填量を調整して、完全充電時における開回路電圧が 4 . 2 V となるように設計した。また、作製した負極 2 2 について、X 線として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により解析した。その結果、炭素材料に帰属する 1 1 0 回折線ピーク強度に対する 0 0 2 回折線ピーク強度の強度比は 3 未満であった。そののち

40

50

、負極 2 2 に負極端子 1 2 を取り付けた。

【 0 0 6 4 】

続いて、炭酸エチレンと炭酸ジエチルとを、炭酸エチレン：炭酸ジエチル = 3 : 7 の質量比で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを 1 m o l / l の濃度で溶解させた電解液を作製した。

【 0 0 6 5 】

次に、得られた電解液を高分子化合物であるヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとの共重合体に保持させることにより、正極 2 1 および負極 2 2 のそれぞれにゲル状の電解質 2 4 を形成した。共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、6 . 9 質量 % とした。

10

【 0 0 6 6 】

そののち、電解質 2 4 をそれぞれ形成した正極 2 1 と負極 2 2 とを、厚み 9 μ m のポリエチレンフィルムからなるセパレータ 2 3 を介して積層し、巻回して巻回電極体 2 0 を作製した。

【 0 0 6 7 】

得られた巻回電極体 2 0 をラミネートフィルムよりなる外装部材 3 0 に挟み込み、減圧封入することにより図 1 および図 2 に示した二次電池を作製した。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 に対する比較例 1 - 1 , 1 - 2 として、負極活物質層におけるポリフッ化ビニリデンの含有量を 0 質量 % または 5 . 1 質量 % としたことを除き、具体的には、メソカーボンマイクロビーズ：ポリフッ化ビニリデン：金属ニッケル（質量比）を比較例 1 - 1 では 9 5 : 0 : 5 とし、比較例 1 - 2 では 8 9 . 9 : 5 . 1 : 5 とした負極合剤を用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。また、作製した負極について、X 線として C u K α 線を用いた X 線回折法により解析したところ、炭素材料に帰属する 1 1 0 回折線ピーク強度に対する 0 0 2 回折線ピーク強度の強度比は 3 未満であった。

20

【 0 0 6 9 】

作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 および比較例 1 - 1 , 1 - 2 の二次電池について、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を次のようにして求めた。

【 0 0 7 0 】

まず、2 3 で、1 C の定電流定電圧充電を上限 4 . 2 V まで 1 5 時間行い、続いて、1 C の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行った。この充放電を繰り返し、定格エネルギー密度は、1 サイクル目の放電容量から求めた。また、サイクル特性は、1 サイクル目の放電容量に対する 5 0 0 サイクル目の放電容量の維持率、すなわち、(5 0 0 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量) $\times$ 1 0 0 (%) から求めた。結果を表 1 に示す。なお、1 C は、電池の理論容量を 1 時間で放出できる電流値を表す。

30

【 0 0 7 1 】

また、2 3 で、1 C の定電流定電圧充電を上限 4 . 2 V まで 1 5 時間行い、続いて、1 C の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行い、1 C による放電容量を求めた。また、同様の条件で定電流定電圧充電を行ったのち、3 C の定電流放電を終止電圧 2 . 5 V まで行い、3 C による放電容量を求めた。負荷特性は、1 C による放電容量に対する 3 C による放電容量の割合、すなわち、(3 C による放電容量 / 1 C による放電容量) $\times$ 1 0 0 (%) から求めた。結果を表 1 に示す。なお、3 C は、電池の理論容量を 1 / 3 時間で放出できる電流値を表す。

40

【 0 0 7 2 】

【表 1】

	結着剤		部材					定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	種類	質量%	材質	純度 (質量%)	形状	繊維径 (μm)	アスペクト比			
実施例 1-1	PVdF	0.5	Ni	99	繊維状	2.5	20	488	81	96
実施例 1-2	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	2.5	20	488	82	96
実施例 1-3	PVdF	5	Ni	99	繊維状	2.5	20	488	81	96
比較例 1-1	—	0	Ni	99	繊維状	2.5	20	485	27	96
比較例 1-2	PVdF	5.1	Ni	99	繊維状	2.5	20	484	32	96

10

【0073】

表 1 に示したように、負極活物質層 22B における結着剤の含有量を 0.5 質量%以上 5 質量%以下として実施例 1-1 ~ 1-3 によれば、これらの範囲外とした比較例 1-1, 1-2 よりも、定格エネルギー密度およびサイクル特性が向上した。

【0074】

すなわち、負極活物質層 22B に、ニッケルを含み、負極活物質層 22B における結着剤の含有量を 0.5 質量%以上 5.0 質量%以下とするようにすれば、容量およびサイクル特性を向上させることができることが分かった。

20

【0075】

(実施例 2-1 ~ 2-14)

部材として、表 2 に示した材質、純度、形状、繊維径（または粒径など）、アスペクト比を有する材料を用いたことを除き、他は実施例 1-2 と同様にして負極 22 を作製し、二次電池を作製した。

【0076】

また、実施例 2-1 ~ 2-14 に対する比較例 2-1 として、部材を用いなかったことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。なお、負極合剤には、メソカーボンマイクロビーズ：ポリフッ化ビニリデン（質量比）を 96 : 5 : 4.5 としたものをを用いた。

30

【0077】

更に、比較例 2-2 ~ 2-7 として、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物以外の金属を部材として用いたことを除き、他は実施例 2-1 ~ 2-14 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。なお、これらの部材の材質、純度、形状、繊維径（または粒径など）、アスペクト比は、表 2 に示した通りである。また、表 2 において、球状（スパイク）とは、繊維が連なって球状となった状態のものをいう。また、実施例 2-2, 比較例 2-2 のアスペクト比は、電子光学顕微鏡により負極 22 における部材の繊維径と繊維長とのアスペクト比を観察し、10 個の平均値から求めた。

40

【0078】

なお、これらの負極 22 について、実施例 1-1 ~ 1-3 と同様にして X 線回折法により解析したところ、炭素材料に帰属する 110 回折線ピーク強度に対する 002 回折線ピーク強度の強度比は、すべて 3 未満であった。

【0079】

作製した実施例 2-1 ~ 2-14 および比較例 2-1 ~ 2-7 の二次電池について、実施例 1-1 ~ 1-3 と同様にして、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を求めた。結果を表 2 に示す。

【0080】

【表 2】

	結着剤		部材					定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	種類	質量%	材質	純度 (質 量%)	形状	繊維径 (μm)	アスペクト 比			
実施例 2-1	PVdF	3.5	NiO	99	球状	1 μm	<2	488	72	96
実施例 2-2	PVdF	3.5	Fe	90	フレーク状	径 20 μm 厚み 0.4-1 μm	7	488	71	96
実施例 2-3	PVdF	3.5	Fe	90	繊維状	2	5	488	74	96
実施例 2-4	PVdF	3.5	ステンレス	—	繊維状	2	5	488	77	96
実施例 2-5	PVdF	3.5	Ni	89	繊維状	2	5	488	77	96
実施例 2-6	PVdF	3.5	Ni	91	繊維状	2.5	20	488	80	96
実施例 1-2	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	2.5	20	488	82	96
実施例 2-7	PVdF	3.5	Ni	99	球状 (スパイク)	5	<2	488	77	96
実施例 2-8	PVdF	3.5	Ni	99	球状	10(粒径)	<2	488	76	96
実施例 2-9	PVdF	3.5	Ni	99	フレーク状	20(粒径)	7	488	74	96
実施例 2-10	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	0.1	4	488	81	96
実施例 2-11	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	0.2	6	488	84	96
実施例 2-12	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	1	15	488	83	96
実施例 2-13	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	2.5	20	488	83	96
実施例 2-14	PVdF	3.5	Ni	99	繊維状	4	10	488	83	96
比較例 2-1	PVdF	3.5	—	—	—	—	—	487	25	96
比較例 2-2	PVdF	3.5	Zn	90	フレーク状	径 20 μm 厚み 0.4-1 μm	7	487	31	96
比較例 2-3	PVdF	3.5	Cu	99	球状	1-5 μm (粒径)	<2	487	25	96
比較例 2-4	PVdF	3.5	Al	99	球状	1-5 μm (粒径)	<2	487	24	96
比較例 2-5	PVdF	3.5	Mn	95	球状	1-5 μm (粒径)	<2	487	31	96
比較例 2-7	PVdF	3.5	Mg	95	球状	1-5 μm (粒径)	<2	487	30	96

【0081】

表 2 に示したように、部材として、鉄，ニッケル化合物あるいは鉄化合物を用いても、実施例 1 - 2 と同様に、サイクル特性を向上させることができた。

【0082】

また、ニッケルの純度を变化させた実施例 1 - 2，2 - 5，2 - 6 から分かるように、純度が高くなるに伴いサイクル特性が向上した。

【0083】

更に、部材として、繊維状であり、その繊維径が 5 μm 以下、アスペクト比が 5 以上である金属ニッケルを用いた実施例 2 - 11 ~ 2 - 14 によれば、アスペクト比が 5 未満である実施例 2 - 10 よりも、サイクル特性が向上した。

【0084】

すなわち、負極活物質層 22B に、ニッケル，鉄，ニッケル化合物および鉄化合物のう

ちの少なくとも１種の部材を含み、負極活物質層２２Ｂにおける結着剤の含有量を０．５質量％以上５．０質量％以下とするようにすれば、容量およびサイクル特性を向上させることができることが分かった。

【００８５】

また、部材として、繊維状であり、その繊維径が５μｍ以下、繊維径に対する繊維長の比率（繊維長／繊維径）が５以上のものを用いるようにすれば、好ましいことが分かった。

【００８６】

更に、部材におけるニッケルまたは鉄の純度を９０質量％以上とするようにしても、好ましいことが分かった。

【００８７】

（実施例３－１～３－３）

結着材としてポリフッ化ビニリデンに代えて、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）を用い、負極活物質として、メソカーボンマイクロビーズに代えて、フレーク粒状化した天然黒鉛、またはフレーク粒状化した結合人造黒鉛、または高分子化合物で被覆した黒鉛をフレーク粒状化したものを用いたことを除き、他は実施例１－２と同様にして負極２２を作製し、二次電池を作製した。なお、フレーク粒状化した天然黒鉛は、粒径を２０μｍ～４０μｍとし、また、フレーク粒状化した結合人造黒鉛は、平均粒径を３５μｍとし、高分子化合物で被覆した黒鉛をフレーク粒状化したものは、粒径を２０μｍ～４０μｍとし、高分子は、ポリウロニドとした。

【００８８】

実施例３－１～３－３に対する比較例３－１～３－３として、部材を用いなかったことを除き、他は実施例３－１～３－３と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。具体的には、負極活物質：スチレンブタジエンゴム（質量比）を９６．５：３．５とした負極合剤を用いた。

【００８９】

なお、これらの負極２２について、実施例１－１～１－３と同様にしてＸ線回折法により、炭素材料に帰属する１１０回折線ピーク強度に対する００２回折線ピーク強度の強度比を調べた。結果を表３に示す。

【００９０】

また、作製した実施例３－１～３－３および比較例３－１～３－３の二次電池について、実施例１－１～１－３と同様にして、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を求めた。結果を表３に示す。

【００９１】

【表３】

結着剤；スチレンブタジエンゴム ３．５質量％

	部材	負極活物質			定格 エネルギー 密度(Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
		種類	形状	配向度 (002)/(110)			
実施例３－１	Ni	天然黒鉛	フレーク粒状化	4.5	490	82	96
実施例３－２	Ni	結合人造黒鉛	フレーク粒状化	4	492	82	96
実施例３－３	Ni	高分子被覆黒鉛	フレーク粒状化	4	490	82	96
比較例３－１	—	天然黒鉛	フレーク粒状化	4.5	470	26	96
比較例３－２	—	結合人造黒鉛	フレーク粒状化	4	481	29	96
比較例３－３	—	高分子被覆黒鉛	フレーク粒状化	4	475	28	96

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

表 3 に示したように、実施例 1 - 2 と同様の結果が得られた。すなわち、他の負極活物質を用いても、負極活物質層 2 2 B に、ニッケル，鉄，ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材を含み、負極活物質層 2 2 B における結着剤の含有量を 0 . 5 質量 % 以上 5 . 0 質量 % 以下とするようにすれば、容量およびサイクル特性を向上させることができることが分かった。

【 0 0 9 3 】

(実施例 4 - 1 ~ 4 - 4)

負極活物質層 2 2 B における部材としての金属ニッケルの含有量を 2 質量 % ~ 3 0 質量 % の範囲で変化させたことを除き、他は実施例 1 - 2 と同様にして負極 2 2 を作製し、二次電池を作製した。具体的には、メソカーボンマイクロビーズ：ポリフッ化ビニリデン：金属ニッケル（質量比）を 9 4 . 5 : 3 . 5 : 2、8 6 . 5 : 3 . 5 : 1 0、7 6 . 5 : 3 . 5 : 2 0、または 6 6 . 5 : 3 . 5 : 3 0 とした負極合剤を用いた。

【 0 0 9 4 】

なお、これらの負極 2 2 について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして X 線回折法により解析したところ、炭素材料に帰属する 1 1 0 回折線ピーク強度に対する 0 0 2 回折線ピーク強度の強度比は、いずれも 3 未満であった。

【 0 0 9 5 】

作製した実施例 4 - 1 ~ 4 - 4 の二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして、定格エネルギー密度，サイクル特性および負荷特性を求めた。結果を表 4 に示す。

【 0 0 9 6 】

【 表 4 】

結着剤;ポリフッ化ビニリデン 3.5 質量%

	部材						定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	材質	純度 (質量%)	形状	繊維径 (μ m)	アスペクト 比	含有量 (質量%)			
実施例 4-1	Ni	99	繊維	2.5	20	2	488	81	96
実施例 1-2	Ni	99	繊維	2.5	20	5	488	82	96
実施例 4-2	Ni	99	繊維	2.5	20	10	486	83	96
実施例 4-3	Ni	99	繊維	2.5	20	20	479	84	96
実施例 4-4	Ni	99	繊維	2.5	20	30	466	85	96

【 0 0 9 7 】

表 4 に示したように、金属ニッケルの含有量が多くなるに伴い、サイクル特性は向上し、定格エネルギー密度は低下した。

【 0 0 9 8 】

すなわち、負極活物質層 2 2 B におけるニッケル，鉄，ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材の含有量を 2 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下とするようにすれば、好ましいことが分かった。

【 0 0 9 9 】

(実施 5 - 1 ~ 5 - 6)

正極活物質と負極活物質の充填量を調整して、完全充電時における開回路電圧（すなわち電池電圧）が、実施例 5 - 1 では 4 . 3 V，実施例 5 - 2 では 4 . 5 V，実施例 5 - 3 では 4 . 1 V，実施例 5 - 4 では 4 . 2 V，実施例 5 - 5 では 4 . 3 V，実施例 5 - 6 では 4 . 5 V となるように設計したことを除き、他は実施例 1 - 2 と同様にして二次電池を

作製した。その際、実施例 5 - 3 ~ 5 - 6 では、ゲル状の電解質 2 4 に代えて、電解液を用い、また、セパレータ 2 3 には、厚み 9 μm のポリエチレン (PE) フィルムに代えて、実施例 5 - 3 では厚み 15 μm のポリエチレン (PE) フィルムを用い、実施例 5 - 4 ~ 5 - 6 ではポリプロピレン (PP) とポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) とをこの順に貼り合わせた厚み 15 μm のフィルムを用いた。更に、実施例 5 - 3 では、結着材として、ポリフッ化ビニリデンに代えて、ポリアクリロニトリル (PAN) を用いた。加えて、負極活物質層 2 2 B における結着材の含有量を 3 . 5 質量 % とし、金属ニッケルの含有量を、実施例 5 - 1 , 5 - 2 では 10 質量 %、実施例 5 - 3 ~ 5 - 6 では 15 質量 % とした。

【 0 1 0 0 】

10

実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 に対する比較例 5 - 1 ~ 5 - 6 として、金属ニッケルを用いなかったことを除き、他は実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。

【 0 1 0 1 】

なお、これらの負極 2 2 について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして X 線回折法により解析したところ、炭素材料に帰属する 1 1 0 回折線ピーク強度に対する 0 0 2 回折線ピーク強度の強度比は、いずれも 3 未満であった。

【 0 1 0 2 】

作製した実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 および比較例 5 - 1 ~ 5 - 6 の二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を求めた。その際、充電上限電圧は、表 5 に示したようにした。結果を表 5 に示す。

20

【 0 1 0 3 】

【表 5】

	部材		結着材	充電上限 電圧(V)	セパレータ	電解質	定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	材料	含有量 (質量%)							
実施例 5-1	Ni	10	PVdF	4.3	PE	ゲル状	512	84	96
実施例 5-2	Ni	10	PVdF	4.5	PE	ゲル状	529	82	96
実施例 5-3	Ni	15	PAN	4.1	PE	液状	571	83	96
実施例 5-4	Ni	15	PVdF	4.2	PP/PE/PP	液状	581	83	96
実施例 5-5	Ni	15	PVdF	4.3	PP/PE/PP	液状	610	82	96
実施例 5-6	Ni	15	PVdF	4.5	PP/PE/PP	液状	622	80	96
比較例 5-1	—	—	PVdF	4.3	PE	ゲル状	498	32	96
比較例 5-2	—	—	PVdF	4.5	PE	ゲル状	511	29	96
比較例 5-3	—	—	PAN	4.1	PE	液状	571	41	96
比較例 5-4	—	—	PVdF	4.2	PP/PE/PP	液状	581	36	96
比較例 5-5	—	—	PVdF	4.3	PP/PE/PP	液状	502	38	96
比較例 5-6	—	—	PVdF	4.5	PP/PE/PP	液状	513	35	96

30

40

【 0 1 0 4 】

表 5 に示したように、実施例 1 - 2 と同様の結果が得られた。すなわち、他の形状を有する二次電池の場合にも、負極活物質層 2 2 B に、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

50

【 0 1 0 5 】

(実施例 6 - 1 , 6 - 2)

電解質 2 4 の作製方法あるいは構成を変えたことを除き、他は実施例 1 - 2 と同様にして二次電池を作製した。

【 0 1 0 6 】

具体的には、実施例 6 - 1 では、ポリフッ化ビニリデンをセパレータ 2 3 の表面に塗布し、巻回体を作製して外装部材 3 0 の内部に収納したのち、電解液を注入することにより電解質 2 4 を形成した。電解液の組成は実施例 1 - 2 と同様である。

【 0 1 0 7 】

また、実施例 6 - 2 では、ポリビニルホルマールと電解液とを混合し、外装部材 3 0 の内部に注入したのち、ポリビニルホルマールを重合させることにより電解質 2 4 を形成した。電解液の組成は実施例 1 - 2 と同様である。

【 0 1 0 8 】

実施例 6 - 1 , 6 - 2 に対する比較例 6 - 1 , 6 - 2 として、部材として金属ニッケルを用いなかったことを除き、他は実施例 6 - 1 , 6 - 2 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。

【 0 1 0 9 】

作製した実施例 6 - 1 , 6 - 2 および比較例 6 - 1 , 6 - 2 の二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を求めた。結果を表 6 に示す。

【 0 1 1 0 】

【 表 6 】

結着剤;ポリフッ化ビニリデン 3.5 質量%

	部材					高分子 化合物	定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイクル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	材質	純度 (質量%)	形状	繊維径 (μ m)	アスペクト 比				
実施例 1-2	Ni	99	繊維	2.5	20	PVdF(電極)	488	82	96
実施例 6-1	Ni	99	繊維	2.5	20	PVdF(セパレータ)	492	84	96
実施例 6-2	Ni	99	繊維	2.5	20	ポリビニルホルマールの重合体	491	84	96
比較例 2-1	—	—	—	—	—	PVdF(電極)	487	25	96
比較例 6-1	—	—	—	—	—	PVdF(セパレータ)	492	39	96
比較例 6-3	—	—	—	—	—	ポリビニルホルマールの重合体	491	32	96

【 0 1 1 1 】

表 6 に示したように、実施例 1 - 2 と同様の結果が得られた。すなわち、他の電解質を用いた場合にも、負極活物質層 2 2 B に、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【 0 1 1 2 】

(実施例 7 - 1)

部材としての表 7 に示した純度、形状、繊維径、アスペクト比を有する金属ニッケルを 2 種混合したことを除き、他は実施例 5 - 4 と同様にして負極 2 2 を作製し、二次電池を作製した。

【 0 1 1 3 】

なお、この負極 2 2 について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして X 線回折法により解析したところ、炭素材料に帰属する 1 1 0 回折線ピーク強度に対する 0 0 2 回折線ピーク強度の強度比は 3 未満であった。

【 0 1 1 4 】

作製した実施例 7 - 1 の二次電池について、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 と同様にして、定格エネルギー密度、サイクル特性および負荷特性を求めた。結果を表 7 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 7】

結着剤;ポリフッ化ビニリデン 3.5 質量%

	部材						定格 エネルギー 密度 (Wh)	サイ クル 特性 (%)	負荷 特性 (%)
	材質	純度 (質量%)	形状	繊維径 (μm)	アスペクト 比	含有量 (質量%)			
実施例 5-4	Ni	99	繊維	2.5	20	15	581	83	96
実施例 7-1	Ni	99	繊維	2.5	20	12	581	86	96
	Ni	99	繊維	0.1	5	3			

【 0 1 1 6 】

表 7 に示したように、実施例 5 - 2 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質層 2 2 B に、ニッケル、鉄、ニッケル化合物および鉄化合物のうちの少なくとも 1 種の部材を含むようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【 0 1 1 7 】

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、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質として電解液を用いる場合および電解液を高分子化合物に保持させたゲル状電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を溶解または分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などのイオン伝導性無機化合物を含む無機固体電解質、またはこれらと電解液との混合したものが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

更に、上記実施の形態および実施例では、正極 2 1 および負極 2 2 を巻回した巻回電極体を外装部材 3 0 の内部に備える場合について説明したが、正極 2 1 と負極 2 2 とを 1 層または複数積層したものを備えるようにしてもよい。

【 0 1 1 9 】

加えて、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる電池について説明したが、ナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム (Mg) あるいはカルシウム (Ca) などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても、本発明を適用することができる。加えて、本発明は、二次電池に限らず、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 0 】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図 2】図 1 に示した巻回電極体の I I - I I 線に沿った断面図である。

【符号の説明】

10

20

30

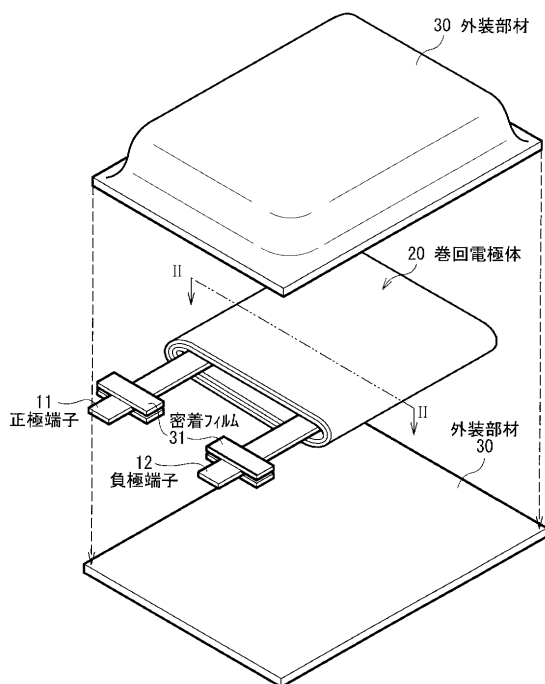
40

50

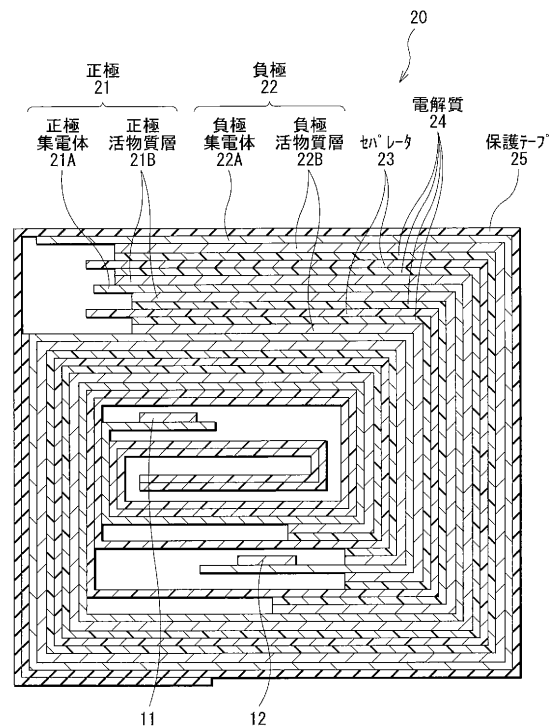
【 0 1 2 1 】

1 1 ... 正極端子、1 2 ... 負極端子、2 0 ... 巻回電極体、2 1 ... 正極、2 1 A ... 正極集電体、2 1 B ... 正極活物質層、2 2 ... 負極、2 2 A ... 負極集電体、2 2 B ... 負極活物質層、2 3 ... セパレータ、2 4 ... 電解質、2 5 ... 保護テープ、3 0 ... 外装部材、3 1 ... 密着フィルム。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 健彦

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内

(72)発明者 原 富太郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK05 AL02 AL06 AL07 AL11 AL16 AM02 AM07
BJ02 BJ03 BJ04 BJ12 BJ14 DJ08 EJ01 EJ12 HJ01 HJ05
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CA11 CA20 DA04 DA10 DA11 EA02
EA04 EA09 EA10 EA23 EA24 FA02 FA05 FA16 HA01 HA04
HA05 HA18