

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655976号  
(P4655976)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(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	4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36 A
HO 1 M	4/70 (2006.01)	HO 1 M	4/70 A

請求項の数 23 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2006-77073 (P2006-77073)  
 (22) 出願日 平成18年3月20日(2006.3.20)  
 (65) 公開番号 特開2007-257867 (P2007-257867A)  
 (43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)  
 審査請求日 平成19年4月6日(2007.4.6)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (74) 代理人 100098785  
 弁理士 藤島 洋一郎  
 (74) 代理人 100109656  
 弁理士 三反崎 泰司  
 (72) 発明者 廣瀬 貴一  
 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 川瀬 賢一  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体と、構成元素としてケイ素(Si)を含む負極活物質層とを備えた負極であって、

前記負極活物質層は、その少なくとも一部が気相法により形成されたものであり、かつ、内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうちの少なくとも1種を含有する

負極。

【請求項2】

前記フッ化物は、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、およびフッ化バリウムからなる群のうちの少なくとも1種を含む請求項1記載の負極。

【請求項3】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、

前記負極活物質層におけるアルカリ金属のフッ化物の含有量は、前記負極活物質層の全ての構成元素に対するアルカリ金属とフッ素との合計の存在比率で、1原子数%以上40原子数%以下の範囲内である請求項1記載の負極。

【請求項4】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、

前記負極活物質層におけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量は、前記負極活物質層

10

20

の全ての構成元素に対するアルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5原子数%以上30原子数%以下の範囲内である請求項1記載の負極。

【請求項5】

前記負極活物質層は、構成元素としてケイ素を含む活物質粒子を有し、前記活物質粒子の少なくとも一部は、粒子中に前記フッ化物を含む請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の負極。

【請求項6】

前記負極活物質層は、前記負極集電体と少なくとも一部において合金化している請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の負極。

【請求項7】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、  
前記負極活物質層は、更に構成元素として酸素(O)を含有し、その含有量は前記負極活物質層の全ての構成元素に対して3原子数%以上40原子数%以下である  
請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の負極。

【請求項8】

前記負極活物質層は、構成元素として酸素を含有し、酸素の含有量が異なる第1層と第2層とを交互に積層して有し、  
前記第2層は前記第1層よりも酸素の含有量が多く、かつ、少なくとも前記第1層の間に1層以上存在する  
請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の負極。

【請求項9】

前記負極活物質層は、更に構成元素として鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)およびチタン(Ti)からなる群のうち少なくとも1種を金属として含有する請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の負極。

【請求項10】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、  
前記負極活物質層における前記金属の含有量は、前記負極活物質層の全ての構成元素に対して0.5原子数%以上30原子数%以下である請求項9記載の負極。

【請求項11】

前記負極集電体の表面粗度は、Ra値で0.1μm以上である請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の負極。

【請求項12】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記負極は、負極集電体と、構成元素としてケイ素(Si)を含む負極活物質層とを有し、  
前記負極活物質層は、その少なくとも一部が気相法により形成されたものであり、かつ、内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群うちの少なくとも1種を含有する  
電池。

【請求項13】

前記フッ化物は、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、およびフッ化バリウムからなる群のうち少なくとも1種を含む請求項12記載の電池。

【請求項14】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、  
前記負極活物質層におけるアルカリ金属のフッ化物の含有量は、前記負極活物質層の全ての構成元素に対するアルカリ金属とフッ素との合計の存在比率で、1原子数%以上40原子数%以下の範囲内である請求項12記載の電池。

【請求項15】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、

10

20

30

40

50

前記負極活物質層におけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量は、前記負極活物質層の全ての構成元素に対するアルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5原子数%以上30原子数%以下の範囲内である請求項12記載の電池。

【請求項16】

前記負極活物質層は、構成元素としてケイ素を含む活物質粒子を有し、前記活物質粒子の少なくとも一部は、粒子中に前記フッ化物を含む請求項12から請求項15のいずれか1項に記載の電池。

【請求項17】

前記負極活物質層は、複数の前記活物質粒子が集合し、かつ、互いの少なくとも一部が接合してなる二次粒子を複数有し、

複数の前記二次粒子は、前記負極集電体上において溝により互いに分離して配置されている

請求項16記載の電池。

【請求項18】

前記負極活物質層は、前記負極集電体と少なくとも一部において合金化している請求項12から請求項16のいずれか1項に記載の電池。

【請求項19】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、

前記負極活物質層は、更に構成元素として酸素(O)を含有し、その含有量は前記負極活物質層の全ての構成元素に対して3原子数%以上40原子数%以下である請求項12から請求項18のいずれか1項に記載の電池。

【請求項20】

前記負極活物質層は、構成元素として酸素を含有し、酸素の含有量が異なる第1層と第2層とを交互に積層して有し、

前記第2層は前記第1層よりも酸素の含有量が多く、かつ、少なくとも前記第1層の間に1層以上存在する

請求項12から請求項19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項21】

前記負極活物質層は、更に構成元素として鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)およびチタン(Ti)からなる群のうちの少なくとも1種を金属として含有する請求項12から請求項20のいずれか1項に記載の電池。

【請求項22】

前記負極活物質層は、気相法のみにより形成されたものであり、

前記負極活物質層における前記金属の含有量は、前記負極活物質層の全ての構成元素に対して0.5原子数%以上30原子数%以下である請求項21記載の電池。

【請求項23】

前記負極集電体の表面粗度は、Ra値で0.1μm以上である請求項12から請求項22のいずれか1項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、構成元素としてケイ素(Si)を含む負極およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が要求されている。この要求に応える二次電池としてはリチウムイオン二次電池があるが、現在実用化されているものは負極に黒鉛を用いているので、電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は難しい。そこで、負極にケイ素などを用いることが検討され

10

20

30

40

50

ており、最近では、気相法などにより負極集電体に負極活物質層を形成することも報告されている（例えば、特許文献1～3参照）。ケイ素などは充放電に伴う膨張収縮が大きいので、微粉化によるサイクル特性の低下が問題であったが、気相法などによれば、微細化を抑制することができると共に、負極集電体と負極活物質層とを一体化することができるので負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。

【特許文献1】特開平8-50922号公報

【特許文献2】特許第2948205号公報

【特許文献3】特開平11-135115号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、このように負極集電体と負極活物質層とを一体化した負極においても、充放電を繰り返すと、負極活物質層の激しい膨張および収縮により負極活物質層の脱落などが生じてサイクル特性が低下するなど問題があった。また、負極活物質層の膨張が大きいので、電池が膨れてしまうという問題もあった。

【0004】

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、負極活物質層の膨張を抑制することができる負極およびそれを用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明による負極は、負極集電体と、構成元素としてケイ素を含む負極活物質層とを備えたものであって、負極活物質層は、その少なくとも一部が気相法により形成されたものであり、かつ、内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうちの少なくとも1種を含有するものである。

【0006】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、構成元素としてケイ素を含む負極活物質層とを有し、負極活物質層は、その少なくとも一部が気相法により形成されたものであり、かつ、内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうちの少なくとも1種を含有するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明による負極によれば、負極活物質層の少なくとも一部が気相法により形成されたものであり、かつ、負極活物質層の内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうちの少なくとも1種を含有するようにしたので、負極活物質層の膨張を抑制して内部応力を緩和することができ、負極活物質層の形状崩壊および負極集電体からの剥離を抑制することができる。また、負極活物質層が膨張して新たな面が露出しても、負極活物質層の内部に含まれるフッ化物により被膜の形成を促進し、堆積による新たな被膜の形成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による電池によれば、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れを抑制することができる。

【0008】

特に、負極活物質層を気相法のみにより形成し、負極活物質層におけるアルカリ金属のフッ化物の含有量を、負極活物質層の全ての構成元素に対するアルカリ金属とフッ素との合計の存在比率で、1原子数%以上40原子数%以下の範囲内とするようにすれば、または、負極活物質層におけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量を、負極活物質層の全ての構成元素に対するアルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5原子数%以上30原子数%以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0009】

10

20

30

40

50

また、負極活物質層を気相法のみにより形成し、負極活物質層に酸素(O)を負極活物質層の全ての構成元素に対して3原子数%以上40原子数%以下の範囲内で含むようにすれば、または、負極活物質層に酸素の含有量が異なる第1層と第2層とを交互に積層して有するようになれば、負極活物質層の膨張をより抑制することができる。

【0010】

更に、負極活物質層に鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)およびチタン(Ti)からなる群のうちの少なくとも1種を金属として含有するようになれば、フッ化物の添加による抵抗の上昇を抑制することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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。

【0012】

(第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ11に収容された負極12と、外装缶13に収容された正極14とが、セパレータ15を介して積層されている。セパレータ15には液状の電解質である電解液が含浸されており、外装カップ11および外装缶13の周縁部は絶縁性のガスケット16を介してかしめることにより密閉されている。外装カップ11および外装缶13は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウム(Al)などの金属によりそれぞれ構成されている。

【0013】

負極12は、例えば、負極集電体12Aと、負極集電体12Aに設けられた負極活物質層12Bとを有している。

【0014】

負極集電体12Aは、リチウム(Li)と金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも1種を含む金属材料により構成されていることが好ましい。リチウムと金属間化合物を形成すると、充放電に伴い膨張および収縮し、構造破壊が起こって、集電性が低下する他、負極活物質層12Bを支える能力が小さくなるからである。なお、本明細書において金属材料には、金属元素の単体だけでなく、2種以上の金属元素あるいは1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなる合金も含める。リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル、チタン、鉄あるいはクロム(Cr)が挙げられる。

【0015】

負極集電体12Aは、また、負極活物質層12Bと合金化する金属元素を含むことが好ましい。負極活物質層12Bと負極集電体12Aとの密着性を向上させることができるからである。リチウムと金属間化合物を形成せず、負極活物質層12Bと合金化する金属元素としては、負極活物質層12Bが後述するように構成元素としてケイ素を含む場合には、例えば、銅、ニッケル、あるいは鉄が挙げられる。これらは強度および導電性の観点からも好ましい。

【0016】

なお、負極集電体12Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層12Bと接する層をケイ素と合金化する金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0017】

負極集電体12Aの表面は粗化されていることが好ましく、表面粗度がRa値で0.1μm以上であることが好ましい。負極活物質層12Bと負極集電体12Aとの密着性をより向上させることができるからである。また、負極集電体12Aの表面粗度Ra値は3.5μm以下であることが好ましく、3.0μm以下であればより好ましい。表面粗度Ra値が高すぎると、負極活物質層12Aの膨張に伴い負極集電体12Aに亀裂が生じやすくなる恐れがあるからである。なお、表面粗度Ra値というのはJIS B0601に規定

10

20

30

40

50

される算術平均粗さ  $R_a$  のことであり、負極集電体 1 2 A のうち少なくとも負極活物質層 1 2 A が設けられている領域の表面粗度  $R_a$  が上述した範囲内であればよい。

【0018】

負極活物質層 1 2 B は、構成元素としてケイ素を含んでいる。ケイ素はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。ケイ素は単体で含まれていてもよく、合金で含まれていてもよく、化合物で含まれていてもよい。

【0019】

また、負極活物質層 1 2 B は、内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうち少なくとも 1 種を含有している。負極活物質層 1 2 B の膨張を抑制して内部応力を緩和することができると共に、膨張により新たな面が露出しても、内部に含まれるフッ化物により被膜の形成を促進し、電解液の分解物などにより堆積される新たな被膜の形成を抑制することができるからである。

【0020】

アルカリ金属のフッ化物としては、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、またはフッ化カリウムが挙げられ、アルカリ土類金属のフッ化物としては、例えば、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、またはフッ化バリウムが挙げられる。負極活物質層 1 2 B におけるアルカリ金属のフッ化物の含有量は、アルカリ金属とフッ素との合計の存在比率で、1 原子数%以上 40 原子数%以下の範囲内であることが好ましい。また、負極活物質層 1 2 B におけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量は、アルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5 原子数%以上 30 原子数%以下の範囲内であることが好ましい。フッ化物の含有量が少ないと十分な効果を得ることができず、多いと負極活物質層 1 2 B の密着性が低下したり、また、ケイ素の含有量が少なくなるので容量が低下してしまうからである。

【0021】

負極活物質層 1 2 B は、また、構成元素として酸素を含んでいることが好ましい。負極活物質層 1 2 B の膨張をより抑制することができるからである。負極活物質層 1 2 B に含まれる酸素の少なくとも一部は、ケイ素と結合していることが好ましく、結合の状態は一酸化ケイ素でも二酸化ケイ素でも、あるいはそれ以外の準安定状態でもよい。負極活物質層 1 2 B における酸素の含有量は、3 原子数%以上 40 原子数%以下の範囲内であることが好ましい。これよりも少ないと十分な効果を得ることができず、これよりも多いと容量が低下してしまう外、負極活物質層 1 2 B の抵抗値が増大し、局所的なりチウムの挿入により膨れたり、サイクル特性が低下してしまうと考えられるからである。なお、負極活物質層 1 2 B には、充放電により電解液などが分解して負極活物質層 1 2 B の表面に形成される被膜は含めない。よって、負極活物質層 1 2 B における酸素の含有量を算出する際には、この被膜に含まれる酸素は含めない。

【0022】

また、負極活物質層 1 2 B は、酸素の含有量が少ない第 1 層と、酸素の含有量が第 1 層よりも多い第 2 層とを交互に積層して有していることが好ましく、第 2 層は少なくとも第 1 層の間に 1 層以上存在することが好ましい。充放電に伴う膨張・収縮をより効果的に抑制することができるからである。例えば、第 1 層におけるケイ素の含有量は 90 原子数%以上であることが好ましく、酸素は含まれていても含まれていなくてもよいが、酸素の含有量はなるべく少ない方が好ましく、全く酸素を含んでおらず、含有量が零であればより好ましい。より高い容量を得ることができるからである。一方、第 2 層におけるケイ素の含有量は 90 原子数%以下、酸素の含有量は 10 原子数%以上であることが好ましい。膨張・収縮による構造破壊をより効果的に抑制することができるからである。第 1 層と第 2 層とは、負極集電体 1 2 A の側から、第 1 層、第 2 層の順で積層されていてもよいが、第 2 層、第 1 層の順で積層されていてもよく、表面は第 1 層でも第 2 層でもよい。また、酸素の含有量は、第 1 層と第 2 層との間において段階的あるいは連続的に変化していることが好ましい。酸素の含有量が急激に変化すると、リチウムイオンの拡散性が低下し、抵

10

20

30

40

50

抗が上昇してしまう場合があるからである。

【 0 0 2 3 】

負極活物質層 1 2 B は、更に、構成元素として鉄、コバルト、ニッケルおよびチタンからなる群のうちの少なくとも 1 種の金属元素を含有していることが好ましい。負極活物質層 1 2 B にフッ化物を添加すると抵抗値が上昇してしまうが、これらの金属元素を添加することにより抵抗値を低くすることができるからである。負極活物質層 1 2 B におけるこれら金属元素の含有量は、それらの合計で、0.5 原子数%以上 30 原子数%以下であることが好ましい。含有量が少ないと十分な効果を得ることができず、多いとケイ素の含有量が少なくなるので容量が低下してしまうからである。

【 0 0 2 4 】

負極活物質層 1 2 B は、例えば、少なくとも一部が気相法により形成されたものであることが好ましい。図 2 は負極活物質層 1 2 B の厚み方向の断面における粒子構造を表す走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; S E M ) 写真であり、図 3 はその粒子構造を模式的に表したものである。負極活物質層 1 2 B は、例えば、厚み方向に成長することにより形成され、構成元素としてケイ素を含む複数の活物質粒子 1 2 1 を有している。活物質粒子 1 2 1 の少なくとも一部は、粒子中に上述したフッ化物を含有していることが好ましい。より高い効果を得ることができるからである。また、活物質粒子 1 2 1 は、複数が集合することにより複数の 2 次粒子 1 2 2 を形成している。各 2 次粒子 1 2 2 において各活物質粒子 1 2 1 は単に隣接しているのではなく、互いに少なくとも一部が接合している。各 2 次粒子 1 2 2 は例えば充放電により形成されたものであり、溝 1 2 3 により互いに分離されている。溝 1 2 3 はほぼ負極集電体 1 2 A まで達している。

【 0 0 2 5 】

負極活物質層 1 2 B は、また、負極集電体 1 2 A と界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。具体的には、負極集電体 1 2 A の構成元素が負極活物質層 1 2 B に、または負極活物質層 1 2 B の構成元素が負極集電体 1 2 A に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。充放電により負極活物質層 1 2 B が膨張収縮しても、負極集電体 1 2 A からの脱落を抑制することができるからである。

【 0 0 2 6 】

正極 1 4 は、例えば、正極集電体 1 4 A と、正極集電体 1 4 A に設けられた正極活物質層 1 4 B とを有しており、正極活物質層 1 4 B の側が負極活物質層 1 2 B と対向するように配置されている。正極集電体 1 4 A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【 0 0 2 7 】

正極活物質層 1 4 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、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料としては、例えば、一般式  $Li_x MO_2$  で表されるリチウム複合酸化物が好ましい。リチウム複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、M は 1 種類以上の遷移金属を含み、例えばコバルトおよびニッケルのうちの少なくとも一方を含むことが好ましい。x は電池の充放電状態によって異なり、通常 0.05  $\times$  1.10 の範囲内の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$  あるいは  $LiNiO_2$  などが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

セパレータ 1 5 は、負極 1 2 と正極 1 4 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 1 5 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【 0 0 2 9 】

セパレータ 1 5 に含浸されている電解液は、例えば、溶媒と電解質塩とを含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸ブ

10

20

30

40

50

ロピレン，炭酸ジメチル，炭酸ジエチルあるいは炭酸エチルメチルなどの非水溶媒が挙げられる。溶媒はいずれか１種を単独で用いてもよいが、２種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 3 0 】

電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ ， $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  あるいは $\text{LiClO}_4$  などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩は、いずれか１種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。

【 0 0 3 1 】

この二次電池は、例えば、次のようにして作製することができる。

【 0 0 3 2 】

まず、負極集電体 1 2 A に、例えば気相法により構成元素としてケイ素を含む負極活物質層 1 2 B を成膜する。気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法が挙げられ、具体的には、真空蒸着法，スパッタ法，イオンプレーティング法，レーザーアブレーション法，CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいは溶射法などのいずれを用いてもよい。その際、例えば、ケイ素と共に上述したフッ化物を共蒸着することにより、または、ケイ素を含む層と上述したフッ化物を含む層とを交互に積層することにより、負極活物質層 1 2 B にフッ化物を添加する。

【 0 0 3 3 】

共蒸着する場合は、抵抗加熱方式を用いても電子ビーム方式を用いてもよく、ケイ素の原料とフッ化物の原料とで異なる方式を用いてもよい。ケイ素を含む層とフッ化物を含む層とを交互に積層する場合も、それぞれの成膜方法は同一でも異なってもよい。但し、フッ化物を含む層の膜厚分布をより均一とするために、ケイ素の原料の周りにフッ化物の原料を２以上に分けて配置することが好ましい。ケイ素の原料には、例えば、ケイ素単体、ケイ素合金、またはケイ素化合物のいずれを用いてもよく、形成する負極活物質層 1 2 B の組成に応じて選択する。フッ化物の原料には、例えば添加するフッ化物をそのまま用いる。負極活物質層 1 2 B に酸素を添加する場合には、例えば、成膜雰囲気中に酸素ガスを導入するようにしてもよい。負極活物質層 1 2 B に鉄、コバルト、ニッケルまたはチタンを添加する場合には、例えば、これらを共蒸着したり、これらを含む層を挿入したり、またはこれらを含むケイ素合金あるいはケイ素化合物を原料に用いてもよい。

【 0 0 3 4 】

なお、負極活物質層 1 2 B を成膜したのち、必要に応じて真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行う。負極活物質層 1 2 B を成膜する際に、負極活物質層 1 2 B と負極集電体 1 2 A とが合金化する場合もあるが、熱処理により合金化を促進させることができるからである。特に、ケイ素を含む層とフッ化物を含む層とを交互に積層した場合には、熱処理を行うことによりそれらを相互に拡散させることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

次いで、正極集電体 1 4 A に正極活物質層 1 4 B を成膜する。例えば、正極活物質と必要に応じて導電材およびバインダーとを混合して正極集電体 1 4 A に塗布し、圧縮成型することにより形成する。続いて、負極 1 2、セパレータ 1 5 および正極 1 4 を積層して外装カップ 1 1 と外装缶 1 3 との中に入れ、電解液を注入し、それらをかきめることにより電池を組み立てる。電池を組み立てたのち、例えば充放電を行うことにより、負極活物質層 1 2 B に溝 1 2 3 が形成され、活物質粒子 1 2 1 が複数集合した 2 次粒子 1 2 2 に分割される。これにより図 1 に示した二次電池が得られる。

【 0 0 3 6 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 1 4 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 1 2 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 1 2 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 1 4 に吸蔵される。この充放電に伴い、負極活物質層 1 2 B は大きく膨張収縮するが、内部に含まれるフッ化物により膨張が抑制され、応力が緩和される。また、膨張に伴い負極活物質層 1 2 B には新たな面が露出されるが、内部に含まれるフッ化物により被膜の形成が促進され、電解液の分解により堆積される被膜の

10

20

30

40

50

形成が抑制される。

【0037】

このように本実施の形態によれば、負極活物質層12Bの内部に、アルカリ金属のフッ化物およびアルカリ土類金属のフッ化物からなる群のうちの少なくとも1種を含有するようにしたので、負極活物質層12Bの膨張を抑制して内部応力を緩和することができ、負極活物質層12Bの形状崩壊および負極集電体12Aからの剥離を抑制することができる。また、負極活物質層12Bが膨張して新たな面が露出しても、負極活物質層12Bの内部に含まれるフッ化物により被膜の形成を促進し、電解液の分解などにより堆積される新たな被膜の形成を抑制することができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れを抑制することができる。

10

【0038】

特に、負極活物質層12Bにおけるアルカリ金属のフッ化物の含有量を、アルカリ金属とフッ素との合計の存在比率で、1原子数%以上40原子数%以下の範囲内とするようにすれば、または、負極活物質層12Bにおけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量を、アルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5原子数%以上30原子数%以下の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0039】

また、負極活物質層12Bに酸素を3原子数%以上40原子数%以下の範囲内で含むようにすれば、または、負極活物質層12Bに酸素の含有量が異なる第1層と第2層とを交互に積層して有するようにすれば、負極活物質層12Bの膨張をより抑制することができる。

20

【0040】

更に、負極活物質層12Bに鉄、コバルト、ニッケルおよびチタンからなる群のうちの少なくとも1種の金属元素を含有するようにすれば、フッ化物の添加による抵抗の上昇を抑制することができる。

【0041】

(第2の実施の形態)

図4は、本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、リード21, 22が取り付けられた電極巻回体20をフィルム状の外装部材30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。

30

【0042】

リード21, 22は、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。リード21, 22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。

【0043】

外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム, アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材30は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材30とリード21, 22との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、リード21, 22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。

40

【0044】

なお、外装部材30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。

【0045】

図5は、図4に示した電極巻回体20のI-I線に沿った断面構造を表すものである。

50

電極巻回体 20 は、負極 23 と正極 24 とをセパレータ 25 および電解質層 26 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 27 により保護されている。

【0046】

負極 23 は、負極集電体 23 A の両面に負極活物質層 23 B が設けられた構造を有している。正極 24 も、正極集電体 24 A の両面に正極活物質層 24 B が設けられた構造を有しており、正極活物質層 24 B が負極活物質層 23 B と対向するように配置されている。負極集電体 23 A、負極活物質層 23 B、正極集電体 24 A、正極活物質層 24 B およびセパレータ 25 の構成は、それぞれ上述した負極集電体 12 A、負極活物質層 12 B、正極集電体 14 A、正極活物質層 14 B およびセパレータ 15 と同様である。なお、負極活物質層 23 B の粒子構造は、例えば、電極巻回体 20 のうち曲率の大きくない部分の中央部において判断する。

10

【0047】

電解質層 26 は、高分子化合物よりなる保持体に電解液を保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成されている。ゲル状の電解質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。電解液の構成は、第 1 の実施の形態と同様である。高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0048】

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。

【0049】

まず、第 1 の実施の形態と同様にして負極 23 および正極 24 を形成したのち、負極 23 および正極 24 に、電解液を保持体に保持させた電解質層 26 を形成する。次いで、負極集電体 23 A および正極集電体 24 A にリード 21、22 を取り付ける。続いて、電解質層 26 が形成された負極 23 と正極 24 とをセパレータ 25 を介して積層し、巻回して、最外周部に保護テープ 27 を接着して電極巻回体 20 を形成する。そののち、例えば、外装部材 30 の間に電極巻回体 20 を挟み込み、外装部材 30 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、リード 21、22 と外装部材 30 との間には密着フィルム 31 を挿入する。

20

【0050】

また、次のようにして組み立ててもよい。まず、第 1 の実施の形態と同様にして負極 23 および正極 24 を形成したのち、リード 21、22 を取り付ける。次いで、負極 23 と正極 24 とをセパレータ 25 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 27 を接着して、電極巻回体 20 の前駆体である巻回体を形成する。続いて、この巻回体を外装部材 30 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状としたのち、電解液と、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を、外装部材 30 の内部に注入する。そののち、外装部材 30 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封し、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 26 を形成する。

30

【0051】

このようにして電池を組み立てたのち、第 1 の実施の形態と同様に、例えば充放電を行うことにより、負極活物質層 23 B に溝 123 および 2 次粒子 122 が形成される。

40

【0052】

この二次電池は、第 1 の実施の形態と同様に作用し、第 1 の実施の形態と同様の効果を有する。

【実施例】

【0053】

更に、本発明の具体的な実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【0054】

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 11)

図 4、5 に示した構造の二次電池を作製した。まず、厚み 12  $\mu\text{m}$  の表面を粗化した銅箔よりなる負極集電体 23 A に、真空蒸着法によりケイ素とアルカリ金属のフッ化物とを

50

共蒸着させ、厚み約 5  $\mu\text{m}$  の負極活物質層 23B を成膜した。その際、アルカリ金属のフッ化物には、実施例 1-1 ~ 1-5 ではフッ化リチウムを用い、実施例 1-6 ~ 1-8 ではフッ化ナトリウムを用い、実施例 1-9 ~ 1-11 ではフッ化カリウムを用いた。また、実施例 1-1 ~ 1-11 でフッ化物の蒸着量を調節し、負極活物質層 23B におけるフッ化物の含有量を変化させた。次いで、減圧雰囲気において熱処理を行った。

#### 【0055】

作製した実施例 1-1 ~ 1-11 の負極 23 について、厚み方向の断面を集束イオンビーム (FIB; Focused Ion Beam) により切り出し、SEM により観察したところ、いずれについても、複数の活物質粒子 121 が厚み方向に成長していることが確認された。また、切り出した断面について AES (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法) により局所元素分析を行ったところ、いずれについても、負極活物質層 23B と負極集電体 23A とが少なくとも一部において合金化していることが確認された。更に、切り出した断面について AES によるライン分析および ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) による分析を行ったところ、負極活物質層 23 の内部にアルカリ金属のフッ化物が存在していることが確認された。加えて、この分析により負極活物質層 23 におけるフッ化物の含有量を調べた。得られた結果を表 1 および図 6 に示す。図 6 は実施例 1-1 および実施例 1-2 における ESCA によるアルカリ金属とフッ素との合計の含有量の分析結果である。

#### 【0056】

また、正極活物質である平均粒径 5  $\mu\text{m}$  のコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 粉末 92 質量部と、導電材であるカーボンブラック 3 質量部と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合し、これを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに投入してスラリーとした。次いで、これを厚み 15  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔よりなる正極集電体 24A に塗布して乾燥させたのちプレスを行って正極活物質層 24B を形成した。

#### 【0057】

続いて、炭酸エチレン 37.5 質量%と、炭酸プロピレン 37.5 質量%と、炭酸ビニレン 10 質量%と、 $\text{LiPF}_6$  15 質量%とを混合して電解液を調整し、この電解液 30 質量部と、重量平均分子量 60 万のブロック共重合体であるポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合し、負極 23 および正極 24 の両面にそれぞれ塗布して電解質層 26 を形成した。そのうち、リード 21, 22 を取り付け、負極 23 と正極 24 とをセパレータ 25 を介して積層して巻回し、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 30 に封入することにより二次電池を組み立てた。

#### 【0058】

実施例 1-1 ~ 1-11 に対する比較例 1-1 として、負極活物質層を成膜する際にフッ化物を共蒸着させなかったことを除き、他は実施例 1-1 ~ 1-11 と同様にして二次電池を組み立てた。また、比較例 1-2 ~ 1-4 として、負極活物質層を成膜する際にフッ化物を共蒸着させず、負極活物質層の表面に真空蒸着法によりフッ化リチウム層を成膜したことを除き、他は実施例 1-1 ~ 1-11 と同様にして二次電池を組み立てた。フッ化リチウム層の厚みは、比較例 1-2 が 130 nm、比較例 1-3 が 350 nm、比較例 1-4 が 640 nm と変化させた。

#### 【0059】

作製した実施例 1-1 ~ 1-11 および比較例 1-1 ~ 1-4 の二次電池について、25 の条件下で充放電試験を行い、2 サイクル目に対する 31 サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、1 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、4.2 V の定電圧で電流密度が 0.05 mA/cm<sup>2</sup> に達するまで行い、放電は、1 mA/cm<sup>2</sup> の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。なお、充電を行う際には、負極 23 の容量の利用率が 85% となるようにし、負極 23 に金属リチウムが析出しないようにした。容量維持率は、2 サイクル目の放電容量に対する 31 サイクル目の放電容量の比率、すなわち (31 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量)  $\times$  100 として算出した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 0 】

また、作製した実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 の二次電池について、充放電を行う前と、3 1 サイクル充放電を行った後とで電池の厚みを測定し、3 1 サイクル後の膨張率を調べた。膨張率は、充放電前の厚みに対する 3 1 サイクル後の厚みの割合、すなわち 3 1 サイクル後の厚み / 充放電前の厚みにより算出した。得られた結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 1 】

更に、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 の二次電池について、3 1 サイクル後に電池を解体して放電状態の負極 2 3 を取り出し、負極 2 3 の中央部における厚み方向の断面を SEM により観察したところ、いずれについても、図 2 , 3 に示したように複数の活物質粒子 1 2 1 が集合して 2 次粒子 1 2 2 を形成していることが確認された。

## 【 0 0 6 2 】

## 【表 1】

	フッ化物			容量維持率 (%)	膨張率 (倍)
	位置	種類	アルカリ金属+フッ素 (原子数%)		
実施例 1-1	内部	フッ化リチウム	1.02	85	1.1
実施例 1-2			6.5	89	1.09
実施例 1-3			17.4	92	1.06
実施例 1-4			32.1	90	1.04
実施例 1-5			39.7	90	1.02
実施例 1-6	内部	フッ化ナトリウム	2.54	84	1.09
実施例 1-7			24.3	89	1.05
実施例 1-8			34.2	86	1.04
実施例 1-9	内部	フッ化カリウム	5.2	83	1.08
実施例 1-10			20.1	88	1.06
実施例 1-11			30.2	88	1.05
比較例 1-1	—	—	—	70	1.14
比較例 1-2	表面	フッ化リチウム	(130nm)	82	1.13
比較例 1-3			(350nm)	83	1.12
比較例 1-4			(640nm)	84	1.12

## 【 0 0 6 3 】

表 1 に示したように、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 によれば、比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 に比べて容量維持率が向上し、膨れも小さくなった。すなわち、負極活物質層 2 3 B の内部にアルカリ金属のフッ化物を含有するようにすれば、充放電による内部応力を緩和して、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れも抑制することができることが分かった。

## 【 0 0 6 4 】

また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 の結果をみると、フッ化物の含有量を増加させると膨張率はより小さくなるものの、容量維持率は増加したのち低下する傾向がみられた。すなわち、負極活物質層 2 3 B におけるアルカリ金属のフッ化物の含有量は、アルカリ金属とフ

ッ素との合計の存在比率で、1原子数%以上40原子数%以下の範囲内が好ましいことが分かった。

【0065】

(実施例2-1~2-14)

負極活物質層23Bを成膜する際に、アルカリ金属のフッ化物に代えて、アルカリ土類金属のフッ化物を共蒸着させたことを除き、他は実施例1-1~1-11と同様にして二次電池を組み立てた。アルカリ土類金属のフッ化物には、実施例2-1~2-4ではフッ化マグネシウムを用い、実施例2-5~2-7ではフッ化カルシウムを用い、実施例2-8, 2-9ではフッ化ストロンチウムを用い、実施例2-10~2-14ではフッ化バリウムを用いた。また、実施例2-1~2-14でフッ化物の蒸着量を調節し、負極活物質層23Bにおけるフッ化物の含有量を変化させた。

10

【0066】

作製した実施例2-1~2-14の負極23についても、実施例1-1~1-11と同様に、厚み方向の断面を切り出してSEM、AESおよびESCAにより分析を行った。その結果、実施例2-1~2-14の負極23についても、複数の活物質粒子121が厚み方向に成長しており、負極活物質層23Bと負極集電体23Aとが少なくとも一部において合金化していることが確認された。また、負極活物質層23の内部にアルカリ土類金属のフッ化物が存在していることが確認された。負極活物質層23におけるフッ化物の含有量の分析結果を表2および図7に示す。図7は実施例2-12におけるESCAによるバリウムおよびフッ素の含有量の分析結果である。

20

【0067】

また、本実施例に対する比較例2-1~2-5として、負極活物質層を成膜する際にフッ化物を共蒸着させず、負極活物質層の表面に真空蒸着法によりフッ化マグネシウム層またはフッ化バリウム層を成膜したことを除き、他は実施例2-1~2-14と同様にして二次電池を組み立てた。その際、比較例2-1, 2-2ではフッ化マグネシウム層を成膜し、フッ化マグネシウム層の厚みは、比較例2-1が200nm、比較例2-2が640nmとした。比較例2-3~2-5ではフッ化バリウム層を成膜し、フッ化バリウム層の厚みは、比較例2-3が350nm、比較例2-4が500nm、比較例2-5が720nmとした。

【0068】

作製した実施例2-1~2-14および比較例2-1~2-5の二次電池についても、実施例1-1~1-11と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を比較例1-1の結果と共に表2に示す。また、実施例1-1~1-11と同様にして31サイクル後に負極23の状態を観察したところ、いずれについても、図2, 3に示したように複数の活物質粒子121が集合して2次粒子122を形成していることが確認された。

30

【0069】

【表 2】

	フッ化物			容量維持率 (%)	膨張率 (倍)
	位置	種類	アルカリ土類金属+フッ素 (原子数%)		
実施例 2-1	内部	フッ化マグネシウム	0.51	87	1.09
実施例 2-2			5.43	89	1.08
実施例 2-3			20.4	90	1.06
実施例 2-4			27.65	89	1.04
実施例 2-5	内部	フッ化カルシウム	4.5	88	1.1
実施例 2-6			15.3	90	1.07
実施例 2-7			26.3	89	1.06
実施例 2-8	内部	フッ化ストロンチウム	1.2	88	1.08
実施例 2-9			10.4	89	1.05
実施例 2-10	内部	フッ化バリウム	0.53	86	1.11
実施例 2-11			6.54	89	1.07
実施例 2-12			10.8	92	1.05
実施例 2-13			21.3	91	1.04
実施例 2-14			29.5	89	1.03
比較例 1-1	—	—	—	70	1.14
比較例 2-1	表面	フッ化マグネシウム	(200nm)	81	1.12
比較例 2-2			(640nm)	80	1.13
比較例 2-3	表面	フッ化バリウム	(350nm)	82	1.12
比較例 2-4			(500nm)	80	1.13
比較例 2-5			(720nm)	83	1.12

## 【0070】

表 2 に示したように、実施例 2 - 1 ~ 2 - 14 によれば、比較例 1 - 1, 2 - 1 ~ 2 - 5 に比べて容量維持率が向上し、膨れも小さくなった。すなわち、負極活物質層 23B の内部にアルカリ土類金属のフッ化物を含有するにしても、充放電による内部応力を緩和して、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れも抑制することができることが分かった。

## 【0071】

また、実施例 2 - 1 ~ 2 - 14 の結果をみると、フッ化物の含有量を増加させると膨張率はより小さくなるものの、容量維持率は増加したのち低下する傾向がみられた。すなわち、負極活物質層 23B におけるアルカリ土類金属のフッ化物の含有量は、アルカリ土類金属とフッ素との合計の存在比率で、0.5 原子数%以上 30 原子数%以下の範囲内が好ましいことが分かった。

## 【0072】

(実施例 3 - 1 ~ 3 - 6)

負極活物質層 23B を成膜する際に、フッ化物を共蒸着せずに、ケイ素の層とフッ化物の層とを交互に積層したことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 11 と同様にして二次電池を組み立てた。実施例 3 - 1 ~ 3 - 3 ではフッ化物にフッ化リチウムを用い、フッ化物層

10

20

30

40

50

はスパッタリング法により成膜した。実施例 3 - 4 ~ 3 - 6 ではフッ化物にフッ化バリウムを用い、フッ化物層は真空蒸着法により成膜した。なお、ケイ素の層はいずれも真空蒸着法により成膜した。

【 0 0 7 3 】

具体的には、

実施例 3 - 1 では、厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 1 0 0 nm のフッ化リチウムの層とを交互に 4 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。実施例 3 - 2 では、厚み 2  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 2 0 0 nm のフッ化リチウムの層とを交互に 2 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。実施例 3 - 3 では、厚み 0 . 5  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 5 0 nm のフッ化リチウムの層とを交互に 8 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。実施例 3 - 4 では、厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 1 0 0 nm のフッ化バリウムの層とを交互に 4 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。実施例 3 - 5 では、厚み 2  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 2 0 0 nm のフッ化バリウムの層とを交互に 2 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。実施例 3 - 6 では、厚み 0 . 5  $\mu\text{m}$  のケイ素の層と、厚み 5 0 nm のフッ化バリウムの層とを交互に 8 層ずつ成膜し、最後に厚み 1  $\mu\text{m}$  のケイ素の層を成膜した。

10

【 0 0 7 4 】

作製した実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 の負極 2 3 についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 と同様に、厚み方向の断面を切り出して SEM、AES および ESCA により分析を行った。その結果、実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 の負極 2 3 についても、複数の活物質粒子 1 2 1 が厚み方向に成長しており、負極活物質層 2 3 B と負極集電体 2 3 A とが少なくとも一部において合金化していることが確認された。また、負極活物質層 2 3 の内部にフッ化物が存在していることが確認された。

20

【 0 0 7 5 】

作製した実施例 3 - 1 ~ 3 - 6 の二次電池についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を比較例 1 - 1 ~ 1 - 4 , 2 - 3 ~ 2 - 5 の結果と共に表 3 に示す。また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 1 1 と同様にして 3 1 サイクル後に負極 2 3 の状態を観察したところ、いずれについても、図 2 , 3 に示したように複数の活物質粒子 1 2 1 が集合して 2 次粒子 1 2 2 を形成していることが確認された。

30

【 0 0 7 6 】

【表 3】

	フッ化物層					容量維持率 (%)	膨張率 (倍)
	位置	フッ化物	層数	厚み(nm)	形成方法		
実施例 3-1	内部	フッ化リチウム	4	100	スパッタ	86	1.08
実施例 3-2			2	200		88	1.07
実施例 3-3			8	50		89	1.08
実施例 3-4	内部	フッ化バリウム	4	100	蒸着	88	1.05
実施例 3-5			2	200		90	1.04
実施例 3-6			8	50		89	1.05
比較例 1-1	—	—	—	—	—	70	1.14
比較例 1-2	表面	フッ化リチウム	1	130	蒸着	82	1.13
比較例 1-3			1	350		83	1.12
比較例 1-4			1	640		84	1.12
比較例 2-3	表面	フッ化バリウム	1	350	蒸着	82	1.12
比較例 2-4			1	500		80	1.13
比較例 2-5			1	720		83	1.12

## 【0077】

表3に示したように、実施例3-1～3-6によっても、比較例1-1～1-4, 2-3～2-5に比べて容量維持率が向上し、膨れも小さくなった。すなわち、負極活物質層23Bの形成方法によらず、負極活物質層23Bの内部にアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物を含有するようにすれば、サイクル特性などの電池特性を向上させることができると共に、電池の膨れを抑制できることが分かった。

## 【0078】

(実施例4-1～4-10)

負極集電体23Aの表面粗度Ra値を0.1μm～0.5μmの範囲内で変化させたことを除き、他は実施例1-2または実施例2-6と同様にして二次電池を組み立てた。実施例4-1～4-5ではフッ化物にフッ化リチウムを用い、実施例4-6～4-10ではフッ化カルシウムを用いた。作製した実施例4-1～4-10の負極23についても、実施例1-2, 2-6と同様にしてフッ化物の含有量を調べたところ、実施例4-1～4-5はリチウムとフッ素との合計の存在比率が約6.5原子数%であり、実施例4-6～4-10はカルシウムとフッ素との合計の存在比率が約15.3原子数%であった。

## 【0079】

また、作製した実施例4-1～4-10の二次電池についても、実施例1-2, 2-6と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を表4, 5に示す。

## 【0080】

【表 4】

	負極集電体の表面粗度 (Ra)	フッ化物		容量維持率 (%)
		種類	フッ素+リチウム (原子数%)	
実施例 4-1	0.1	フッ化リチウム	6.5	87
実施例 4-2	0.2			89
実施例 4-3	0.3			91
実施例 4-4	0.4			92
実施例 4-5	0.5			91

10

【 0 0 8 1 】

【表 5】

	負極集電体の表面粗度 (Ra)	フッ化物		容量維持率 (%)
		種類	フッ素+カルシウム (原子数%)	
実施例 4-6	0.1	フッ化カルシウム	15.3	88
実施例 4-7	0.2			90
実施例 4-8	0.3			92
実施例 4-9	0.4			93
実施例 4-10	0.5			91.5

20

【 0 0 8 2 】

表 4 , 5 に示したように、負極集電体 2 3 A の表面粗度 R a 値を大きくするに従い、容量維持率は向上する傾向がみられた。すなわち、負極集電体 2 3 A の表面粗度 R a 値を 0 . 1 μ m 以上とすれば好ましいことが分かった。

30

【 0 0 8 3 】

(実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 6 )

負極活物質層 2 3 B を成膜する際に、ケイ素とフッ化物とを共蒸着した第 1 層と、酸化ケイ素の第 2 層とを交互に積層し、たことを除き、他は実施例 1 - 2 または実施例 2 - 6 と同様にして二次電池を組み立てた。第 2 層は、実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 では真空蒸着法により成膜し、実施例 6 - 1 ~ 6 - 6 では酸素ガスを導入して第 1 層の表面を酸化させることにより成膜した。また、実施例 5 - 1 ~ 5 - 3 , 6 - 1 ~ 6 - 3 ではフッ化物にフッ化リチウムを用い、実施例 5 - 4 ~ 5 - 6 , 6 - 4 ~ 6 - 6 ではフッ化物にフッ化カルシウムを用いた。

40

【 0 0 8 4 】

具体的には、実施例 5 - 1 , 5 - 4 , 6 - 1 , 6 - 4 では、厚み 1 μ m の第 1 層と、厚み 1 0 0 n m の第 2 層とを交互に 4 層ずつ成膜し、最後に厚み 1 μ m の第 1 層を成膜した。実施例 5 - 2 , 5 - 5 では、厚み 2 μ m の第 1 層と、厚み 2 0 0 n m の第 2 層とを交互に 2 層ずつ成膜し、最後に厚み 1 μ m の第 1 層を成膜した。実施例 5 - 3 , 5 - 6 では、厚み 0 . 5 μ m の第 1 層と、厚み 5 0 n m の第 2 層とを交互に 8 層ずつ成膜し、最後に厚み 1 μ m の第 1 層を成膜した。作製した実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 6 の負極 2 3 についても、実施例 1 - 2 , 2 - 6 と同様にしてフッ化物の含有量を調べたところ、実

50

実施例 5 - 1 ~ 5 - 3 , 6 - 1 ~ 6 - 3 はリチウムとフッ素との合計の存在比率が約 6 . 5 原子数 % であり、実施例 5 - 4 ~ 5 - 6 , 6 - 4 ~ 6 - 6 はカルシウムとフッ素との合計の存在比率が約 1 5 . 3 原子数 % であった。

【 0 0 8 5 】

また、作製した実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 6 の二次電池についても、実施例 1 - 2 , 2 - 6 と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を実施例 1 - 2 , 2 - 6 の結果と共に表 6 , 7 に示す。

【 0 0 8 6 】

【表 6】

	フッ化物	第2層の数	容量維持率(%)	膨張率(倍)
実施例 1-2	フッ化リチウム	—	89	1.09
実施例 5-1		4	94	1.02
実施例 5-2		2	93	1.02
実施例 5-3		8	92	1.02
実施例 2-6	フッ化カルシウム	—	90	1.07
実施例 5-4		4	95	1.02
実施例 5-5		2	94	1.02
実施例 5-6		8	94	1.02

【 0 0 8 7 】

【表 7】

	フッ化物	第2層の数	容量維持率(%)	膨張率(倍)
実施例 1-2	フッ化リチウム	—	89	1.09
実施例 6-1		4	93.6	1.02
実施例 6-2		2	92.8	1.03
実施例 6-3		8	92	1.02
実施例 2-6	フッ化カルシウム	—	90	1.07
実施例 6-4		4	94.5	1.03
実施例 6-5		2	93.2	1.03
実施例 6-6		8	93.6	1.02

【 0 0 8 8 】

表 6 , 7 に示したように、実施例 5 - 1 ~ 5 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 6 によれば、実施例 1 - 2 , 2 - 6 よりも、更に容量維持率が向上し、膨張率は小さくなった。すなわち、負極活物質層 2 3 B に酸素の含有量が多い第 2 層とを有するようにすれば、より好ましいことが分かった。

【 0 0 8 9 】

( 実施例 7 - 1 ~ 7 - 2 0 )

負極活物質層 2 3 B を成膜する際に酸素ガスを連続して導入し、酸素を添加したことを除き、他は実施例 1 - 2 または実施例 2 - 6 と同様にして二次電池を組み立てた。その際

10

20

30

40

50

、酸素ガスの導入量を調節し、酸素の含有量を変化させた。なお、実施例 7 - 1 ~ 7 - 10 ではフッ化物にフッ化リチウムを用い、実施例 7 - 11 ~ 7 - 20 ではフッ化物にフッ化カルシウムを用いた。作製した実施例 7 - 1 ~ 7 - 20 の負極 23 についても、実施例 1 - 2 , 2 - 6 と同様にしてフッ化物の含有量および酸素の含有量を調べた。その結果、実施例 7 - 1 ~ 7 - 10 はリチウムとフッ素との合計の存在比率が約 6 . 5 原子数%であり、実施例 7 - 11 ~ 7 - 20 はカルシウムとフッ素との合計の存在比率が約 15 . 3 原子数%であった。また、酸素の含有量は表 8 に示した通りであった。

## 【 0 0 9 0 】

また、作製した実施例 7 - 1 ~ 7 - 20 の二次電池についても、実施例 1 - 2 , 2 - 6 と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を実施例 1 - 2 , 2 - 6 の結果と共に表 8 に示す。

## 【 0 0 9 1 】

## 【表 8】

	負極活物質層		容量維持率 (%)	膨張率 (倍)
	フッ化物	酸素含有量 (原子数%)		
実施例 1-2	フッ化リチウム	—	89	1.09
実施例 7-1		1	89.2	1.08
実施例 7-2		2	89.5	1.085
実施例 7-3		3	92.1	1.052
実施例 7-4		5	92.2	1.048
実施例 7-5		15	92.4	1.04
実施例 7-6		25	92.6	1.03
実施例 7-7		35	92.4	1.03
実施例 7-8		40	92	1.02
実施例 7-9		50	89.2	1.02
実施例 7-10		60	89.1	1.01
実施例 2-6	フッ化カルシウム	—	90	1.07
実施例 7-11		1	90.1	1.07
実施例 7-12		2	90.3	1.072
実施例 7-13		3	92.2	1.05
実施例 7-14		5	93.4	1.04
実施例 7-15		15	93.6	1.03
実施例 7-16		25	93.7	1.02
実施例 7-17		35	93.1	1.02
実施例 7-18		40	92.4	1.02
実施例 7-19		50	90.1	1.02
実施例 7-20		60	90	1.01

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 2 】

表 8 に示したように、実施例 7 - 1 ~ 7 - 2 0 によれば、実施例 1 - 2 , 2 - 6 よりも、更に容量維持率が向上し、膨張率は小さくなった。すなわち、負極活物質層 1 2 B に構成元素として酸素を含むようにすれば、より好ましいことが分かった。また、酸素の含有量を増加させるに従い、膨張率はより小さくなるものの、容量維持率は向上したのち低下する傾向がみられた。すなわち、負極活物質層 2 3 B における酸素の含有量は、3 原子数 % 以上 4 0 原子数 % の範囲内とすることが好ましいことが分かった。

## 【 0 0 9 3 】

( 実施例 8 - 1 ~ 8 - 1 2 )

負極活物質層 2 3 B を成膜する際に酸素ガスを導入して酸素を添加すると共に、鉄、ニッケル、チタンまたはコバルトを共蒸着したことを除き、他は実施例 1 - 2 と同様にして二次電池を組み立てた。その際、フッ化物にはフッ化リチウムを用い、酸素ガスの導入量は実施例 8 - 1 ~ 8 - 1 2 で一定とした。また、金属元素は、実施例 8 - 1 ~ 8 - 9 が鉄、実施例 8 - 1 0 がニッケル、実施例 8 - 1 1 がチタン、実施例 8 - 1 2 がコバルトとし、実施例 8 - 1 ~ 8 - 9 で金属元素の蒸着量を変化させた。作製した実施例 8 - 1 ~ 8 - 1 2 の負極 2 3 についても、実施例 1 - 2 と同様にしてフッ化物、酸素および金属元素の含有量を調べた。その結果、リチウムとフッ素との合計の存在比率はいずれも約 6 . 5 原子数 % であり、酸素の含有量はいずれも約 5 原子数 % であった。また、金属元素の含有量は表 9 に示した通りであった。

## 【 0 0 9 4 】

また、作製した実施例 8 - 1 ~ 8 - 1 2 の二次電池についても、実施例 1 - 2 と同様にして充放電を行い、容量維持率および電池の膨張率を調べた。得られた結果を実施例 1 - 2 および実施例 7 - 4 の結果と共に表 9 に示す。

## 【 0 0 9 5 】

【表 9】

	負極活物質				容量維持率 (%)	膨張率 (倍)		
	フッ化物	酸素含有量 (原子数%)	金属元素					
			種類	含有量 (原子数%)				
実施例 1-2		—	—	—	89	1.09		
実施例 7-4		5	—	—	92.2	1.048		
実施例 8-1	フッ化リチウム	5	Fe	0.2	92.8	1.03		
実施例 8-2				0.5	93	1.028		
実施例 8-3				1	93.5	1.027		
実施例 8-4				3	94	1.024		
実施例 8-5				5	94.5	1.01		
実施例 8-6				10	94.6	1.009		
実施例 8-7				20	94.5	1.008		
実施例 8-8				30	94.5	1.007		
実施例 8-9				40	95	1.006		
実施例 8-10				5	Ni	5	94.1	1.015
実施例 8-11				5	Ti	5	94.5	1.011
実施例 8-12	5	Co	5	94.6	1.01			

## 【0096】

表9に示したように、実施例8-1~8-12によれば、実施例1-2, 7-4よりも、更に容量維持率が向上し、膨張率は小さくなった。すなわち、負極活物質層23Bに構成元素として鉄、ニッケル、チタンまたはコバルトの金属元素を含むようにすれば、より好ましいことが分かった。

## 【0097】

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、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液、またはいわゆるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、

10

## 【0098】

イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。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。また、

20

## 【0099】

無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを含むものを用いることができる。

また、上記実施の形態および実施例では、コイン型および巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、角型、ボタン型、薄型、大型あるいは積層ラミネート型などの他の形状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。加えて、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0100】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した二次電池に係る負極活物質層の粒子構造を表すSEM写真である。

30

【図3】図1に示した二次電池に係る負極活物質層の粒子構造を表す模式図である。

【図4】本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の構成を表す分解斜視図である。

【図5】図4に示した二次電池のI-I線に沿った構造を表す断面図である。

【図6】実施例1-1および実施例1-2におけるESCAによるアルカリ金属とフッ素との合計の含有量を表すものである。

【図7】実施例2-12におけるESCAによるバリウムおよびフッ素の含有量を表すものである。

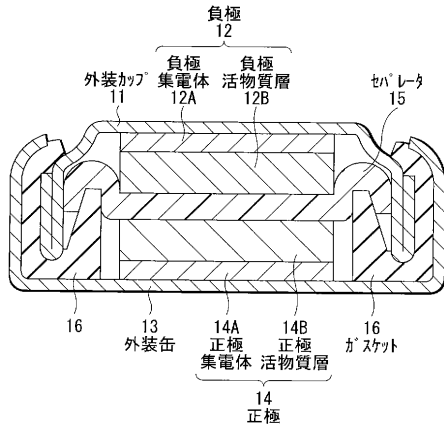
## 【符号の説明】

## 【0101】

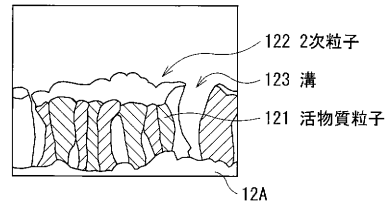
11...外装カップ、12, 23...負極、12A, 23A...負極集電体、12B, 23B...負極活物質層、13...外装缶、14, 24...正極、14A, 24A...正極集電体、14B, 24B...正極活物質層、15, 25...セパレータ、16...ガスケット、20...電極巻回体、21, 22...リード、26...電解質層、27...保護テープ、30...外装部材、31...密着フィルム、121...活物質粒子、122...2次粒子、123...溝

40

【図1】



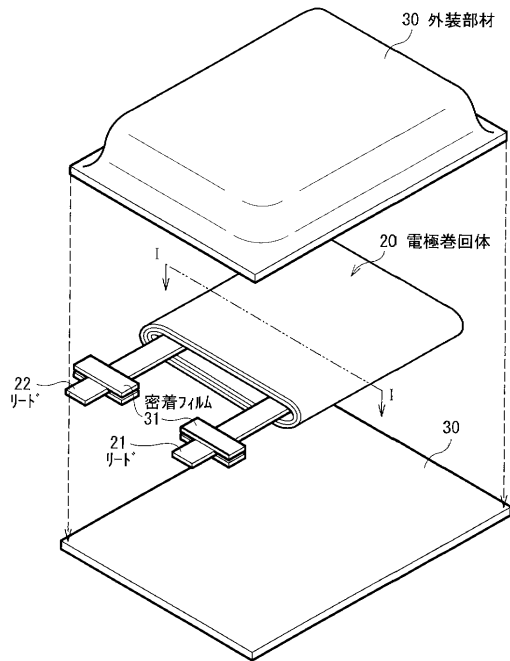
【図3】



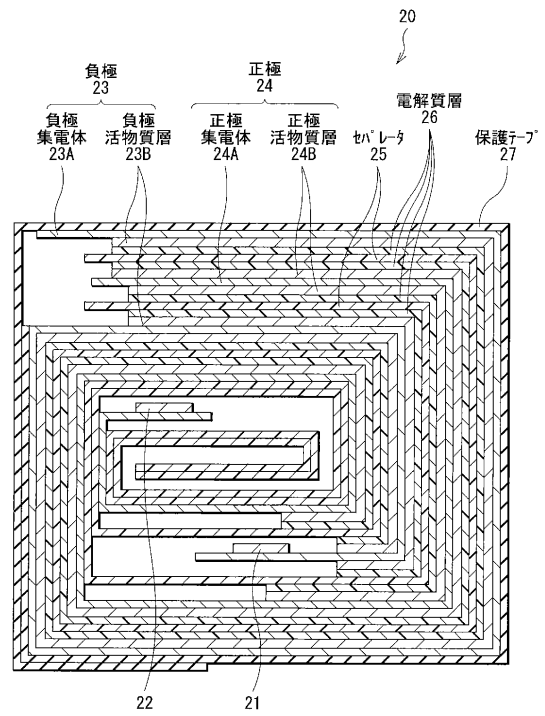
【図2】



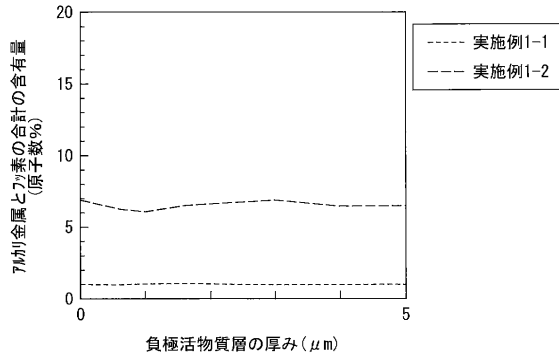
【図4】



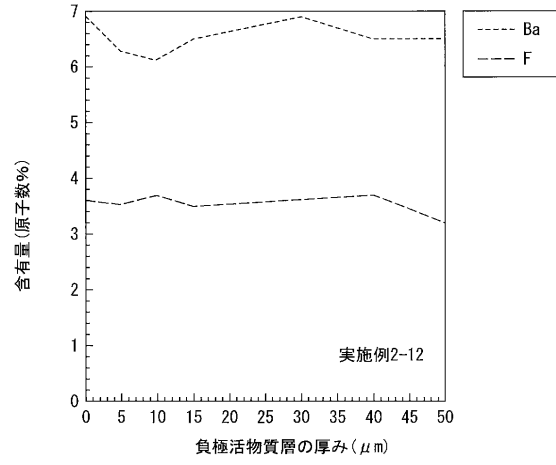
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小西池 勇  
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 岩間 正之  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開2004-349162(JP,A)  
特開2005-183264(JP,A)  
特開2002-075332(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00 - 4/62