

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94134810

※ 申請日期：94.10.5

※IPC 分類：H01M 4/48, 4/02, 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

電池

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

中鉢 良治

CHUBACHI, RYOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 小西池 勇
KONISHIIKE, ISAMU
2. 川瀨 賢一
KAWASE, KENICHI
3. 佐鳥 浩太郎
SATORI, KOTARO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年10月18日；特願2004-303376

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種在負極集電體設有負極活物質層之負極，及使用其之電池。

【先前技術】

近年，伴隨移動式機器的高性能化及多功能化，迫切希冀作為該等電源之二次電池的高電容化。因應該要求之二次電池有鋰二次電池。但是，作為目前之鋰二次電池的代表形態，在正極使用鈷酸鋰，在負極使用黑鉛時之電池電容係達飽和狀態，使大幅高電容化形成極困難的狀況。因此，從以前即檢討在負極使用金屬鋰(Li)，但將該負極實用化時，必須達成鋰析出溶解效率的提升及樹枝狀析出形態的控制等。

另一方面，最近，盛行使用有矽(Si)或錫(Sn)等高電容負極的檢討。但是，該等負極重複充放電時，會因活物質的激烈膨脹及收縮而粉碎而細微化，使集電性低下，表面積增加而促進電解液的分解反應，造成循環特性極差。因此，亦檢討藉由氣相法、液相法、焙燒法或熔射法等，在負極集電體形成有負極活物質層之負極(例如，參照專利文獻1、專利文獻2、專利文獻3)。根據其，與塗敷有含粒子狀活物質及黏合劑等之漿液之以往之塗敷型負極相比，因可抑制微細化，且可將負極集電體與負極活物質層一體化，故可使負極之電子傳導性極佳，無論電容方面或循環壽命方面，可期待高性能化。

但是，如上所述，在使負極集電體與負極活物質層一體化之負極，伴隨活物質的膨脹·收縮會導致負極集電體與負極活物質層剝離，而難以得到充分的特性。因此，提出一種技術：例如，藉由在負極活物質層擴散負極集電體的成分，提高負極集電體與負極活物質層之密著性，且抑制擴散區域的膨脹·收縮(例如，參照專利文獻4)。再者，亦提出一種技術：形成一種傾斜構造，其係在負極活物質層添加雜質，並朝厚度方向改變雜質濃度(例如，參照專利文獻5)。

[專利文獻1]日本特開平8-50922號公報

[專利文獻2]日本專利第2948205號公報

[專利文獻3]日本特開平11-135115號公報

[專利文獻4]國際公開第WO01/029912號手冊

[專利文獻5]國際公開第WO01/031721號手冊

[發明所欲解決之問題]

然而，即使使用該等技術，仍會有以下問題：難以充分抑制負極活物質層的膨脹·收縮，且難以提升循環特性等的電池特性。

本發明係鑑於上述問題點而成者，其目的在於提供一種可抑制膨脹·收縮，並提升循環特性等的電池特性之負極及使用其之電池。

【發明內容】

本發明之第一負極係具有：負極集電體；及負極活物質層，其係設於該負極集電體，在與負極集電體之界面的至

少一部份與負極集電體合金化；負極活物質層係包含矽、氧(O)作為構成元素；負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，令朝厚度方向二分負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

本發明之第二負極係具有：負極集電體；及負極活物質層，其係藉由氣相法、熔射法及焙燒法所構成之群中的至少一個方法而形成於該負極集電體；負極活物質層係包含矽、氧(O)作為構成元素；負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，令朝厚度方向二分負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

本發明之第一電池係具有正極及負極與電解質者，負極係具有：負極集電體；及負極活物質層，其設於該負極集電體，在與負極集電體之界面的至少一部份與負極集電體合金化，負極活物質層係包含矽、氧(O)作為構成元素，負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，令朝厚度方向二分負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

本發明之第二電池係具有正極及負極與電解質者，負極

係具有：負極集電體；及負極活物質層，其係藉由氣相法、熔射法及焙燒法所構成之群中的至少一個方法而形成於該負極集電體，負極活物質層係包含矽、氧(O)作為構成元素，負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，令朝厚度方向二分負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

[發明效果]

根據本發明之負極，由於負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，且集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，其差A-B係4原子%以上30原子%以下，故可抑制負極活物質層的膨脹·收縮，例如使用於本發明之電池時，可提升循環特性等的電池特性。

尤其，若負極活物質層之平均含氧量為10原子%以上時，可得到更佳的效果。

【實施方式】

以下，參照圖面詳細說明本發明之實施形態。

圖1係簡化顯示本發明一實施形態之負極構成。該負極10，例如，係具有負極集電體11、及負極活物質層12，其係設於負極集電體11。負極活物質層12也可形成於負極集電體11兩面，或形成於單面。此外，在負極活物質層12表面，例如，係形成含有氧化物或氫氧化物等之被膜13。

負極集電體11最好由包含至少一種未形成鋰與金屬間化

合物的金屬元素之金屬材料所構成。形成鋰與金屬間化合物時，除了伴隨充放電會膨脹及收縮，引起構造破壞，使集電性低下外，尚會使支持負極活物質層12之能力減少，造成負極活物質層12易於從負極集電體11脫落。未形成鋰與金屬間化合物之金屬元素，例如，可列舉銅(Cu)、鎳(Ni)、鈦(Ti)、鐵(Fe)或鉻(Cr)。

當中，最好係與負極活物質層12合金化之金屬元素。如後所述，負極活物質層12含矽作為構成元素時，伴隨充放電會使負極活物質層12大幅膨脹·收縮而易於從負極集電體11脫落，但藉由將負極活物質層12與負極集電體11合金化而強固接著，可抑制脫落。未形成鋰與金屬間化合物，與負極活物質層12合金化之金屬元素，亦即與矽合金化之金屬元素，可列舉銅、鎳、鐵，由強度及導電性觀點，該等係最好。

另外，負極集電體11也可由單層構成，或由複數層構成。此時，也可藉由與矽合金化之金屬材料構成與負極活物質層12相接之層，並藉由其他金屬材料構成其他層。此外，負極集電體11在與負極活物質層12之界面以外最好由未形成鋰與金屬間化合物之金屬元素的至少一種所構成之金屬材料所構成。

負極活物質層12係包含矽作為構成元素。因為其可增加吸藏及放出鋰之能力，並可得到高能密度。矽可以單體形式包含其中，也可以合金形式包含其中，或以化合物形式包含其中。

負極活物質層12最好係例如由氣相法、熔射法及焙燒法所構成之群中的至少一種方法而形成。因為其可抑制伴隨充分電之負極活物質層12的膨脹·收縮所造成的破壞，將負極集電體11與負極活物質層12一體化，並提升負極活物質層12之電子傳導性。再者，可減低或排除黏合劑及空隙等，並將負極10薄板化。另外，本說明書所指「利用焙燒法形成活物質層」，係指藉由在非氧化性氣體環境下等，將含活物質之粉末與黏合劑相混合成形之層熱處理，以使體積密度比熱處理前大，並形成更緊緻的層。

又，為使負極活物質層12不因膨脹及收縮而從負極集電體11脫落，最好在與負極集電體11之界面的至少一部份與負極集電體11合金化。具體而言，在界面，負極集電體11的構成元素最好擴散至負極活物質層12，或負極活物質層12的構成元素最好擴散至負極集電體11，或該等相互擴散。另外，本案中，上述之元素擴散亦包含合金化的一形態。

此外，負極活物質層12係包含氧作為構成元素。因為其可抑制負極活物質層12的膨脹·收縮。氧可與矽相結合，也可不相結合。含氧量方面，最好負極集電體11側比表面側多，令朝厚度方向二分負極活物質層12之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，其差A-B最好係4原子%以上30原子%以下。再者，負極活物質層12之平均含氧量最好係40原子%以下，10原子%以上。如此，尤其可有效抑制負極集電體11側之負極活物質層12的膨脹·

收縮。

另外，平均含氧量係例如，藉由聚焦離子束(FIB；Forcused Ion Beam)切出負極活物質層12的剖面，並藉由使用有奧傑電子分光法(AES；Auger Electron Spectroscopy)之剖面線分析，在任意複數處檢測負極活物質層12厚度方向的組成，並將其結果平均。檢測數最好很多，例如，最好係隨機抽出的五處以上，以隨機抽出的十處以上為最佳。再者，負極活物質層12與負極集電體11之界面係將例如含矽量與用以構成負極集電體11之金屬元素的含有量反轉處。亦即，從含矽量比用以構成負極集電體11之金屬元素的含有量多之處形成負極活物質層12。負極活物質層12與被膜13之界面，例如，係形成將含矽量與矽以外的元素含有量反轉。亦即，直到含矽量比其他元素含有量多之處係形成負極活物質層12。再者，算出平均含氧量時，有裂縫等存在於負極活物質層12時，不包含該處。

該負極10，例如，可如下述方式而製造。

首先，例如，預備金屬箔所構成之負極集電體11，利用氣相法或熔射法，將負極活物質堆積在負極集電體11，以形成負極活物質層12。此外，將含粒子狀負極活物質之前驅層形成於負極集電體11後，藉由將其焙燒之焙燒法，也可使負極活物質層12成膜，將氣相法、熔射法及焙燒法中的二個或三個方法組合，也可使負極活物質層12成膜。

此時，例如若是氣相法或熔射法，藉由將氧導入氣體環境中，將氧添加於負極活物質層12。可藉由調節氣體環境

的氧濃度等，控制負極活物質層12之氧分佈。此外，也可分開形成含氧量改變之二層。若是焙燒法，例如，藉由將氧化矽粉末混合於粒子狀負極活物質而形成前驅層，添加氧。氧分佈，例如，可藉由分開為將所混合氧化矽粉末量改變的複數層而形成前驅層而調節。

氣相法方面，例如，可列舉物理堆積法或化學堆積法，具體而言，可列舉真空蒸鍍法、濺射法、離子電鍍法、雷射消融法、CVD(Chemical Vapor Deposition；化學氣相沈積)法等。熔射法方面，也可使用任一種電漿熔射法、高速氣體框熔射法或電弧熔射法等。關於焙燒法，可使用周知的方法，例如，可使用氣體環境焙燒法、反應焙燒法或熱壓焙燒法。

另外，藉由使用該等氣相法、熔射法或焙燒法，負極活物質層12與負極集電體11在界面的至少一部份亦有合金化的情況，但使負極活物質層12成膜後，也可在真空氣體環境下或非氧化性氣體環境下進行熱處理，並合金化。此外，形成負極活物質層12後，亦有利用自然氧化等形成被膜13之情況，但依必要也可形成依目的之被膜13。如此，可得到圖1所示之負極10。

該負極10，例如，可用於下述之二次電池。

圖2係顯示該二次電池之構成者。該二次電池係所謂的硬幣型，收容於外裝蓋21之負極10與收容於外裝罐22內之正極23係介以分隔物24而積層者。

外裝蓋21及外裝罐22的周緣部係介以絕緣性墊片25而拴

緊密閉。外裝蓋21及外裝罐22，例如，可分別藉由不銹鋼或鋁等金屬而構成。

正極23，例如，係具有正極集電體23A、及設於正極集電體23A之正極活物質層23B，以使正極活物質層23B側與負極活物質層12相對之方式而配置。正極集電體23A，例如，係由鋁、鎳、或不銹鋼等所構成。

正極活物質層23B，例如，正極活物質係包含可吸藏及放出鋰者之正極材料的任一種或二種以上，依必要，也可包含碳材料等的導電材及聚氟乙烯叉等的黏合劑。可吸藏及放出鋰者之正極材料最好係以一般式 Li_xMIO_2 表示之含鋰金屬複合氧化物。因含鋰金屬複合氧化物可產生高電壓且為高密度，故可達成二次電池的更高電容化。另外，MI係一種以上的遷移金屬，例如，最好係鈷及鎳中的至少一者。 x 因電池的充放電狀態而異，通常係在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 範圍內之值。該種含鋰金屬複合氧化物的具體例，可列舉 LiCoO_2 或 LiNiO_2 等。

另外，正極23可藉由以下方式而製作：例如，藉由將正極活物質、導電材與黏合劑相混合而調製合劑，並將該合劑分散至N-甲基-2-吡咯烷酮等的分散媒而製作合劑漿，將該合劑漿塗敷於金屬箔所構成之正極集電體23A並使之乾燥後，將之壓縮成形並形成正極活物質層23B。

分隔物24將負極10與正極23隔離，一邊防止兩極接觸所造成的電流短路，一邊讓鋰離子通過。該分隔物24係由例如聚乙烯或聚丙烯所構成。

將作為液狀電解質之電解液含浸於分隔物24。該電解液，例如，係含有溶媒，及溶解於該溶媒之電解質鹽，依必要也可含有添加劑。溶媒方面，例如，可列舉碳酸乙烯、碳酸丙烯、碳酸二甲基、碳酸二乙基或碳酸乙基甲基等的非水溶媒。可單獨使用任一種溶媒，或混合二種以上溶媒而使用。

電解質鹽方面，例如，可列舉 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 或 LiClO_4 等的鋰鹽。可單獨使用任一種電解質鹽，或混合二種以上電解質鹽而使用。

該二次電池，例如，可將負極10、含浸電解液之分隔物24及正極23積層，放入外裝蓋21與外裝罐22中，藉由將該等拴緊而製造。

該二次電池中，進行充電時，例如，從正極23放出鋰離子，並經由電解液而吸藏於負極10。進行放電時，例如，從負極10放出鋰離子，並經由電解液而吸藏於正極23。此時，在負極活物質層12含氧作為構成元素，由於如上所述，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，故可抑制伴隨充放電之負極活物質層12的膨脹·收縮，尤其可抑制負極集電體11附近的膨脹·收縮。因此，可抑制負極活物質層12從負極集電體11脫落。

本實施形態之負極10也可用於下述的二次電池。

圖3係顯示該二次電池之構成者。該二次電池係將安裝有引線31、32之電極捲繞體30收容於薄板狀外裝構件41內部，可形成小型化、輕量化及薄型化。

引線31、32分別從外裝構件41內部朝外部，例如同一向導出。引線31、32係分別由例如鋁、銅、鎳或不銹鋼等的金屬材料所構成，分別形成薄板狀或網眼狀。

外裝構件41係由例如依序貼上尼龍薄板、鋁箔及聚乙烯薄板之矩形鋁層壓薄板所構成。外裝構件41例如係以聚乙烯薄板側與電極捲繞體30相對之方式而配設，各外緣部利用融設或接著劑而相互密著。在外裝構件41與引線31、32之間係插入用以防止外面氣體進入之密著薄板42。密著薄板42係由對引線31、32具密著性之材料，例如聚乙烯、聚丙烯、變性聚乙烯或變性聚丙烯等的聚烯樹脂所構成。

另外，外裝構件41也可由具其他構造之層壓薄板、聚丙烯等的高分子薄板或金屬薄板所構成，以取代上述鋁層壓薄板。

圖4係顯示沿著圖3所示電極捲繞體30之I-I線的剖面構造者。電極捲繞體30係介以分隔物34及電解質層34而將負極10與正極33積層並捲繞者，其最外周部係由保護膠帶36所保護。

負極10係在負極集電體11單面或兩面具有負極活物質層12之構造。正極33亦具有在正極集電體33A單面或兩面設有正極活物質層33B之構造，正極活物質層33B係以與負極活物質層12相對之方式而配置。正極集電體33A、正極活物質層33B及分隔物34的構成分別與上述之正極集電體23A、正極活物質層23B及分隔物24相同。

電解質層35係由將電解液保持於保持體之所謂的凝膠狀

電解質所構成。凝膠狀電解質最好可得到高離子傳導率，且可防止電池的漏液或高溫膨脹。電解液(亦即溶媒及電解質鹽)之構成係與圖2所示硬幣型二次電池相同。保持體例如係由高分子材料所構成。高分子材料可列舉例如聚氟乙烯叉。

該二次電池，例如，可以下述方式而製造。

首先，分別在負極10及正極33形成將電解液保持於保持體之電解質層35。之後，利用溶接將引線31安裝於負極集電體11端部，且利用溶接將引線32安裝於正極集電體33A端部。接著，介以分隔物34將形成有電解質層35之負極10及正極33積層並形成積層體後，將該積層體朝其長邊方向捲撓，以在最外周部接著保護膠帶36而形成電極捲撓體30。最後，例如，在外裝構件41之間夾入電極捲撓體30，並利用熱融著等將外裝構件41的外緣部者密著而封入。此時，在引線31、32與外裝構件41之間插入密著薄板42。如此，完成圖3及圖4所示之二次電池。

該二次電池之作用係與圖2所示硬幣型二次電池相同。

如此，本實施形態中，由於負極活物質層12之平均含氧量為40原子%以下，且集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，其差A-B為4原子%以上30原子%以下，故尤其可抑制負極集電體11附近之負極活物質層12的膨脹·收縮。如此，可抑制負極活物質層12從負極集電體11脫落，並提升循環特性等的電池特性。

尤其，負極活物質層12之平均含氧量為10原子%以上

時，可得到更佳的效果。

再者，參照圖面詳細說明本發明之具體實施例。另外，以下之實施例中，係直接對應上述實施形態中所使用符號及記號而使用。

(實施例 1-1~1-6)

製作圖 3、4 所示層壓薄板型二次電池。首先，藉由濺射法，在銅箔所構成的負極集電體 11 上使用矽目標形成含矽之負極活物質層 12。此時，放電氣體方面，從成膜開始至負極活物質層 12 的一半厚度，使用氫氣與氧氣之混合氣體，之後形成氫氣。放電氣體的流量在 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ 為特定，於實施例 1-1~1-6 改變成膜初期之氧氣的流量比。

此外，以鈷酸鋰：黑碳：聚氟乙烯叉=92：3：5 的質量比，將作為正極活物質之平均粒徑 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 的鈷酸鋰 (LiCoO_2) 的粉末、作為導電材之黑碳、及作為黏合劑之聚氟氫相混合，並將其投入作為散媒之 N-甲基-2-吡咯烷酮而形成合劑漿。之後，將該合劑漿塗敷於鋁箔所構成的正極集電體 33A 而乾燥，予以加壓而形成正極活物質層 33B，並製作正極 33。

製作負極 10 與正極 33 後，在該等上塗敷已將作為重量平均分子量 60 萬區塊共重合之聚氟乙烯叉 10 質量%、作為混合溶劑之碳酸二甲基 60 質量%相混合而溶解於碳酸乙烯 37.5 質量%、碳酸丙烯 37.5 質量%、碳酸乙烯撐 10 質量%、 LiPF_6 15 質量%所構成的電解液 30 質量%之前驅溶液，在常溫下放置 8 小時而揮發碳酸二甲基，形成電解質層 35。

形成電解質層35後，介以分隔物34將形成有電解質層35之負極10及正極33積層，並朝長邊方向捲撓，以在最外周部接著保護膠帶36而形成電極捲撓體30。在分隔物34使用聚丙烯製薄板。之後，將電極捲撓體30夾入並封入鋁層壓薄板所構成之外裝構件41內部。如此，可得到實施例1-1~1-6之二次電池。

相對於實施例1-1~1-6之比較例1-1，除了形成負極活物質層12時未在放電氣體混合氧氣者，其他係與實施例1-1~1-6相同而製作二次電池。此外，比較例1-2、1-3方面，除了將形成負極活物質層12時之放電氣體之氧氣流量比改變者，其他係與實施例1-1~1-6相同而製作二次電池。

針對所製作之實施例1-1~1-6及比較例1-1~1-3之二次電池，在25℃的條件下進行充放電實驗，求出對第二次循環之101次循環的電容維持率。此時，充電係以1 mA/cm²的定電流密度，電池電壓達到4.2 V前進行後，以4.2 V定電壓，電流密度達到0.05 mA/cm²前進行，放電係以1 mA/cm²的定電流密度，電池電壓達到2.5 V前進行。另外，進行充電時，係使負極10的電容使用率為90%，以在負極10不會析出金屬鋰。以相對於第二次的放電電容之第101次放電電容的比率，亦即(第101次放電電容/第二次的放電電容)×100算出電容維持率。所得到的結果如表1所示。

此外，針對所製作之實施例1-1~1-6及比較例1-1~1-3之二次電池，進行一循環充放電後解體，取出負極10而在碳酸二甲基洗淨，使之乾燥，利用聚焦離子束切出負極10剖

面。當中，針對所切出的剖面，利用奧傑電子分光法的線分析，檢測負極活物質層12之含氧量。含氧量係在隨機抽出的五處檢測，並算出其平均值。該等結果亦如表1所示。此外，例如，圖5係顯示實施例1-1之奧傑電子分光檢測結果；圖6係顯示比較例1-1之奧傑電子分光檢測結果。

[表1]

	負極活物質層					電容 維持率(%)
	形成法	平均含氧量(原子%)				
		全體	集電體側A	表面側B	A-B	
實施例1-1	濺射	7.0	9.2	4.7	4.5	76
實施例1-2	濺射	9.5	13.2	5.8	7.4	78
實施例1-3	濺射	11.4	16.2	6.5	9.7	80
實施例1-4	濺射	13.6	20.5	6.7	13.8	81
實施例1-5	濺射	18.9	30.5	7.2	23.3	82
實施例1-6	濺射	25.9	40.5	11.2	29.3	80
比較例1-1	濺射	2.7	3.2	2.1	1.1	70
比較例1-2	濺射	5.9	7.7	4.0	3.7	72
比較例1-3	濺射	30.4	46.6	14.1	32.5	69

如表1所示，根據集電體側的平均含氧量A與表面側的平均含氧量B之差A-B在4原子%以上30原子%以下的範圍內之實施例1-1~1-6，與其以外的比較例1-1~1-3相比，可得到高電容維持率。此外，使負極活物質層12的平均含氧量及集電體側的平均含氧量A與表面側的平均含氧量B之差A-B增加時，電容維持率提升後，會看到低下的傾向。

亦即，可得知：若是集電體側的平均含氧量A與表面側的平均含氧量B之差A-B在4原子%以上30原子%以下的範圍內，可提升循環特性。此外，負極活物質層12的平均含氧量最好係10原子%以上。

(實施例2-1~2-5)

形成負極活物質層12時，除了使用氫氣與氧氣之混合氣體作為放電氣體，伴隨成膜而徐徐降低氧氣的流量比，並在實施例2-1~2-5改變氧氣流量比者，其他係與實施例1-1~1-6相同而製作二次電池。此外，作為相對於實施例2-1~2-5之比較例2-1、2-2，除了與實施例2-1~2-5改變放電氣體的氧氣流量比，其他係與實施例2-1~2-5相同而製作二次電池。

關於實施例2-1~2-5及比較例2-1、2-2之二次電池，係與實施例1-1~1-6相同而進行充放電，並求出電容維持率。再者，與實施例1-1~1-6相同，檢測負極活物質層12之含氧量。將該等結果與比較例1-1的結果綜合而顯示於表2。此外，例如，圖7係顯示實施例2-2之奧傑電子分光檢測結果。

[表 2]

	負極活物質層					電容 維持率(%)
	形成法	平均含氧量(原子%)				
		全體	集電體側A	表面側B	A-B	
實施例2-1	濺射	16.0	18.4	13.5	4.9	84
實施例2-2	濺射	20.6	23.5	17.6	5.9	86
實施例2-3	濺射	31.1	33.8	28.3	5.5	80
實施例2-4	濺射	34.8	37.7	31.9	5.8	81
實施例2-5	濺射	39.6	42.2	36.9	5.3	80
比較例1-1	濺射	2.7	3.2	2.1	1.1	70
比較例2-2	濺射	16.0	17.8	14.2	3.6	65
比較例2-3	濺射	42.1	45.8	38.3	7.5	69

如表2所示，負極活物質層12的平均含氧量係40原子%以下，根據集電體側的平均含氧量A與表面側的平均含氧量B之差A-B在4原子%以上30原子%以下的範圍內之實施例2-1~2-5，與其以外的比較例1-1及比較例2-1、2-2相

比，可得到高電容維持率。亦即，可得知：負極活物質層12的平均含氧量係40原子%以下，且若是集電體側的平均含氧量A與表面側的平均含氧量B之差A-B在4原子%以上30原子%以下的範圍內，可提升循環特性。

(實施例3-1~3-4)

除了藉由電子束真空蒸鍍法(EB蒸鍍法)形成負極活物質層12者，其他係與實施例1-1~1-6相同而製作二次電池。此時，實施例3-1、3-2中，只在成膜開始時導入氧氣，在實施例3-3、3-4中，伴隨成膜而徐徐降低氧氣流量比。再者，作為相對於實施例3-1~3-4之比較例3-1、3-2，除了改變氧流量比者，其他係與實施例3-1~3-4相同而製作二次電池。另外，比較例3-1只在成膜開始時導入氧氣，比較例3-2伴隨成膜緩緩降低氧氣流量比。

關於實施例3-1~3-4及比較例3-1、3-2之二次電池，係與實施例1-1~1-6相同而進行充放電，並求出電容維持率。再者，與實施例1-1~1-6相同，檢測負極活物質層12之含氧量。將該等結果顯示於表3。

[表3]

	負極活物質層					電容維持率(%)
	形成法	平均含氧量(原子%)				
		全體	集電體側A	表面側B	A-B	
實施例3-1	EB蒸鍍	9.2	11.8	6.5	5.3	86
實施例3-2	EB蒸鍍	15.9	19.6	12.1	7.5	90
實施例3-3	EB蒸鍍	23.0	28.1	17.8	10.3	91
實施例3-4	EB蒸鍍	31.4	37.3	25.4	11.9	90
比較例3-1	EB蒸鍍	6.3	7.2	5.4	1.8	79
比較例3-2	EB蒸鍍	44.4	48.9	39.9	9.0	64

如表3所示，實施例3-1~3-4係與實施例1-1~1-6、2-1~2-5相同，與比較例3-1、3-2相比，可得到高電容維持率。亦即，可得知：即使以其他製造方法製作負極活物質層12，若含氧量如上所述，可提升循環特性。

以上，列舉實施形態及實施例說明本發明，但本發明並不限於上述實施形態及實施例，其可做各種變形。例如，上述實施形態及實施例中，係說明使用高分子材料作為電解質保持體之情況，但也可使用氮化鋰或磷酸鋰等的無機傳導體作為保持體，也可混合高分子材料與無機傳導體而使用。

此外，上述實施形態及實施例中，係說明在負極集電體11設有負極活物質層12之負極10，但也可在負極集電體與負極活物質層之間具有其他層。

再者，上述實施形態及實施例中，係說明硬幣型、或捲繞膠帶型二次電池，但本發明亦可同樣適用於圓筒型、角型、鈕釦型、薄型、大型、積層膠帶型二次電池。又，不限於二次電池也可使用於一次電池。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示本發明一實施形態之負極構成的剖面圖。

圖2係顯示使用有圖1所示負極之二次電池之構成的剖面圖。

圖3係顯示使用有圖1所示負極之其他二次電池之構成的分解立體圖。

圖4係顯示沿著圖3所示電極捲繞體之I-I線之構成的剖面

圖。

圖 5 係顯示實施例 1-1 之奧傑電子分光檢測結果的特性

圖。

圖 6 係顯示比較例 1-1 之奧傑電子分光檢測結果的特性

圖。

圖 7 係顯示實施例 2-2 之奧傑電子分光檢測結果的特性

圖。

【主要元件符號說明】

10	負極
11	負極集電體
12	負極活物質層
13	被膜
21	外裝杯
22	外裝罐
23, 33	正極
23A, 33A	正極集電體
23B, 33B	正極活物質層
24, 34	分隔物
25	墊片
30	電極捲撓體
31, 32	引線
35	電解質層
36	保護膠帶

五、中文發明摘要：

本發明提供一種電池，其可提升循環特性。

負極活物質層12係例如由氣相法所形成，其在與負極集電體11之界面的至少一部份係合金化。負極活物質層12係包含Si與O作為構成元素。負極活物質層12之平均含氧量係40原子%以下，令朝厚度方向使負極活物質層12分割為二之集電體側的平均含氧量為A，令表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且該差距A-B係4原子%以上30原子%以下。藉此，可抑制伴隨充放電之負極活物質層12的膨脹·收縮。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種負極，其特徵係具有：

負極集電體；及負極活物質層，其係設於該負極集電體，在與負極集電體之界面的至少一部份與負極集電體合金化，

前述負極活物質層係包含矽(Si)、氧(O)作為構成元素，

前述負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，

令朝厚度方向二分前述負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

2. 如請求項1之負極，其中前述負極活物質層之平均含氧量係10原子%以上。

3. 一種負極，其特徵係具有：

負極集電體；及負極活物質層，其係藉由氣相法、熔射法及焙燒法所構成之群中的至少一個方法而形成於該負極集電體，

前述負極活物質層係包含矽(Si)、氧(O)作為構成元素，

前述負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，

令朝厚度方向二分前述負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

4. 一種電池，係具有正極及負極與電解質者，其特徵係

前述負極係具有：負極集電體；及負極活物質層，其設於該負極集電體，在與負極集電體之界面的至少一部份與負極集電體合金化，

前述負極活物質層係包含矽(Si)、氧(O)作為構成元素，

前述負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，

令朝厚度方向二分前述負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

5. 如請求項4之電池，其中前述負極活物質層之平均含氧量係10原子%以上。

6. 一種電池，係具有正極及負極與電解質者，其特徵係

前述負極係具有：負極集電體；及負極活物質層，其係藉由氣相法、熔射法及焙燒法所構成之群中的至少一個方法而形成於該負極集電體，

前述負極活物質層係包含矽(Si)、氧(O)作為構成元素，

前述負極活物質層之平均含氧量係40原子%以下，

令朝厚度方向二分前述負極活物質層之集電體側的平均含氧量為A，表面側的平均含氧量為B時，集電體側的平均含氧量A比表面側的平均含氧量B多，且其差A-B係4原子%以上30原子%以下。

十一、圖式：

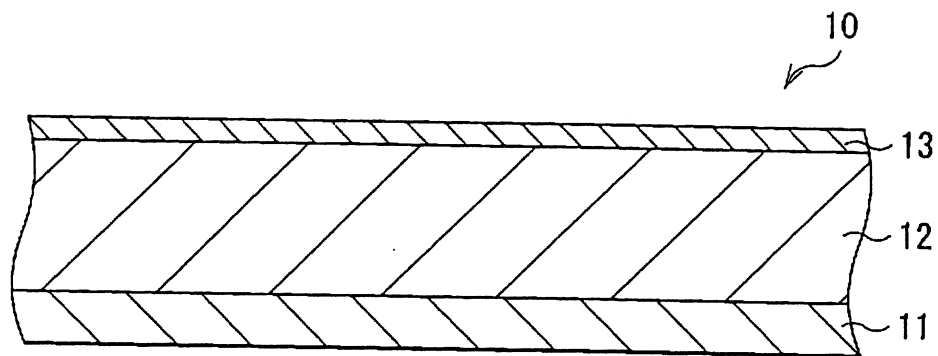


圖 1

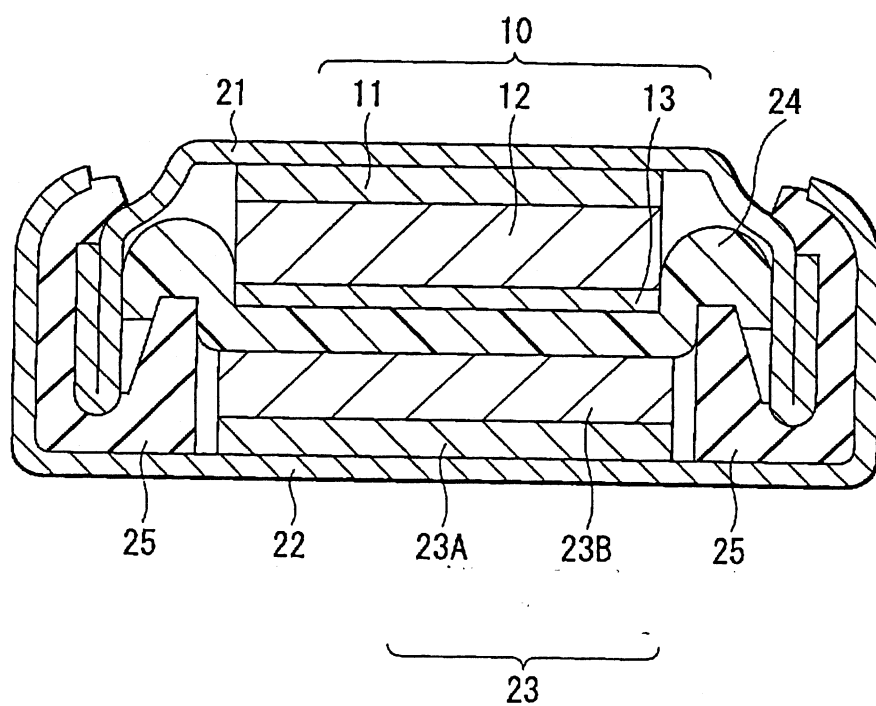


圖 2

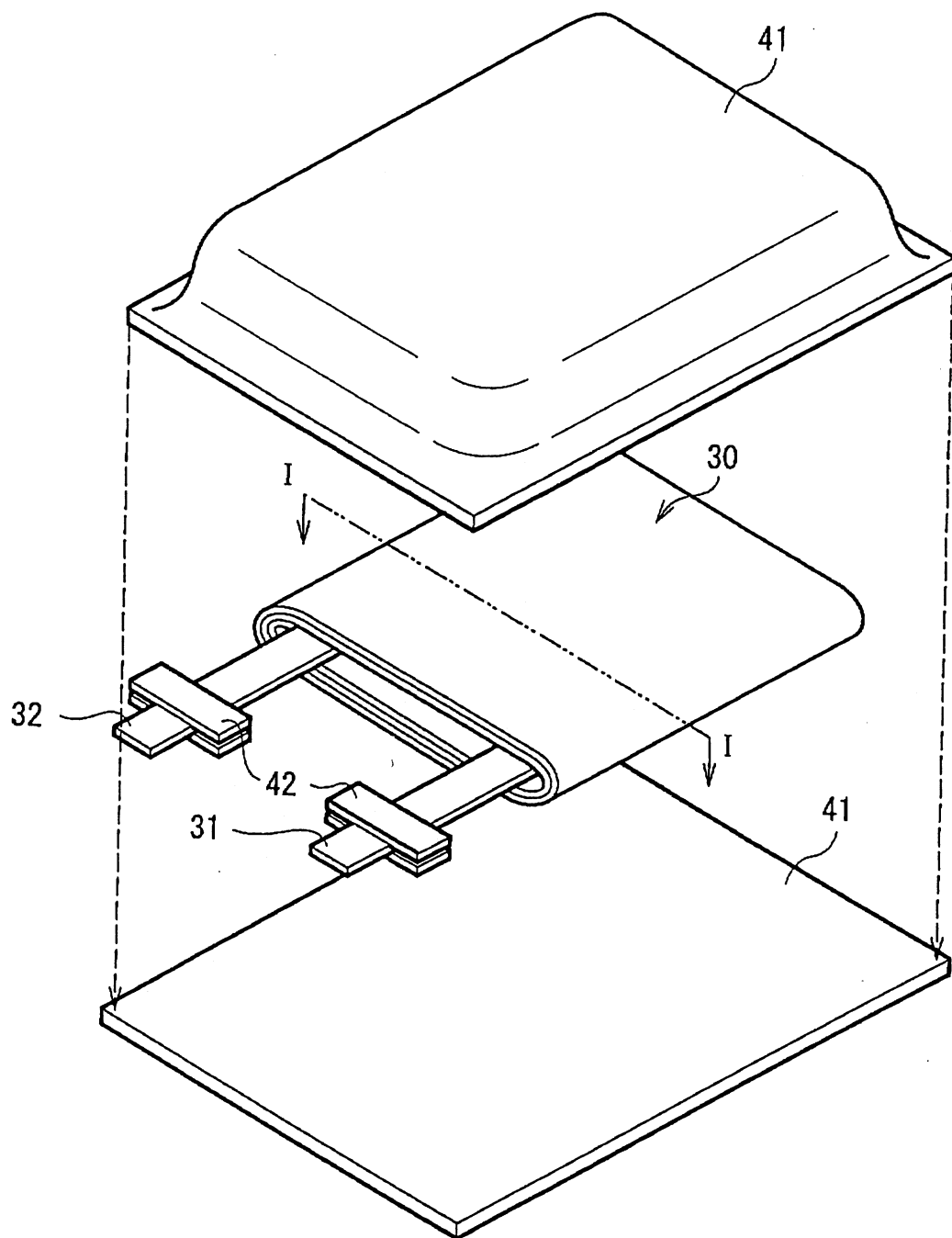


圖 3

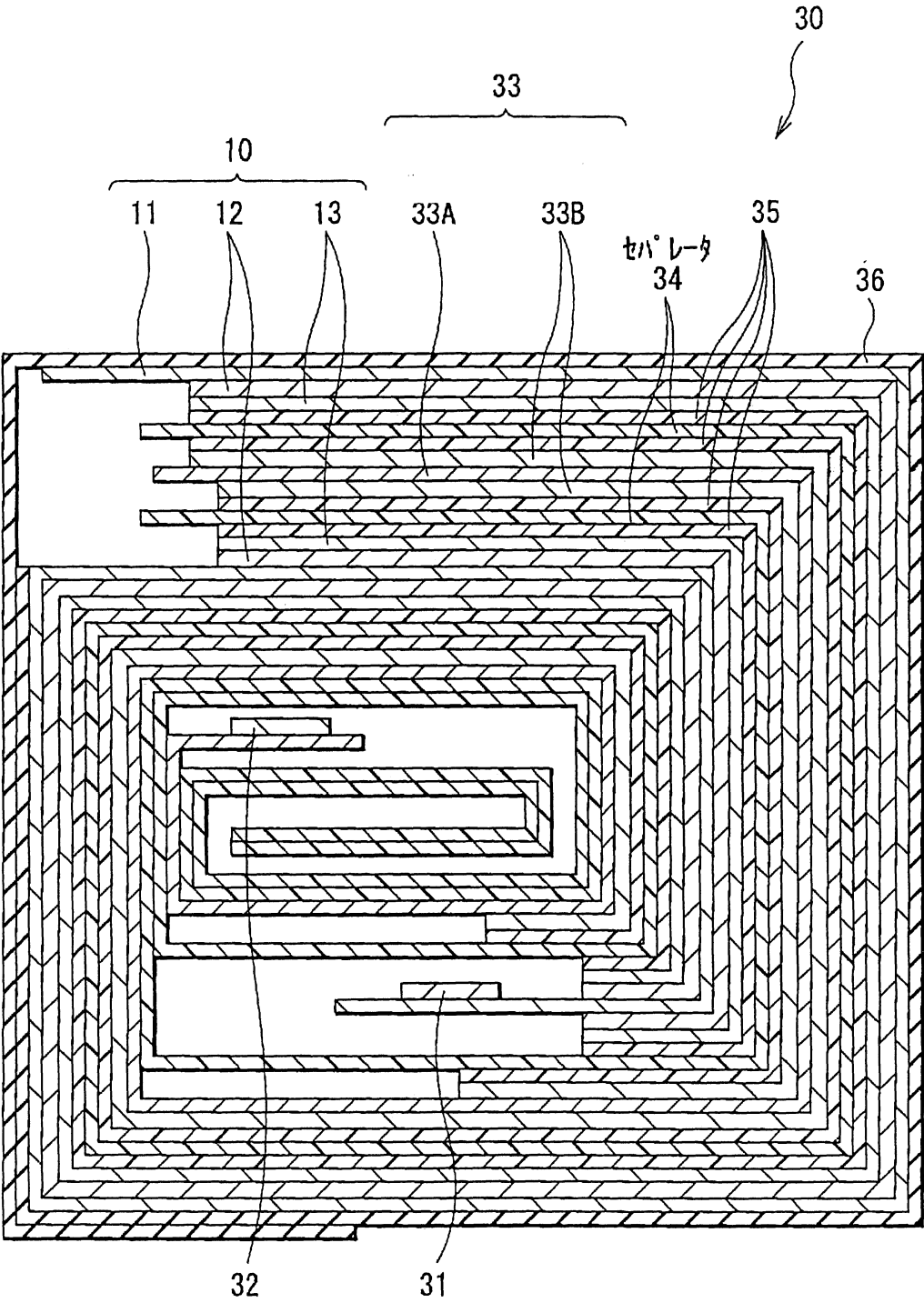


圖 4

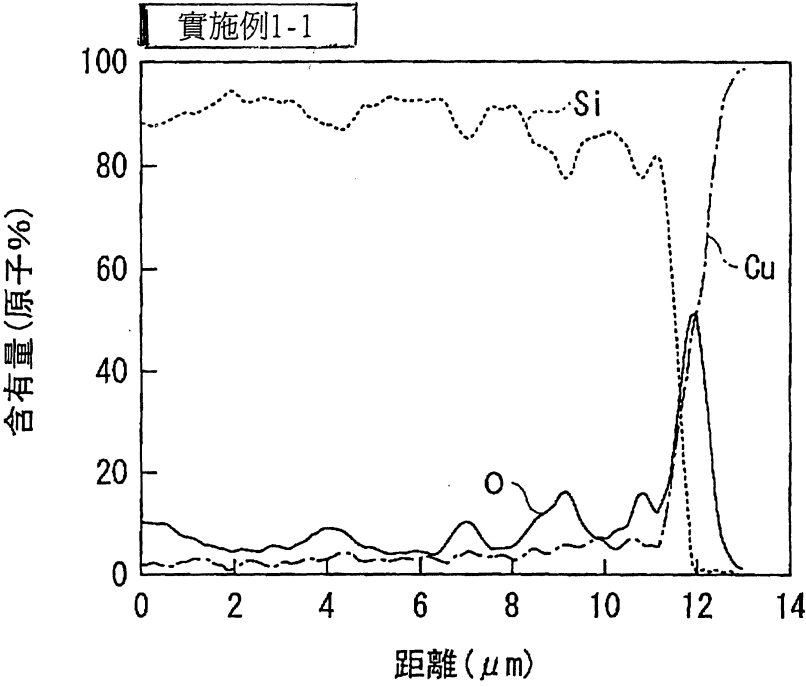


圖 5

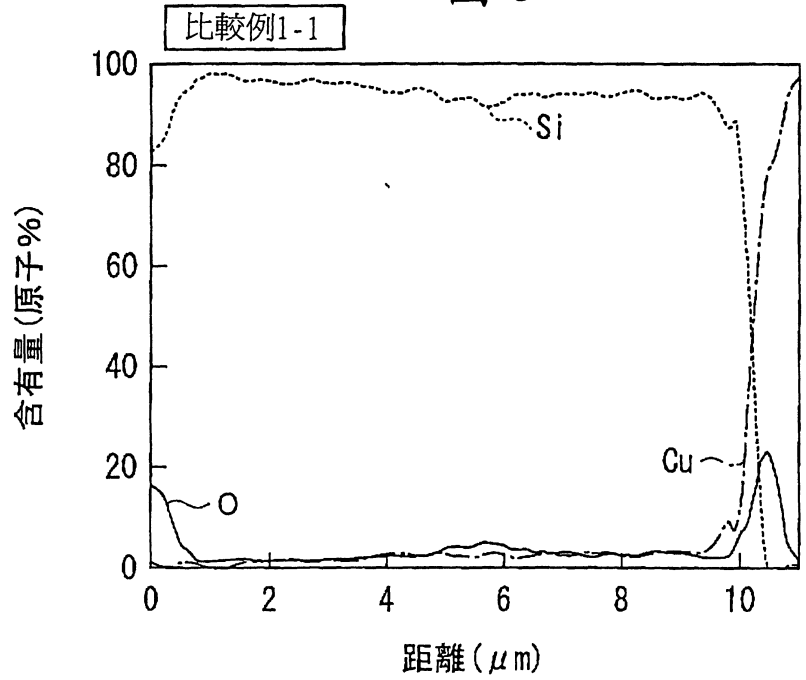


圖 6

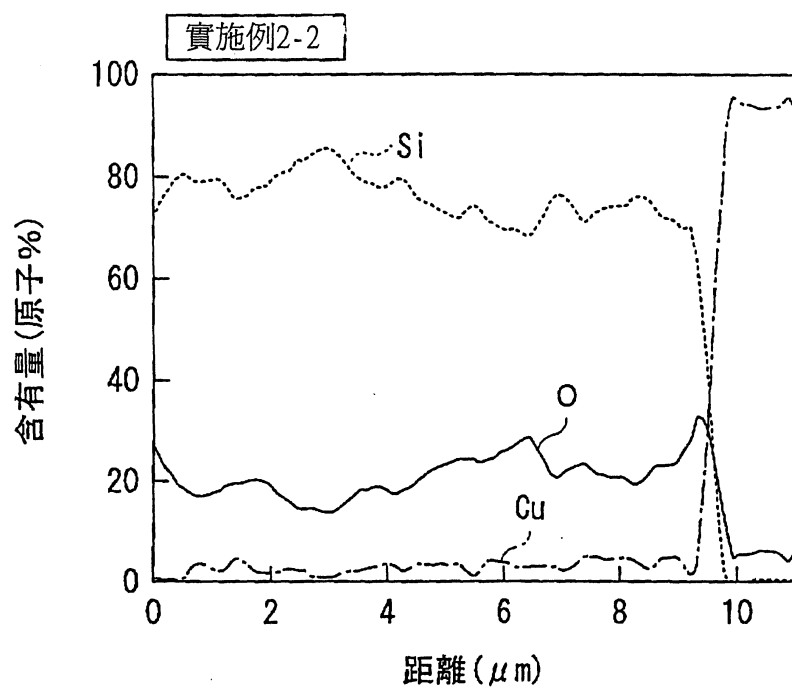


圖7

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|----|--------|
| 10 | 負極 |
| 11 | 負極集電體 |
| 12 | 負極活物質層 |
| 13 | 被膜 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)