(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2016-181331
(P2016-181331A)
(43)公開日　平成28年10月13日(2016.10.13)

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード（参考）
H01M	***4/134***	***(2010.01)***	H01M	4/134	5H050
H01M	***4/13***	***(2010.01)***	H01M	4/13	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 23 頁）

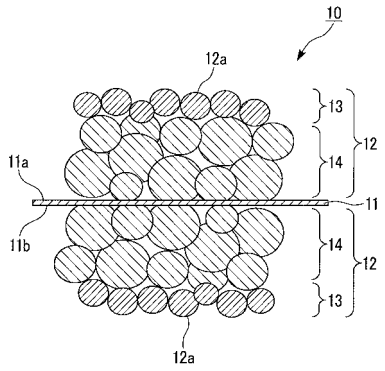
(21)出願番号　特願2015-59519(P2015-59519)
(22)出願日　平成27年3月23日(2015.3.23)

(71)出願人　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　110001634
特許業務法人　志賀国際特許事務所
(72)発明者　松野　真輔
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝内
(72)発明者　長田　憲和
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝内
(72)発明者　吉尾　紗良
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用負極およびそれを備えた非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】負極活物質層にケイ素を含有し、非水電解質二次電池の高容量化と安全性の向上を両立できる非水電解質二次電池用負極およびそれを備えた非水電解質二次電池を提供する。
【解決手段】実施形態の非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成され、負極活物質を含有する負極活物質層と、を備える。前記負極活物質層は、リチウムと反応可能なケイ素を含む。前記負極活物質層は、ケイ素が酸化された化合物を含有する第１の層と、ケイ素が酸化された化合物を含有する第２の層と、を有する。前記第２の層は、前記第１の層よりも前記ケイ素が酸化された化合物の含有量が少ない。前記負極集電体の表面側に、前記第２の層が設けられている。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
負極集電体と、前記負極集電体上に形成され、負極活物質を含有する負極活物質層と、を備え、
前記負極活物質層は、リチウムと反応可能なケイ素を含み、
前記負極活物質層は、ケイ素が酸化された化合物を含有する第１の層と、ケイ素が酸化された化合物を含有する第２の層と、を有し、
前記第２の層は、前記第１の層よりも前記ケイ素が酸化された化合物の含有量が少なく、
前記負極集電体の表面側に、前記第２の層が設けられている非水電解質二次電池用負極。
【請求項２】
前記負極活物質層は、少なくとも前記ケイ素、炭素および酸素の三元素を含み、
前記第１の層に含まれる前記三元素の総量に対する前記酸素の比率が１５ａｔｏｍ％以上、５０ａｔｏｍ％以下、前記第２の層に含まれる前記三元素の総量に対する前記酸素の比率が５ａｔｏｍ％以上、１５ａｔｏｍ％未満である請求項１に記載の非水電解質二次電池用負極。
【請求項３】
前記負極活物質層の厚さに対する、前記第１の層の厚さの比率が５％以上、５０％以下である請求項１または２に記載の非水電解質二次電池用負極。
【請求項４】
外装材と、前記外装材内に収納された正極と、前記外装材内において、前記正極と空間的に離間して、セパレータを介して収納された負極と、前記外装材内に充填された非水電解質と、を具備し、
前記負極は、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池用負極からなる非水電解質二次電池。
【請求項５】
１Ｖ放電時において、Ｘ線吸収分光法によるＳｉ－Ｋ吸収端における吸収ピークが、１８３５ｅＶから１８５０ｅＶにおいて、少なくとも２本存在する請求項４に記載の非水電解質二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の実施形態は、非水電解質二次電池用負極およびそれを備えた非水電解質二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
負極活物質として炭素材料を、正極活物質としてニッケル、コバルト、マンガン等を含有する層状酸化物用いた非水電解質二次電池（主にリチウムイオン二次電池）は、各種電子機器等の小型の物から、電気自動車等の大型の物まで、幅広い分野の電源として既に実用化されている。非水電解質二次電池には、利用者から、さらなる小型化、軽量化、長時間使用、長寿命化が強く要求されている。
【０００３】
近年、正極、負極を初めとして、非水電解質二次電池に関する各種材料の開発が活発に行われている。炭素質物よりも高容量が得られる負極材料として、ケイ素（Ｓｉ）を負極材料として用いることが提案されている。Ｓｉ単体では、炭素材料に対して約１０倍もの負極容量が得られるものの、充放電時の体積膨張収縮が大きく、長寿命は得られ難い。そこで、Ｓｉと炭素材料とを複合化することで、高容量と長寿命を両立させる手法が提案されている。
【０００４】

一方、Ｓｉと炭素材料を複合化してなる負極材料は、電池安全性に課題があった。すなわち、この負極材料を用いた非水電解質二次電池では、充電時において、電解液との反応による発熱量が大きいという課題と、満充電時に釘を刺す等の強制短絡状態において、瞬時に大電流が流れて発火に至ることが多いという課題があった。

本発明者等が調査したところ、充放電可能なＳｉ酸化物と炭素材料とを複合化すると、強制短絡状態における安全性が向上することが確認された。Ｓｉ酸化物が存在することにより、負極材料と電解液との反応が抑制されると考えられる。また、Ｓｉ酸化物が存在することにより、非水電解質二次電池において、短絡放電時に負極自体がほぼ絶縁化して、継続した短絡電流が流れ難くなり、結果として熱暴走に至らないと考えられる。このように負極材料に、Ｓｉ酸化物と炭素材料が含まれると、非水電解質二次電池の安全性が向上する傾向がみられるものの、初回充電時に不可逆的な反応が起こり易いため、電池全体の高容量化が難しいという課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００３－１９７１９１号公報

【特許文献２】特表２００５－５１６８５８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明が解決しようとする課題は、負極活物質層にケイ素を含有し、非水電解質二次電池の高容量化と安全性の向上を両立できる非水電解質二次電池用負極およびそれを備えた非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

実施形態の非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に形成され、負極活物質を含有する負極活物質層と、を備える。

前記負極活物質層は、リチウムと反応可能なケイ素を含む。

前記負極活物質層は、ケイ素が酸化された化合物を含有する第１の層と、ケイ素が酸化された化合物を含有する第２の層と、を有する。

前記第２の層は、前記第１の層よりも前記ケイ素が酸化された化合物の含有量が少ない。

前記負極集電体の表面側に、前記第２の層が設けられている。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】第１の実施形態に係る負極を示す断面概念図である。

【図２】第２の実施形態に係る非水電解質二次電池を示す模式図である。

【図３】第２の実施形態に係る非水電解質二次電池を示す模式図である。

【図４】第２の実施形態に係る非水電解質二次電池を示す模式図である。

【図５】第２の実施形態に係る非水電解質二次電池を示す模式図である。

【図６】第３の実施形態に係る電池パックを示す概略斜視図である。

【図７】第３の実施形態に係る電池パックを示す模式図である。

【図８】実施例１の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

以下、実施形態の非水電解質二次電池用負極およびそれを備えた非水電解質二次電池を、図面を参照して説明する。

【００１０】

（第１の実施形態）

第１の実施形態では、負極集電体と、前記負極集電体上に形成され、負極活物質を含有する負極活物質層と、を有する非水電解質二次電池用負極（以下、「負極」と略す。）が提供される。

【００１１】

以下、図１を参照しながら、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を、さらに詳細に説明する。

図１は、本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極を示す断面概念図である。

本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極１０は、図１に示すように、負極集電体１１と、負極活物質層１２とを含む。

負極活物質層１２は、負極集電体１１の一方の面１１ａおよび他方の面１１ｂに形成された、リチウム（Ｌｉ）と反応可能なケイ素（Ｓｉ）と、導電剤と、結着剤とを含む層である。結着剤は、負極集電体１１と負極合剤層１２とを接合する。導電剤および結着剤は、任意成分である。

負極活物質層１２は、ケイ素が酸化された化合物を含有する第１の層１３と、ケイ素が酸化された化合物を含有する第２の層１４とが、負極活物質層１２の厚さ方向に積層されてなる。また、第２の層１４は、第１の層１３よりもケイ素が酸化された化合物の含有量が少ない。また、第２の層１４は、負極集電体１１の表面側、すなわち、負極集電体１１の一方の面１１ａ側および他方の面１１ｂ側に設けられている。

【００１２】

Ｌｉと反応可能なＳｉとは、ＳｉとＳｉが酸化された化合物（以下、「Ｓｉ酸化物」と略す。）のことである。

Ｓｉ酸化物としては、SiO_x（$1 \leqq x \leqq 2$）が挙げられる。このＳｉ酸化物は、非晶質でも、ＳｉとSiO_2が不均化した状態のものでもよい。

ここで、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物と、ｘが０．５未満のＳｉ（ほとんど酸化されていないＳｉ）とを例示して、Ｓｉ酸化物について説明する。

【００１３】

Ｓｉと$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物を、任意の混合比で単純に混合した負極材料を用いて、負極集電体上に負極活物質層を形成して負極を作製し、この負極を備えた非水電解質二次電池を作製した場合について検討する。

非水電解質二次電池の容量は、Ｓｉと$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の混合比で決定され、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率が高くなるほど、非水電解質二次電池の初期容量が小さくなる。また、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率を８５質量％以上とすると、満充電した非水電解質二次電池に、釘刺し試験を実施した際に、発火することを防止できる。釘刺し試験における発火の機構を検討したところ、単純にＳｉと$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物を混合した場合、電解液との副反応による発熱は抑えられるものの、負極自体の絶縁化が起こり難く、負極と正極が短絡することがある。そのため、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率を８５質量％以上とすることにより、短絡放電が起こるのを防止することができる。

【００１４】

そこで、本実施形態では、負極活物質層１２の表面１２ａ側において、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率が高くなるようにするとともに、負極集電体１１の一方の面１１ａ側および他方の面１１ｂ側においてＳｉの比率が高くなるように負極活物質層１２を形成される。その結果、上述のように、Ｓｉと$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物を単純に混合した場合と同様に、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率が高くなるほど、負極１０を備える非水電解質二次電池の初期容量が小さくなる。しかし、負極活物質層１２全体において、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率が１０質量％であっても、負極活物質層１２の表面１２ａ側において、$SiO_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物の比率が高くなるようにするとともに、負極集電体１１の一方の面１１ａ側および他方の面１１ｂ側においてＳｉの比率が高くなるようにすることにより、満充電した非水電解質二次電池に、釘刺し試験を実施しても、発火しない。これは、負極活物質層１２の表面１２

ａ側に、ＳｉＯ$_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物が多く存在すると、釘刺しによる強制短絡時に、負極活物質層１２の表面１２ａ部分（第１の層）が絶縁化され、正極との直接的な接触が避けられるため、連続的な短絡放電が起こり難いからであると推察される。

【００１５】

ところで、特表２００５－５１６８５８号公報には、負極等の表面層にアルミナ（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）やチタニア（ＴｉＯ$_2$）といった絶縁体層を表面に塗布する手法が開示されている。このような技術も、上述のような短絡放電を抑制し、電池安全性の向上に寄与する。しかしながら、アルミナ（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）やチタニア（ＴｉＯ$_2$）といった絶縁体物質そのものは、Ｌｉを吸蔵することが困難であり、充放電容量をほとんど持たない。しかも、アルミナ（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）やチタニア（ＴｉＯ$_2$）で負極を完全に覆ってしまうと、負極へのＬｉの拡散が阻害され、非水電解質二次電池のレート性能が低下する。

これに対して、ＳｉＯ$_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物が負極に含まれる場合、このＳｉ酸化物は、Ｓｉほど非水電解質二次電池の高容量化に寄与しないものの、非水電解質二次電池は充放電可能である。すなわち、ＳｉＯ$_{1.5}$で表わされるＳｉ酸化物は、通常の放電時には、非水電解質二次電池のレート性能を阻害する要因にはなり難い。

【００１６】

負極活物質層１２は、少なくともケイ素（Ｓｉ）、炭素（Ｃ）および酸素（Ｏ）の三元素を含む。すなわち、負極活物質層１２を構成する第１の層１３および第２の層１４は、少なくともケイ素（Ｓｉ）、炭素（Ｃ）および酸素（Ｏ）の三元素を含む。

第１の層１３に含まれる三元素の総量に対する酸素の比率は、１５ａｔｏｍ％以上、５０ａｔｏｍ％以下であることが好ましく、２０ａｔｏｍ％以上、４５ａｔｏｍ％以下であることがより好ましい。

第２の層１４に含まれる三元素の総量に対する酸素の比率は、５ａｔｏｍ％以上、１５ａｔｏｍ％未満であることが好ましく、７ａｔｏｍ％以上、１２ａｔｏｍ％以下であることがより好ましい。

負極活物質層１２に含まれるＳｉおよびＯは、ＳｉおよびＳｉが酸化された化合物を指す。また、負極活物質層１２に含まれるＣは、負極活物質層１２の導電性を保つための結晶性グラファイト、ＳｉまたはＳｉが酸化された化合物を複合化するための非晶質性炭素（ソフトカーボン、あるいはハードカーボン）、高分子バインダー成分（ＰＶＤＦ、ポリイミド等）を指す。

【００１７】

第１の層１３において、酸素の比率を１５ａｔｏｍ％以上とすると、負極１０を備えた非水電解質二次電池における短絡放電を抑制することができ、電池の熱暴走や、発火が生じることを防止できる。一方、第１の層１３において、酸素の比率を５０ａｔｏｍ％以下とすると、負極１０を備えた非水電解質二次電池における初回充電時の不可逆容量が大きくなることを防止でき、その電池を高容量化することができる上に、負極活物質層１２の表面におけるリチウム拡散が容易となり、前記の非水電解質二次電池のレート性能といった大電流特性が損なわれることを防止できる。

【００１８】

第２の層１４において、酸素の比率を５ａｔｏｍ％以上とすると、負極集電体１１と負極活物質層１２の間の密着性が高くなり、充放電時に負極活物質層１２の剥離が起こり難く、負極活物質層１２から負極活物質が剥離することを防止できる。一方、第２の層１４において、酸素の比率を１５ａｔｏｍ％未満とすると、負極１０を備えた非水電解質二次電池を高容量化することができる。

【００１９】

負極活物質層１２の厚さ（全長）に対する、第１の層１３の厚さの比率は、５％以上、５０％以下であることが好ましく、１０％以上、４０％以下であることがより好ましい。

ここで、例えば、負極活物質層１２の厚さ（全長）が８０μｍ、第１の層１３の厚さが８μｍである場合、負極活物質層１２の厚さ（全長）に対する、第１の層１３の厚さの比率は１０％であるとする。

【００２０】
結着剤は、分散されたＬｉと反応可能なＳｉの間隙を埋めて、Ｌｉと反応可能なＳｉ同士、または、Ｌｉと反応可能なＳｉと導電剤を結着させ、また、Ｌｉと反応可能なＳｉや導電剤と、負極集電体１１とを結着させる。
結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ素系ゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアクリルイミド（ＰＡＩ）等が挙げられる。これらの中でも、負極集電体１１との結着力が高く、負極材料同士の結着力を高められる点から、イミド骨格を有するポリイミド等のポリマーがより好ましい。
結着剤は、１種を単独で用いられるか、または、２種以上を組み合わせて用いられる。２種以上を組み合わせて用いる場合、負極材料同士の結着に優れた結着剤と、負極材料と負極集電体１１との結着に優れた結着剤との組み合わせや、硬度の高い結着剤と柔軟性に優れる結着剤との組み合わせを採用することにより、負極１０の寿命特性を向上することができる。
【００２１】
導電剤としては、通常、炭素材料が用いられる。炭素材料としては、アルカリ金属の吸蔵性と導電性の両特性の高いものが用いられる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、結晶性の高いグラファイト等が挙げられる。
【００２２】
負極活物質層１２におけるＬｉと反応可能なＳｉ、導電剤および結着剤の配合割合は、Ｌｉと反応可能なＳｉが７０質量％～９５質量％、導電剤が０質量％～２５質量％、結着剤が２質量％～１０質量％であることが好ましい。最終的に、負極活物質層１２内のケイ素元素およびスズ元素は、炭素元素に対する原子比で５％以上８０％以下であることが好ましい。
【００２３】
負極集電体１１は、負極合剤層１２と結着する導電性の部材である。負極集電体１１としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板が用いられる。これら導電性基板は、例えば、銅、ニッケル、それらの合金、またはステンレス等の導電性材料から形成することができる。導電性基板の中でも、導電性の点から、銅（銅合金を含む）またはステンレスが最も好ましい。
【００２４】
次に、負極１０の製造方法について説明する。
まず、Ｌｉと反応可能なＳｉ、Ｓｉ酸化物および結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製する。ここで、必要に応じて、導電剤を添加して、スラリーを調製する。
このスラリーの調製において、Ｓｉ酸化物を含有する第１のスラリーと、Ｓｉ酸化物を含有し、第１のスラリーよりもＳｉ酸化物の含有量が少ない第２のスラリーを調製する。
【００２５】
次いで、第２のスラリーを負極集電体１１の一方の面１１ａおよび他方の面１１ｂに塗布し、乾燥して、第１の層１３よりもＳｉ酸化物の含有量が少ない第２の層１４を形成する。
次いで、第１のスラリーを、第２の層１４上に塗布し、乾燥して、第２の層１４上に、第２の層１４よりもＳｉ酸化物の含有量が多い第１の層１３を形成する。
その後、負極集電体１１上に形成された第１の層１３と第２の層１４からなる積層体を圧延することにより、負極１０が得られる。
【００２６】
本実施形態に係る非水電解質二次電池用負極１０によれば、負極活物質層１２が、ケイ素が酸化された化合物を含有する第１の層１３と、ケイ素が酸化された化合物を含有する第２の層１４とが、負極活物質層１２の厚さ方向に積層されてなり、第２の層１４は、第

１の層１３よりもケイ素が酸化された化合物の含有量が少なく、第２の層１４が、負極集電体１１の表面側に設けられているため、非水電解質二次電池用負極１０を適用した非水電解質二次電池を高用量化することができるとともに、その非水電解質二次電池の安全性を向上することができる。

【００２７】

なお、本実施形態では、負極集電体１１の一方の面１１ａおよび他方の面１１ｂに、負極活物質層１２が形成されている場合を例示したが、本実施形態の負極１０はこれに限定されない。本実施形態の負極１０は、負極集電体１１の一方の面１１ａおよび他方の面１１ｂのうち少なくとも一方に、負極活物質層１２が形成されていればよい。

【００２８】

（第２の実施形態）

第２の実施形態では、上述の第１の実施形態に係る負極と、正極と、非水電解質と、セパレータと、外装材と、を含む非水電解質二次電池が提供される。

より具体的には、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、外装材と、外装材内に収納された正極と、外装材内において、正極と空間的に離間して、セパレータを介して収納された負極と、外装材内に充填された非水電解質と、を含む。

【００２９】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、１Ｖ放電時において、Ｘ線吸収分光法（ＸＡＳ：Ｘ－ｒａｙ　ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ　ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）によるＳｉ－Ｋ吸収端における吸収ピークが、１８３５ｅＶから１８５０ｅＶにおいて、少なくとも２本存在することが好ましい。

本実施形態に係る非水電解質二次電池では、１Ｖまで放電した状態で解体し、負極のＸ線吸収分光法におけるＳｉ－Ｋ吸収端に着目すると、複数のＳｉ化合物が存在することを確認できる。１８３５ｅＶから１８５０ｅＶにおいて、１８４０ｅＶ付近の吸収ピーク（吸収端）と、１８４０ｅＶから１８５０ｅＶの吸収ピーク（吸収端）とが少なくとも存在する。１８４０ｅＶ付近の吸収ピーク（吸収端）はＳｉに由来し、１８４０ｅＶから１８５０ｅＶの吸収ピーク（吸収端）はＳｉ酸化物に由来する。

上述の第１の実施形態に係る負極に含まれるＳｉ酸化物は、SiO_x（$1 \leqq x \leqq 2$）で表される粒子である。これらの化合物は、非晶質であっても、結晶性の高いものでもよい。SiO_xにおいて、ｘの値によって、１８４０ｅＶから１８５０ｅＶに発生するピーク位置が変化し、ｘが小さいほど、低エネルギー側に吸収ピークが生じる傾向がある。

【００３０】

以下、本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成部材である負極、正極、非水電解質、セパレータ、外装材について、詳細に説明する。

【００３１】

（１）負極

負極としては、上述の第１の実施形態に係る負極が用いられる。

【００３２】

（２）正極

正極は、正極集電体と、この正極集電体の片面もしくは両面に形成され、正極活物質、導電剤および結着剤を含む正極合剤層とを備える。導電剤および結着剤は、任意成分である。

【００３３】

正極活物質としては、例えば、リチウムマンガン複合酸化物（例えば、$Li_xMn_2O_4$またはLi_xMnO_2）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば、Li_xNiO_2）、リチウムコバルト複合酸化物（例えば、Li_xCoO_2）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$、$0<x\leqq1$）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば、$LiMn_{2-x}Co_xO_4$、$0<x\leqq1$）、リチウム銅複合酸化物（例えば、$Li_2Cu_xNi_{1-x}O_4$、$0<x\leqq1$）、リチウム複合リン酸化合物（例えば、$LiMn_xFe_{1-x}PO_4$、$0<x\leqq1$）等が挙げられる。正極活物質

として、これらの化合物を単独で用いてもよく、あるいは、複数の化合物を組合せて用いてもよい。

【００３４】

導電剤は、正極活物質の集電性能を高めて、正極活物質と正極集電体との接触抵抗を抑える。導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンブラック、人工黒鉛、天然黒鉛、炭素繊維、導電性ポリマー等を含むものが挙げられる。

導電剤の種類は、１種を単独で用いられるか、または、２種以上を組み合わせて用いられる。

【００３５】

結着剤は、分散された正極活物質の間隙を埋め、正極活物質と導電剤を結着させ、また、正極活物質と正極集電体とを結着させる。

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、フッ素系ゴム、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアクリルイミド（ＰＡＩ）等が挙げられる。

結着剤は、１種を単独で用いられるか、または、２種以上を組み合わせて用いられる。

また、結着剤を分散させるための有機溶媒としては、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）等が用いられる。

【００３６】

正極合剤層における、正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質が８０質量％～９５質量％、導電剤が３質量％～２０質量％、結着剤が２質量％～７質量％であることが好ましい。

【００３７】

正極集電体は、正極合剤層と結着する導電性の部材である。正極集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板が用いられる。

【００３８】

次に、正極の製造方法について説明する。

まず、正極活物質、導電剤および結着剤を汎用されている溶媒に懸濁してスラリーを調製する。

次いで、スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、プレスを施すことにより正極が得られる。

また、正極は、正極活物質、結着剤および必要に応じて配合される導電剤をペレット状に形成して正極合剤層とし、これを正極集電体上に配置することにより作製されてもよい。

【００３９】

（３）非水電解質

非水電解質としては、非水電解液、電解質含浸型ポリマー電解質、高分子電解質または無機固体電解質が用いられる。

非水電解液は、非水溶媒（有機溶媒）に電解質を溶解することにより調製される液体状電解液で、電極群中の空隙に保持される。

【００４０】

非水溶媒としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート（以下、「第１溶媒」と言う。）と、環状カーボネートより低粘度の非水溶媒（以下、「第２溶媒」と言う。）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【００４１】

第２溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）等の鎖状カーボネート、テトラヒドロフランまたは２－メチルテトラヒドロフランのような環状エーテル、ジメトキシエタンまたはジエトキシエタン等の鎖状エーテル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、γ

ーブチロラクトン（ＧＢＬ）、アセトニトリル（ＡＮ）、酢酸エチル（ＥＡ）、トルエン、キシレン、酢酸メチル（ＭＡ）等が挙げられる。

【００４２】

非水電解質に含まれる電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）、四フッ化ホウ酸リチウム（$LiBF_4$）、六フッ化砒素リチウム（$LiAsF_6$）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（$LiCF_3SO_3$）等のリチウム塩が挙げられる。これらの中でも、六フッ化リン酸リチウムまたは四フッ化ホウ酸リチウムを用いることが好ましい。

非水電解質に含まれる非水溶媒に対する電解質の溶解量は、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上２．０ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましい。

【００４３】

（４）セパレータ

セパレータは、正極と負極が接触することを防止するために、正極と負極の間に配置されるものである。セパレータは、絶縁性材料で構成される。

セパレータとしては、正極と負極の間を電解質が移動可能な形状のものが用いられる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、セルロース、または、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を含む多孔質フィルム、または、合成樹脂製不織布から形成される。

【００４４】

（５）外装材

正極、負極および非水電解質が収容される外装材としては、金属製容器や、ラミネートフィルム製外装容器が用いられる。

金属製容器としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレス等からなる金属缶で角形、円筒形の形状のものが用いられる。

アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素等の元素を含む合金が好ましい。アルミニウム合金中に、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属を含む場合、その含有量は１００ｐｐｍ以下であることが好ましい。アルミニウム合金からなる金属製容器は、アルミニウムからなる金属製容器よりも強度が飛躍的に増大するため、金属製容器の厚さを薄くすることができる。その結果、薄型で軽量かつ高出力で放熱性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。

【００４５】

ラミネートフィルムとしては、例えば、アルミニウム箔を樹脂フィルムで被覆した多層フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムを構成する樹脂としては、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等の高分子化合物が用いられる。

【００４６】

なお、本実施形態は、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等の種々の形態の非水電解質二次電池に適用することができる。

また、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記の正極および負極からなる電極群に電気的に接続されるリードをさらに具備することができる。本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、２つのリードを具備することもできる。その場合、一方のリードは、正極集電タブに電気的に接続され、他方のリードは、負極集電タブに電気的に接続される。

リードの材料としては、特に限定されないが、例えば、正極集電体および負極集電体と同じ材料が用いられる。

【００４７】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記のリードに電気的に接続され、上記の外装材から引き出された端子をさらに具備することもできる。本実施形態に係る非水電解質二次電池は、例えば、２つの端子を具備することもできる。その場合、一方の端子は、正極集電タブに電気的に接続されたリードに接続され、他方の端子は、負極集電タブに電気

的に接続されたリードに接続される。
端子の材料としては、特に限定されないが、例えば、正極集電体および負極集電体と同じ材料が用いられる。
【００４８】
（６）非水電解質二次電池
次に、本実施形態に係る非水電解質二次電池の一例として、図２および図３に示す扁平型非水電解質二次電池（非水電解質二次電池）２０について説明する。図２は、扁平型非水電解質二次電池２０の断面図模式図である。また、図３は、図２中に示すＡ部の拡大断面図である。なお、これら各図は本実施形態に係る非水電解質二次電池を説明するための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる個所があるが、これらについては、以下の説明と公知技術を参酌して適宜、設計変更することができる。
【００４９】
図２に示す非水電解質二次電池２０は、扁平状の捲回電極群２１が、外装材２２内に収納されて構成されている。外装材２２は、ラミネートフィルムを袋状に形成したものでもよく、金属製の容器であってもよい。また、扁平状の捲回電極群２１は、外側、すなわち外装材２２側から、負極２３、セパレータ２４、正極２５、セパレータ２４の順で積層した積層物を渦巻状に捲回し、プレス成型することにより形成される。図３に示すように、最外周に位置する負極２３は、負極集電体２３ａの内面側の片面に負極層２３ｂが形成された構成を有する。最外周以外の部分の負極２３は、負極集電体２３ａの両面に負極層２３ｂが形成された構成を有する。また、正極２５は、正極集電体２５ａの両面に正極層２５ｂが形成された構成を有する。なお、セパレータ２４に代えて、上述したゲル状の非水電解質を用いてもよい。
【００５０】
図２に示す捲回電極群２１は、その外周端近傍において、負極端子２６が最外周の負極２３の負極集電体２３ａに電気的に接続されている。正極端子２７は内側の正極２５の正極集電体２５ａに電気的に接続されている。これらの負極端子２６および正極端子２７は、外装材２２の外部に延出されるか、外装材２２に備えられた取り出し電極に接続される。
【００５１】
ラミネートフィルムからなる外装材を備えた非水電解質二次電池２０を製造する際は、負極端子２６および正極端子２７が接続された捲回電極群２１を、開口部を有する袋状の外装材２２に装入し、液状非水電解質を外装材２２の開口部から注入し、さらに、袋状の外装材２２の開口部を、負極端子２６および正極端子２７を挟んだ状態でヒートシールすることにより、捲回電極群２１および液状非水電解質を完全密封させる。
【００５２】
また、金属容器からなる外装材を備えた非水電解質二次電池２０を製造する際は、負極端子２６および正極端子２７が接続された捲回電極群２１を、開口部を有する金属容器に装入し、液状非水電解質を外装材２２の開口部から注入し、さらに、金属容器に蓋体を装着して開口部を封口させる。
【００５３】
負極端子２６としては、例えば、リチウムに対する電位が０Ｖ以上３Ｖ以下の範囲において電気的安定性と導電性とを備える材料を用いることができる。具体的には、アルミニウム、または、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｓｉ等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。また、負極端子２６は、負極集電体２３ａとの接触抵抗を低減するために、負極集電体２３ａと同様の材料であることがより好ましい。
【００５４】
正極端子２７としては、リチウムに対する電位が２Ｖ以上４．２５Ｖ以下の範囲において電気的安定性と導電性とを備える材料を用いることができる。具体的には、アルミニウムまたはＭｇ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｓｉ等の元素を含むアルミニウム合金が挙げられる。正極端子２７は、正極集電体２５ａとの接触抵抗を低減するために、正極集

電体２５ａと同様の材料であることが好ましい。
以下、非水電解質二次電池２０の構成部材である外装材２２、負極２３、正極２５、セパレータ２０および非水電解質について詳細に説明する。
【００５５】
（１）外装材
外装材２２としては、上記の外装材が用いられる。
【００５６】
（２）負極
負極２３としては、上記の負極が用いられる。
【００５７】
（３）正極
正極２５としては、上記の正極が用いられる。
【００５８】
（４）セパレータ
セパレータ２４としては、上記のセパレータが用いられる。
【００５９】
（５）非水電解質
非水電解質としては、上記の非水電解質が用いられる。
【００６０】
第２の実施形態に係る非水電解質二次電池は、前述した図２および図３に示す構成のものに限らず、例えば、図４および図５に示す構成の電池であってもよい。図４は、第２の実施形態に係る別の扁平型非水電解質二次電池を模式的に示す部分切欠斜視図であり、図５は図４のＢ部の拡大断面図である。
【００６１】
図４および図５に示す非水電解質二次電池３０は、積層型電極群３１が外装材３２内に収納されて構成されている。積層型電極群３１は、図５に示すように正極３３と負極３４とを、その間にセパレータ３５を介在させながら交互に積層した構造を有する。
【００６２】
正極３３は複数枚存在し、それぞれが正極集電体３３ａと、正極集電体３３ａの両面に担持された正極層３３ｂとを備える。正極層３３ｂには正極活物質が含有される。
【００６３】
負極３４は複数枚存在し、それぞれが負極集電体３４ａと、負極集電体３４ａの両面に担持された負極層３４ｂとを備える。負極層３４ｂには負極材料が含有される。各負極３４の負極集電体３４ａは、一辺が負極３４から突出している。突出した負極集電体３４ａは、帯状の負極端子３６に電気的に接続されている。帯状の負極端子３６の先端は、外装材３２から外部に引き出されている。また、図示しないが、正極３３の正極集電体３３ａは、負極集電体３４ａの突出辺と反対側に位置する辺が正極３３から突出している。正極３３から突出した正極集電体３３ａは、帯状の正極端子３７に電気的に接続されている。帯状の正極端子３７の先端は、負極端子３６とは反対側に位置し、外装材３２の辺から外部に引き出されている。
【００６４】
図４および図５に示す非水電解質二次電池３０を構成する各部材の材質、配合比、寸法等は、図２および図３において説明した非水電解質二次電池２０の各構成部材と同様の構成である。
【００６５】
以上説明した本実施形態によれば、非水電解質二次電池を提供することができる。
本実施形態に係る非水電解質二次電池は、負極と、正極と、非水電解質と、セパレータと、外装材と、を具備する。負極は、上述の第１の実施形態に係る非水電解質二次電池用負極からなる。非水電解質二次電池用負極を構成する負極活物質層は、Ｓｉ酸化物の含有量が多い第１の層と、Ｓｉ酸化物の含有量が少ない第２の層とが、負極活物質層の厚さ方

向に積層されてなり、第２の層が、負極集電体の表面側に設けられている。これにより、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、高用量化することができるとともに、安全性を向上することができる。

【００６６】

（第３の実施形態）

次に、第３の実施形態に係る非水電解質二次電池パックについて詳細に説明する。

本実施形態に係る非水電解質二次電池パックは、上記の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池（即ち、単電池）を少なくとも１つ有する。非水電解質二次電池パックに複数の単電池が含まれる場合、各単電池は、電気的に直列、並列、或いは、直列と並列に接続して配置される。

【００６７】

図６および図７を参照して、本実施形態に係る非水電解質二次電池パック４０を具体的に説明する。図７に示す非水電解質二次電池パック４０においては、単電池４１として、図２に示す扁平型非水電解液電池２０を使用している。

複数の単電池４１は、外部に延出した負極端子２６および正極端子２７が同じ向きに揃えられるように積層され、粘着テープ４２で締結することによって組電池４３を構成している。これらの単電池４１は、図６および図７に示すように、互いに電気的に直列に接続されている。

【００６８】

プリント配線基板４４は、負極端子２６および正極端子２７が延出する単電池４１の側面と対向して配置されている。図６に示すように、プリント配線基板４４には、サーミスタ４５（図７を参照）、保護回路４６および外部機器への通電用端子４７が搭載されている。なお、組電池４３と対向するプリント配線基板４４の面には、組電池４３の配線と不要な接続を回避するために絶縁板（図示せず）が取り付けられている。

【００６９】

正極側リード４８は、組電池４３の最下層に位置する正極端子２７に接続され、その先端はプリント配線基板４４の正極側コネクタ４９に挿入されて電気的に接続されている。負極側リード５０は、組電池４３の最上層に位置する負極端子２６に接続され、その先端は、プリント配線基板４４の負極側コネクタ５１に挿入されて電気的に接続されている。これらの正極側コネクタ４９、負極側コネクタ５１は、プリント配線基板４４に形成された配線５２、５３（図７を参照）を通じて保護回路４６に接続されている。

【００７０】

サーミスタ４５は、単電池４１の温度を検出するために用いられ、図６においては図示を省略しているが、単電池４１の近傍に設けられるとともに、その検出信号は保護回路４６に送信される。保護回路４６は、所定の条件で保護回路４６と外部機器への通電用端子４７との間のプラス側配線５４ａおよびマイナス側配線５４ｂを遮断できる。ここで、上記の所定の条件とは、例えば、サーミスタ４５の検出温度が所定温度以上になったときである。さらに、所定の条件とは、単電池４１の過充電、過放電、過電流等を検出したときである。このような過充電等の検出は、個々の単電池４１もしくは単電池４１全体について行われる。なお、個々の単電池４１における過充電等を検出する場合には、電池電圧を検出してもよいし、正極電位もしくは負極電位を検出してもよい。後者の場合、個々の単電池４１中に参照極として用いるリチウム電極が挿入される。図６および図７の場合、単電池４１それぞれに電圧検出のための配線５５を接続し、これら配線５５を通して検出信号が保護回路４６に送信される。

【００７１】

図６に示すように、正極端子２７および負極端子２６が突出する側面を除く組電池４３の三側面には、ゴムもしくは樹脂からなる保護シート５６がそれぞれ配置されている。

【００７２】

組電池４３は、各保護シート５６およびプリント配線基板４４とともに、収納容器５７内に収納される。すなわち、収納容器５７の長辺方向の両方の内側面と短辺方向の内側面

それぞれに保護シート５６が配置され、短辺方向の保護シート５６とは反対側の内側面にプリント配線基板４４が配置される。組電池４３は、保護シート５６およびプリント配線基板４４で囲まれた空間内に位置する。蓋５８は、収納容器５７の上面に取り付けられている。

【００７３】

なお、組電池４３の固定には、粘着テープ４２に代えて熱収縮テープを用いてもよい。この場合、組電池の両側面に保護シートを配置し、熱収縮テープを周回させた後、熱収縮テープを熱収縮させて組電池を結束させる。

【００７４】

ここで、図６、図７においては、単電池４１を直列接続した形態を示したが、電池容量を増大させるためには、単電池４１を並列に接続しても、または、直列接続と並列接続とを組み合わせた構成としてもよい。また、組み上がった電池パックを、さらに直列、並列に接続することも可能である。

【００７５】

以上説明した本実施形態によれば、非水電解質二次電池パックを提供することができる。本実施形態に係る非水電解質二次電池パックは、上記の第２の実施形態に係る非水電解質二次電池を少なくとも１つ具備する。

このような非水電解質二次電池パックは、低い内部抵抗と高温での高耐久性を示すことができる。

【００７６】

なお、非水電解質二次電池パックの態様は用途により適宜変更される。本実施形態に係る非水電解質二次電池パックの用途としては、大電流を取り出したときに優れたサイクル特性を示すことが要求されるものが好ましい。具体的には、デジタルカメラの電源用や、二輪もしくは四輪のハイブリッド電気自動車、二輪もしくは四輪の電気自動車、アシスト自転車等の車載用が挙げられる。特に、高温特性の優れた非水電解質二次電池を用いた非水電解質二次電池パックは、車載用に好適に用いられる。

【実施例】

【００７７】

以下、実施例に基づいて上記の実施形態をさらに詳細に説明する。

【００７８】

＜実施例１＞

（正極の作製）

まず、活物質であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$）粉末９０質量％と、アセチレンブラック５質量％と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）５質量％とを、Ｎ－メチルピロリドンに加えて混合して、スラリーを調製した。

このスラリーを、厚さ１５μｍのアルミニウム箔（集電体）に塗布し、乾燥した後、圧延することにより、密度３．２ｇ／ｃｍ^{3}の正極活物質層を有する正極を作製した。

【００７９】

（負極の作製）

まず、Ｓｉを８０質量％と、ハードカーボン粉末を１０質量％と、ポリイミド（ＰＩ）１０質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調製した。

このスラリーを、厚さ１０μｍのステンレス箔（集電体）に塗布し、乾燥して、Ｓｉを含む塗膜を形成した。

その後、再び$SiO_{1.5}$を９０質量％と、ハードカーボン粉末を５質量％と、ＰＩを５質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調整した。

このスラリーを、前記のステンレス箔上に形成したＳｉを含む塗膜に上塗りし、乾燥して、$SiO_{1.5}$を含む塗膜を形成した。

その後、ステンレス箔上に形成したＳｉを含む塗膜と$SiO_{1.5}$を含む塗膜を圧延した後、５００℃にて８時間加熱することにより、密度１．６ｇ／ｃｍ^{3}の負極活物質層を

有する負極を作製した。得られた負極は、ステンレス箔側から順に、Ｓｉを含む第２の層と、$SiO_{1.5}$を含む第１の層とが積層されていた。

【００８０】

（電極群の作製）

前記の正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータ、前記の負極および前記のセパレータを、それぞれこの順序に積層した後、この積層体を、前記の負極が最外周に位置するように渦巻き状に巻回して、電極群を作製した。

【００８１】

（非水電解液の調製）

エチレンカーボネート（ＥＣ）とメチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）とを体積比で１：２になるように混合して、混合溶媒を調製した。この混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１．０１ｍｏｌ／Ｌ溶解して、非水電解液を調製した。

【００８２】

「電気化学特性の評価」

（非水電解質二次電池の作製）

前記の電極群および前記の非水電解液を、ステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納した。

次いで、負極リードの一端を電極群の負極に接続し、負極リードの他端を、負極端子を兼ねる有底円筒状容器に接続した。

次いで、中央に正極端子が嵌着された絶縁封口板を用意した。正極リードの一端を正極端子に、正極リードの他端を電極群の正極に接続した後、絶縁封口板を有底円筒状容器の上部開口部にかしめ加工することにより、前述した図２に示す構造を有し、３Ａｈの容量を有する円筒形非水電解質二次電池を作製した。

得られた非水電解質二次電池を、２５℃にて、０．２Ｃレートで、４．３Ｖで充電し、その後、０．２Ｃレートで、２Ｖに達するまで放電し、その時の容量を測定し、その結果を２５℃の電池容量（初期容量）とした。

また、電池容量を確認した後、４．３Ｖまで充電し、その後、３Ｃレートで放電試験を実施した。上記の０．２Ｃにおける電池容量に対する、３Ｃ放電容量の比率（３Ｃ容量維持率）を求めた。

【００８３】

（負極の観察）

実施例１の非水電解質二次電池を、最後１Ｖになるまで０．１Ｃレートで放電した。その後、露点－５０℃のアルゴンボックス内で電池を解体した。次に、放電状態の電池を解体し、電極（例えば負極）を取り出す。取り出した電極を、例えば、メチルエチルカーボネートで洗浄する。かくして、測定対象たる電極が得られる。

負極において、任意に選んだ５箇所を切り出し、電極断面側のＳＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｙ：走査電子顕微鏡法）－ＥＤＸ（Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｘ－ｒａｙ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：エネルギー分散型X線分光法））測定を１０００倍の倍率にて実施した。得られた断面像の範囲で４等分し、得られた１／４毎に任意の点の２点を結ぶ。この２点その中央の点における各層の厚さを、断面像に示されたスケールバーから算出して、負極厚さとする。その結果、負極厚さの平均値は９５μｍであった。また、元素分布を確認したところ、ＳｉとＣとＯについて、Ｏ比率（酸素比率、以下同様）の高い層（第１の層）と、Ｏ比率の低い層（第２の層）の２層を確認できた。Ｏ比率は、高い層にて３５ａｔｏｍ％、低い層にて８ａｔｏｍ％であり、Ｏ比率の低い層が集電体側に存在していた。

また、Ｏ比率の高い層の厚さを５点測定し、それらを平均したところ、１２μｍであった。また、負極活物質層の厚さに対する、Ｏ比率の高い層の厚さの比率は１３％であった。

さらに、実施例１の非水電解質二次電池について、ＸＡＳ測定を実施した。ＸＡＳ測定にあたり、不活性雰囲気を保ったまま、負極電極を５ｍｍ×４ｍｍに切り出した。その後

、試料を真空状態に保ち、蛍光収量法で測定を実施した。結果を図８に示す。なお、参考として、負極作製時（未充電状態）での測定結果と、充電後における測定結果も併せて示す。ＳｉのＫ吸収端において、１８４０ｅＶ付近（図中（Ａ））と１８４７ｅＶ付近（図中（Ｂ））にピークの存在が確認でき、ピーク（Ａ）はＳｉ、ピーク（Ｂ）はSiO_x（１≦ｘ≦２）が少なくとも存在していることが確認された。充電後、ピーク（Ａ）は低エネルギー側にシフトし、ピーク（Ｂ）は強度が下がっていることから、負極活物質層に含まれるＳｉおよび$SiO_{1.5}$はそれぞれ、Ｌｉと反応していることが確認された。

【００８４】

（安全性試験）

実施例１の非水電解質二次電池を、０．２Ｃレートで４．３Ｖ～２．０Ｖの間で１回充放電を行った後、０．２Ｃレートで４．３Ｖまで充電した。その後、非水電解質二次電池の中央部分付近に、長さ１２０ｍｍ、ｆ５．０、先端の円錐部の径６ｍｍの釘を、５ｍｍ／ｓｅｃの速さで貫通するまで刺し、試験セルの挙動（温度上昇率）を観察した。なお、試験セルの温度上昇率は、室温を基準（１）とし、室温に対して上昇した温度を倍率で示す。

【００８５】

＜実施例２～実施例１１＞

実施例２～実施例１１における負極を、実施例１と同様な製造方法で作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。

正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。

実施例１と同様にして、実施例２～実施例１１の負極のＳＥＭ－ＥＤＸ測定を実施した。

実施例１と同様にして、実施例２～実施例１１の負極において、負極活物質層の厚さに対する、Ｏ比率の高い層の厚さの比率を測定した。

実施例１と同様にして、実施例２～実施例１１の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した。

実施例１と同様にして、実施例２～実施例１１の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施した。

【００８６】

＜比較例１＞

実施例１と同様に、Ｓｉを８０質量％と、ハードカーボン粉末を１０質量％と、ポリイミド（ＰＩ）を１０質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調製した。

このスラリーを、厚さ１０μｍのステンレス箔（集電体）に塗布し、乾燥して、Ｓｉを含む塗膜を形成した。

その後、$SiO_{1.5}$を、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調整した。

このスラリーを、前記のステンレス箔上に形成したＳｉを含む塗膜に上塗りし、乾燥して、$SiO_{1.5}$を含む塗膜を形成した。

以下、実施例１と同様にして、比較例１の負極を作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。

正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。

実施例１と同様にして、比較例１の負極のＳＥＭ－ＥＤＸ測定を実施した。

実施例１と同様にして、比較例１の負極において、負極活物質層の厚さに対する、Ｏ比率の高い層の厚さの比率を測定した。

実施例１と同様にして、比較例１の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した。

実施例１と同様にして、比較例１の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施し

た。
【００８７】
＜比較例２＞
実施例１と同様に、Ｓｉを８０質量％と、ハードカーボン粉末を１０質量％と、ポリイミド（ＰＩ）１０質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調製した。
このスラリーを、厚さ１０μｍのステンレス箔（集電体）に塗布し、乾燥して、Ｓｉを含む塗膜を形成した。
その後、$SiO_{1.5}$の代わりに、平均粒子径が１３μｍのAl_2O_3（アルミナ）を９５質量％と、ＰＩを５質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調整した。
このスラリーを、前記のステンレス箔上に形成したＳｉを含む塗膜に上塗りし、乾燥して、Al_2O_3を含む塗膜を形成した。
以下、実施例１と同様にして、比較例２の負極を作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。
正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。
実施例１と同様にして、比較例２の負極のＳＥＭ－ＥＤＸ測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例２の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例２の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施した。
【００８８】
＜比較例３＞
Al_2O_3の代わりに、平均粒子径が８μｍのTiO_2（チタニア；ルチル型）を用いたこと以外は、比較例２と同様にして、負極を作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。
正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。
実施例１と同様にして、比較例３の負極のＳＥＭ－ＥＤＸ測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例３の負極において、負極活物質層の厚さに対する、Ｏ比率の高い層の厚さの比率を測定した。
実施例１と同様にして、比較例３の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例３の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施した。
【００８９】
＜比較例４＞
Al_2O_3の代わりに、平均粒子径が５μｍのリチウムと反応しないSiO_2（シリカ）を用いたこと以外は、比較例２と同様にして、負極を作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。
正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。
実施例１と同様にして、比較例４の負極のＳＥＭ－ＥＤＸ測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例４の負極において、負極活物質層の厚さに対する、Ｏ比率の高い層の厚さの比率を測定した。
実施例１と同様にして、比較例４の非水電解質二次電池について、Ｘ線吸収分光学測定を実施した。
実施例１と同様にして、比較例４の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施し

た。

【００９０】

＜比較例５＞

負極活物質として、３２５０℃で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（平均繊維径１０μｍ、平均繊維長２５μｍ、平均面間隔ｄ（０２２）０．３３５５ｎｍ、ＢＥＴ法による比表面積が３ｍ^2／ｇ）を用いた。

この負極活物質を９５質量％と、ＰＶｄＦバインダーを５質量％とを、ＮＭＰに加えて混合して、スラリーを調製した。

このスラリーを、厚さ１２μｍの銅箔（集電体）に塗布し、乾燥して、前記の負極活物質を含む塗膜を形成した。

その後、塗膜を圧延して、負極活物質層を有する負極を作製した。なお、その構成、および、各種測定で得られた値を、表１に示す。

正極を初めとして、それ以外の工程は実施例１と同様に実施して、非水電解質二次電池を作製した。得られた非水電解質二次電池について、実施例１と同様にして、電池容量および容量維持率を測定した。

実施例１と同様にして、比較例１の非水電解質二次電池について、安全性試験を実施した。

【００９１】

【表１】

	負極の構成	負極活物質層の厚さに対する第１の層の比率（%）	第１の層に含まれるＳｉ、ＣおよびＯの総量に対するＯの比率（ａｔｏｍ%）	第２の層に含まれるＳｉ、ＣおよびＯの総量に対するＯの比率（ａｔｏｍ%）	Ｓｉ－Ｋ吸収端における吸収ピークの数（本）
実施例１	$Si/SiO_{1.5}$	１３	３５	８	２
実施例２	$Si/SiO_{1.5}$	５	３５	８	２
実施例３	$Si/SiO_{1.5}$	５０	３５	８	２
実施例４	$Si/SiO_{1.5}$	３８	３５	８	２
実施例５	Si/SiO_2	１０	５０	１４．８	２
実施例６	Ｓｉ／ＳｉＯ	４０	４５	５	２
実施例７	$Si/SiO_{1.2}$	２４	２０	１２	２
実施例８	Ｓｉ／ＳｉＯ	３７	１５	１０	２
実施例９	$Si/SiO_{1.8}$	３０	３６	７	２
実施例１０	$Si/SiO_{1.3}$	２２	２２	８	２
実施例１１	SiO/SiO_2	２８	５０	１１	２
比較例１	Ｓｉ	—	—	５	１
比較例２	Si/Al_2O_3	１２	４８	５	１
比較例３	Si/TiO_2	１６	５２	５	１
比較例４	Si/SiO_2（但し、Ｌｉと反応せず）	１５	３９	８	２
比較例５	メソフェーズピッチ系炭素繊維	—	—	—	—

【００９２】

実施例１～実施例１１の非水電解質二次電池、比較例１～比較例５の非水電解質二次電池における電池容量および容量維持率を、表２に示す。

なお、電池容量は、比較例５の炭素からなる負極を備えた非水電解質二次電池の電池容量を１として表記した。

また、実施例１～実施例１１の非水電解質二次電池、比較例１～比較例５の非水電解質二次電池安全性試験（釘刺し試験）の結果を、表２に示す。

【００９３】

【表２】

	電池容量 （比較例５基準）	３Ｃ容量維持率 （０．２Ｃ容量基準）	釘刺し試験の結果
実施例１	１．５３	０．８４	発火なし
実施例２	１．６６	０．８９	発火なし （ガス噴出あり）
実施例３	１．３６	０．８１	発火なし
実施例４	１．４３	０．８６	発火なし
実施例５	１．２５	０．８２	発火なし
実施例６	１．２５	０．８１	発火なし
実施例７	１．３８	０．８７	発火なし
実施例８	１．６１	０．８５	発火なし （ガス噴出あり）
実施例９	１．４８	０．８８	発火なし
実施例１０	１．４２	０．８４	発火なし
実施例１１	１．１０	０．８０	発火なし
比較例１	１．８２	０．９２	発火
比較例２	１．２２	０．５８	発火なし
比較例３	１．１８	０．６３	発火なし
比較例４	１．２３	０．６５	発火なし
比較例５	１	０．８８	発火

【００９４】

表２に示すように、比較例５の非水電解質二次電池と比べて、実施例１～実施例１１および比較例１の非水電解質二次電池は、高容量化できた。これに対して、比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、実施例１～実施例１１の非水電解質二次電池と比べて高容量化できなかった。これは、比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、第１の層（表層）に含まれる酸化物が充放電に寄与していないからであると考えられる。

また、表２に示すように、比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、実施例１～実施例１１の非水電解質二次電池と比べて３Ｃ容量維持率が低くかった。これは、比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、第１の層（表層）に含まれる酸化物が充放電に寄与

せず、電極反応を阻害する要因となったからであると考えられる。
また、表２に示すように、実施例１～実施例１１および比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、一部においてガスの噴出が見られたものの、発火にまでは至らなかった。これに対して、比較例１および比較例５の非水電解質二次電池は、最終的に発火まで至った。これは、実施例１～実施例１１および比較例２～比較例４の非水電解質二次電池は、負極を構成する第１の層（表層）に含まれる酸化物により、正極と負極の短絡防止効果が発揮されたためであると考えられる。

【００９５】

以上の結果から、実施例１～実施例１１のように、負極を構成する負極活物質層が、リチウムと反応可能なケイ素を含み、負極活物質層が、$SiO_{1.5}$を含む第１の層と、Ｓｉを含む第２の層とが積層されてなり、負極集電体の表面側に、第２の層が設けられていれば、非水電解質二次電池を高用量化することができるとともに、その非水電解質二次電池の安全性を向上できることを確認できた。

【００９６】

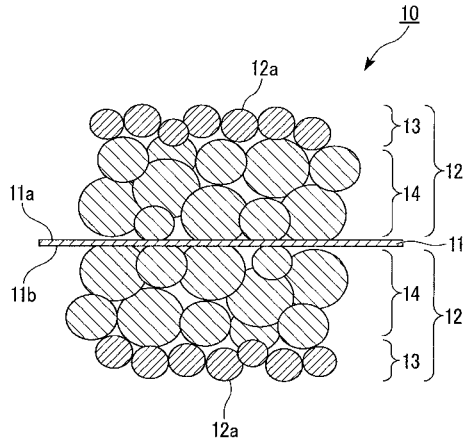
本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

【符号の説明】

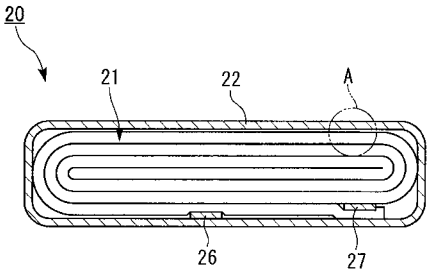
【００９７】

１０・・・非水電解質二次電池用負極（負極）、１１・・・負極集電体、１２・・・負極活物質層、１３・・・第１の層、１４・・・第２の層、２０・・・非水電解質二次電池、２１・・・捲回電極群、２２・・・外装材、２３・・・負極、２４・・・セパレータ、２５・・・正極、２６・・・負極端子、２７・・・正極端子、３０・・・非水電解質二次電池、３１・・・積層型電極群、３２・・・外装材、３３・・・正極、３３ａ・・・正極集電体、３４・・・負極、３４ａ・・・負極集電体、３５・・・セパレータ、３６・・・負極端子、３７・・・正極端子、４０・・・非水電解質二次電池パック、４１・・・単電池、４２・・・粘着テープ、４３・・・組電池、４４・・・プリント配線基板、４５・・・サーミスタ、４６・・・保護回路、４７・・・通電用端子、４８・・・正極側リード、４９・・・正極側コネクタ、５０・・・負極側リード、５１・・・負極側コネクタ、５２・・・配線、５３・・・配線、５４ａ・・・プラス側配線、５４ｂ・・・マイナス側配線、５５・・・配線、５６・・・保護シート、５７・・・収納容器、５８・・・蓋。

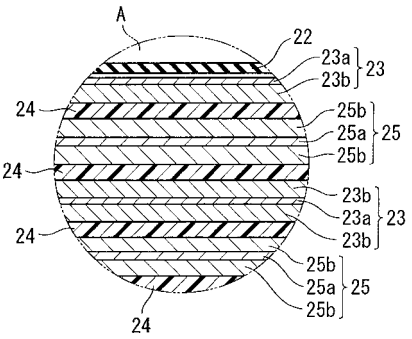
【図１】



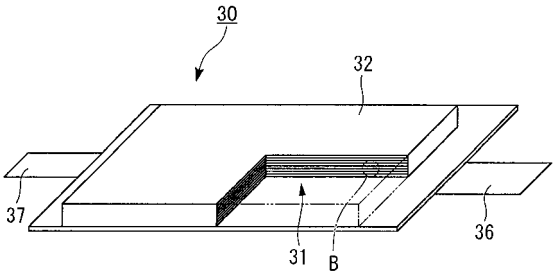
【図２】



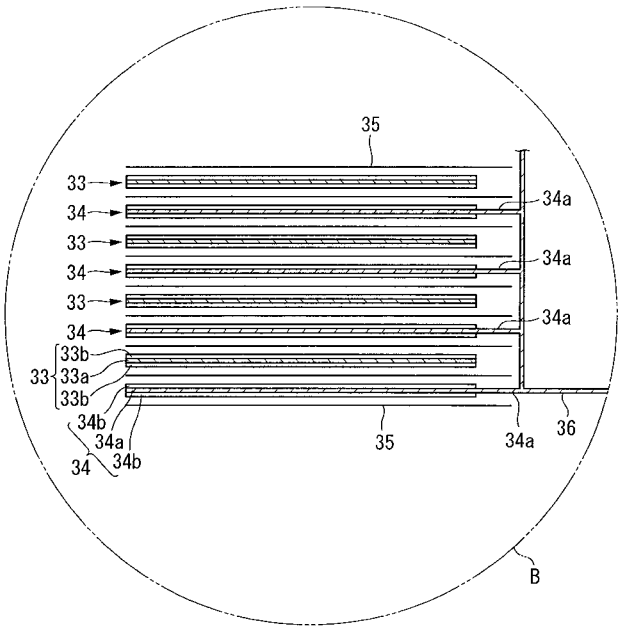
【図３】



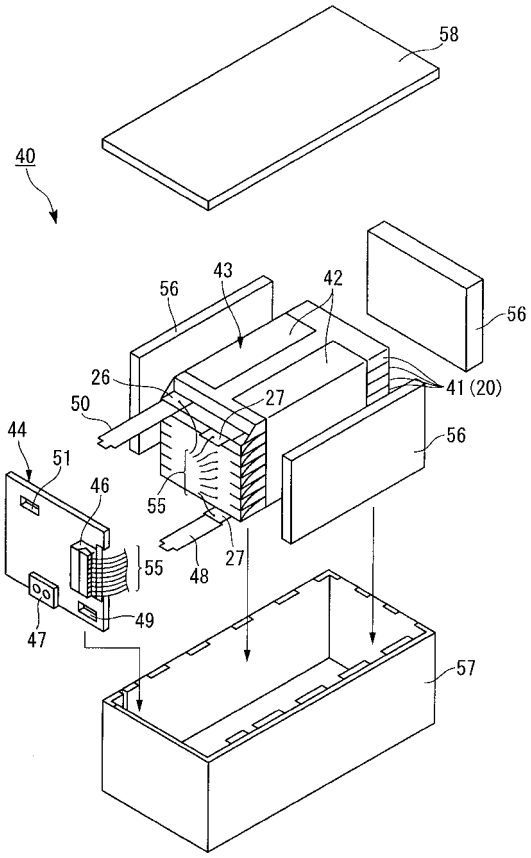
【図４】



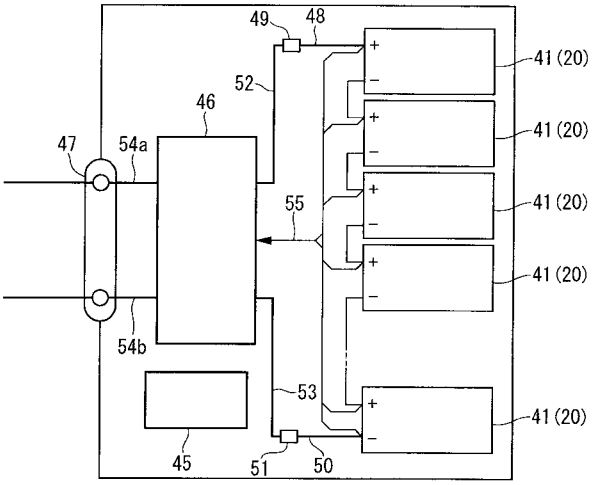
【図５】



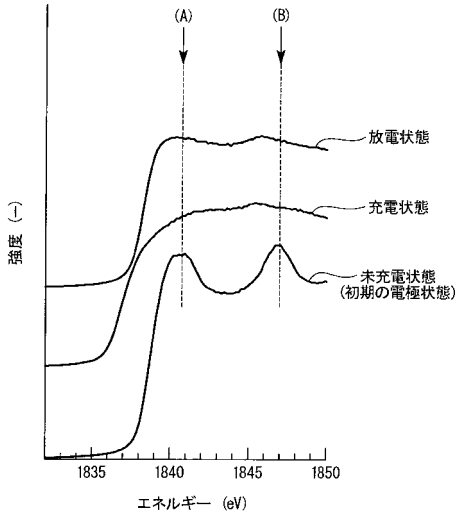
【図６】



【図７】


49
48
52
46
47
54a
55
41(20)
41(20)
41(20)
41(20)
54b
53
41(20)
45
51
50

【図８】


(A)
(B)
放電状態
充電状態
未充電状態
(初期の電極状態)
強度（I）
1835
1840
1845
1850
エネルギー（eV）

フロントページの続き

(72)発明者　久保木　貴志
東京都港区芝浦一丁目１番１号　株式会社東芝内

Ｆターム(参考) 5H050 AA08 AA15 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 CB29
EA08 EA23 FA05 FA08 HA02 HA04 HA12