

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4752243号  
(P4752243)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 M	4/134	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 0 5
HO 1 M	4/1395	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 1 2
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38	Z
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z

請求項の数 14 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2004-321557 (P2004-321557)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成16年11月5日 (2004.11.5)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2006-134682 (P2006-134682A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成18年5月25日 (2006.5.25)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成19年9月10日 (2007.9.10)		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	藤野 剛正
			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	水谷 聡
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		審査官	土橋 敬介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極および電池、並びにそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

構成元素として、スズ(Sn)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを少なくとも含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうち少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層が形成されたのち、その結着剤が溶融されたものである、

負極。

【請求項2】

更に、カルボキシメチルセルロースおよびその無機塩からなる群のうち少なくとも1種を含む増粘剤を含有する、請求項1記載の負極。

【請求項3】

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、構成元素として、スズ(Sn)と、コバルト(Co)と、炭素(C)とを少なくとも含有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうち少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層が形成されたのち、その結着剤が溶融されたものである、

電池。

【請求項 4】

前記負極は、更にカルボキシメチルセルロースおよびその無機塩からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む増粘剤を含有する、請求項 3 記載の電池。

【請求項 5】

構成元素として、スズ (Sn) と、コバルト (Co) と、炭素 (C) とを少なくとも含み、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量%以上 70 質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、前記結着剤の融点以上の温度で加熱する、負極の製造方法。

10

【請求項 6】

前記負極活物質および前記結着剤に加えて、カルボキシメチルセルロースおよびその無機塩からなる群のうちの少なくとも 1 種を混合して前駆層を形成する、請求項 5 記載の負極の製造方法。

【請求項 7】

前記負極活物質と前記結着剤とを、前記結着剤に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いて混合し、前駆層を形成する、請求項 5 記載の負極の製造方法。

【請求項 8】

水を含む分散媒を用いて前駆層を形成する、請求項 7 記載の負極の製造方法。

20

【請求項 9】

前記結着剤の平均粒子径を、30 μm 以下とする、請求項 5 記載の負極の製造方法。

【請求項 10】

正極および負極と共に電解質を備えた電池の製造方法であって、

前記負極を、構成元素として、スズ (Sn) と、コバルト (Co) と、炭素 (C) とを少なくとも含み、炭素の含有量が 9.9 質量%以上 29.7 質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量%以上 70 質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、前記結着剤の融点以上の温度で加熱することにより形成する、

30

電池の製造方法。

【請求項 11】

前記負極活物質および前記結着剤に加えて、カルボキシメチルセルロースおよびその無機塩からなる群のうちの少なくとも 1 種を混合して前駆層を形成する、請求項 10 記載の電池の製造方法。

【請求項 12】

前記負極活物質と前記結着剤とを、前記結着剤に対する膨潤度が 10% 以下の分散媒を用いて混合し、前駆層を形成する、請求項 10 記載の電池の製造方法。

【請求項 13】

水を含む分散媒を用いて前駆層を形成する、請求項 12 記載の電池の製造方法。

40

【請求項 14】

前記結着剤の平均粒子径を、30 μm 以下とする、請求項 10 記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、構成元素としてスズ (Sn) とコバルト (Co) と炭素 (C) とを含有する負極活物質と、結着剤とを含む負極、およびそれを用いた電池、並びにそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、カメラ一体型VTR (Videotape Recorder ; ビデオテープレコーダー)、携帯電話、ノートパソコンなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型化および軽量化が図られている。それに伴い、それらの電子機器のポータブル電源として用いられている電池、特に二次電池についてエネルギー密度の向上が強く要請されている。

【0003】

このような要求に応える二次電池としては、従来より、負極活物質にリチウムイオンのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、または細孔中へのリチウムイオンの吸蔵・放出作用を応用した炭素材料を用いたいわゆるリチウムイオン二次電池が実用化されている。

【0004】

しかしながら、近年の携帯用機器の高性能化に伴い、二次電池の容量に対する要求はさらに強いものとなっている。このような要求に応える二次電池として、リチウム金属などの軽金属をそのまま負極活物質として用いることが提案されている。この電池では、充電過程において負極に軽金属がデンドライト状に析出しやすくなり、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなる。このため、非水電解液の分解などによりサイクル寿命が低下したり、また、過度にデンドライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

【0005】

これに対し、種々の合金材料などを負極活物質として用いることが提案されている。例えば特許文献1～5には、ケイ素合金について記載されている。また、特許文献6～14にはスズ-ニッケル合金、リチウム-アルミニウム-スズ合金、スズ-亜鉛合金、リン(P)を1質量%以上55質量%以下の範囲内で含むスズ合金、 $Cu_2NiSn$ 、 $Mg_2Sn$ 、スズ-銅合金、あるいはリチウムを吸蔵するスズ含有相と、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト、ニッケル(Ni)あるいは銅(Cu)から構成されるリチウム(Li)を吸蔵しない相との混合物について記載されている。

【0006】

しかしながら、これらの合金材料を用いた場合においても、十分な充放電サイクル特性は得られず、合金材料における高容量負極の特長を十分に活かされていないのが実状である。

【特許文献1】特開平7-302588号公報

【特許文献2】特開平10-199524号公報

【特許文献3】特開平7-326342号公報

【特許文献4】特開平10-255768号公報

【特許文献5】特開平10-302770号公報

【特許文献6】特公平4-12586号公報

【特許文献7】特開平10-16823号公報

【特許文献8】特開昭10-308207号公報

【特許文献9】特開昭61-66369号公報

【特許文献10】特開昭62-145650号公報

【特許文献11】特開平10-125317号公報

【特許文献12】特開平10-223221号公報

【特許文献13】特開昭10-308207号公報

【特許文献14】特開平11-86854号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、充放電サイクル特性を十分に向上させることができる負極活物質として、構成元素として、スズとコバルトと炭素とを少なくとも含有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である材料を開発するに至った。しかし、この負極活物質

10

20

30

40

50

においても、充放電に伴う膨張・収縮により、充放電サイクル特性が低下してしまうという問題があり、さらなる改善が望まれていた。

【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、高容量で、充放電サイクル特性に優れた負極およびそれを用いた電池、ならびにそれらの製造方法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、構成元素として、スズと、コバルトと、炭素とを少なくとも含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層が形成されたの、その結着剤が溶解されたものである。

10

【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、構成元素として、スズと、コバルトと、炭素とを少なくとも含有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層が形成されたのち、その結着剤が溶解されたものである。

20

【0011】

本発明による負極の製造方法は、構成元素として、スズと、コバルトと、炭素とを少なくとも含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、前記結着剤の融点以上の温度で加熱するものである。

【0012】

本発明による電池の製造方法は、正極および負極と共に電解質を備えた電池を製造するものであって、負極を、構成元素として、スズと、コバルトと、炭素とを少なくとも含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、結着剤の融点以上の温度で加熱することにより形成するものである。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明の負極によれば、構成元素として、スズを含む負極活物質を含有するようにしたので、高容量を得ることができる。また、この負極活物質が構成元素としてコバルトを含み、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合を30質量%以上70質量%以下とするようにしたので、高容量を保ちつつ、充放電サイクル特性を向上させることができる。更に、この負極活物質が構成元素として炭素を含み、その含有量を9.9質量%以上29.7質量%以下とするようにしたので、充放電サイクル特性をより向上させることができる。加えて、上記した負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤を含有する前駆層が形成されたのち、その結着剤が溶解されているので、充放電に伴う負極活物質の膨張・収縮による電子伝導性の低下を抑制することができる。よって、この負極を用いた本発明の電池によれば、高容量を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

40

50

## 【0014】

本発明の負極および電池の製造方法によれば、構成元素として、スズと、コバルトと、炭素とを少なくとも含有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下で、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分として含む共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、結着剤の融点以上の温度で加熱するようにしたので、本発明の負極および電池を容易に製造することができる。

## 【0015】

また、負極活物質と結着剤とを、結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いて混合し、前駆層を形成するようにすれば、結着剤による負極活物質の被覆度を低減することができる。負極における電極反応物質の吸蔵および放出を良好に行わせることができる。よって、充放電サイクル特性をより向上させることができる。

10

## 【0016】

特に、水を含む分散媒を用いて前駆層を形成するようにすれば、結着剤による負極活物質の被覆度をより低減することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

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。

## 【0018】

図1は、本発明の一実施の形態に係る負極10の構成を表したものである。負極10は、例えば、一对の対向面を有する負極集電体11と、負極集電体11の片面に設けられた負極活物質層12とを有している。なお、図示しないが、負極集電体11の両面に負極活物質層12を設けるようにしてもよい。

20

## 【0019】

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、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料により構成されている。特に、銅は高い電気伝導性を有するので好ましい。

## 【0020】

負極活物質層12は、例えば、リチウムなどと反応可能であり、構成元素として、スズとコバルトとを含む負極活物質を含有している。スズは単位質量あたりのリチウムの反応量が高く、高い容量を得ることができるからである。また、スズ単体では十分な充放電サイクル特性を得ることは難しいが、コバルトを含むことにより充放電サイクル特性を向上させることができるからである。

30

## 【0021】

この負極活物質におけるコバルトの含有量は、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合で、30質量%以上70質量%以下の範囲内であることが好ましく、30質量%以上60質量%以下の範囲内であればより好ましい。割合が低いとコバルトの含有量が低下し十分な充放電サイクル特性が得られず、また、割合が高いとスズの含有量が低下し、従来の負極材料、例えば炭素材料を上回る容量が得られないからである。

40

## 【0022】

この負極活物質は、また、構成元素として、スズおよびコバルトに加えて炭素を含んでいる。炭素を含むことにより充放電サイクル特性をより向上させることができるからである。炭素の含有量は、9.9質量%以上29.7質量%以下の範囲内であることが好ましく、14.9質量%以上29.7質量%以下の範囲内、特に16.8質量%以上24.8質量%以下の範囲内であればより好ましい。この範囲内において高い効果を得ることができるからである。

## 【0023】

この負極活物質は、構成元素として、これらに加えて、ケイ素を含んだ方が好ましい場合もある。ケイ素は単位質量あたりのリチウムの反応量が高く、容量をより向上させるこ

50

とができるからである。ケイ素の含有量は、0.5質量%以上7.9質量%以下の範囲内であることが好ましい。少ないと容量を高くする効果が十分でなく、多いと充放電に伴い微粉化して充放電サイクル特性を低下させてしまうからである。

【0024】

この負極活物質は、また、構成元素として、鉄、ニッケルおよびクロム(Cr)からなる群のうちの少なくとも1種を含んだ方が好ましい場合もある。サイクル特性をより向上させることができるからである。鉄の含有量は、0.3質量%以上5.9質量%以下の範囲内であることが好ましい。また、ニッケルおよびクロムの含有量は、0.1質量%以上3.0質量%以下の範囲内であることが好ましい。少ないと充放電サイクル特性を向上させる効果が十分でなく、また、多いとスズの含有量が低下し十分な容量が得られないから

10

【0025】

この負極活物質は、更にまた、構成元素として、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムおよびビスマスからなる群のうちの少なくとも1種を含んだ方が好ましい場合もある。サイクル特性をより向上させることができるからである。これらの含有量は、14.9質量%以下の範囲内であることが好ましく、2.4質量%以上14.9質量%以下の範囲内、特に4.0質量%以上12.9質量%以下の範囲内であればより好ましい。少ないと十分な効果が得られず、多いとスズの含有量が低下して十分な容量が得られず、また充放電サイクル特性も低下してしまうからである。これらの元素は、ケイ素、鉄、ニッケルあるいはクロムと共に含まれていてもよい

20

【0026】

また、この負極活物質は、結晶性の低いまたは非晶質な相を有している。この相は、リチウムなどと反応可能な反応相であり、これにより優れた充放電サイクル特性を得ることができるようになってきている。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK $\alpha$ 線を用い、挿引速度を1°/minとした場合に、回折角2 $\theta$ で1.0°以上であることが好ましい。リチウムなどをより円滑に吸蔵および放出させることができると共に、電解質との反応性をより低減させることができるからである。

【0027】

なお、X線回折により得られた回折ピークがリチウムなどと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムなどとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較することにより容易に判断することができる。例えば、リチウムなどとの電気化学的反応の前後において回折ピーク的位置が変化すれば、リチウムなどと反応可能な反応相に対応するものである。この負極活物質では、結晶性の低いまたは非晶質な反応相の回折ピークが例えば2 $\theta$  = 20° ~ 50°の間に見られる。この結晶性の低いまたは非晶質な反応相は、例えば上述した各構成元素を含んでおり、主に炭素により低結晶化または非晶質化しているものと考えられる。

30

【0028】

なお、この負極活物質は、この結晶性の低いまたは非晶質な相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を有している場合もある。

40

【0029】

更に、この負極活物質は、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

【0030】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。このXPSは、軟X線(市販の装置ではAl-K $\alpha$ 線、またはMg-K $\alpha$ 線を用いる)を試料表面に照射し、試料表面から飛び出し

50

てくる光電子の運動エネルギーを測定することによって、試料表面から数 nm の領域の元素組成、および元素の結合状態を調べる方法である。

【0031】

元素の内殻軌道電子の束縛エネルギーは、第1近似的には、元素上の電荷密度と関連して変化する。例えば、炭素元素の電荷密度が近傍に存在する元素との相互作用により減少した場合には、2p電子などの外殻電子が減少しているため、炭素元素の1s電子は殻から強い束縛力を受けることになる。すなわち、元素の電荷密度が減少すると、束縛エネルギーは高くなる。XPSでは、束縛エネルギーが高くなると、高いエネルギー領域にピークはシフトするようになっている。

【0032】

XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0 eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5 eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8 eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5 eVよりも低い領域に現れる。すなわち、負極活物質について得られるC1sの合成波のピークが284.5 eVよりも低い領域に現れる場合には、負極活物質に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

【0033】

なお、負極活物質のXPS測定に際しては、表面が表面汚染炭素で覆われている場合、XPS装置に付属のアルゴンイオン銃で表面を軽くスパッタすることが好ましい。また、測定対象の負極活物質が後述のように電池の負極中に存在する場合には、電池を解体して負極を取り出した後、炭酸ジメチルなどの揮発性溶媒で洗浄するとよい。負極の表面に存在する揮発性の低い溶媒と電解質塩とを除去するためである。これらのサンプリングは、不活性雰囲気下で行うことが望ましい。

【0034】

また、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8 eVとし、これをエネルギー基準とする。なお、XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークと負極活物質中の炭素のピークとを含んだ形として得られるため、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、負極活物質中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8 eV)とする。

【0035】

この負極活物質は、例えば各構成元素の原料を混合して電気炉、高周波誘導炉あるいはアーク溶解炉などにより溶解しその後凝固することにより、また、ガスアトマイズあるいは水アトマイズなどの各種アトマイズ法、各種ロール法、またはメカニカルアロイング法あるいはメカニカルミリング法などのメカノケミカル反応を利用した方法により製造することができる。中でも、メカノケミカル反応を利用した方法により製造することが好ましい。負極活物質を低結晶化あるいは非晶質な構造とすることができるからである。この方法には、例えば、遊星ボールミル装置を用いることができる。

【0036】

原料には、各構成元素の単体を混合して用いてもよいが、炭素以外の構成元素の一部については合金を用いることが好ましい。このような合金に炭素を加えてメカニカルアロイング法により合成することにより、低結晶化あるいは非晶質な構造を有するようことができ、反応時間の短縮も図ることができるからである。なお、原料の形態は粉体であってもよいし、塊状であってもよい。

【0037】

原料として用いる炭素には、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイト、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭およびカーボンブラッ

10

20

30

40

50

クなどの炭素材料のいずれか1種または2種以上を用いることができる。このうち、コークス類には、ピッチコークス，ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。これらの炭素材料の形状は、繊維状，球状，粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。

**【0038】**

負極活物質層12は、また、結着剤を含んでいる。この結着剤は、融点以上の温度で加熱されて溶融されていることが好ましい。上述した負極活物質は充放電に伴い膨張・収縮し、負極10における電子伝導性が低下してしまうが、結着剤が溶融されていることにより、電子伝導性の低下を抑制することができるからである。

10

**【0039】**

結着剤は、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含有している。共重合体の具体例としては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、あるいはこれらに更に他のエチレン性不飽和モノマーを共重合したものなどが挙げられる。共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸エステル，メタクリル酸エステル，酢酸ビニル，アクリロニトリル，アクリル酸，メタクリル酸，無水マレイン，ブタジエン，スチレン，N-ビニルピロリドン，N-ビニルピリジン，グリシジルメタクリレート，ヒドロキシエチルメタクリレートあるいはメチルビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

20

**【0040】**

負極活物質層12は、必要に応じて導電助剤を含んでいる。この導電助剤は、充放電に伴い負極活物質が膨張・収縮しても、負極活物質層12の内部および負極活物質層12と負極集電体11との間における電子伝導性を確保するためのものである。

**【0041】**

導電助剤としては、例えば、鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛あるいは土状黒鉛などの天然黒鉛類、石油コークス，石炭コークス，メソフェーズピッチ，あるいはポリアクリロニトリル(PAN)，レーヨン，ポリアミド，リグニン，ポリビニルアルコールなどを高温で焼成したもの，気相成長炭素繊維あるいはカーボンナノチューブなどの人造黒鉛類、アセチレンブラック，ファーネスブラック，ケッチェンブラック，チャンネルブラック，ランプブラックあるいはサーマルブラックなどのカーボンブラック類、アスファルトピッチ，コールタール，活性炭，メソフェーズピッチあるいはポリアセンなどの炭素材料、銅，ニッケル，アルミニウム，銀などの金属粉類あるいは金属繊維類、酸化亜鉛あるいはチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、または酸化チタンなどの導電性金属酸化物が挙げられる。中でも、天然黒鉛あるいは気相成長炭素繊維，カーボンナノチューブなどの人造黒鉛に代表されるグラファイト類、またはカーボンブラック類が好ましい。導電助剤は、1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

30

**【0042】**

負極活物質層12は、また、上述した負極活物質に加えて他の負極活物質を含んでもよい。他の負極活物質としては、例えば、リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素材料が挙げられる。この炭素材料は、充放電サイクル特性を向上させることができると共に、導電助剤としても機能するので好ましい。炭素材料としては、例えば、負極活物質を製造する際に用いたものと同様のものが挙げられる。

40

**【0043】**

負極10は、例えば、次のようにして製造することができる。

**【0044】**

まず、負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電助剤とを分散媒に分散し、負極合剤スラリーとする。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、水、トルエン

50

、キシレン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフランあるいはジオキサンが挙げられる。中でも、結着剤に対する膨潤度が10%以下のものが好ましい。結着剤が分散媒に溶解せず、粒子状として存在するので、結着剤による負極活物質の被覆度を低減することができるからである。このような分散媒は、使用する結着剤により異なるが、水、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフランあるいはジオキサンなどであり、中でも、水、エタノールあるいはメチルイソブチルケトンが好ましく、特に結着剤に対して膨潤度がほぼ0%である水が望ましい。このような分散媒は、1種類を単独で用いてもよく、結着剤に対する膨潤度が10%と以下となれば2種以上を混合して用いてもよい。

10

## 【0045】

なお、結着剤に対する分散媒の膨潤度は、結着剤を分散媒中に72時間浸漬した後の結着剤の体積変化率、すなわち浸漬により増加した体積の割合により求める。分散媒に対する結着剤の溶解度が低い場合、結着剤は膨潤してから溶解するので、膨潤度が10%以下というのは、分散媒に結着剤が溶解しないことを意味する。

## 【0046】

負極合剤スラリーに用いる結着剤の平均粒子径は30 $\mu$ m以下であることが好ましく、1 $\mu$ m以下であればより好ましい。平均粒子径が大きくなると均一な分散が難しくなり、充放電サイクル特性が低下してしまうと共に、電極の成型も難しくなるからである。ここでいう平均粒子径とは一次粒子のメジアン径のことであり、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定される。

20

## 【0047】

なお、この負極合剤スラリーには、必要に応じて増粘剤および分散助剤などを添加してもよい。増粘剤としては、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、ナトリウム塩あるいはカリウム塩、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、またはジアセチルセルロースが挙げられる。中でも、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩あるいはナトリウム塩が好ましい。安定したスラリー特性を得ることができ、また、電極の反応を損なわないからである。増粘剤は1種類を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

30

## 【0048】

分散助剤としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸あるいはステアロール酸などの脂肪酸、これら脂肪酸とアルカリ金属(Li、Na、Kなど)あるいはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Baなど)とからなる金属石鹸、脂肪族アミン、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などのカップリング剤、高級アルコール、ポリアルキレンオキサイドリン酸エステル、アルキルリン酸エステル、アルキルホウ酸エステル、サルコシネート類、ポリアルキレンオキサイドエステル類あるいはレシチンなどの化合物、アルキレノキサイド系あるいはグリセリン系などのノニオン性界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ホスホニウムあるいはスルホニウムなどのカチオン性界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステルあるいはリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アミノ酸、アミノスルホン酸、あるいはアミノアルコールの硫酸エステルもしくはリン酸エステルなどの両性界面活性剤、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコールもしくはその変性体、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレートあるいはスチレン-マレイン酸共重合体などの水溶性ポリマー類が挙げられる。分散助剤は1種類を単独で用いてもよいが、2種以上

40

50

を混合して用いてもよい。

【 0 0 4 9 】

負極合剤スラリーは、分散媒に負極活物質、結着剤および必要に応じて導電助剤などを同時に添加して分散させた状態として使用してもよいし、また、結着剤を単独で、あるいは分散助剤と共に分散媒に分散させた、いわゆるディスパージョンあるいはエマルジョンと呼ばれる分散状態にしてから、負極活物質および必要に応じて導電助剤などと混合して使用してもよい。

【 0 0 5 0 】

負極活物質、結着剤および導電助剤などの混合、混練、あるいは分散媒への分散には、公知のニーダー、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、あるいはサンドミルなどのいずれの混合攪拌機を用いてもよい。

10

【 0 0 5 1 】

次いで、この負極合剤スラリーをドクターブレード法などにより負極集電体 1 1 に均一に塗布し、塗布層を形成する。続いて、この塗布層を乾燥させて分散媒を除去したのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して前駆層を形成する。そののち、この前駆層を、結着剤の融点以上の温度で加熱して結着剤を溶融し、負極活物質層 1 2 を形成する。これにより、図 1 に示した負極 1 0 が得られる。

【 0 0 5 2 】

この負極 1 0 は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【 0 0 5 3 】

( 第 1 の電池 )

図 2 はその二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池はいわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶 2 1 の内部に、帯状の正極 3 1 と帯状の負極 1 0 とがセパレータ 3 2 を介して積層し巻回された巻回電極体 3 0 を有している。電池缶 2 1 は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶 2 1 の内部には、液状の電解質である電解液が注入され、セパレータ 3 2 に含浸されている。また、巻回電極体 3 0 を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板 2 2 , 2 3 がそれぞれ配置されている。

20

【 0 0 5 4 】

電池缶 2 1 の開放端部には、電池蓋 2 4 と、この電池蓋 2 4 の内側に設けられた安全弁機構 2 5 および熱感抵抗素子 ( Positive Temperature Coefficient ; P T C 素子 ) 2 6 とが、ガスケット 2 7 を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶 2 1 の内部は密閉されている。電池蓋 2 4 は、例えば、電池缶 2 1 と同様の材料により構成されている。安全弁機構 2 5 は、熱感抵抗素子 2 6 を介して電池蓋 2 4 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より電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板 2 5 A が反転して電池蓋 2 4 と巻回電極体 3 0 との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子 2 6 は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 2 7 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

30

【 0 0 5 5 】

巻回電極体 3 0 は、例えば、センターピン 3 3 を中心に巻回されている。巻回電極体 3 0 の正極 3 1 にはアルミニウムなどよりなる正極リード 3 4 が接続されており、負極 1 0 にはニッケルなどよりなる負極リード 3 5 が接続されている。正極リード 3 4 は安全弁機構 2 5 に溶接されることにより電池蓋 2 4 と電氣的に接続されており、負極リード 3 5 は電池缶 2 1 に溶接され電氣的に接続されている。

40

【 0 0 5 6 】

図 3 は図 2 に示した巻回電極体 3 0 の一部を拡大して表すものである。負極 1 0 は上述した構成を有している。これにより、高い容量を保ちつつ、充放電サイクル特性を向上させることができるようになっている。なお、図 3 では、負極活物質層 1 2 は、負極集電体 1 1 の両面に形成されているように表されている。

50

## 【 0 0 5 7 】

正極 3 1 は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体 3 1 A の両面あるいは片面に正極活物質層 3 1 B が設けられた構造を有している。正極集電体 3 1 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層 3 1 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、必要に応じて人造黒鉛あるいはカーボンブラックなどの導電助剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。

## 【 0 0 5 8 】

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、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$  あるいは  $V_2O_5$  などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物などや、化学式が  $Li_xM_1O_2$  ( $M_1$  は 1 種以上の遷移金属を表す。 $x$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0.05 < x < 1.10$  である。) で表される化合物を主体とするリチウム複合酸化物、または特定のポリマーなどが挙げられる。正極材料は、1 種類を単独で用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

10

## 【 0 0 5 9 】

中でも、化学式  $Li_xM_1O_2$  において、遷移金属  $M_1$  としてコバルト、ニッケルおよびマンガンからなる群のうち少なくとも 1 種を含むリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_yNi_zCo_{1-z}O_2$  ( $y$  および  $z$  は電池の充放電状態によって異なり、一般に  $0 < y < 1$ 、 $0.7 < z < 1.0$  である。) 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などが挙げられる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるからである。

20

## 【 0 0 6 0 】

セパレータ 3 2 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製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質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。

## 【 0 0 6 1 】

セパレータ 3 2 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、例えば有機溶媒などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩とを含んでいる。非水溶媒には、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ビニレン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、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、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、あるいはプロピオン酸エステルが用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

30

## 【 0 0 6 2 】

電解質塩には、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $LiCl$  あるいは  $LiBr$  が用いられる。これらは単独で使用してもよく、複数種を混合して用いてもよい。

## 【 0 0 6 3 】

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。

40

## 【 0 0 6 4 】

まず、例えば、上述したようにして負極 1 0 を作製する。次いで、例えば、正極材料と、必要に応じて導電助剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンなどの分散媒に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体 3 1 A に塗布し分散媒を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層 3 1 B を形成し、正極 3 1 を作製する。

## 【 0 0 6 5 】

続いて、正極集電体 3 1 A に正極リード 3 4 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 1 1 に負極リード 3 5 を溶接などにより取り付けると共に、正極 3 1 と負極 1

50

0とをセパレータ32を介して積層して巻回し、正極リード34の先端部を安全弁機構25に溶接すると共に、負極リード35の先端部を電池缶21に溶接して、巻回した正極31および負極10を一对の絶縁板22, 23で挟み電池缶21の内部に収納する。次いで、例えば、電解質を電池缶21の内部に注入し、セパレータ32に含浸させる。そののち、電池缶21の開口端部に電池蓋24, 安全弁機構25および熱感抵抗素子26をガスケット27を介してかしめることにより固定する。これにより、図2および図3に示した二次電池が形成される。

#### 【0066】

この二次電池では、充電を行うと、正極活物質層31Bからリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、負極活物質層12に吸蔵される。次いで、放電を行うと、負極活物質層12からリチウムイオンが放出され、セパレータ32に含浸された電解質を介して、正極活物質層31Bに吸蔵される。ここでは、負極10が、スズ、コバルトおよび炭素を上述した割合で含む負極活物質を含有しているので、高い容量を保ちつつ、サイクル特性が改善される。また、結着剤が融点以上の温度で加熱されて溶融されているので、負極活物質の充放電に伴う膨張・収縮による電子伝導性の低下が抑制される。

10

#### 【0067】

このように本実施の形態に係る負極10によれば、構成元素として、スズを含む負極活物質を含有するようにしたので、高容量を得ることができる。また、この負極活物質が構成元素としてコバルトを含み、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合を30質量%以上70質量%以下とするようにしたので、高容量を保ちつつ、充放電サイクル特性を向上させることができる。更に、この負極活物質が構成元素として炭素を含み、その含有量を9.9質量%以上29.7質量%以下とするようにしたので、充放電サイクル特性をより向上させることができる。加えて、融点以上の温度で加熱されて溶融されたポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分とする共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤を含有するようにしたので、充放電に伴う負極活物質の膨張・収縮による電子伝導性の低下を抑制することができる。よって、この負10を用いた本発明の電池によれば、高容量を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

20

#### 【0068】

本実施の形態に係る負極10および電池の製造方法によれば、構成元素として、スズとコバルトと、炭素とを少なくとも含有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下で、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下である負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンを成分として含む共重合体からなる群のうちの少なくとも1種を含む結着剤とを含有する前駆層を形成したのち、前記結着剤の融点以上の温度で加熱するようにしたので、本発明の負極および電池を容易に製造することができる。

30

#### 【0069】

また、負極活物質と結着剤とを、結着剤に対する膨潤度が10%以下の分散媒を用いて混合し、前駆層を形成するようにすれば、結着剤による負極活物質の被覆度を低減することができる。負極10におけるリチウムの吸蔵および放出を良好に行わせることができる。よって、充放電サイクル特性をより向上させることができる。

40

#### 【0070】

特に、水を含む分散媒を用いて前駆層を形成するようにすれば、結着剤による負極活物質の被覆度をより低減することができる。

#### 【0071】

##### (第2の電池)

図4は、第2の二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、正極リード41および負極リード42が取り付けられた巻回電極体40をフィルム状の外装部材50の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

50

## 【 0 0 7 2 】

正極リード 4 1 , 負極リード 4 2 は、それぞれ、外装部材 5 0 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。正極リード 4 1 および負極リード 4 2 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ており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

## 【 0 0 7 3 】

外装部材 5 0 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 5 0 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と巻回電極体 4 0 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 5 0 と正極リード 4 1 および負極リード 4 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 5 1 が挿入されている。密着フィルム 5 1 は、正極リード 4 1 および負極リード 4 2 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。

## 【 0 0 7 4 】

なお、外装部材 5 0 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するようにしてもよい。

## 【 0 0 7 5 】

図 5 は、図 4 に示した巻回電極体 4 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。巻回電極体 4 0 は、正極 4 3 と負極 1 0 とをセパレータ 4 4 および電解質層 4 5 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 4 6 により保護されている。

## 【 0 0 7 6 】

正極 4 3 は、正極集電体 4 3 A の片面あるいは両面に正極活物質層 4 3 B が設けられた構造を有している。負極 1 0 は、負極集電体 1 1 の片面あるいは両面に負極活物質層 1 2 が設けられた構造を有しており、負極活物質層 1 2 の側が正極活物質層 4 3 B と対向するように配置されている。正極集電体 4 3 A、正極活物質層 4 3 B、およびセパレータ 4 4 の構成は、それぞれ上述した正極集電体 3 1 A、正極活物質層 3 1 B、およびセパレータ 3 2 と同様である。

## 【 0 0 7 7 】

電解質層 4 5 は、電解液と、この電解液を保持する保持体となる高分子化合物とを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル状の電解質 4 5 は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液を防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩）の構成は、図 2 に示した円筒型の二次電池と同様である。高分子化合物は、例えば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素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

## 【 0 0 7 8 】

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 7 9 】

まず、正極 4 3 および負極 1 0 のそれぞれに、溶媒と、電解質塩と、高分子化合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質層 4 5 を形成する。そののち、正極集電体 4 3 A の端部に正極リード 4 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 1 1 の端部に負極リード 4 2 を溶接により取り付ける。次いで、電解質層 4 5 が形成された正極 4 3 と負極 1 0 とをセパレータ 4 4 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 4 6 を接着して巻回電極体 4 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 5 0 の間に巻回電極体 4 0 を挟み込み、外装部材 5 0 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、正極リード 4 1 およ

10

20

30

40

50

び負極リード42と外装部材50との間には密着フィルム51を挿入する。これにより、図4および図5に示した二次電池が完成する。

【0080】

また、この二次電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述したようにして正極43および負極10を作製し、正極43および負極10に正極リード41および負極リード42を取り付けたのち、正極43と負極10とをセパレータ44を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ46を接着して、巻回電極体40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50で挟み、一边を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材50の内部に収納する。続いて、溶媒と、電解質塩と、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とを用意し、外装部材50の内部に注入する。

10

【0081】

電解質用組成物を注入したのち、外装部材50の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。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層45を形成し、図4に示した二次電池を組み立てる。

【0082】

この二次電池は、第1の二次電池と同様に作用し、同様の効果を得ることができる。

【0083】

(第3の電池)

図6は、第3の二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、正極リード61が取り付けられた正極62と、負極リード63が取り付けられた負極10とを、電解質層64を介して対向配置させた平板状の電極体60をフィルム状の外装部材65に収容したものである。外装部材65の構成は、上述した外装部材50と同様である。

20

【0084】

正極62は、正極集電体62Aに正極活物質層62Bが設けられた構造を有している。負極10は、負極活物質層12の側が正極活物質層62Bと対向するように配置されている。正極集電体62A、正極活物質層62Bの構成は、それぞれ上述した正極集電体31A、正極活物質層31Bと同様である。

【0085】

電解質層64は、例えば、固体電解質により構成されている。固体電解質には、例えば、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は、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを含むものなどが挙げられる。高分子固体電解質は、主に、電解質塩と電解質塩を溶解する高分子化合物とからなるものである。高分子固体電解質の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または共重合させて用いることができる。

30

【0086】

高分子固体電解質は、例えば、高分子化合物と、電解質塩と、混合溶剤とを混合したのち、混合溶剤を揮発させて形成することができる。また、電解質塩と、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、混合溶剤に溶解させ、混合溶剤を揮発させたのち、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形成することもできる。

40

【0087】

無機固体電解質は、例えば、正極62あるいは負極10の表面にスパッタリング法、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、あるいはCVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの気相法、またはゾルゲル法などの液相法により形成することができる。

【0088】

この二次電池は、第1または第2の二次電池と同様に作用し、同様の効果を得ることが

50

できる。

【実施例】

【0089】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0090】

(実施例1-1)

まず、負極活物質を作製した。原料としてコバルト粉末と、スズ粉末と、グラファイト粉末とを用意し、コバルト粉末とスズ粉末とを合金化してコバルト・スズ合金粉末を作製したのち、この合金粉末にグラファイト粉末を加えて乾式混合した。その際、原料比は、質量比で、コバルト粉末：スズ粉末：グラファイト粉末 = 29.6 : 50.4 : 20とした。続いて、この混合物20gを直径9mmの鋼玉約400gと共に、伊藤製作所製の遊星ボールミルの反応容器中にセットした。次いで、反応容器中をアルゴン雰囲気置換し、毎分250回転の回転速度による10分間の運転と、10分間の休止とを運転時間の合計が30時間になるまで繰り返した。そののち、反応容器を室温まで冷却して合成された負極活物質粉末を取り出し、200メッシュのふるいを通して粗粉を取り除いた。

【0091】

得られた負極活物質について組成の分析を行った。炭素の含有量は、炭素・硫黄分析装置により測定し、コバルトおよびスズの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により測定した。その結果、コバルトの含有量は29.3質量%、スズの含有量は49.9質量%、炭素の含有量は19.8質量%であった。また、得られた負極活物質についてX線回折を行ったところ、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に広い半値幅を有する回折ピークが観察された。この回折ピークの半値幅を測定したところ、 $1.0^\circ$ 以上であった。更に、この負極活物質についてXPSを行ったところ、図7に示したようにピークP1が得られた。ピークP1を解析すると、表面汚染炭素のピークP2と、ピークP2よりも低エネルギー側に負極活物質中におけるC1sのピークP3とが得られた。このピークP3は、284.5 eVよりも低い領域に得られた。すなわち、負極活物質中の炭素が他の元素と結合していることが確認された。

【0092】

この負極活物質70質量部と、他の負極活物質であり導電助剤でもある人造黒鉛20質量部と、導電助剤であるカーボンブラック2質量部と、結着剤として平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 、融点170の特性を示すポリフッ化ビニリデン6質量部と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩2質量部とを秤量し、分散媒を用いてプラネタリーミキサーにより混合し、負極合剤スラリーを調製した。分散媒は、結着剤に対する膨潤度が0%である純水とした。

【0093】

続いて、この負極合剤スラリーを帯状の銅箔よりなる負極集電体11の上に塗布し、乾燥させたのちロールプレス機で圧縮成型して前駆層を形成した。次いで、この前駆層を真空雰囲気中において200で2時間熱処理を行うことにより結着剤を溶解して負極活物質層12を形成し、負極10を作製した。そののち、負極集電体11の一端にニッケル製の負極リード35を取り付けた。

【0094】

また、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを0.5 : 1のモル比で混合し、空気中において900で5時間焼成してリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。この $\text{LiCoO}_2$  91質量部と、導電助剤としてグラファイト6質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合し、分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとした。そののち、この正極合剤スラリーを帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体31Aの両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層31Bを形成し正極31を作製した。そののち、正極集電体31Aの一端にアルミニウム製の正極リード34を取り付けた。

【0095】

正極 31 および負極 10 をそれぞれ作製したのち、厚み 25  $\mu\text{m}$  の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ 32 を用意し、負極 10、セパレータ 32、正極 31、セパレータ 32 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回して巻回電極体 30 を作製した。

【0096】

巻回電極体 30 を作製したのち、巻回電極体 30 を一対の絶縁板 22、23 で挟み、負極リード 35 を電池缶 21 に溶接すると共に、正極リード 34 を安全弁機構 25 に溶接して、巻回電極体 30 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 21 の内部に収納した。そののち、電池缶 21 の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、炭酸エチレンと炭酸ジメチルとを 1 : 1 の体積比で混合した溶媒に、電解質塩として  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol / l となるように溶解させたものを用いた。

10

【0097】

電池缶 21 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 27 を介して電池蓋 24 を電池缶 21 にかしめることにより図 2 に示した円筒型の二次電池を得た。

【0098】

実施例 1 - 1 に対する比較例 1 - 1 として、前駆層の熱処理を行わずに負極 10 を作製したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

【0099】

比較例 1 - 2 として、グラファイトを用いなかったことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にして負極活物質を合成し、二次電池を作製した。コバルト粉末とスズ粉末との原料比は、質量比で、コバルト粉末 : スズ粉末 = 37.0 : 63.0 とした。また、負極活物質について、実施例 1 - 1 と同様にして組成の分析を行ったところ、コバルトの含有量は 36.6 質量%、スズの含有量は 62.4 質量%であった。更に、XPS を行ったところ、図 8 に示したようにピーク P4 が得られ、これを解析したところ、表面汚染炭素のピーク P2 のみが見られた。加えて、比較例 1 - 3 として、前駆層の熱処理を行わずに負極 10 を作製したことを除き、他は比較例 1 - 2 と同様にして二次電池を作製した。

20

【0100】

比較例 1 - 4 として、コバルトとスズと炭素とを含む負極活物質に代えて、人造黒鉛を用いて負極 10 を作製したことを除き、すなわち、人造黒鉛を合計で 90 質量部として負極を作製したことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。また、比較例 1 - 5 として、前駆層の熱処理を行わずに負極 10 を作製したことを除き、他は比較例 1 - 4 と同様にして二次電池を作製した。

30

【0101】

得られた実施例 1 - 1 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 の二次電池について充放電試験を行い、放電容量、充放電効率、および充放電サイクル特性をそれぞれ求めた。その際、充電は、23 で 0.5 C の定電流充電を上限 4.2 V まで行った後、4.2 V で 4 時間にわたり定電圧充電を行い、放電は、0.5 C の定電流放電を終止電圧 2.5 V まで行った。なお、放電容量は、1 サイクル目の放電容量について実施例 1 - 1 の値を 100 とした場合の相対値で求めた。また、充放電効率は、1 サイクル目の充電量に対する放電量の割合から求めた。更に、充放電サイクル特性は、上述した条件で 100 サイクル充放電を行い、1 サイクル目の放電容量を 100 としたときの 100 サイクル目の放電容量の割合から求めた。それらの結果を表 1 に示す。なお、負極活物質の各構成元素の前に記載した数値は、各構成元素の含有量を質量比で表したものである。また、0.5 C は、理論容量を 2 時間で放出できる電流値である。

40

【0102】

【表 1】

	負極活物質	結着剤 の溶融	放電容量 (相対値)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1-1	29.3Co-49.9Sn-19.8C + 人造黒鉛	有	100	84	80
比較例 1-1	29.3Co-49.9Sn-19.8C + 人造黒鉛	無	100	84	50
比較例 1-2	36.6Co-62.4Sn + 人造黒鉛	有	75	80	10
比較例 1-3	36.6Co-62.4Sn + 人造黒鉛	無	75	80	10
比較例 1-4	人造黒鉛	有	70	90	35
比較例 1-5	人造黒鉛	無	70	89	35

## 【0103】

表 1 から分かるように、スズとコバルトと炭素とを含有し、炭素の含有量が 9.9 質量% 以上 29.7 質量% 以下で、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量% 以上 70 質量% 以下である負極活物質を用いた実施例 1-1 によれば、炭素を含有しない負極活物質を用いた比較例 1-2、あるいは他の負極活物質を用いた比較例 1-4 よりも高い容量維持率が得られた。また、結着剤を溶融させることによる容量維持率の改善効果は、炭素を含有しない負極活物質を用いた比較例 1-2, 1-3、あるいは他の負極活物質を用いた比較例 1-4, 1-5 では、ほとんど見られなかったのに対して、実施例 1-1, 比較例 1-1 では、飛躍的に向上した。

## 【0104】

すなわち、スズとコバルトと炭素とを含有し、炭素の含有量が 9.9 質量% 以上 29.7 質量% 以下で、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が 30 質量% 以上 70 質量% 以下である負極活物質を用い、結着剤を融点以上の温度で加熱して溶融するようにした場合に、充放電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。

## 【0105】

(実施例 2-1, 2-2)

負極合剤スラリーの分散媒に結着剤に対する膨潤度が 8.1% であるメチルイソブチルケトン、または 10% よりも大きい N-メチル-2-ピロリドンを用いたことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。なお、分散媒の N-メチル-2-ピロリドンに対して結着剤のポリフッ化ビニリデンはよく溶解し、N-メチル-2-ピロリドンのポリフッ化ビニリデンに対する膨潤度はほぼ無限大である。

## 【0106】

実施例 2-2 に対する比較例 2-1 として、加熱処理を行わずに負極を製造したことを除き、他は実施例 2-2 と同様にして二次電池を作製した。

## 【0107】

得られた実施例 2-1, 2-2 および比較例 2-1 について、実施例 1-1 と同様にし

10

20

30

40

50

て放電容量、充放電効率および充放電サイクル特性を測定した。それらの結果を表2に示す。なお、初回放電容量は、実施例1-1の値を100とした場合の相対値で求めた。

【0108】

【表2】

	分散媒		結着剤 の溶融	放電容量 (相対値)	充放 電効率 (%)	容量 維持率 (%)
	種類	結着剤に対する 膨潤度(%)				
実施例 1-1	純水	0	有	100	84	80
実施例 2-1	メチルイソブチ ルケトン	8.1	有	80	80	75
実施例 2-2	N-メチル-2- ピロリドン	10 超 (ほぼ無限大)	有	75	70	60
比較例 1-1	純水	0	無	100	84	50
比較例 2-1	N-メチル-2- ピロリドン	10 超 (ほぼ無限大)	無	75	70	10

10

20

【0109】

表2から分かるように、実施例1-1と同様の結果が得られた。また、結着剤に対する膨潤度が8.1%である分散媒を用いた実施例2-1、更には、0%である純水を用いた実施例1-1では、10%超であるN-メチル-2-ピロリドンを用いた実施例2-2よりも、放電容量、充放電効率および容量維持率について高い値が得られた。

【0110】

すなわち、他の分散媒を用いても、結着剤を融点以上の温度で加熱して溶融するようになれば、充放電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。また、結着剤に対する膨潤度が10%以下である分散媒を用いて負極10を製造するようになれば、充放電サイクル特性を更に向上させることができることが分かった。

30

【0111】

(実施例3-1~3-4)

結着剤としてフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、またはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体を用いたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、分散媒としての純水は、これらの結着剤に対する膨潤度が0%である。

【0112】

得られた実施例3-1~3-4の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、放電容量、充放電効率、および充放電サイクル特性をそれぞれ求めた。それらの結果を表3に示す。なお、初回放電容量は、実施例1-1の値を100とした場合の相対値で求めた。

40

【0113】

【表 3】

	結着剤	放電容量 (相対値)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1-1	ポリフッ化ビニリデン	100	84	80
実施例 3-1	フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体	100	84	81
実施例 3-2	フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体	100	83	79
実施例 3-3	フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体	99	82	77
実施例 3-4	フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体	99	82	77

10

## 【0114】

表 3 から分かるように、実施例 1 - 1 と同等の結果が得られた。すなわち、結着剤としてフッ化ビニリデンを成分として有する共重合体を用いても、充放電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

## 【0115】

(実施例 4 - 1)

結着剤として平均粒子径が 30  $\mu\text{m}$  のポリフッ化ビニリデンを用いたことを除き、他は実施例 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

## 【0116】

得られた実施例 3 - 1 の二次電池についても、実施例 1 - 1 と同様にして、放電容量、充放電効率、および充放電サイクル特性をそれぞれ求めた。それらの結果を表 4 に示す。なお、初回放電容量は、実施例 1 - 1 の値を 100 とした場合の相対値で求めた。

30

## 【0117】

## 【表 4】

	結着剤の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	放電容量 (相対値)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例 1-1	1	100	84	80
実施例 4-1	30	98	80	60

40

## 【0118】

表 4 から分かるように、結着剤の平均粒子径がより小さい実施例 1 - 1 の方が、放電容量、充放電効率および容量維持率のいずれについても良好な値を得ることができた。すなわち、結着剤の平均粒子径は 30  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、1  $\mu\text{m}$  以下とすればより好ましいことが分かった。

## 【0119】

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 5)

50

前駆層の熱処理条件、すなわち結着剤を溶融する際の熱処理条件を表5に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。すなわち、熱処理は、実施例5-1では、真空中200で10分間行い、実施例5-2では、アルゴン雰囲気中200で2時間行い、実施例5-3では、窒素雰囲気中200で2時間行い、実施例5-4では、真空中180で2時間行い、実施例5-5では、大気中200で2時間行った。

【0120】

【表5】

	熱処理条件			放電容量 (相対値)	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
	雰囲気	温度	時間			
実施例1-1	真空	200℃	2hr	100	84	80
実施例5-1	真空	200℃	10min	100	85	78
実施例5-2	アルゴン	200℃	2hr	99	83	79
実施例5-3	窒素	200℃	2hr	98	81	75
実施例5-4	真空	180℃	2hr	99	85	77
実施例5-5	大気	200℃	2hr	98	80	73
比較例5-1	真空	160℃	2hr	98	79	35

【0121】

実施例5-1～5-5に対する比較例5-1として、前駆層の熱処理を、真空中160で2時間行ったことを除き、すなわち、結着剤を溶融しなかったことを除き、他は実施例5-1～5-5と同様にして二次電池を作製した。

【0122】

得られた実施例5-1～5-5および比較例5-1の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、放電容量、充放電効率、および充放電サイクル特性をそれぞれ求めた。それらの結果を表5に示す。なお、初回放電容量は、実施例1-1の値を100とした場合の相対値で求めた。

【0123】

表5から分かるように、結着剤であるポリフッ化ビニリデンの融点よりも高い温度で熱処理を行い、結着剤を溶融させた実施例5-1～5-5によれば、融点以下の温度で熱処理をして結着剤を溶融させなかった比較例5-1よりも容量維持率について、高い値が得られた。また、熱処理時間を10分間とした実施例5-1によれば、熱処理時間を2時間とした実施例1-1と同様に容量維持率について高い値が得られた。更に、熱処理を真空中、アルゴン雰囲気中あるいは窒素雰囲気中で行った実施例1-1、5-2、5-3によれば、大気で行った実施例5-5よりも、容量維持率は高かった。これは、大気中に含まれる酸素により負極活物質の一部が酸化されたためであると考えられる。

【0124】

すなわち、熱処理を結着剤の融点よりも高い温度で行い、結着剤を溶融するようになれば、熱処理の際の雰囲気、あるいは処理時間によらず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。

【0125】

(実施例6-1, 6-2)

コバルトとスズとグラファイトとの原料比を表6に示したように変化させて負極活物質を合成したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。具体的には、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合（以下、 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 比という）を37質量%で一定とし、炭素の原料比を10質量%、30質量%とした。

【0126】

【表6】

	原料比(質量%)			分析値(質量%)			放電容量 (相対値)	容量維持率 (%)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C		
実施例6-1	33.3	56.7	10	33.0	56.1	9.9	87	69
実施例1-1	29.6	50.4	20	29.3	49.9	19.8	100	80
実施例6-2	25.9	44.1	30	25.6	43.7	29.7	91	70

$$\frac{\text{Co}}{\text{Sn}+\text{Co}}=37 \text{ 質量\%}$$

【0127】

得られた実施例6-1、6-2の負極活物質について、実施例1-1と同様にして組成の分析を行った。それらの結果を表6に示す。また、これらの負極活物質についてX線回折を行ったところ、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の間に広い半値幅を有する回折ピークが観察された。これらの回折ピークの半値幅を測定したところ、いずれも $1.0^\circ$ 以上であった。更に、XPSを行ったところ、実施例6-1、6-2では、図7に示したようにピークP1が得られた。ピークP1を解析したところ、実施例1-1と同様に表面汚染炭素のピークP2と、負極活物質中におけるC1sのピークP3とが得られ、ピークP3は、いずれについても $284.5 \text{ eV}$ よりも低い領域に得られた。すなわち、負極活物質に含まれる炭素の少なくとも一部は、他の元素と結合していることが確認された。更にまた、二次電池についても、実施例1-1と同様にして、放電容量および充放電サイクル特性を調べた。それらの結果を表6に示す。なお、初回放電容量は、実施例1-1の値を100とした場合の相対値で求めた。

【0128】

表6から分かるように、実施例1-1と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質における炭素の含有量を9.9質量%以上29.7質量%とすれば、容量および充放電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。

【0129】

(実施例7-1、7-2)

コバルトとスズとグラファイトとの原料比を表7に示したように変化させて負極活物質を合成したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。具体的には、炭素の原料比を10質量%で一定とし、 $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ 比を30質量%、70質量%とした。

【0130】

10

20

30

40

【表 7】

	原料比 (質量%)			分析値 (質量%)			Co Sn+Co	放電容量 (相対値)	容量維持率 (%)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
実施例 7-1	27.0	63.0	10.0	26.7	62.4	9.9	30	86	66
実施例 6-1	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	37	87	69
実施例 7-2	63.0	27.0	10.0	62.4	26.7	9.9	70	68	83

10

## 【0131】

得られた実施例 7-1, 7-2 の負極活物質についても、実施例 1-1 と同様にして組成の分析を行った。それらの結果を表 7 に示す。また、これらの負極活物質について X 線回折を行ったところ、 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$  の間に広い半値幅を有する回折ピークが観察された。これらの回折ピークの半値幅を測定したところ、いずれも  $1.0^\circ$  以上であった。更に、XPS を行ったところ、実施例 7-1, 7-2 では、図 7 に示したようにピーク P1 が得られた。ピーク P1 を解析したところ、実施例 1-1 と同様に表面汚染炭素のピーク P2 と、負極活物質中における C 1s のピーク P3 とが得られ、ピーク P3 は、いずれについても  $284.5 \text{ eV}$  よりも低い領域に得られた。すなわち、負極活物質に含まれる炭素の少なくとも一部は、他の元素と結合していることが確認された。更にまた、二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、放電容量および充放電サイクル特性を調べた。それらの結果を実施例 6-1 の結果と共に表 7 に示す。なお、初回放電容量は、実施例 1-1 の値を 100 とした場合の相対値で求めた。

20

## 【0132】

表 7 から分かるように、Co / (Sn+Co) 比を 30 質量% 以上 70 質量% とした実施例 7-1, 7-2 によれば、実施例 6-1 と同様に放電容量および容量維持率について高い値が得られた。

30

## 【0133】

すなわち、負極活物質における Co / (Sn+Co) 比を 30 質量% 以上 70 質量% とすれば、容量および充放電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。

## 【0134】

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、シート型、および巻回構造を有する二次電池を具体的に挙げて説明したが、本発明は、コイン型、ボタン型あるいは角型などの外装部材を用いた他の形状を有する二次電池、または正極および負極を複数積層した積層構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。

40

## 【0135】

また、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場合について説明したが、負極活物質と反応可能であればナトリウム (Na) あるいはカリウム (K) などの長周期型周期表における他の 1 族の元素、またはマグネシウムあるいはカルシウム (Ca) などの長周期型周期表における 2 族の元素、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な正極活物質あるいは非水溶媒などは、その電極反応物質に応じて選択される。

50

【図面の簡単な説明】

【0136】

【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に示した負極を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【図3】図2に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る他の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図5】図4に示した巻回電極体のI-I線に沿った構成を表す断面図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る他の二次電池の構成を表す断面図である。

【図7】実施例で作製した負極活物質に係るX線光電子分光法により得られたピークの一列を表すものである。

10

【図8】比較例で作製した負極活物質に係るX線光電子分光法により得られたピークの一列を表すものである。

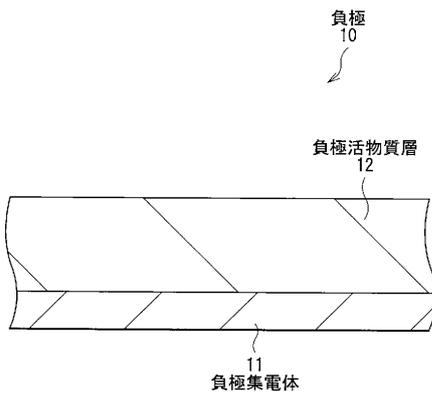
【符号の説明】

【0137】

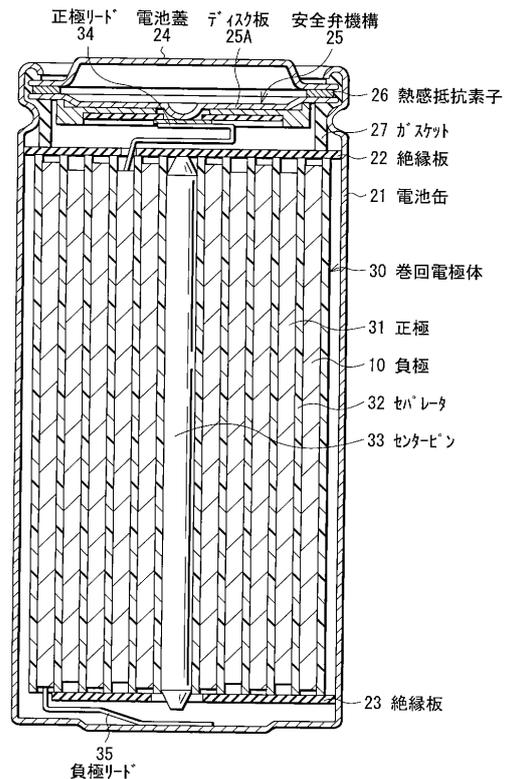
10...負極、11...負極集電体、12...負極活物質層、21...電池缶、22,23...絶縁板、24...電池蓋、25...安全弁機構、25A...ディスク板、26...熱感抵抗素子、27...ガスケット、30,40...巻回電極体、31,43,62...正極、31A,43A,62A...正極集電体、31B,43B,62B...正極活物質層、32,44...セパレータ、33...センターピン、34,41,61...正極リード、35,42,63...負極リード、45,64...電解質層、46...保護テープ、50,65...外装部材、51...密着フィルム、60...電極体。

20

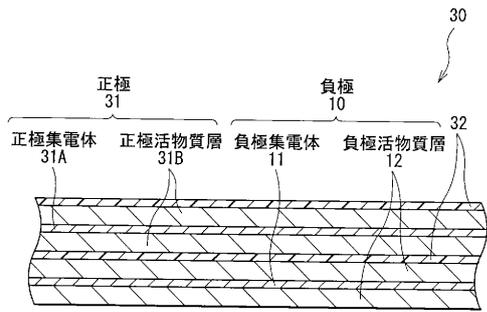
【図1】



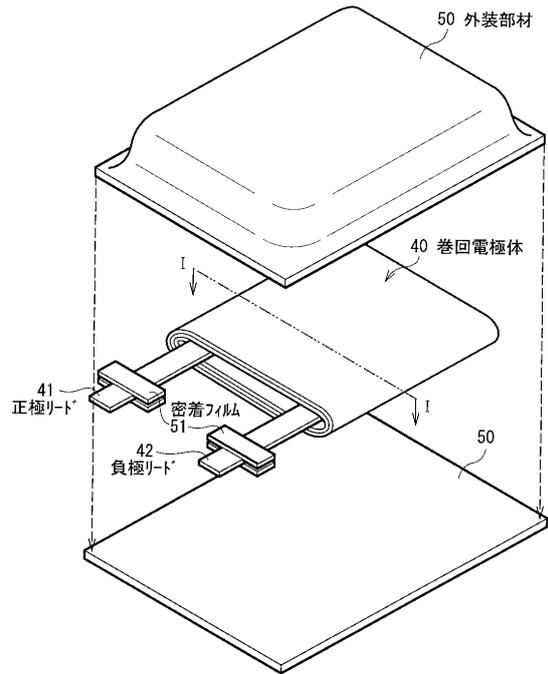
【図2】



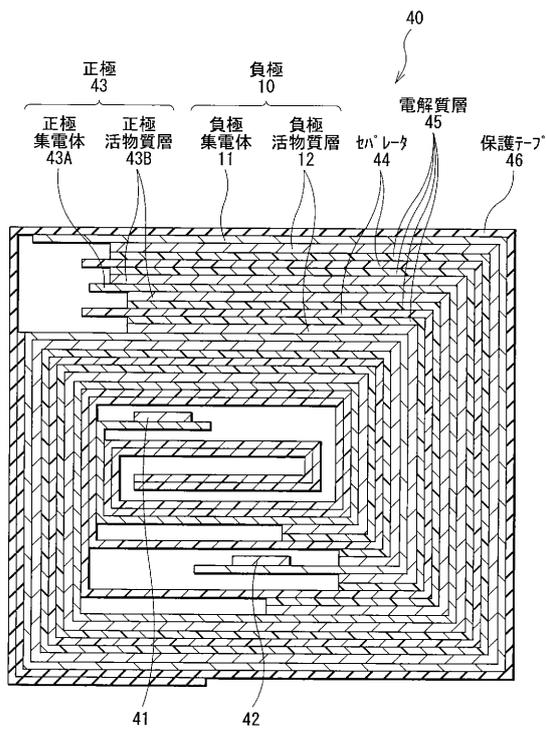
【図3】



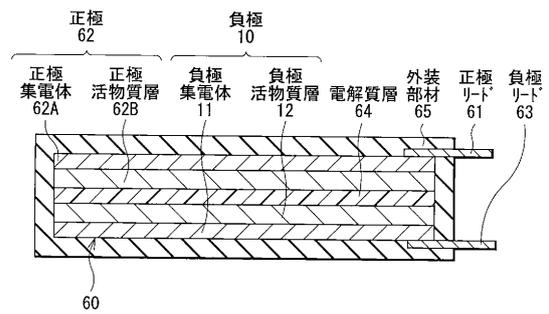
【図4】



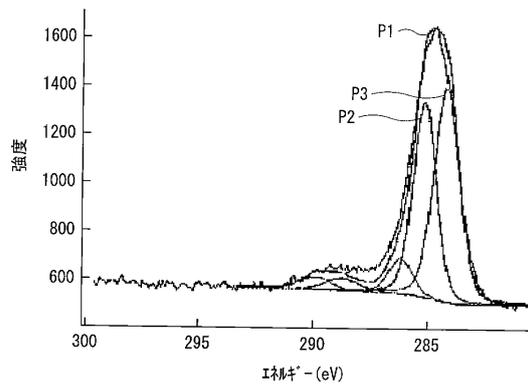
【図5】



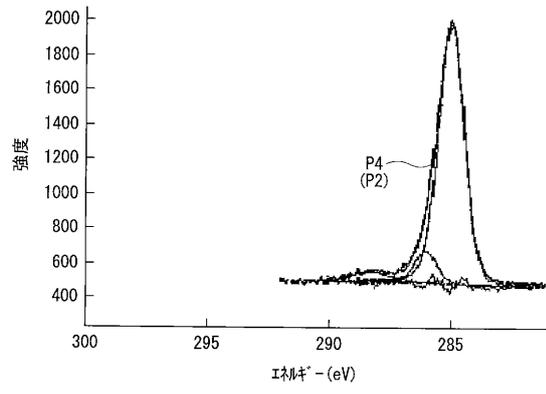
【図6】



【図7】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-186035(JP,A)  
特開2006-107792(JP,A)  
国際公開第2004/100293(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/134
H01M	4/1395
H01M	4/38
H01M	4/62