

(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2008-59999

(P2008-59999A)

(43) 公開日 平成20年3月13日(2008.3.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5H029
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	5H050
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 10/40 A	
	HO 1 M 4/58	
	HO 1 M 10/40 B	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2006-238074 (P2006-238074)
 (22) 出願日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(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 100082762
 弁理士 杉浦 正知
 (72) 発明者 森 たまみ
 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 渋谷 真志生
 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 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL06
 AL07 AL18 AM03 AM04 AM07
 AM16 BJ13 HJ13

最終頁に続く

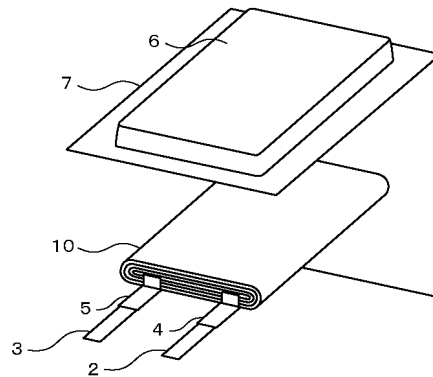
(54) 【発明の名称】 負極およびそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高負荷レートでの充電においてもリチウム析出の生じない負極およびこれを用いた充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 負極23は、導伝性基材と、導電性基材の上に設けられた第1の層と、第1の層のさらに上に設けられた第2の層とからなり、第1の層は負極活物質として少なくとも黒鉛材料を含み、第2の層は負極活物質として少なくとも難黒鉛化性炭素材料を含むものである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基材と、
 上記導電性基材上に設けられる第 1 の層と、
 上記第 1 の層上に設けられる第 2 の層と、からなり、
 上記第 1 の層は、負極活物質として黒鉛材料を少なくとも含み、
 上記第 2 の層は、負極活物質として難黒鉛化性炭素材料を少なくとも含む
 ことを特徴とする非水電解質二次電池用の負極。

【請求項 2】

上記黒鉛材料は、(002)面の面間隔が 3.37 以下、Lc 値が 150 以上である
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用の負極。 10

【請求項 3】

上記黒鉛材料は、人造黒鉛である
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用の負極。

【請求項 4】

上記難黒鉛化性炭素材料は、(002)面の面間隔が 3.44 以上、Lc 値が 80
 以下である
 ことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用の負極。

【請求項 5】

20

正極と、負極と、セパレータと、電解質と、を備え、
 上記負極は、対向する一对の面を有する導電性基材と、
 上記導電性基材上に設けられる第 1 の層と、
 上記第 1 の層上に設けられる第 2 の層と、からなり、
 上記第 1 の層は、負極活物質として黒鉛材料を少なくとも含み、
 上記第 2 の層は、負極活物質として難黒鉛化性炭素材料を少なくとも含む
 ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 6】

上記電解質は、エチレンカーボネートを少なくとも含む
 ことを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。 30

【請求項 7】

上記電解質は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボ
 ネート、ジエチルカーボネートから選ばれた少なくとも 1 種以上をさらに含む
 ことを特徴とする請求項 6 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

上記電解質は、ポリフッ化ビニリデン、ポリ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、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよびモノクロロ
 トリフルオロエチレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンお
 よびモノメチルマレイン酸エステルの共重合体から選ばれた少なくとも 1 種以上を含む
 ことを特徴とする請求項 5 に記載の非水電解質二次電池。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、非水電解質二次電池に関し、詳しくは、電極反応物質を吸蔵および放出可
 能な負極活物質として、炭素材料を含む非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型 VTR (Video Tape Recorder)、携帯電話、ノートブック型パー
 ソナルコンピュータなどをはじめとする電子機器のコードレス化、ポータブル化が進み、
 薄型、小型、軽量のポータブル電子機器が次々と開発されている。また、機器の多機能・ 50

高性能化に伴い、ポータブル電子機器の電力使用量が増加しており、それら電子機器のエネルギー源である電池のより一層の高容量化・軽量化に対する要求が高まっている。特に二次電池については、それら電子機器のキーデバイスとしてエネルギー密度の向上を図る研究開発が活発に進められ、電解質として非水電解質を用いた非水電解質二次電池が実用化されている。中でも、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブを利用したリチウムイオン二次電池は、従来の鉛電池やニッケル-カドミウム電池等の水溶液系電池に比べて高いエネルギー密度を得られることから、広く用いられている。

【0003】

従来のリチウムイオン二次電池では、正極にコバルト酸リチウムおよび負極に炭素材料が使用されており、非水電解液中で充電を行うと、正極中のリチウムは電気化学的に負極炭素の層間にドーブされる。そして、リチウムをドーブした炭素はリチウム電極として作用し、放電に伴って、リチウムは炭素層間から脱ドーブされ、正極中に戻る。このようなリチウムイオン二次電池に関して、例えば下記の特許文献1には、負極に(002)面の面間隔が3.70以上、真密度が1.70g/cm³未満である難黒鉛化性炭素材料を負極活物質として用いることにより、負極炭素の層間へのリチウムイオンの受け入れ性を向上させて、サイクル特性を向上させる方法が提案されている。

10

【0004】

【特許文献1】特開平3-252053号公報

【0005】

最近では、結晶構造の発達した高結晶性炭素材料である黒鉛類が、負極材料として用いられるようになってきている。黒鉛類は、結晶性の低い難黒鉛化性炭素材料に比べて真密度が高いので、負極材料として用いられると電極充填性が高まり、電池を高エネルギー密度に設計することが可能となる。

20

【0006】

また、液系電解液を用いた場合に問題となる液漏れの対策として、例えば電解質として、ポリマーに非水電解液を含浸させてなるゲル状高分子膜を用いたり、全固体状の電解質を用いた、リチウムイオンポリマー二次電池が実用化されている。このようなリチウムイオンポリマー二次電池は、電解質自身が固定化され、さらに、電極と電解質界面とが固定されるので、電池素子自体に自己支持性があるという特性を有する。

【0007】

これらのリチウムイオンポリマー二次電池はラミネートフィルムを外装に用いることができるため、深絞り加工を施すことにより電池の薄型化を図れる。また、金属で外装するよりも軽量化を図ることが可能となる。さらに、従来の電池缶を用いた電池に比べて部品点数が少ないため、安価に製造することが可能であるため、小型携帯機器の電源として用いるのに好適である。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、このような非水電解質二次電池は、利便性向上のために充電時間の短縮化が求められている。しかしながら、従来の非水電解質二次電池を、充電時間短縮のために高負荷レートで充電(高負荷充電)を繰り返すと、充放電サイクルの進行に伴い、負極表面にリチウムが析出するという問題が生じる。リチウムが析出すると、負極にドーブ可能なリチウムイオンの量が減少し、充放電サイクルの進行に伴って徐々に電池容量が低下する他、析出したデンドライド状のリチウムによってセパレータが傷つき、微小なショートが発生することから、サイクル特性が低下してしまう。さらには、デンドライド状のリチウムが成長して、セパレータを突き破って、内部短絡を生じてしまう可能性もある。そのため、高負荷充電でのリチウム析出を抑制し、サイクル特性を向上させることが求められている。

40

【0009】

したがって、この発明の目的は、高負荷充電を繰り返してもリチウム析出を生じない負

50

極、およびその負極を用いることにより優れた充放電サイクル特性を実現できる非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、第1の発明は、
導電性基材と、
上記導電性基材上に設けられる第1の層と、
第1の層上に設けられる第2の層と、からなり、
第1の層は、負極活物質として黒鉛材料を少なくとも含み、
第2の層は、負極活物質として難黒鉛化性炭素材料を少なくとも含む
ことを特徴とする非水電解質二次電池用の負極である。

10

【0011】

第1の発明において、黒鉛材料は、(002)面の面間隔が3.37以下、 L_c 値が150以上であることが好ましい。

【0012】

また、第1の発明において、黒鉛材料は人造黒鉛であることが好ましい。

【0013】

第1の発明において、難黒鉛化性炭素材料は、(002)面の面間隔が3.44以上、 L_c 値が80以下である
ことが好ましい。

20

【0014】

第2の発明は、正極と、負極と、セパレータと、電解質と、を備え、
負極は、対向する一对の面を有する導電性基材と、
導電性基材上に設けられる第1の層と、
第1の層上に設けられる第2の層と、からなり、
第1の層は、負極活物質として黒鉛材料を少なくとも含み、
第2の層は、負極活物質として難黒鉛化性炭素材料を少なくとも含む
ことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0015】

第2の発明において、電解質は、エチレンカーボネートを少なくとも含むことが好ましい。

30

【0016】

また、第2の発明において、電解質は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートから選ばれた少なくとも1種以上をさらに含むことが好ましい。

【0017】

第2の発明において、電解質は、ポリフッ化ビニリデン、ポリ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、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよびモノクロロトリフルオロエチレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよびモノメチルマレイン酸エステルの共重合体から選ばれた少なくとも1種以上を含むことが好ましい。

40

【0018】

この発明では、負極において、導電性基材上に設けられる第1の層と、第1の層上に設けられる第2の層とからなる2層構造とし、第1の層の負極活物質として黒鉛材料を用いることにより、負極の電極充填性を高めて高いエネルギー密度を得られるとともに、負極表面側の第2の層の負極活物質として難黒鉛化性炭素材料を用いることにより、負極表面におけるリチウムイオンの受け入れ性・拡散性を高めることができる。

【発明の効果】

【0019】

この発明によれば、高負荷充電においてもリチウム析出を抑制することができる負極を

50

得られ、この負極を用いた非水電解質二次電池は、高負荷充電での充放電サイクルに伴う容量維持率の低下を抑制することができ、優れた充放電サイクル特性を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

(1) 第1の実施形態

(1-1) 非水電解質二次電池の構成

以下、この発明の第1の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、この発明の一実施形態による非水電解質二次電池の構成の一例を示す。

【0021】

この非水電解質二次電池は、電池素子10を防湿性ラミネートフィルムからなる外装材7に收容し、電池素子10の周囲を溶着することにより封止してなる。電池素子10には、正極リード2および負極リード3が備えられ、これらのリードは、外装材7に挟まれて外部へと引き出される。正極リード2および負極リード3のそれぞれの両面には、外装材7との接着性を向上させるために樹脂片4および樹脂片5が被覆されている。

10

【0022】

[外装材]

外装材7としては、例えば、融着層、金属層、表面保護層を順次積層した積層構造を有するラミネートフィルムを用いる。融着層は高分子フィルムからなり、この高分子フィルムを構成する材料としては、例えばポリプロピレン(P P)、ポリエチレン(P E)が挙げられる。金属層は金属箔からなり、この金属箔を構成する材料としては、例えばアルミニウム(A l)が挙げられる。また、金属箔を構成する材料としては、アルミニウム(A l)以外の金属、ステンレス(S U S)を用いることも可能である。表面保護層を構成する材料としては、例えばナイロン(N y)、ポリエチレンテレフタレート(P E T)が挙げられる。なお、融着層側の面が、電池素子10を收容する側の收容面となる。また、電池素子收容部6は、融着層側から深絞り等を施すことによって設ける。

20

【0023】

[電池素子]

この電池素子10は、例えば、図2に示すように、両面にゲル電解質層25が設けられた帯状の負極23と、セパレータ24と、両面にゲル電解質層25が設けられた帯状の正極22と、セパレータ24とを積層し、長手方向に巻回されてなる巻回型の電池素子10である。

30

【0024】

[正極]

正極22は、導伝性基材である帯状の正極集電体22Aと、この正極集電体22Aの両面に形成された正極活物質層22Bとからなる。なお、正極集電体22Aの片面のみに正極活物質層22Bが設けられた領域を有するようにしてもよい。

【0025】

正極22の長手方向の一端部には、正極リード2が設けられている。この正極リード2の材料としては、例えばアルミニウム(A l)などを用いることができる。

【0026】

正極集電体22Aは、例えばアルミニウム(A l)などからなる金属箔である。正極活物質層22Bは、例えば、正極活物質を含んでおり、必要に応じて、カーボンブラック、グラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤とを含んでいてもよい。

40

【0027】

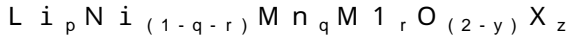
正極活物質としては、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物などのリチウム含有遷移金属化合物を用いることができる。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素(O)とを含むリチウム含有遷移金属酸化物が好ましく、中でも、遷移金属元素として、コバルト(C o)、ニッケル(N i)、マンガン(M n)および鉄(F e)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好まし

50

い。このようリチウム含有遷移金属化合物としては、例えば、以下の化 1 に示したりチウム含有遷移金属酸化物、あるいは化 2 に示したりチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{CoMn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_{1-c}\text{O}_2$ ($0 < c < 1$)、 LiMn_2O_4 あるいは LiFePO_4 などがある。

【0028】

(化 1)

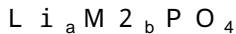


(M 1 は、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) を除く 2 族 ~ 15 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。X は、酸素 (O) 以外の 16 族元素および 17 族元素のうち少なくとも 1 種を示す。p、q、y、z は、 $0 < p < 1.5$ 、 $0 < q < 1.0$ 、 $0 < r < 1.0$ 、 $-0.10 < y < 0.20$ 、 $0 < z < 0.2$ の範囲内の値である。)

10

【0029】

(化 2)



(M 2 は、2 族 ~ 15 族から選ばれる元素のうち少なくとも一種を示す。a、b は、 $0 < a < 2.0$ 、 $0 < b < 2.0$ の範囲内の値である。)

【0030】

[負極]

図 3 に示すように、負極 23 は、導電性基材である帯状の負極集電体 23A と、この負極集電体 23A の両面に形成された負極活物質層 23B とからなる。そして、負極活物質層 23B は、負極集電体 23A の上に設けられた第 1 の層 23a と、第 1 の層上に設けられた第 2 の層 23b とからなる 2 層構造で構成される。なお、負極集電体 23A の片面のみに負極活物質層 23B が設けられた領域を有するにしてもよい。

20

【0031】

負極 23 の長手方向の一端部にも正極 22 と同様に負極リード 3 が設けられている。この負極リード 3 の材料としては、例えば銅 (Cu)、ニッケル (Ni) 等を用いることができる。

【0032】

負極集電体 23A は、例えば、銅 (Cu) 箔、ニッケル (Ni) 箔あるいはステンレス (SUS) 箔などの金属箔により構成されている。

30

【0033】

第 1 の層 23a は、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な黒鉛材料を少なくとも含んでおり、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含む黒鉛層である。

【0034】

ここで、負極活物質として用いられる黒鉛材料は、(002)面の面間隔が 3.37 以下であり、かつ、C 軸方向の結晶子厚みが 150 以上であることが好ましい。このような物性パラメータを示す黒鉛材料は、結晶性が高く真密度の高い炭素材料であるため、負極 23 の電極充填性を高めることができ、高いエネルギー密度を得られる。なお、(002)面の面間隔である d_{002} は、例えば X 線回析測定結果より接線法により求めた 2 値より計算して求めたものである。また、Lc 値は、(002)面の c 軸方向の結晶子厚みである $L_{c_{002}}$ の値であり、例えば (002)ピークの半値幅をもとにシェラー (Scherrer) の式より計算によって求めたものである。

40

【0035】

物性パラメータが上述したような条件を満たす黒鉛材料であれば、人造黒鉛を用いても天然黒鉛を用いてもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭素化しさらに高温で熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。

【0036】

人造黒鉛を生成するに際して出発原料となる有機材料としては、例えば石炭やピッチ等が代表的である。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分

50

解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、その他木材乾留時に生成するピッチ等が挙げられる。さらにピッチを生成する出発原料として、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3,5-ジメチルフェノール樹脂等の高分子化合物を用いることも可能である。

【0037】

これら石炭、ピッチ、高分子化合物は、炭素化の途中、最高400程度で液状で存在し、その温度で保持することで芳香環同士が縮合、多環化して積層配向した状態となる。その後、500程度以上の温度になると、固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスを形成する（液相炭素化過程）。

10

【0038】

その他、例えばナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物、その他誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）、あるいは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物、さらにはその誘導体も出発原料として使用可能である。

【0039】

以上の有機化合物を出発原料として、所望の人造黒鉛を生成するには、例えば上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300～700で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度1～100/分、到達温度900～1500、保持時間0～30時間程度の条件で仮焼し、さらに2000以上、好ましくは2500以上で熱処理する。勿論、場合によっては炭化や仮焼を省略してもよい。

20

【0040】

なお、生成される黒鉛は、分級または粉碎・分級して負極材料に供されるが、粉碎は炭化、仮焼の前後、または黒鉛化前の昇温過程のいずれで行なってもよく、この場合、最終的には粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行なわれる。

【0041】

第2の層23bは、負極活物質としてリチウムをドーブ・脱ドーブ可能な難黒鉛化性炭素材料（ハードカーボン）を少なくとも含んでおり、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含むハードカーボン層である。

30

【0042】

ここで、負極活物質として用いられる難黒鉛化性炭素材料は、(002)面の面間隔が3.44以上であり、かつ、 L_c 値が80以下であることが好ましい。このような物性パラメータを示す難黒鉛化性炭素材料は、黒鉛に比べて結晶子が小さく、結晶子の面間隔も大きいいため、リチウムイオンが炭素の層間や結晶子の間の小さな空隙にドーブされやすく、リチウムイオンの拡散性が速いことから、高負荷充電を行った場合でもリチウムの析出を抑制することができる。また、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブに伴う層間伸縮および負極変形がないため、サイクル特性の劣化を抑制することができる。

40

【0043】

難黒鉛化炭素材料を生成するに際して出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコール樹脂、フルフラール樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(P-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体等の有機高分子系化合物を使用することができる。

【0044】

また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）したのも、上記フラン樹脂と同様に、炭素化の過程（400以上）で溶融することなく、固相炭素化して難黒鉛化炭素材料となる。

【0045】

50

上記石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルト等より蒸留（真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要で、難黒鉛化炭素材料を得るためにはこのH/C原子比を0.6~0.8とする必要がある。

【0046】

以上の有機材料を出発原料として難黒鉛化炭素材料を得る場合、例えば上記有機材料を窒素等の不活性ガス気流中にて300~700で炭化した後、1~100/分の速度で900~1500まで昇温して、到達温度にて0~30時間保持することによって得られる。勿論、場合によっては炭化操作を省略してもよい。

10

【0047】

負極活物質層23Bは、第1の層23aと、第2の層23bとから構成され、その塗膜厚は、例えば40 μ m~150 μ mである。なお、この塗膜厚は負極集電体22aの片面のみに形成された層の厚みである。この負極活物質層23Bにおいて、第1の層23aと第2の層23bとの膜厚の比率は特に限定はされないが、第1の層23aを形成する黒鉛層の比率が高くなると電池容量が向上する一方、サイクル特性が劣化する。また、第2の層23bを形成するハードカーボン層の比率が高くなると、サイクル特性が向上する一方、電池容量が低下する。したがって、極端な電池容量の低下を抑えるとともに、サイクル特性を向上させるためには、第1の層23aである黒鉛層と第2の層23bであるハードカーボン層との膜厚比を、例えば95:5~50:50とすることが好ましい。このように負極活物質層23Bは、第1の層23aを黒鉛層とし、第2の層23bをハードカーボン層とする2層構造により、高い電池容量を得られるとともに、高負荷充電を繰り返しても負極23の表面におけるリチウム析出を抑制することができる。

20

【0048】

[電解質]

電解質であるゲル電解質層25は、電解液と、この電解液を保持する保持体となるマトリクスポリマーとを含み、いわゆるゲル状となっている。ゲル電解質層25は高いイオン伝導率を得ることができるとともに、電池の漏液を防止できるので好ましい。

【0049】

電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることができる。非水溶媒としては、例えば、少なくともエチレンカーボネート(EC)を含んでいることが好ましい。エチレンカーボネート(EC)は、黒鉛材料によって分解されにくいからである。非水溶媒としては、また、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)またはジエチルカーボネート(DEC)等の鎖状炭酸エステルの中から、少なくとも1種を含んでいることが好ましい。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。

30

【0050】

非水溶媒としては、さらに、2,4-ジフルオロアニソールおよびビニレンカーボネートのうちの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。2,4-ジフルオロアニソールは放電容量を改善することができ、ビニレンカーボネートは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。特に、これらを混合して含んでいれば、放電容量およびサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

40

【0051】

非水溶媒としては、さらに、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチ

50

ル等のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでいてもよい。

【0052】

組み合わせる電極によっては、上記非水溶媒群に含まれる物質の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したものをを用いることにより、電極反応の可逆性が向上する場合がある。したがって、これらの物質を適宜用いることも可能である。

【0053】

電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 $\text{LiBF}_2(\text{ox})$ 、 LiBOB 、あるいは LiBr が適当であり、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。なかでも、 LiPF_6 は、高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を向上できるので好ましい。

10

【0054】

ゲル状電解質を用いる場合は、電解質および電解塩を混合した電解液をマトリクスポリマーでゲル化することでゲル状電解質を得る。マトリクスポリマーは、非水溶媒に電解質塩が溶解されてなる非水電解液に相溶可能であり、ゲル化できるものであればよい。このようなマトリクスポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリ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、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよびモノクロロトリフルオロエチレンの共重合体、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンおよびモノメチルマレイン酸エステルなどの共重合体などが挙げられる。このようなポリマーは、1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を混合して用いてもよい。

20

【0055】

[セパレータ]

セパレータ 24 は、例えばポリエチレン (PE) あるいはポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜により構成されている。セパレータ 24 は、2 種以上の多孔質膜を積層した構造、或は 2 種以上の材料 (ポリエチレンとポリプロピレン) を混合、溶融した多孔質膜の構成でもよい。

【0056】

セパレータ 24 の厚みは $3\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ が好ましい。セパレータ 24 の厚みが $3\ \mu\text{m}$ 未満であると、膜の機械的強度が低下してしまい、電池内部でショートが発生してしまう。また、厚みが $20\ \mu\text{m}$ を超えた場合、電池のサイクル数が増大するにつれて容量劣化が著しくなってしまう。また、活物質の充填量が低下して電池容量が低下するとともに、イオン伝導性が低下して電流特性が低下する。

30

【0057】

2 種以上の多孔質膜を積層した構造とする場合は、たとえば基材層と、基材層の表面に設けられた表面層から構成されるようにし、基材層上の正極 22 に対向する側の面に表面層を設けた 2 層構造、あるいは基材層の両面に表面層が設けられた 3 層構造となるようにする。ここで、基材層は、たとえばポリエチレン (PE) の多孔質膜により構成され、表面層は、たとえばポリプロピレン (PP) の多孔質膜により構成されている。

40

【0058】

(1-2) 非水電解質二次電池の製造方法

次に、この発明の第 1 の実施形態による非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

【0059】

[正極作製工程]

正極 22 は、以下に述べるようにして作製する。まず、例えば、上述の正極活物質、結着剤、導電剤を均一に混合して正極合剤とし、この正極合剤を溶剤中に分散させ、必要に応じてボールミル、サンドミル、二軸混練機等によりスラリー状にする。溶剤としては、電極材料に対して不活性であり、かつ結着剤を溶解し得るものであれば特に限定はなく、

50

無機溶剤、有機溶剤のいずれも用いることができるが、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等が用いられる。なお、正極活物質、導電剤、結着剤および溶剤は、均一に分散していればよく、その混合比は問わない。次いで、このスラリーをドクターブレード法等により正極集電体22Aの両面に均一に塗布する。さらに、溶剤を高温で乾燥させた後、例えばロールプレス機などで圧縮成型することにより正極活物質層22Bを形成し、正極22を作製する。

【0060】

正極22の長手方向の一端部には、例えばスポット溶接または超音波溶接により正極リード2を溶接する。

【0061】

[負極作製工程]

負極23は、以下に述べるようにして作製する。最初に、負極集電体23A上に、第1の層23aとして黒鉛層を形成する。まず、負極活物質である黒鉛材料と、結着剤とを混合して負極合剤とし、この負極合剤を溶剤中に分散させてスラリー状にする。このとき、正極合剤の場合と同様にボールミル、サンドミル、二軸混練機等を用いてもよい。黒鉛材料としては、例えば(002)面の面間隔が3.37以下であり、かつ、Lc値が150以上のものが用いられる。また、溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、メチルエチルケトン等が用いられる。なお、黒鉛材料、結着剤および溶剤は、正極活物質と同様に、その混合比は問わない。次に、このスラリーをドクターブレード法等により負極集電体23Aの両面に均一に塗布する。さらに、溶剤を高温で乾燥させることにより、第1の層23aを形成する。

【0062】

次に、第1の層23aの上に、第2の層23bとしてハードカーボン層を形成する。まず、負極活物質である難黒鉛化性炭素材料と、結着剤とを混合して負極合剤とし、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶剤に分散させてスラリー状にする。このとき、正極合剤の場合と同様にボールミル、サンドミル、二軸混練機等を用いてもよい。難黒鉛化性炭素材料としては、例えば(002)面の面間隔が3.44以上であり、かつ、Lc値が80以下のものが用いられる。なお、難黒鉛化性炭素材料、結着剤および溶剤は、正極活物質と同様に、その混合比は問わない。次に、このスラリーを、ドクターブレード法等により、負極集電体23A上に形成された第1の層23aの上に塗布し、溶剤を高温で乾燥させることにより第2の層23bを形成する。その後、例えばロールプレス機などで圧縮成型することにより、第1の層23aと第2の層23bとからなる負極活物質層23Bを形成し、負極23を作製する。

【0063】

なお、塗布装置については特に限定されず、スライドコーティングやエクストルージョン型のダイコーティング、リバーロール、グラビア、ナイフコーター、キスコーター、マイクログラビア、ロッドコーター、ブレードコーターなどが使用できる。また、乾燥方法についても特に制限はないが、放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

【0064】

負極23の長手方向の一端部にも正極22と同様に、例えばスポット溶接または超音波溶接により負極リード3を溶接する。

【0065】

[電池組み立て工程]

次に、上述のようにして作製された正極22および負極23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ゲル電解質層25を設ける。

【0066】

次に、ゲル電解質層25が形成された正極22と負極23とを、セパレータ24を介して積層して積層体とした後、この積層体をその長手方向に巻回して、巻回型の電池素子1

10

20

30

40

50

0を形成する。

【0067】

次に、ラミネートフィルムからなる外装材7を深絞り加工することで電子素子収容部6を形成し、電池素子10をこの電池素子収容部6に挿入し、外装材7の未加工部分を電池素子収容部6の上部に折り返し、電子素子収容部6の外周部分を熱溶着し密封する。以上により、この発明の一実施形態による非水電解質二次電池が作製される。

【0068】

上述した構成の非水電解質二次電池では、充電を行うと、正極22からリチウムイオンが脱ドーブし、ゲル電解質層25を介して負極23にドーブされる。一方、放電を行うと、負極23からリチウムイオンが脱ドーブし、ゲル電解質層25を介して正極22にドーブされる。この非水電解質二次電池の負極活物質層23Bは、第1の層23aと第2の層23bとからなる2層構造で、第1の層を黒鉛層とすることにより、高い電池容量を得ることができる。また、第2の層をハードカーボン層とすることにより、負極表面におけるリチウムの析出を抑制でき、高負荷充電を繰り返してもサイクル特性の低下を抑制することができる。

10

【0069】

このような非水電解質二次電池は、例えば、一对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2.5V以上4.20V以下の範囲の4.20V仕様でも、4.25V以上4.55V以下、好ましくは4.25V以上4.50V以下の範囲の高電圧仕様でも用いることができる。高電圧仕様の電池では、これまで活用されなかった正極活物質の容量を活用することができるため、正極活物質の単位質量あたりのリチウム放出量が増大し、高容量化・高エネルギー密度化が可能となる一方、負極表面においてリチウム析出がより生じやすくなるが、この非水電解質二次電池では第2の層23bをハードカーボン層とすることにより、高電圧仕様において高負荷充電を繰り返した場合でも、負極表面へのリチウム金属の析出を抑制でき、サイクル特性を向上させることが可能となる。

20

【0070】

(2)第2の実施形態

(2-1)非水電解質二次電池の構成

図4は、この発明の第2の実施形態による非水電解質二次電池の断面構造を表している。この非水電解質二次電池は、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31の内部に、帯状の正極32と帯状の負極33とがセパレータ34を介して巻回された巻回電極体50を有している。セパレータ34には電解液が含浸されている。

30

【0071】

電池缶31は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)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31の内部には、巻回電極体50を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板35、36がそれぞれ配置されている。

【0072】

電池缶31の開放端部には、電池蓋37と、この電池蓋37の内側に設けられた安全弁機構38および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)39とが、ガスケット40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31の内部は密閉されている。電池蓋37は、例えば、電池缶31と同様の材料により構成されている。安全弁機構38は、熱感抵抗素子39を介して電池蓋37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41が反転して電池蓋37と巻回電極体50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39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40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。

40

【0073】

巻回電極体50は、例えば、センターピン42を中心に巻回されている。巻回電極体5

50

0の正極32には、例えばアルミニウム(A1)などよりなる正極リード43が接続されており、負極33には、例えばニッケル(Ni)などよりなる負極リード44が接続されている。正極リード43は、安全弁機構38に溶接されることにより電池蓋37と電氣的に接続されており、負極リード44は、電池缶31に溶接され電氣的に接続されている。

【0074】

正極32は、例えば図5に示すように、帯状の正極集電体32Aと、この正極集電体32Aの両面に形成された正極活物質層32Bとからなる。

【0075】

負極33は、例えば図5に示すように、帯状の負極集電体33Aと、この負極集電体33Aの両面に形成された負極活物質層33Bとからなる。負極活物質層33Bは、第1の実施形態と同様に、負極集電体33Aの上に設けられた第1の層33aと、第1の層の上に設けられた第2の層33bとで形成され、第1の層33aは黒鉛層であり、第2の層33bはハードカーボン層である。

10

【0076】

正極集電体32A、正極活物質層32B、負極集電体33A、および負極活物質層33Bは、上述の第1の実施形態における正極集電体22A、正極活物質層22B、負極集電体23A、および負極活物質層23Bと同様である。また、セパレータ34も、上述の第1の実施形態におけるセパレータ24と同様である。

【0077】

[電解液]

20

電解液としては、非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることができる。電解液の構成(すなわち液状の溶媒、電解質塩)は、上述の第1の実施形態と同様である。

【0078】

(2-2)非水電解質二次電池の製造方法

次に、この発明の第2の実施形態による非水電解質二次電池の製造方法について説明する。

【0079】

[電池組み立て工程]

第1の実施形態と同様の方法により作製された正極32と、負極33とをセパレータ34を介して巻回し、正極リード43の先端部を安全弁機構38に溶接すると共に、負極リード44の先端部を電池缶31に溶接して、巻回した正極32および負極33を一对の絶縁板35、36で挟み電池缶31の内部に収納する。

30

【0080】

次に、電解液を電池缶31の内部に注入し、電解液をセパレータ34に含浸させる。次に、電池缶31の開口端部に電池蓋37、安全弁機構38および熱感抵抗素子39を、ガasket40を介してかきめることにより固定する。以上により、この発明の第2の実施形態による二次電池が作製される。

【実施例】

【0081】

40

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明する。なお、この発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0082】

以下では、第1の層に黒鉛層を、第2の層にハードカーボン層を形成させ、第1の層と第2の層との膜厚比を変化させた負極を用いた電池についてそれぞれ検討した。まず、実施例1-1~実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2の負極の作製方法について説明する。

【0083】

<実施例1-1>

第1の層の負極活物質として、平均粒径が30 μ mである人造黒鉛粉末90質量%と、

50

結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V d F）10質量%とを混合し、溶剤であるN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）に分散させたのち、厚み10 μ mの帯状銅箔よりなる負極集電体の両面に塗布して乾燥させ、第1の層として黒鉛層を形成させた。

【0084】

次に、第2の層の負極活物質として、難黒鉛化性炭素材料であるハードカーボン90質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V d F）10質量%とを混合し、溶剤であるN - メチル - 2 - ピロリドン（N M P）に分散させたのち、これを負極集電体の両面に形成された第1の層の上に塗布して乾燥させ、第2の層としてハードカーボン層を形成させた。なお、第1の層と第2の層とからなる負極活物質層の塗膜厚は、100 μ mとした。また、負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を95 : 5とした。すなわち、第1の層の塗膜厚は95 μ m、第2の層の塗膜厚は5 μ mである。その後、これをロールプレス機により圧縮成型した後、44mm \times 460mmとなるように切り出した。次に、負極集電体の一端部にニッケル製の負極リードを取り付けて、実施例1 - 1の負極を作製した。

10

【0085】

< 実施例1 - 2 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を90 : 10とした以外は実施例1 - 1と同様にして、実施例1 - 2の負極を作製した。

【0086】

< 実施例1 - 3 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を65 : 35とした以外は実施例1 - 1と同様にして、実施例1 - 3の負極を作製した。

20

【0087】

< 実施例1 - 4 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を50 : 50とした以外は実施例1 - 1と同様にして、実施例1 - 4の負極を作製した。

【0088】

< 実施例1 - 5 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を25 : 75とした以外は実施例1 - 1と同様にして、実施例1 - 5の負極を作製した。

30

【0089】

< 比較例1 - 1 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を100 : 0とした、すなわち負極集電体の上に黒鉛層のみを形成させて負極活物質層を1層構造とした以外は実施例1 - 1と同様にして、比較例1 - 1の負極を作製した。

【0090】

< 比較例1 - 2 >

負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比を0 : 100とした、すなわち負極集電体の上にハードカーボン層のみを形成させて負極活物質層を1層構造とした以外は実施例1 - 1と同様にして、比較例1 - 2の負極を作製した。

40

【0091】

作製した実施例1 - 1 ~ 実施例1 - 5、比較例1 - 1および比較例1 - 2の負極を用いて、図1および図2に示した二次電池を以下の方法で作製した。

【0092】

[正極]

コバルト酸リチウム（L i C o O₂）粉末90質量%と、導電剤としてカーボンブラック4重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（P V d F）6質量%とを混合して正極合剤を調製した。次に、この正極合剤を溶剤である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、厚み14 μ mの帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布した。次に、乾燥工程を経てロールプレス機で圧縮成型して正極活物質

50

層を形成した後、 $42.5\text{ mm} \times 45.5\text{ mm}$ となるように切り出した。その後、正極集電体の一端部には、アルミニウム製の正極リードを接続した。

【0093】

[ゲル電解質]

エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)とを $EC:PC=40:60$ の質量比で混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)を 1.0 mol/kg の濃度で溶解させて電解液を作製した。次に、この電解液をヘキサフルオロプロピレン(HFP)が7%の割合で共重合されたポリフッ化ビニリデン(PVdF)をマトリクスポリマーとして、ポリマー:電解液=1:6の質量比で混合し、溶剤としてジメチルカーボネート(DMC)を用いてゾル状の電解質を作製した。これを、正極および負極上に塗布した後、溶剤を揮発させて、ゲル電解質層を形成した。

10

【0094】

[電池組み立て工程]

ゲル電解質層が形成された正極および負極のそれぞれの両面に、厚さ $12\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率35%の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層、巻回して電池素子とした。次に、この電池素子をアルミラミネートフィルムにて外装し、電池素子の周囲を封止して非水電解質二次電池を作製した。

【0095】

なお、この非水電解質二次電池は、正極活物質の量と負極活物質の量とを調整することにより、標準の充電器により標準充電を行った場合、使用する際の満充電電圧が 4.20 V となるように設計されている(4.20 V 仕様)。ここで、標準充電とは、環境温度 23 において、 0.5 A で定電流充電を行い、所定の電圧 4.20 V に達した時点で定電圧充電に切り替え、総充電時間が 2.5 時間に達するまで充電を行うことである。

20

【0096】

以上のようにして作製した実施例1-1~実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2の非水電解質二次電池について、以下のようにして試験評価を行った。この試験評価において、サンプルは、各試験および各水準において5個ずつ測定を行い、その平均をとって評価した。

【0097】

なお、以下に示す評価方法において、 1.0 C とは、電池の定格容量を1時間で放電させる電流値のことであり、例えば 0.2 C 、 0.5 C 、 3.0 C とは電池の定格容量をそれぞれ5時間、2時間、20分で放電させる電流値のことである。ここで、上述の実施例および比較例の非水電解質二次電池の実測容量は $793\text{ mAh} \sim 851\text{ mAh}$ だったので、定格容量を 800 mAh として測定を行なった。すなわち、定格容量が 800 mAh の場合、 $0.2\text{ C} = 160\text{ mA}$ 、 $1.0\text{ C} = 800\text{ mA}$ 、 $3.0\text{ C} = 2.40\text{ A}$ となる。

30

【0098】

(A)初期容量

上述の実施例および比較例の非水電解質二次電池について、初回充電および初回放電を行ない、初期容量を測定した。まず、 0.15 C (すなわち 120 mA)で、定電流充電を行い、充電電圧が 4.20 V に達した時点で定電圧充電に切り替え、総充電時間が 12 時間に達するか、もしくは電流値が 0.002 C (すなわち 1.6 mA)まで減衰するかのどちらか早いほうまで充電を行ない、その電気量を充電容量とした。その後、 0.2 C での放電を行い、電圧が 3.0 V となった時点で放電を終了し、このときの放電容量を測定して初期容量として評価した。なお、初期容量は、 700 mAh 以上を良品として評価した。

40

【0099】

(B)200サイクル後の容量維持率

上述の実施例および比較例の非水電解質二次電池について、充電レートをそれぞれ 1.0 C 、 1.5 C 、 2.0 C と変化させて、それぞれ200サイクル後の容量維持率を求めた。

50

【0100】

(B-1) 1.0Cでの容量維持率

まず、1.0Cの定電流充電を上限4.20Vまで行い、充電終止電圧が4.20Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、総充電時間が2.5時間となったところで充電を終了した。次に、1.0Cでの定電流条件で放電を行い、電圧が2.5Vとなった時点で放電を終了し、このときの放電容量を測定した。このような充放電サイクルを200サイクル行い、サイクル毎に得られた放電容量の経時変化を測定した。そして、5サイクル目の放電容量および200サイクル目の放電容量の測定値より、以下の式1により200サイクル後の容量維持率を求めた。なお、1.0Cでの充電において、200サイクル後の容量維持率の値は、90%以上を良品として評価した。90%以上という値は、現在の携帯電子機器の仕様において一般的に必要なとされている値である。

10

(式1)

$$200 \text{ サイクル後の容量維持率} [\%] = \{ (200 \text{ サイクル目の放電容量} / 5 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100 \} [\%]$$

【0101】

(B-2) 1.5Cでの容量維持率

定電流定電圧充電を1.5Cの条件で行ったこと以外は上述した(B-1)1.0Cでの容量維持率で求めた方法と同様にして、1.5Cでの200サイクル後の容量維持率を求めた。なお、1.5Cでの充電において、200サイクル後の容量維持率の値は、80%以上を良品として評価した。

20

【0102】

(B-3) 2.0Cでの容量維持率

定電流定電圧充電を2.0Cの条件で行ったこと以外は上述した(B-1)1.0Cでの容量維持率で求めた方法と同様にして、2.0Cでの200サイクル後の容量維持率を求めた。なお、2.0Cでの充電200サイクル後の容量維持率の値は、70%以上を良品として評価した。

【0103】

(C) リチウム析出

200サイクル後の容量維持率を求めた後の電池を、それぞれ4.20Vまで充電した。その後、電池を解体し、目視により負極表面におけるリチウム析出の有無を調べた。

30

【0104】

表1に、実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2の非水電解質二次電池について、負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比、200サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【0105】

【表 1】

充電電圧; 4. 20V

	充電レート [C]	第1の層(黒鉛層)と 第2の層(ハードカーボン層)との膜厚比 [(第1の層):(第2の層)]	200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
比較例1-1	1.0	100 : 0	90	無	810
実施例1-1	1.0	95 : 5	91	無	792
実施例1-2	1.0	90 : 10	92	無	784
実施例1-3	1.0	65 : 35	92	無	772
実施例1-4	1.0	50 : 50	93	無	756
実施例1-5	1.0	25 : 75	93	無	740
比較例1-2	1.0	0 : 100	93	無	721
比較例1-1	1.5	100 : 0	78	有	810
実施例1-1	1.5	95 : 5	81	無	792
実施例1-2	1.5	90 : 10	82	無	784
実施例1-3	1.5	65 : 35	83	無	772
実施例1-4	1.5	50 : 50	83	無	756
実施例1-5	1.5	25 : 75	84	無	740
比較例1-2	1.5	0 : 100	84	無	721
比較例1-1	2.0	100 : 0	67	有	810
実施例1-1	2.0	95 : 5	72	無	792
実施例1-2	2.0	90 : 10	73	無	784
実施例1-3	2.0	65 : 35	74	無	772
実施例1-4	2.0	50 : 50	74	無	756
実施例1-5	2.0	25 : 75	75	無	740
比較例1-2	2.0	0 : 100	75	無	721

【0106】

表1より、実施例1-1～実施例1-5では、充電レートを1.5Cや2.0Cに高めた高負荷充電においても、リチウム析出は認められず、容量維持率の低下が抑制された。すなわち、第1の層を黒鉛層とし、第2の層をハードカーボン層とした負極を用いた場合には、高負荷充電においてもサイクル特性の劣化を抑制できることが分かった。また、第2の層であるハードカーボン層の割合が高くなるにつれて初期容量が低下することが分かった。したがって、極端な容量の低下を抑えるとともに容量維持率の低下を抑制するためには、第1の層である黒鉛層と第2の層であるハードカーボン層との膜厚比を、例えば95:5～50:50とすることが好ましいことが分かった。

【0107】

次に、第1の層にハードカーボン層を、第2の層に黒鉛層を形成させ、第1の層と第2の層との膜厚比を変化させた負極を用いた電池についてそれぞれ検討した。

【0108】

<比較例2-1>

第1の層としてハードカーボン層を形成させ、第2の層として黒鉛層を形成させた以外は実施例1-1と同様にして、比較例2-1の負極を作製した。なお、負極活物質層の塗膜厚は100μmで、負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比は95:5で

ある。

【0109】

< 比較例 2 - 2 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 90 : 10 とした以外は比較例 2 - 1 と同様にして、比較例 2 - 2 の負極を作製した。

【0110】

< 比較例 2 - 3 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 65 : 35 とした以外は比較例 2 - 1 と同様にして、比較例 2 - 3 の負極を作製した。

【0111】

< 比較例 2 - 4 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 50 : 50 とした以外は比較例 2 - 1 と同様にして、比較例 2 - 4 の負極を作製した。

【0112】

< 比較例 2 - 5 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 25 : 75 とした以外は比較例 2 - 1 と同様にして、実施例 2 - 5 の負極を作製した。

【0113】

作製した比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5 の負極を用いて、実施例 1 - 1 と同様の方法で、図 1 および図 2 に示した非水電解質二次電池を作製した。その後、作製した比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5 の非水電解質二次電池について、実施例 1 - 1 と同様にして (A) 初期容量、(B) 200 サイクル後の容量維持率、(C) リチウム析出を評価した。

【0114】

表 2 に、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5、比較例 1 - 1 および比較例 1 - 2 の非水電解質二次電池について、負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比、200 サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【0115】

10

20

【表 2】

充電電圧; 4. 20V

	充電レート [C]	第1の層(ハードカーボン層)と 第2の層(黒鉛層)との膜厚比 [(第1の層):(第2の層)]	200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
比較例1-2	1.0	100 : 0	93	無	721
比較例2-1	1.0	95 : 5	92	無	728
比較例2-2	1.0	90 : 10	91	無	735
比較例2-3	1.0	65 : 35	91	無	747
比較例2-4	1.0	50 : 50	91	無	756
比較例2-5	1.0	25 : 75	90	無	778
比較例1-1	1.0	0 : 100	90	無	810
比較例1-2	1.5	100 : 0	84	無	721
比較例2-1	1.5	95 : 5	78	有	728
比較例2-2	1.5	90 : 10	77	有	735
比較例2-3	1.5	65 : 35	77	有	747
比較例2-4	1.5	50 : 50	77	有	756
比較例2-5	1.5	25 : 75	76	有	778
比較例1-1	1.5	0 : 100	76	有	810
比較例1-2	2.0	100 : 0	75	無	721
比較例2-1	2.0	95 : 5	68	有	728
比較例2-2	2.0	90 : 10	68	有	735
比較例2-3	2.0	65 : 35	68	有	747
比較例2-4	2.0	50 : 50	68	有	756
比較例2-5	2.0	25 : 75	67	有	778
比較例1-1	2.0	0 : 100	67	有	810

10

20

30

【0116】

表 2 より、比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 5、および比較例 1 - 2 では、充電レートを 1 . 5 C や 2 . 0 C に高めた高負荷充電において、負極表面にリチウムが析出し、容量維持率が低下した。すなわち、負極表面側の層である第 2 の層が黒鉛層の場合、高負荷充電を行うとサイクル特性が劣化することが分かった。表 1 および表 2 の結果より、負極活物質層を二層構造とし、かつ、第 1 の層を黒鉛層とし、第 2 の層をハードカーボン層とすることにより、高負荷充電においてもサイクル特性を向上させる効果が得られることが分かった。

40

【0117】

次に、黒鉛材料と難黒鉛化炭素材料とを混合した負極活物質を用いて、黒鉛材料と難黒鉛化性炭素材料との配合比率を変化させた 1 層構造からなる負極を用いた電池についてそれぞれ検討した。

【0118】

< 比較例 3 - 1 >

実施例 1 - 1 で用いた難黒鉛炭素材料であるハードカーボン 5 質量%と、実施例 1 - 1 で用いた人造黒鉛粉末 9 5 質量%とを均一に混合した負極活物質 9 0 質量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (P V d F) 1 0 質量%とを混合し、溶剤である N - メチル -

50

2 - ピロリドン (NMP) に分散させたのち、厚み 10 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 3A の両面に、塗膜厚 100 μm で塗布して乾燥させ、1 層構造からなる負極活物質層を形成した。その他は実施例 1 - 1 と同様にして、比較例 3 - 1 の負極を作製した。

【0119】

< 比較例 3 - 2 >

ハードカーボン 10 質量% と、人造黒鉛粉末 90 質量% とを均一に混合した負極活物質を用いた以外は比較例 3 - 1 と同様にして、比較例 3 - 2 の負極を作製した。

【0120】

< 比較例 3 - 3 >

ハードカーボン 35 質量% と、人造黒鉛粉末 65 質量% とを均一に混合した負極活物質を用いた以外は比較例 3 - 1 と同様にして、比較例 3 - 3 の負極を作製した。

10

【0121】

< 比較例 3 - 4 >

ハードカーボン 50 質量% と、人造黒鉛粉末 50 質量% とを均一に混合した負極活物質を用いた以外は比較例 3 - 1 と同様にして、比較例 3 - 4 の負極を作製した。

【0122】

< 比較例 3 - 5 >

ハードカーボン 75 質量% と、人造黒鉛粉末 25 質量% とを均一に混合した負極活物質を用いた以外は比較例 3 - 1 と同様にして、比較例 3 - 5 の負極を作製した。

【0123】

作製した比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 5 の負極を用いて、実施例 1 - 1 と同様の方法で、図 1 および図 2 に示した非水電解質二次電池を作製した。その後、作製した比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 5 の非水電解質二次電池について、実施例 1 - 1 と同様にして (A) 初期容量、(B) 200 サイクル後の容量維持率、(C) リチウム析出を評価した。

20

【0124】

表 3 に、比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 5、比較例 1 - 1 および比較例 1 - 2 の非水電解質二次電池について、負極活物質におけるハードカーボンと黒鉛との割合、200 サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【0125】

【表 3】

充電電圧;4. 20V

	充電レート [C]	負極活物質		200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
		ハードカーボン 割合[%]	黒鉛 割合[%]			
比較例1-1	1.0	0	100	90	無	810
比較例3-1	1.0	5	95	90	無	791
比較例3-2	1.0	10	90	90	無	784
比較例3-3	1.0	35	65	90	無	772
比較例3-4	1.0	50	50	91	無	755
比較例3-5	1.0	75	25	91	無	741
比較例1-2	1.0	100	0	93	無	721
比較例1-1	1.5	0	100	78	有	810
比較例3-1	1.5	5	95	78	有	791
比較例3-2	1.5	10	90	78	有	784
比較例3-3	1.5	35	65	79	有	772
比較例3-4	1.5	50	50	79	有	755
比較例3-5	1.5	75	25	79	有	741
比較例1-2	1.5	100	0	84	無	721
比較例1-1	2.0	0	100	67	有	810
比較例3-1	2.0	5	95	67	有	791
比較例3-2	2.0	10	90	67	有	784
比較例3-3	2.0	35	65	67	有	772
比較例3-4	2.0	50	50	68	有	755
比較例3-5	2.0	75	25	68	有	741
比較例1-2	2.0	100	0	75	無	721

【0126】

表3より、負極活物質としてハードカーボンと黒鉛とを混合したものをを用いた比較例3-1～比較例3-5では、充電レートを1.5Cや2.0Cに高めた高負荷充電において、負極表面にリチウムが析出し、容量維持率が低下した。すなわち、負極活物質にハードカーボンを混合させただけでは、高負荷充電時のサイクル特性を向上させる効果が得られないことが分かった。

【0127】

次に、第1の層に黒鉛層を、第2の層に黒鉛層をさらに形成させ、第1の層と第2の層との膜厚比を変化させた負極を用いた電池についてそれぞれ検討した。

【0128】

<比較例4-1>

第1の層として黒鉛層を形成させ、第2の層として黒鉛層をさらに形成させた以外は実施例1-1と同様にして、比較例4-1の負極を作製した。なお、負極活物質層の塗膜厚は100μmで、負極活物質層における第1の層と第2の層との膜厚比は95:5である。

【0129】

10

20

30

40

50

< 比較例 4 - 2 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 9 0 : 1 0 とした以外は比較例 4 - 1 と同様にして、比較例 4 - 2 の負極を作製した。

【 0 1 3 0 】

< 比較例 4 - 3 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 6 5 : 3 5 とした以外は比較例 4 - 1 と同様にして、比較例 4 - 3 の負極を作製した。

【 0 1 3 1 】

< 比較例 4 - 4 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 5 0 : 5 0 とした以外は比較例 4 - 1 と同様にして、比較例 4 - 4 の負極を作製した。

【 0 1 3 2 】

< 比較例 4 - 5 >

負極活物質層における第 1 の層と第 2 の層との膜厚比を 2 5 : 7 5 とした以外は実施例 4 - 1 と同様にして、比較例 4 - 5 の負極を作製した。

【 0 1 3 3 】

作製した比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 5 の負極を用いて、実施例 1 - 1 と同様の方法で、図 1 および図 2 に示した非水電解質二次電池を作製した。その後、作製した比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 5 の非水電解質二次電池について、実施例 1 - 1 と同様にして (A) 初期容量、(B) 2 0 0 サイクル後の容量維持率、(C) リチウム析出を評価した。

【 0 1 3 4 】

表 4 に、比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 5、比較例 1 - 1 および比較例 1 - 2 の非水電解質二次電池について、第 1 の層と第 2 の層との膜厚比、2 0 0 サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【 0 1 3 5 】

10

20

【表 4】

充電電圧; 4. 20V

	充電レート [C]	第1の層(黒鉛層)と 第2の層(黒鉛層)との膜厚比 [(第1の層):(第2の層)]	200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
比較例1-1	1.0	100 : 0	90	無	810
比較例4-1	1.0	95 : 5	90	無	810
比較例4-2	1.0	90 : 10	90	無	810
比較例4-3	1.0	65 : 35	90	無	810
比較例4-4	1.0	50 : 50	90	無	810
比較例4-5	1.0	25 : 75	90	無	810
比較例1-1	1.0	0 : 100	90	無	810
比較例1-1	1.5	100 : 0	78	有	810
比較例4-1	1.5	95 : 5	78	有	810
比較例4-2	1.5	90 : 10	78	有	810
比較例4-3	1.5	65 : 35	78	有	810
比較例4-4	1.5	50 : 50	78	有	810
比較例4-5	1.5	25 : 75	78	有	810
比較例1-1	1.5	0 : 100	78	無	810
比較例1-1	2.0	100 : 0	67	有	810
比較例4-1	2.0	95 : 5	67	有	810
比較例4-2	2.0	90 : 10	67	有	810
比較例4-3	2.0	65 : 35	67	有	810
比較例4-4	2.0	50 : 50	67	有	810
比較例4-5	2.0	25 : 75	67	有	810
比較例1-1	2.0	0 : 100	67	無	810

10

20

30

【0136】

表4より、比較例4-1～比較例4-5では高い初期容量を得られるが、充電レートを1.5Cや2.0Cに高めた高負荷充電においては、負極表面にリチウムが析出し、容量維持率が低下することが分かった。

【0137】

次に、第1の層に黒鉛層を、第2の層に難黒鉛化炭素層を形成させた負極を用いた電池について、高負荷充電において充電電圧をそれぞれ変えた条件で試験評価した。

40

【0138】

実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2の負極を用いて、実施例1-1と同様の方法で、図1および図2に示した非水電解質二次電池を作製した。その際、正極活物質の量と負極活物質の量とを調整することにより、標準の充電器で充電した場合、使用する際の満充電電圧がそれぞれ4.25V、4.35V、4.50V、4.55Vとなるように設計した(高電圧仕様)。充電電圧を上げると、充電時に正極から脱ドーブされるリチウムイオンの量が増加するため、このリチウムイオンをドーブ可能なだけの負極活物質が必要となるからである。

【0139】

作製した高電圧仕様の実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2

50

の非水電解質二次電池について、充電電圧をそれぞれ4.25V、4.35V、4.5V、4.55Vとした以外は実施例1-1と同様にして、(A)初期容量、(B-3)2.0Cでの容量維持率、(C)リチウム析出を評価した。なお、高電圧仕様の非水電解質二次電池においては、200サイクル後の容量維持率は電流値を2.0Cとした場合の容量維持率のみ求めた。

【0140】

表5に、充電電圧を変化させて測定した実施例1-1～実施例1-5、比較例1-1および比較例1-2の非水電解質二次電池について、第1の層と第2の層との膜厚比、200サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【0141】

【表 5】

充電レート; 2. 0C

	充電電圧 [V]	第1の層(黒鉛層)と 第2の層(ハードカーボン層)との膜厚比 [(第1の層):(第2の層)]	200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
比較例1-1	4.25	100 : 0	65	有	821
実施例1-1	4.25	95 : 5	70	無	803
実施例1-2	4.25	90 : 10	71	無	795
実施例1-3	4.25	65 : 35	72	無	782
実施例1-4	4.25	50 : 50	72	無	766
実施例1-5	4.25	25 : 75	73	無	750
比較例1-2	4.25	0 : 100	73	無	731
比較例1-1	4.35	100 : 0	64	有	836
実施例1-1	4.35	95 : 5	70	無	817
実施例1-2	4.35	90 : 10	70	無	809
実施例1-3	4.35	65 : 35	71	無	797
実施例1-4	4.35	50 : 50	71	無	780
実施例1-5	4.35	25 : 75	72	無	764
比較例1-2	4.35	0 : 100	72	無	744
比較例1-1	4.50	100 : 0	62	有	851
実施例1-1	4.50	95 : 5	70	無	832
実施例1-2	4.50	90 : 10	70	無	824
実施例1-3	4.50	65 : 35	70	無	811
実施例1-4	4.50	50 : 50	71	無	794
実施例1-5	4.50	25 : 75	71	無	777
比較例1-2	4.50	0 : 100	71	無	757
比較例1-1	4.55	100 : 0	60	有	855
実施例1-1	4.55	95 : 5	62	有	836
実施例1-2	4.55	90 : 10	63	有	828
実施例1-3	4.55	65 : 35	66	有	815
実施例1-4	4.55	50 : 50	66	有	798
実施例1-5	4.55	25 : 75	66	有	781
比較例1-2	4.55	0 : 100	67	有	761

【 0 1 4 2 】

表 5 より、充電電圧を 4.25 V 以上と高くするにつれて、初期容量が増加した。これは、充電電圧を上げると正極から脱ドーブされるリチウムイオンの量が増加するためである。また、充電電圧が 4.25 V ~ 4.50 V において、実施例 1-1 ~ 実施例 1-5 ではリチウム析出は認められず、容量維持率の低下が抑制された。すなわち、第 1 の層を黒鉛層、第 2 の層をハードカーボン層とした 2 層構造からなる負極活物質層を用いた場合には、高充電圧仕様においても、高負荷充電での容量維持率の低下を抑制できることが分かった。また、高充電圧仕様においても第 2 の層の厚みが増加するにつれて初期容量が低下

10

20

30

40

50

したことから、極端な容量の低下を抑えるとともに容量維持率の低下を抑制するためには、第1の層である黒鉛層と第2の層であるハードカーボン層との膜厚比を、例えば95:5~50:50とすることが好ましいことが分かった。さらに、表1および表5の結果より、高負荷充電でのサイクル特性を向上させるためには、電圧は4.20V~4.50Vの範囲内が好ましい事が分かった。

【0143】

次に、高負荷充電を行う際に有効であるとされる負極活物質層を薄塗りにした非水電解質二次電池や、粒径の小さな負極活物質を用いた非水電解質二次電池について、それぞれ検討した。

【0144】

< 比較例5-1 >

負極集電体上の負極活物質層の塗膜厚が75 μ m(すなわち比較例1-1の負極活物質層の塗膜厚の75%の厚さ)となるよう塗布した以外は比較例1-1と同様にして、比較例5-1の負極を作製した。

【0145】

< 比較例5-2 >

負極集電体上の負極活物質層の塗膜厚が50 μ m(すなわち比較例1-1の負極活物質層の塗膜厚の50%の厚さ)となるよう塗布した以外は比較例1-1と同様にして、比較例5-2の負極を作製した。

【0146】

< 比較例5-3 >

負極活物質として、平均粒径が20 μ mである人造黒鉛粉末(すなわち比較例1-1で用いた人造黒鉛粉末の粒径の65%の大きさ)を用いた以外は比較例1-1と同様にして、比較例5-3の負極を作製した。なお、負極活物質層の塗膜厚は100 μ mである。

【0147】

< 比較例5-4 >

負極活物質として、平均粒径が9 μ mである人造黒鉛粉末(すなわち比較例1-1で用いた人造黒鉛粉末の粒径の30%の大きさ)を用いた以外は比較例1-1と同様にして、比較例5-4の負極を作製した。なお、負極活物質層の塗膜厚は100 μ mである。

【0148】

作製した比較例5-1~比較例5-4の負極を用いて、実施例1-1と同様の方法で、図1および図2に示した非水電解質二次電池を作製した。その後、作製した比較例5-1~比較例5-4の非水電解質二次電池について、実施例1-1と同様にして(A)初期容量、(B)200サイクル後の容量維持率、(C)リチウム析出を評価した。

【0149】

表6に、比較例5-1~比較例5-4の非水電解質二次電池について、200サイクル後の容量維持率、リチウム析出および初期容量の評価結果を示す。

【0150】

10

20

30

【表 6】

充電電圧; 4. 20V

	充電レート [C]	200サイクル後 容量維持率 [%]	リチウム析出	初期容量 [mAh]
比較例5-1	1.0	93	無	650
比較例5-2	1.0	96	無	605
比較例5-3	1.0	92	無	630
比較例5-4	1.0	95	無	600
比較例5-1	1.5	83	無	650
比較例5-2	1.5	86	無	605
比較例5-3	1.5	82	無	630
比較例5-4	1.5	85	無	600
比較例5-1	2.0	73	無	650
比較例5-2	2.0	76	無	605
比較例5-3	2.0	72	無	630
比較例5-4	2.0	75	無	600

10

20

【0151】

表 6 に示すように、比較例 5 - 1 ~ 比較例 5 - 4 では、充電レートを 1 . 5 C や 2 . 0 C に高めた高負荷充電においてもリチウム析出は認められず、容量維持率の低下が抑制されたが、初期容量が低下した。これは、負極活物質層の薄塗りをした比較例 5 - 1 および比較例 5 - 2 では、負極集電体の占める体積が増え、体積効率が悪くなるためであると考えられる。また、粒径の小さい負極活物質を用いた比較例 5 - 3 および比較例 5 - 4 では、活物質の充填性が低下し、初期の充放電効率が悪くなるためであると考えられる。

【0152】

以上の結果より、負極活物質層を 2 層構造とし、かつ第 1 の層を黒鉛層とし、第 2 の層をハードカーボン層とする構成により、十分な初期容量を得られるとともに、高負荷充電においても負極表面でのリチウム析出を抑制でき、優れたサイクル特性の二次電池を得られることが分かった。第 2 の層であるハードカーボン層の割合が高くなるにつれて初期容量が低下することから、第 1 の層である黒鉛層と第 2 の層であるハードカーボン層との膜厚比を、例えば 9 5 : 5 ~ 5 0 : 5 0 とすることが好ましいことが分かった。

30

【0153】

また、このような構成の負極を用いた場合には、高電圧仕様の非水電解質二次電池においても高負荷充電での負極表面のリチウム析出を抑制でき、優れたサイクル特性の非水電解質二次電池を得られることがわかった。このような効果を得るためには、充電電圧は 4 . 2 0 V ~ 4 . 5 0 V が好ましいことが分かった。さらに、この発明によると、負極活物質層を薄塗りにしたり、粒径の小さな負極活物質を用いなくても高負荷充電においてサイクル特性の劣化を抑制することができることから、電池容量やエネルギー密度の向上を図ることも可能となる。

40

【0154】

以上、この発明の第 1 および第 2 の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の一実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。例えば、上述の一実施形態において挙げた数値・材料・手順はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値・材料・手順を用いてもよい。

【0155】

50

また、非水電解質二次電池の形状は、上述の第1および第2の実施形態における形状に限らず、例えば、角型、シート型、コイン型、ボタン型等のいずれの形状においても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0156】

【図1】この発明の第1の実施形態による非水電解質二次電池の構造を示す概略図である。

【図2】図1に示した電池素子の一部の拡大断面図である。

【図3】この発明の第1の実施形態による負極の一部の拡大断面図である。

【図4】この発明の第2の実施形態による非水電解質二次電池の構造を示す概略図である。

10

【図5】図4に示した電池素子の一部の拡大断面図である。

【符号の説明】

【0157】

2、43・・・正極リード

3、44・・・負極リード

4、5・・・樹脂片

6・・・電池素子収容部

7・・・外装材

10・・・電池素子

20

22、32・・・正極

22A、32A・・・導伝性基材（正極集電体）

22B、32B・・・正極活物質層

23、33・・・負極

23A・・・導伝性基材（負極集電体）

23B、33B・・・負極活物質層

23a、33a・・・第1の層

23b、33b・・・第2の層

24、34・・・セパレータ

25・・・ゲル電解質層

30

31・・・電池缶

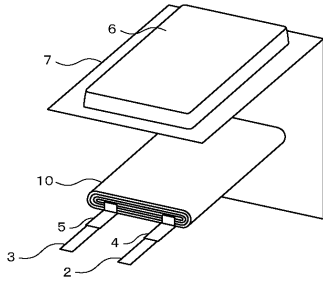
35、36・・・絶縁板

37・・・電池蓋

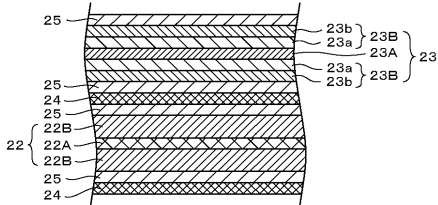
38・・・安全弁機構

50・・・巻回電極体

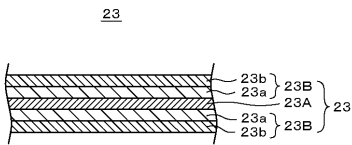
【 図 1 】



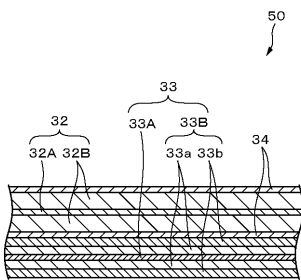
【 図 2 】



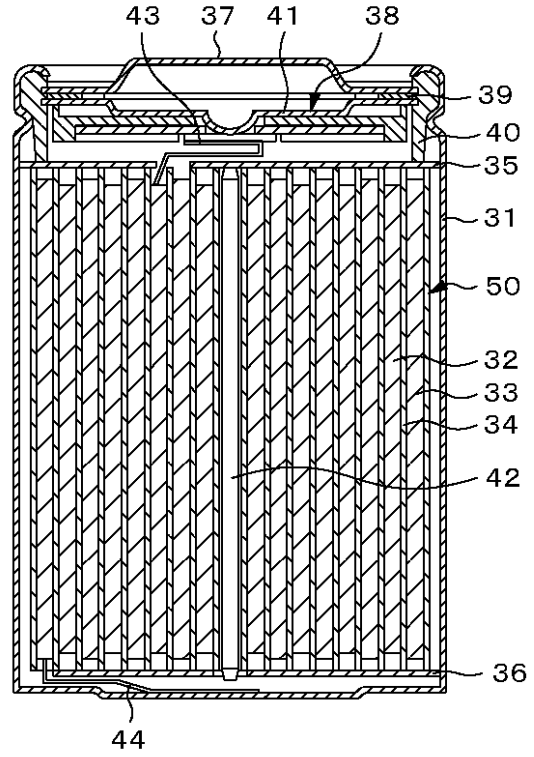
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 CB29
DA03 DA13 DA14 EA24 FA04 FA18 HA13