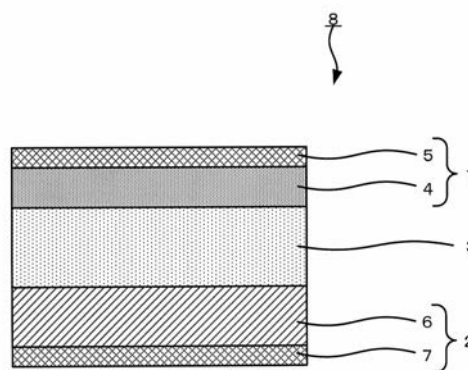




【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面からの厚さ $1.0 \mu\text{m}$ 以内における酸素元素の平均含有量が $10.5 \text{ at } \%$ 以上である酸化銅層を有する銅基体、並びに、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該銅基体の酸化銅層を被覆する正温度係数抵抗層を有する集電体。

【請求項 2】

前記酸素元素の平均含有量が $50 \text{ at } \%$ 以下である請求項 1 に記載の集電体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の集電体である負極集電体、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、及び、正極集電体を有し、当該負極集電体中の正温度係数抵抗層と当該負極合剤層が接する電池。

10

【請求項 4】

銅基体を酸化性ガスの存在下 160°C 以上で熱処理することにより酸化する工程と、前記酸化された銅基体に熱可塑性樹脂、及び、導電材を含む正温度係数抵抗層を被覆する工程と、を有する請求項 1 又は 2 に記載の集電体の製造方法。

【請求項 5】

前記銅基体を酸化する工程において、空気雰囲気下、 160°C 以上で 1 時間以上熱処理することを特徴とする、請求項 4 に記載の集電体の製造方法。

【請求項 6】

負極集電体、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、及び正極集電体を有する電池の製造方法であって、

20

請求項 1 又は 2 に記載の集電体である前記負極集電体と前記負極合剤層を、当該負極集電体中の正温度係数抵抗層と当該負極合剤層が接するように接合する工程と、

前記負極合剤層と前記電解質層を接合する工程と、

前記電解質層と前記正極合剤層を接合する工程と、

前記正極合剤層と前記正極集電体を接合する工程と、を有することを特徴とする電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、集電体、電池及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

車両搭載用電源やパソコン、携帯用末端などの電源として用いられる電池では、内部短絡や過充電などの誤用時に、電池全体が過熱し、電池自体、及び、電池が使用されている機器に悪影響を及ぼすことがある。特に、技術の進歩に伴いエネルギー密度が高まっている近年の電池では、発熱量が大きいいため、誤用対策が重要視されている。

【0003】

特許文献 1 には、結晶性熱可塑性樹脂と導電材と結着剤からなる導電層を集電体上に被覆し、所定温度を超えると、抵抗値が増大する正温度係数抵抗体機能を有する集電体を用いた、非水系二次電池が開示されている。

40

特許文献 1 の実施例には、正極集電体としてアルミニウム製、負極集電体として銅製のエキスパンドメタルを使用して作製された電池が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2001-357854 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

しかしながら、本発明者らは、未処理の銅製の基体上に熱可塑性樹脂と導電材を含む導電層を被覆した集電体では、アルミニウム製の基体上に熱可塑性樹脂と導電材を含む導電層を被覆した集電体と比較して、正温度係数抵抗（P T C）機能が低いことを知見した。

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、銅製の基体を用いた場合でも、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該銅基体を被覆する導電層が、アルミニウム製の基体を用いた場合と同等の正温度係数抵抗機能を発揮できる集電体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の集電体は、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する銅基体、並びに、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該銅基体の酸化銅層を被覆する正温度係数抵抗層を有する。

10

【0007】

本発明の集電体において、前記酸素元素の平均含有量が50 at %以下であることが好ましい。

本発明の電池は、前記本発明の集電体である負極集電体、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、及び、正極集電体を有し、当該負極集電体中の正温度係数抵抗層と当該負極合剤層が接する。

【0008】

本発明の集電体の製造方法は、銅基体を酸化性ガスの存在下160 $^{\circ}\text{C}$ 以上で熱処理することにより酸化する工程と、前記酸化された銅基体に熱可塑性樹脂、及び、導電材を含む正温度係数抵抗層を被覆する工程と、を有する。

20

本発明の集電体の製造方法では、前記銅基体を酸化する工程において、空気雰囲気下、160 $^{\circ}\text{C}$ 以上で1時間以上熱処理することが好ましい。

本発明の電池の製造方法は、負極集電体、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、及び正極集電体を有する電池の製造方法であって、前記本発明の集電体である負極集電体と前記負極合剤層を、当該負極集電体中の正温度係数抵抗層と当該負極合剤層が接するように接合する工程と、前記負極合剤層と前記電解質層を接合する工程と、前記電解質層と前記正極合剤層を接合する工程と、前記正極合剤層と前記正極集電体を接合する工程と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明によれば、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する銅基体を用いることによって、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該酸化銅基体の酸化銅層を被覆する導電層が、アルミニウム製の基体を用いた場合と同等の正温度係数抵抗機能を発揮する集電体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の電池の基本構成を示した模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

40

本発明の集電体は、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する銅基体、並びに、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該銅基体の酸化銅層を被覆する正温度係数抵抗層を有する。

【0012】

熱可塑性樹脂と導電材を含有する導電層では、加熱により熱可塑性樹脂の融点を超えると、急激に抵抗値が上昇する正温度係数抵抗（P T C）機能を示すことが知られている。熱可塑性樹脂が膨張することにより、接触していた導電材同士が引き剥がされ、電流が遮断されるためである。

導電性金属などの基体に、熱可塑性樹脂と導電材を含有する導電層を被覆した集電体では、過充電や短絡によって、電池が発熱した際に、電極活物質から集電体への電子の移行

50

が妨げられるため、電気化学反応が停止する。そのため、更なる発熱が抑制され、電池自体、及び、電池が使用されている機器への悪影響を防止することができる。

しかし、本発明者らは、未処理の銅製の基体上に熱可塑性樹脂と導電材を含む導電層を被覆した場合には、アルミニウム製の基体上に熱可塑性樹脂と導電材を含む導電層を被覆した集電体と比較して、正温度係数抵抗機能が低下することを知見した。銅が有する還元作用により、熱可塑性樹脂中の高分子鎖が還元・切断され、過熱状態になっても熱可塑性樹脂が膨張しづらくなるためであると考えられる。

本発明では、使用する銅基体の表面を予め酸化することにより、銅の還元作用を消失させ、熱可塑性樹脂中の高分子鎖が切断されることを防止することで、銅製の基体を使用した場合であっても、熱可塑性樹脂と導電材を含有する導電層が、アルミニウム製の基体を用いた場合と同等の正温度係数抵抗機能を発揮することが可能となる。

なお、特許文献1では、結晶性熱可塑性樹脂と導電材と結着剤からなる導電層で被覆したアルミニウム製の正極集電体及び当該導電層で被覆した銅製の負極集電体を用いた電池で、誤用による過加熱を防止することができた旨記載されている。前記特許文献1に記載の電池による、過加熱の防止は、アルミニウム製の正極集電体と正極活物質間の電流遮断効果の寄与が大きく、銅製の負極集電体と負極活物質間の電流遮断効果は低かったものと考えられる。

【0013】

以下、本発明の集電体、電池、及びそれらの製造方法の順に詳細に説明する。

1. 集電体

本発明の集電体は、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する銅基体、並びに、熱可塑性樹脂及び導電材を含み当該銅基体の酸化銅層を被覆する正温度係数抵抗層を有する。

【0014】

本発明の集電体に使用する銅基体は、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する。

表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である酸化銅層を有する銅基体を使用することで、銅基体中の銅が熱可塑性樹脂を還元して、高分子鎖を切断することを防止することができる。

表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量であればよいため、表面からの深さ方向1.0 μm 以内において均一に酸化された状態でもよく、不均一な状態でも良い。不均一な状態としては、例えば、表面から徐々に酸素含有量が低下する状態などが挙げられる。このように、不均一な状態でも、還元作用を十分に抑えるために、酸素元素の平均含有量が13 at %以上であることが好ましく、15 at %以上であるとさらに好ましい。

表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量の上限值に特に制限はないが、電極活物質から銅基体内部への電子の移行が妨げられないように、一定以上の導電性を確保する必要性を考慮すると、酸素元素の平均含有量が50 at %以下であることが好ましく、20 at %以下であると更に好ましい。

銅基体の表面から厚さ1.0 μm を超える範囲に関しては、酸素元素の平均含有量に特に制限はないが、導電性確保の観点から、50 at %以下であることが好ましく、20 at %以下であると更に好ましい。

【0015】

本発明において、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上の酸化銅層を有するとは、銅基体の表面から厚さ1.0 μm を超える範囲における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である場合も含む概念である。すなわち、表面からの厚さ1.0 μm 以内と1.0 μm を超える範囲で、酸素元素の平均含有量に明瞭な差が認められる必要はないため、例えば、銅基体全体が、均質に酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上である銅基体も、表面からの厚さ1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at %以上の酸化銅層を有する銅基体に含まれる。

【0016】

表面からの厚さ1.0 μm以内における酸素元素の平均含有量の測定方法に特に制限はないが、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法（Scanning Electron Microscope／Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：SEM／EDX）によると、表面からの厚さ1.0 μm以内における酸素元素の平均含有量を正確、且つ容易に測定できることから好ましい。

SEM／EDXによって酸素元素の平均含有量が測定される、対象物表面からの厚さ（分析領域：Zm）は、下記式（1）に示すCastingの式から求めることができる。

$$\text{式（1） } Zm(\mu m) = 0.033(V_0^{1.7} - V_k^{1.7})A / \rho Z \quad 10$$

ここで、式（1）中、 V_0 は加速電圧（kV）、 V_k は臨界励起電圧（kV）、 A は原子量、 ρ は密度（g/cm³）、 Z は原子番号を示す。

表面からの厚さ1.0 μm以内の酸素元素の平均含有量を正確に測定するためには、SEM／EDXの測定条件のうち、加速電圧を20 kVに調整する必要がある。

前記銅基体の形状に特に制限はなく、例えば、棒状、板状、箔状、メッシュ状等が挙げられる。箔状であると、電池のエネルギー密度を向上できるため好ましい。電池ケースが負極集電体としての機能を有していてもよい。

【0017】

本発明の集電体に用いる銅基体は、表面からの厚さ1.0 μm以内における酸素元素の平均含有量が10.5 at%以上である酸化銅層を有するものであれば、特に制限はなく、例えば、銅基体の表面全体が前記酸化銅層で覆われていてもよいし、板状、箔状の銅基体の場合には、本発明の集電体が電池に組み込まれた場合に、正極又は負極合剤層と接する面のみが、前記酸化銅層で覆われていてもよい。

【0018】

本発明の集電体は熱可塑性樹脂及び導電材を有する正温度係数抵抗層によって、前記銅基体の酸化銅層が被覆されている。

【0019】

本発明の集電体を使用する熱可塑性樹脂は、加熱により融点を超えると膨張する特性を有する。しかし、上述のように、熱可塑性樹脂は還元されて高分子鎖が切断されると、過熱しても膨張しづらくなるため正温度係数抵抗機能が低下する。

前記熱可塑性樹脂に特に制限はないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリスチレン、ABS樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、1種類のみを単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

融点や加工のしやすさなどの観点から、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンが好ましく、特にポリフッ化ビニリデンが好ましい。

前記正温度係数抵抗層中の熱可塑性樹脂含有量に特に制限はないが、正温度係数抵抗層全体を100体積%としたときに、5～90体積%であることが好ましく、10～80体積%であるとさらに好ましい。

【0020】

本発明の集電体を使用する導電材は、電池の使用が想定される温度域では、導電材同士が接触する状態で、正温度係数抵抗層に含有される。上述のように、加熱により熱可塑性樹脂が膨張すると、導電材同士が引き剥がされるため、正温度係数抵抗層の電気抵抗が上昇する。

前記導電材は電気伝導性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、カーボンブラック、活性炭、炭素繊維（カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等）、グラファイト等の炭素材料等を挙げることができる。

前記正温度係数抵抗層中の導電材含有量に特に制限はないが、正温度係数抵抗層全体を100体積%としたときに、5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上である

10

20

30

40

50

とさらに好ましい。

【0021】

正温度係数抵抗層中の熱可塑性樹脂と導電材の含有量比にも特に制限はない。また、熱可塑性樹脂の結着力が弱い場合には、正温度係数抵抗層は結着樹脂などを含有していてもよい。

【0022】

本発明の集電体は、銅の還元作用による熱可塑性樹脂の高分子鎖の切断が抑制された状態であり、且つ、加熱されたとき、活物質と集電体間における電子の流れを遮断ように、正温度係数抵抗層によって前記銅基体の酸化銅層が被覆された構造であれば特に制限はない。例えば、前述のように正極又は負極合剤層と接する面のみに酸化銅層を有する箔状又は板状の銅基体である場合には、酸化銅層を有する面のみが正温度係数抵抗層で被覆された構造でも良い。全体が前記酸化銅層で覆われている棒状又はメッシュ状の銅基体である場合には、銅基体全体が正温度係数抵抗層で被覆された構造であることが好ましい。

正温度係数抵抗層の厚さも、正温度係数抵抗機能を発揮できるものであれば、特に制限はないが、エネルギー密度の観点から、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるとさらに好ましい。

本発明の集電体は、正極及び負極の集電体として使用することができるが、銅は高電位における安定性が低いことから、高電位のリチウムイオン電池などでは負極の集電体として使用することが好ましい。

【0023】

2. 電池

本発明の電池の基本構成について図1を参照しながら説明する。

図1に示すように、本発明の電池8は、上述の本発明の集電体である負極集電体5、負極合剤層4、電解質層3、正極合剤層6、及び、正極集電体7を有する。

なお、図1では、積層構造を有する電池の例を模式的に示しているが、本発明の電池は、積層構造の電池に限定されるわけではなく、コイン型、平板型、円筒型などの一般的な形状の電池であっても良い。

また、図1では、模式的に単セルとして示しているが、前記電池セルを複数備えるセル集合体であってもよく、当該セル集合体としては、例えば、平板セルを複数積層した電池スタックなどが挙げられる。

【0024】

本発明の電池では、前記本発明の集電体を負極集電体として用いる。負極集電体は、負極合剤層から集電を行う。本発明の集電体に関する説明は、前述の通りであるため、ここでは省略する。

【0025】

本発明の電池は前記負極集電体中の正温度係数抵抗層と接する負極合剤層を有する。前記負極集電体と負極合剤層が接する面においては、前記正温度係数抵抗層が、銅基体と負極合剤層の間に配置されている。

負極合剤層は、少なくとも負極活物質を含有するものであり、必要に応じて、結着剤や導電材を含有していても良い。負極活物質は一般的に電池に使用できるものであれば、特に制限はないが、例えば、移動するイオンがリチウムイオンである場合には、炭素材料、リチウム合金、及び酸化物や窒化物などが挙げられる。

本発明の電池では、正温度係数抵抗層を有する本発明の集電体を負極集電体として用いることで、誤用により発熱した際に、負極活物質と負極集電体が接する面において電子の移行が妨げられるため、電気化学反応が停止し、電池全体の過加熱を防止することができる。

【0026】

本発明の電池は前記負極合剤層と後述の正極合剤層の間に配置された電解質層を有する。電解質層は移動するイオンを伝導できるものであれば、特に制限はなく、例えば、高分子固体電解質、酸化物固体電解質、硫化物固体電解質、水系又は非水系の電解液が含浸さ

れた多孔質のセパレータなどを使用することができる。

【0027】

本発明の電池は前記電解質層と接する正極合剤層を有する。

本発明において正極合剤層は、少なくとも正極活物質を含有するものであり、必要に応じて、結着剤や導電材を含有していても良い。正極活物質は一般的に電池に使用できるものであれば、特に制限はないが、例えば、移動するイオンがリチウムイオンである場合には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などの層状構造を持つ化合物、 LiMn_2O_4 などのスピネル型構造を持つ化合物、 LiFePO_4 などのオリビン型構造を持つ化合物が挙げられる。

【0028】

本発明の電池は前記正極合剤層と接する正極集電体を有する。正極集電体の材料に特に制限はないが、前記正極合剤中の正極活物質と電子のやり取りを効率的に行えるもので、電気化学的かつ化学的に安定であるものが好ましい。

【0029】

3. 集電体の製造方法

本発明の集電体の製造方法は、銅基体を酸化性ガスの存在下 160°C 以上で熱処理することにより酸化する酸化工程と、前記酸化された銅基体に熱可塑性樹脂、及び、導電材を含む正温度係数抵抗層を被覆する被覆工程と、を有する。

【0030】

本発明の集電体の製造方法では酸化工程において、銅基体を酸化性ガスの存在下 160°C 以上で熱処理することにより酸化することで、銅基体の還元作用による熱可塑性樹脂の高分子鎖の切断を抑制し、アルミニウム製の基体を用いた場合と同等の正温度係数抵抗機能を有する集電体を製造することが可能となる。

前記酸化工程は、銅基体を酸化性ガスの存在下 160°C 以上で加熱することにより酸化できれば、特に制限はなく、例えば、酸化性ガスの雰囲気下で加熱してもよいし、酸化性ガスが銅基体の周囲をフローする状態で加熱してもよい。空気等の酸素を含む気体雰囲気下で加熱することで、簡便な装置で銅基体を酸化することができるため好ましい。加熱時間にも特に制限はないが、銅基体表面からの厚さ $1.0\mu\text{m}$ 以内における酸素元素の平均含有量が $10.5\text{at}\%$ 以上である酸化銅層を形成するために 160°C 以上で、1時間以上加熱することが好ましい。

【0031】

本発明の集電体の製造方法では被覆工程において、酸化された銅基体に熱可塑性樹脂、及び、導電材を含む正温度係数抵抗層を被覆する。

酸化された銅基体に正温度係数抵抗層を被覆する方法に特に制限はないが、通常、非水系の溶媒に熱可塑性樹脂及び導電材を分散させた状態で、酸化された銅基体上にキャストし、乾燥させる。均質に正温度係数抵抗層を被覆するために、前記熱可塑性樹脂及び導電材を含む分散液の固形分濃度を $10\text{質量}\%$ 程度とすることが好ましい。

【0032】

4. 電池の製造方法

本発明の負極集電体、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、及び正極集電体を有する電池の製造方法は、負極集電体である本発明の前記集電体と前記負極合剤層を、当該負極集電体中の正温度係数抵抗層と当該負極合剤層が接するように接合する工程と、前記負極合剤層と前記電解質層を接合する工程と、前記電解質層と前記正極合剤層を接合する工程と、前記正極合剤層と前記正極集電体を接合する工程と、を有する。

【0033】

本発明の電池の製造方法によれば、電池として機能することが可能な構造を得ることができるうえ、負極集電体として正温度係数抵抗層を備える本発明の集電体を有するため、誤用による過加熱を防止する機能が高い本発明の電池を製造することができる。

前記負極集電体である本発明の前記集電体と前記負極合剤層を接合する工程では、前記正温度係数抵抗層が、前記銅基体と負極合剤層の間に配置されるように接合する。

前記構成要素同士を接合する各工程の順番に特に制限はなく、例えば、積層型の電池を製造する場合には、負極集電体上に、負極合剤層、電解質層、正極合剤層、正極集電体の順に各構成要素を積層しても良いし、負極集電体と負極合剤層、及び、正極集電体と正極合剤層を接合した後に、負極合剤層と正極合剤層の間に電解質層が配置されるように接合しても良い。

【実施例】

【0034】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0035】

1. 集電体特性の評価

<集電体の製造>

[実施例1]

厚さ15 μm の銅箔を定置型熱処理炉内に静置し、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で炉内温度が160 $^{\circ}\text{C}$ になるまで昇温した。160 $^{\circ}\text{C}$ に到達後温度を60分間維持し、徐冷した。なお、定置型熱処理炉は開放型であるため、加熱中も熱処理炉内部は空気で満たされている。

導電材である平均一次粒子径が66 nmのファーネスブラック粉末（東海カーボン株式会社製）と熱可塑性樹脂であるPVD F樹脂（商品名：KFポリマーL #9130、株式会社クレハ製）を、当該ファーネスブラック粉末とPVD F樹脂の体積比が20：80となるようにN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に分散した。ファーネスブラック粉末及びPVD F樹脂の分散液の固形分濃度は11質量%とした。

160 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した前記銅基体上に、ファーネスブラック粉末及びPVD F樹脂の分散液を塗工後、100 $^{\circ}\text{C}$ に設定した定置乾燥炉中で1時間乾燥させることで導電層を形成し、実施例1の集電体を得た。

【0036】

[実施例2]

銅箔の熱処理温度を200 $^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は、実施例1と同様に実施例2の集電体を作製した。

【0037】

[実施例3]

銅箔の熱処理温度を220 $^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は、実施例1と同様に実施例3の集電体を作製した。

【0038】

[比較例1]

銅箔の代わりに厚さ15 μm のアルミニウム箔を使用したこと及び当該アルミニウム箔の熱処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に比較例1の集電体を作製した。

【0039】

[比較例2]

銅箔の熱処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に比較例2の集電体を作製した。

【0040】

[比較例3]

銅箔の熱処理温度を120 $^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は、実施例1と同様に比較例3の集電体を作製した。

【0041】

[比較例4]

銅箔の熱処理温度を140 $^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は、実施例1と同様に比較例4の集電体を作製した。

【0042】

<過熱時抵抗の評価>

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られた集電体を直径 11.28 mm の円形 (1 cm²) に打ち抜き、同径の円柱状端子で挟持した。集電体を挟持した端子ごと、200℃の恒温槽内に設置した。この状態で端子間に 1 mA の定電流通電を行い、端子間の電圧を測定すること電気抵抗値を算出した。

【0043】

＜銅箔表面の酸素元素の平均含有量の測定＞

実施例 1 で 160℃処理した銅箔、比較例 2 の熱処理をしていない銅箔、比較例 4 で 140℃処理した銅箔を用いて、銅箔表面の酸素元素の平均含有量を SEM/EDX により測定した。

具体的には、電子顕微鏡（商品名：JEOL-6610、日本電子株式会社製）を用い、加速電圧 20 kV、ワーキングディスタンス 11 mm の条件で、スポット測定を行った。

上記測定条件では、前記式 (1) に示した *Castaing* の式から、銅箔の表面からの厚さ 1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が測定される。

【0044】

2. 電池特性の評価

＜電池の製造＞

〔実施例 4〕

実施例 1 の集電体を負極集電体として二次電池を作製した。

正極活物質材料として 3 元系活物質（粒径 1～10 μm）、固体電解質として結晶性の硫化物固体電解質、バインダーとして PVDf、電助剤としてアセチレンブラックを用い、固形分 50 質量%、正極活物質：硫化物固体電解質＝75：25、正極活物質 100 質量部に対してバインダー 1.5 質量部の組成となるように調製し、酢酸ブチルに、混合した。前記混合液を超音波ホモジナイザー（商品名：UH-50、SMT 社製）を用いて分散させて正極合剤層用ペーストを作製した。

上記正極合剤層用ペーストを正極集電体である厚さ 15 μm のアルミ箔上にドクターブレード法により塗布し、乾燥させることで正極集電体と接合した正極合剤層を作製した。

負極活物質材料として天然黒鉛、固体電解質として結晶性の硫化物固体電解質、バインダーとして PVDf を用い、固形分 50 質量%、負極活物質：固体電解質＝58：42、活物質 100 質量部に対してバインダー 1.1 質量部の組成となるように調製し、酢酸ブチルに混合した。前記混合液を超音波ホモジナイザー（商品名：UH-50、SMT 社製）を用いて分散させて負極合剤層用ペーストを作製した。

上記負極合剤層用ペーストを負極集電体である実施例 1 の集電体中の導電層の上にドクターブレード法により塗布し、乾燥させることで負極集電体と接合した負極合剤層を作製した。

バインダーとして PVDf、固体電解質として結晶性の硫化物固体電解質を用い、バインダーと固体電解質を含む固形分が 50 質量%、バインダー：固体電解質＝5：95 となるようにヘブタンに混合した。前記混合液を超音波ホモジナイザー（商品名：UH-50、SMT 社製）を用いて分散し、スラリー状の固体電解質組成物を作製した。前記固体電解質組成物を負極合剤層に塗布し、溶媒を蒸発乾燥させて、負極合剤層と接合した電解質層を作製した。

上述のように製造した正極合剤層、負極合剤層の間に電解質層が位置するように積層し、電池特性評価用の電池とした。

【0045】

〔比較例 5〕

実施例 4 において実施例 1 の集電体の代わりに熱処理することなく、且つ、導電層を有さない銅箔を負極集電体に用いたこと以外は、実施例 4 と同様に比較例 5 の二次電池を作製した。

【0046】

＜電池容量の評価＞

10

20

30

40

50

25℃で、実施例4及び比較例5で得られた二次電池に対して、1/3Cの定電流で電池電圧が4.1Vになるまで充電を行ってから、1/3Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまでの放電を3サイクル繰り返した後に電池容量を測定した。

比較例5の電池の電池容量を100%として、実施例4の電池容量を評価した。

【0047】

3. 評価結果

表1に集電体の基体、熱処理温度、及び、加熱時抵抗の測定値を示す。

【0048】

【表1】

	基体	熱処理温度(℃)	加熱時抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
比較例1	アルミ箔	熱処理なし	2306
比較例2	銅箔	熱処理なし	7
比較例3	銅箔	120	12
比較例4	銅箔	140	101
実施例1	銅箔	160	2110
実施例2	銅箔	200	2101
実施例3	銅箔	220	2209

【0049】

表2にSEM/EDXによる銅箔表面の組成分析結果を示す。

【0050】

【表2】

	基体	O(at%)	Cu(at%)
比較例2	銅箔(熱処理なし)	0.4	99.6
比較例4	銅箔(140℃処理)	4.3	95.7
実施例1	銅箔(160℃処理)	10.5	89.5

【0051】

表3に電池容量の評価結果を示す。

【0052】

【表3】

	基体	導電層	容量
比較例5	銅箔(熱処理なし)	なし	100%
実施例4	銅箔(160℃処理)	あり	99%

【0053】

表1に示すように、熱処理をしていないアルミニウム箔を使用した比較例1の集電体では200℃の過加熱状態では抵抗値が $2306 \Omega \cdot \text{cm}^2$ まで上昇し、導電層が高い正温度係数抵抗機能を示した。

しかし、熱処理をしていない銅箔を使用した比較例2の集電体では200℃の過加熱状態の抵抗値が $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、アルミニウム箔を使用した比較例1の集電体と比較して正温度係数抵抗機能が低下していた。

また、120℃及び140℃で熱処理した銅箔を使用した比較例3及び4の集電体も、200℃の過加熱状態の抵抗値は $101 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、アルミニウム箔を使用し

た比較例 1 の集電体よりも低く、正温度係数抵抗機能が低下していた。

これに対して、160～220℃で熱処理した銅箔を使用した実施例 1～3 の集電体では、200℃の過加熱状態では抵抗値が $2100\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以上に上昇し、アルミニウム箔を使用した比較例 1 の導電層と同等の正温度係数抵抗機能を示した。

【0054】

表 2 に示すように、160℃で熱処理した実施例 1 の銅箔表面の酸素元素の平均含有量は 10.5 at % であるのに対し、140℃で熱処理した比較例 4 の銅箔表面の酸素元素の平均含有量は 4.3 at %、熱処理していない比較例 1 の銅箔表面の酸素元素の平均含有量は 0.4 at % と少なかった。

従って、銅箔表面は熱処理により酸化され、温度が高いほど強く酸化されと考えられる。

10

【0055】

PVDF のような熱可塑性樹脂は、加熱により融点を超えると膨張する特性を有する。しかし、熱可塑性樹脂は銅の還元作用により高分子鎖が切断されると、加熱しても膨張しづらくなるため正温度係数抵抗機能が低下する。

上述のように、銅基体を 160℃以上の温度で加熱すると、銅表面からの厚さ 1.0 μm 以内における酸素元素の平均含有量が 10.5 at % 以上である酸化銅層が形成されて、銅による PVDF の還元が抑制されるため、実施例 1 から 3 の集電体は、アルミ箔を使用した比較例 1 の導電層と同等の正温度係数抵抗機能を示したものと考えられる。

【0056】

20

また、表 3 に示すように、導電層を有さず、且つ、熱処理されていない銅箔を負極集電体に用いた比較例 5 の電池と、160℃で熱処理し導電層を有する実施例 1 の集電体を負極集電体に用いた実施例 4 の電池を比較しても、電池容量に大きな違いは認められなかった。従って、電池が通常使用される温度として想定される 25℃においては、一般的に負極集電体として単独で使用される銅基体を、熱処理することによって酸化して表面に酸化銅層を形成し、且つ、当該酸化銅層を正温度係数抵抗層で被覆しても、電池容量などの電池特性には悪影響を及ぼさないと考えられる。

以上の結果より、本発明により、銅製の基体を用いた場合でも、熱可塑性樹脂及び導電材を含む導電層が、アルミニウム製の基体を用いた場合と同等の正温度係数抵抗機能を発揮する集電体を提供できることが明らかとなった。

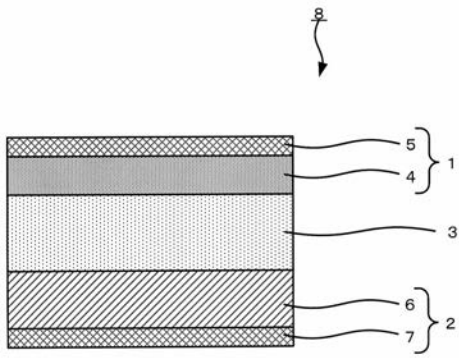
30

【符号の説明】

【0057】

1 負極、2 正極、3 電解質層、4 負極合剤層、5 負極集電体（本発明の集電体）、6 正極合剤層、7 正極集電体、8 本発明の電池

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB01 BB08 BB11 BB16 BB17 CC01 DD06 EE01
EE07 EE08 EE10 HH01 HH03