

(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2010-147005

(P2010-147005A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/134 (2010.01)	H O 1 M 4/02 1 O 5	5 H O 2 9
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/36 B	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 4/36 E	
H O 1 M 10/0567 (2010.01)	H O 1 M 4/62 Z	
審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 61 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-326501 (P2008-326501)
 (22) 出願日 平成20年12月22日 (2008.12.22)

(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 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (74) 代理人 100130915
 弁理士 長谷部 政男
 (74) 代理人 100155376
 弁理士 田名網 孝昭
 (72) 発明者 松元 浩一
 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社社内

最終頁に続く

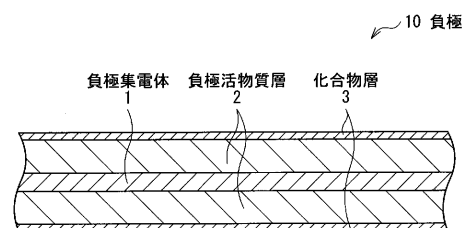
(54) 【発明の名称】 負極および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性を向上させることが可能な二次電池を提供する。

【解決手段】 正極および負極10と共に電解液を備え、正極と負極10との間に設けられたセパレータに電解液が含浸されている。負極10は、負極集電体1の両面に、負極活物質層2および化合物層3が設けられたものである。負極活物質層2は、複数の負極活物質粒子を含んでいる。負極活物質粒子は、ケイ素を構成元素として含有する負極活物質の多層構造を有している。多層構造における各層の厚みは、50nm以上1050nm以下であるので、各層間の密着性、ならびに負極活物質層2と負極集電体1との密着性および集電性が向上する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体上に、ケイ素（Si）を構成元素として含有する負極活物質の多層構造を含む負極活物質層を有し、

前記多層構造における各層の厚みが50nm以上1050nm以下である

負極。

【請求項 2】

前記多層構造における各層の厚みが100nm以上700nm以下である請求項1記載の負極。

【請求項 3】

前記多層構造は、前記負極集電体に設けられた複数の負極活物質粒子である請求項1記載の負極。

【請求項 4】

前記負極活物質層は、前記複数の負極活物質粒子同士の隙間に電極反応物質と合金化しない金属元素を含有する金属を含む請求項1記載の負極。

【請求項 5】

前記金属は、互いに隣接する前記負極活物質粒子同士の隙間に密に充填されている請求項4記載の負極。

【請求項 6】

前記金属は、前記負極活物質粒子の露出面の少なくとも一部を被覆している請求項4記載の負極。

【請求項 7】

前記金属は、前記負極活物質粒子における各層間にも存在する請求項4記載の負極。

【請求項 8】

前記金属は、前記負極活物質粒子の内部の空隙にも充填されている請求項4記載の負極。

【請求項 9】

前記金属は、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、亜鉛（Zn）および銅（Cu）のうちの少なくとも1種を含むものである請求項4記載の負極。

【請求項 10】

前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に、10nm以上の厚みを有し、酸化ケイ素を含む化合物層が設けられている請求項1記載の負極。

【請求項 11】

前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面において、少なくともその一部が前記負極集電体と合金化している請求項1記載の負極。

【請求項 12】

前記負極活物質は、酸素（O）を構成元素として含有し、前記負極活物質中における酸素の含有率は3原子数%以上40原子数%以下である請求項1記載の負極。

【請求項 13】

前記負極活物質は、その厚さ方向において酸素を含有する酸素含有領域を有し、前記酸素含有領域中における酸素の含有率は、それ以外の領域における酸素の含有率よりも高い請求項1記載の負極。

【請求項 14】

前記負極活物質は、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、チタン（Ti）およびモリブデン（Mo）のうちの少なくとも1種を構成元素として含有する請求項1記載の負極。

【請求項 15】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さRz値は、1.5μm以上6.5μm以下である請求項1記載の負極。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

正極および負極と共に電解質を備え、

前記負極は、

負極集電体上に、ケイ素（Si）を構成元素として含有する負極活物質の多層構造を含む負極活物質層を有し、

前記多層構造における各層の厚みが50nm以上1050nm以下である

二次電池。

【請求項17】

前記電解質が1, 3-プロペンスルトンを含む請求項16記載の二次電池。

【請求項18】

前記電解質が、溶媒として4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも1種を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【請求項19】

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）および四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）のうちの少なくとも1種を含有する電解質塩を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【請求項20】

前記電解質は、スルホ安息香酸無水物およびスルホプロピオン酸無水物のうちの少なくとも1種を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極集電体上に、ケイ素（Si）を構成元素として含有する負極活物質を含む負極活物質層が設けられた負極、およびそれを備えた二次電池に関する。

【0002】

近年、カメラ一体型VTR（video tape recorder）、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が広く普及しており、その小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、ポータブル電子機器の電源として、電池、特に軽量で高エネルギー密度が得られる二次電池の開発が進められている。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、鉛電池やニッケルカドミウム電池よりも大きなエネルギー密度が得られるため、大いに期待されている。

【0004】

このリチウムイオン二次電池は、負極活物質を含む負極活物質層が負極集電体に設けられた構成を有する負極を備えている。この負極活物質としては炭素材料が広く用いられているが、最近では、ポータブル電子機器の高性能化および多機能化に伴って電池容量のさらなる向上が求められていることから、炭素材料に代えてケイ素を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量（4199mAh/g）は黒鉛の理論容量（372mAh/g）よりも格段に大きいため、電池容量の大幅な向上が期待されるからである。

【0005】

ところが、気相法によって負極活物質としてケイ素を堆積させることにより負極活物質層を形成した場合には、その結着性が十分でないため、充放電を繰り返すと、負極活物質層が激しく膨張および収縮して粉碎するおそれがある。負極活物質層が粉碎すると、その粉碎の程度によっては表面積の増大に起因して不可逆性のリチウム酸化物が形成されずると共に負極集電体からの崩落に起因して集電性が低下するため、二次電池の重要な特性であるサイクル特性が低下してしまう。

【0006】

そこで、負極活物質としてケイ素を用いた場合においてもサイクル特性を向上させるために、さまざまな工夫がなされている。具体的には、気相法において複数回に分けてケイ

10

20

30

40

50

素を堆積させ、負極活物質層を多層構造とする技術が開示されている（例えば、特許文献 1）。これ以外にも、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛あるいは銅などの金属で負極活物質の表面を被覆する技術（例えば、特許文献 2 参照。）や、リチウムと合金化しない銅などの金属元素を負極活物質中に拡散させる技術（例えば、特許文献 3 参照。）や、負極活物質に銅を固溶させる技術（例えば、特許文献 4 参照。）などが提案されている。この他、関連技術として、負極活物質として 2 種類の元素を用いるために、プラズマ領域が互いに重なるように配置された 2 つスパッタ源を備えるスパッタ装置が知られている（例えば、特許文献 5 参照。）。

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 1 7 4 1 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 0 3 6 3 2 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 2 7 3 8 9 2 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 8 9 1 7 7 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 0 0 7 2 9 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

最近のポータブル電子機器は益々小型化、高性能化および多機能化しており、それに伴って二次電池の充放電が頻繁に繰り返される傾向にあるため、サイクル特性が低下しやすい状況にある。特に、高容量化のために負極活物質としてケイ素を用いたリチウムイオン二次電池では、上記した充放電時における負極活物質層の粉碎の影響を受けてサイクル特性が顕著に低下しやすい。このため、二次電池のサイクル特性に関してより一層の向上が望まれている。

【0 0 0 8】

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、サイクル特性を向上させることが可能な負極およびそれを備え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】

【0 0 0 9】

本発明の負極は、負極集電体上に、ケイ素を構成元素として含有する負極活物質からなる多層構造を含む負極活物質層を有し、その多層構造における各層の厚みが 5 0 n m 以上 1 0 5 0 n m 以下のものである。また、本発明の二次電池は、正極と、上記した本発明の負極と、電解質とを備えるようにしたものである。

【0 0 1 0】

本発明の負極および二次電池では、負極活物質層に含まれる多層構造における各層の厚みが 5 0 n m 以上 1 0 5 0 n m 以下であるので、各層間の密着性、ならびに負極活物質層と負極集電体との密着性および集電性が向上する。

【発明の効果】

【0 0 1 1】

本発明の負極によれば、ケイ素を含む多層構造を有する負極活物質層において、各層が所定範囲の厚みを有するようにしたので、各層間の密着性、負極活物質層内部の応力緩和性能、ならびに負極活物質層と負極集電体との密着性および集電性が向上し、充放電の繰り返しに伴う負極活物質層の粉碎や剥離、脱落を抑制することができる。よって、負極活物質としてケイ素を用いることで高容量化を図りつつ、サイクル特性をも向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 2】

以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、実施の形態という。）について、図面を参照して詳細に説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第 1 の実施の形態（負極：負極活物質層が粒子状でない場合の例）

2. 第 2 の実施の形態（負極：負極活物質層が粒子状である場合の例）

3. 第 3 の実施の形態（負極：負極活物質層が粒子状であり、その表面などに金属を有す

10

20

30

40

50

る場合の例)

4. 第4の実施の形態(上記負極を備えた第1～第3の二次電池の例)

【0013】

[第1の実施の形態]

図1は、本発明の第1の実施の形態としての負極10の断面構成を表している。負極10は、電池などの電気化学デバイスに用いられるものであり、例えば負極集電体1に負極活物質層2と、その表面を覆う化合物層3とが順に設けられた構造を有している。なお、負極活物質層2および化合物層3は、負極集電体1の両面に設けてもよいし、一方の面のみに設けてもよい。

【0014】

負極集電体1は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する金属材料により構成されているのが好ましい。この金属材料としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどが挙げられる。中でも、金属材料としては、銅が好ましい。高い電気伝導性が得られるからである。

【0015】

特に、負極集電体1を構成する金属材料としては、電極反応物質と金属間酸化物を形成しない1種あるいは2種以上の金属元素を含有するものが好ましい。電極反応物質と金属間酸化物を形成すると、充放電時における負極活物質層2の膨張および収縮による応力の影響を受けて破損するため、集電性が低下したり負極活物質層2が剥離したりしやすくなるからである。この金属元素としては、例えば、銅、ニッケル、チタン(Ti)、鉄(Fe)あるいはクロム(Cr)などが挙げられる。

【0016】

また、上記した金属材料としては、負極活物質層2と合金化する1種あるいは2種以上の金属元素を含有するものが好ましい。負極集電体1と負極活物質層2との間の密着性が向上するため、その負極活物質層2が負極集電体1から剥離しにくくなるからである。電極反応物質と金属間酸化物を形成せず、しかも負極活物質層2と合金化する金属元素としては、例えば、負極活物質層2の負極活物質がケイ素(Si)を有する場合には、銅、ニッケルあるいは鉄などが挙げられる。これらの金属元素は、強度および導電性の観点からも好ましい。

【0017】

なお、負極集電体1は、単層構造を有していてもよいし、多層構造を有していてもよい。この負極集電体1が多層構造を有する場合には、例えば、負極活物質層2と隣接する層がそれと合金化する金属材料によって構成される一方で、隣接しない層が他の金属材料によって構成されるのが好ましい。

【0018】

負極集電体1の表面は、粗面化されているのが好ましい。いわゆるアンカー効果によって負極集電体1と負極活物質層2との間の密着性が向上するからである。この場合には、少なくとも負極活物質層2と対向する負極集電体1の表面が粗面化されていればよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理によって微粒子を形成する方法などが挙げられる。この電解処理とは、電解槽中において電解法によって負極集電体1の表面に微粒子を形成することにより凹凸を設ける方法である。この電解処理が施された銅箔は、一般に「電解銅箔」と呼ばれている。

【0019】

この負極集電体1の表面の十点平均粗さRzは、例えば1.5μm以上6.5μm以下の範囲内であるのが好ましい。負極集電体1と負極活物質層2との間の密着性がより高くなるからである。

【0020】

負極活物質層2は、負極活物質を含んでおり、必要に応じて結着剤や導電剤などを含んでいてもよい。

【0021】

この負極活物質は、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な負極材料であるケイ素（Si）を構成元素として含有するものである。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。この負極材料は、ケイ素の単体、合金あるいは化合物であってもよいし、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するものであってもよい。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてよい。なお、本発明における合金には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。もちろん、本発明における合金は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらの2種以上が共存するものもある。

10

【0022】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の第2の構成元素として、スズ（Sn）、ニッケル、銅、鉄、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）、銀（Ag）、チタン、ゲルマニウム（Ge）、ビスマス（Bi）、アンチモン（Sb）、砒素（As）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。特に、鉄、コバルト、ニッケル、ゲルマニウム、スズ、砒素、亜鉛、銅、チタン、クロム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムまたは銀を第2の構成元素として負極活物質に適量加えることで、ケイ素の単体からなる負極活物質と比べ、エネルギー密度の向上が見込まれる。これらのエネルギー密度の向上が見込まれる第2の構成元素が、負極活物質のうち、例えば1.0原子数%（at%）以上40原子数%以下の割合で含まれるようにすると、二次電池としての放電容量維持率の向上に対する寄与が明確に現れる。

20

【0023】

ケイ素の化合物としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、酸素（O）あるいは炭素（C）を有するものなどが挙げられる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、上述した第2の元素の1種あるいは2種以上を含んでいてもよい。

【0024】

負極活物質は、さらに、酸素を構成元素として有しているのが好ましい。負極活物質層2の膨張および収縮が抑制されるからである。この負極活物質層2では、少なくとも一部の酸素が一部のケイ素と結合しているのが好ましい。この場合には、結合の状態が一酸化ケイ素や二酸化ケイ素であってもよいし、他の準安定状態であってもよい。

30

【0025】

負極活物質中における酸素の含有率は、3原子数%以上40原子数%以下であるのが好ましい。より高い効果が得られるからである。詳細には、酸素の含有率が3原子数%よりも少ないと、負極活物質層2の膨張および収縮が十分に抑制されず、一方、40原子数%よりも多いと、抵抗が増大しすぎる。なお、例えば、負極が電池に用いられた場合には、電解液の分解によって形成される被膜などは負極活物質層2に含めないこととする。すなわち、負極活物質層2中における酸素の含有率を算出する場合には、上記した被膜中の酸素は含めない。

【0026】

負極活物質が酸素を構成元素として有する負極活物質層2は、例えば、気相法を用いて負極活物質を堆積させる際に、チャンバ内に連続的に酸素ガスを導入することにより形成可能である。特に、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有量が得られない場合には、チャンバ内に酸素の供給源として液体（例えば水蒸気など）を導入してもよい。

40

【0027】

また、負極活物質は、さらに、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、クロムおよびモリブデン（Mo）からなる群のうちの少なくとも1種の金属元素を有しているのが好ましい。負極活物質層2の膨張および収縮が抑制されるからである。

【0028】

負極活物質中における金属元素の含有率は、3原子数%以上30原子数%以下であるの

50

が好ましい。より高い効果が得られるからである。詳細には、金属元素の含有量が3原子数%よりも少ないと、負極活物質層2の膨張および収縮が十分に抑制されず、一方、30原子数%よりも多いと、所望の電池容量を得るために負極活物質層2の厚さが大きくなりすぎて実用的でない。負極活物質層2の厚さが大きくなりすぎると実用的でないのは、負極活物質層2が負極集電体1から剥がれたり、割れやすくなったりするからである。

【0029】

負極活物質が金属元素を構成元素として有する負極活物質層2は、例えば、気相法として蒸着法を用いて負極活物質を堆積させる際に、金属元素を混合させた蒸着源を用いたり、多元系の蒸着源を用いたりすることにより形成可能である。

【0030】

この負極活物質層2は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法、焼成法あるいはそれらの2種以上の方法を用いて形成されている。この場合には、特に、気相法を用いて負極活物質層2が形成されており、その負極活物質層2が負極集電体1との界面の少なくとも一部において合金化しているのが好ましい。具体的には、両者の界面において、負極集電体1の構成元素が負極活物質層2に拡散していてもよいし、負極活物質層2の構成元素が負極集電体1に拡散していてもよいし、両者の構成元素が互いに拡散しあってもよい。充放電時の膨張および収縮に起因して負極活物質層2が破損しにくくなると共に、負極集電体1と負極活物質層2との間において電子伝導性が向上するからである。

【0031】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、より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、熱化学気相成長(CVD; Chemical Vapor Deposition)法、プラズマ化学気相成長法あるいは溶射法などが挙げられる。液相法としては、電気鍍金あるいは無電解鍍金などの公知の手法を用いることが可能である。焼成法とは、例えば、粒子状の負極活物質と結着剤などを混合して溶剤に分散させることにより塗布したのち、結着剤などの融点よりも高い温度で熱処理する方法である。焼成法に関しても公知の手法が使用可能であり、例えば、雰囲気焼成法、反応焼成法あるいはホットプレス焼成法などが挙げられる。

【0032】

負極活物質層2は、複数回に亘って負極活物質を含む層が成膜されることにより形成された多層構造を有している。多層構造における各層の厚みは、50nm以上1050nm以下であることが望ましく、特に100nm以上700nm以下であるとよい。負極活物質層2を複数層に分割すると共に各層の厚みを上記の範囲とすることで、充放電時の負極活物質の膨張収縮に起因する負極活物質層の内部応力が、より緩和され易くなるからである。また、成膜時に高熱を伴う蒸着法などを用いて負極活物質層2を形成する場合に、その負極活物質層2の成膜工程を多数回に分割して行う(負極活物質層2を順次形成して積層させる)ことで以下の利点を得られる。すなわち、1回の成膜処理で単層構造の負極活物質層2を形成する場合と比較して負極集電体1が高熱に晒される時間を短縮でき、その負極集電体1の受ける熱的ダメージを低減することができる。但し、各層の厚みが1000nmを超えると、高熱に晒される時間をあまり短縮できず、負極集電体1の受ける熱的ダメージを回避しにくくなる。また、応力緩和の機能も得られにくい。一方、各層の厚みが50nm未満では、熱的ダメージは回避しやすいが、安定した膜質が得られにくい。そのうえ、二次電池などの電気化学デバイスに用いられた場合には、負極活物質層2全体として電解液との接触面積が増えることで充放電の繰り返しの伴う電解液の分解が進みやすくなることが懸念される。

【0033】

負極活物質層2は、その厚さ方向において、負極活物質が酸素を有する酸素含有領域をさらに有し、その酸素含有領域における酸素の含有率がそれ以外の領域における酸素の含有率よりも高くなっているのが好ましい。負極活物質層2の膨張および収縮が抑制されるからである。この酸素含有領域以外の領域は、酸素を有していてもよいし、有していなくてもよい。もちろん、酸素含有領域以外の領域も酸素を構成元素として有している場合に

10

20

30

40

50

、その酸素の含有率が酸素含有領域における酸素の含有率よりも低くなっていることは言うまでもない。

【0034】

この場合には、負極活物質層2の膨張および収縮をより抑制するために、酸素含有領域以外の領域も酸素を有しており、すなわち負極活物質層2が、第1の酸素含有領域（より低い酸素含有率を有する領域）と、それよりも高い酸素含有率を有する第2の酸素含有領域（より高い酸素含有率を有する領域）とを含んでいるのが好ましい。特に、第1の酸素含有領域により第2の酸素含有領域が挟まれているのが好ましく、第1の酸素含有領域と第2の酸素含有領域とが交互に繰り返して積層されているのがより好ましい。より高い効果が得られるからである。第1の酸素含有領域における酸素の含有率は、できるだけ少ないのが好ましく、第2の酸素含有領域における酸素の含有率は、例えば、上記した負極活物質が酸素を構成元素として有する場合の含有率と同様である。

10

【0035】

第1の酸素含有層および第2の酸素含有層を含む負極活物質層2は、例えば、気相法を用いて負極活物質を堆積させる際に、チャンバ内に断続的に酸素ガスを導入することにより形成可能である。もちろん、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有率が得られない場合には、チャンバ内に液体（例えば水蒸気など）を導入してもよい。

【0036】

なお、第1の酸素含有層と第2の酸素含有層との間では、酸素の含有率が明確に異なってもよいし、明確に異なっていなくてもよい。すなわち、上記した酸素ガスの導入量を連続的に変化させた場合には、酸素の含有率も連続的に変化していてもよい。この場合には、第1の酸素含有層および第2の酸素含有層が「層」というよりもむしろ「層状」をなし、負極活物質層2中では厚さ方向において酸素の含有率が高低を繰り返しながら分布する。特に、第1の酸素含有層と第2の酸素含有層との間において、酸素の含有率が段階的あるいは連続的に変化しているのが好ましい。酸素の含有率が急激に変化すると、イオンの拡散性が低下したり、抵抗が増大したりする可能性があるからである。

20

【0037】

負極活物質層2の表面には、酸化ケイ素を含む化合物層3が設けられている。化合物層3は、例えば後述するポリシラザン処理や液相析出法、あるいはゾルゲル法などによって形成されるものであり、Si-O結合のほか、Si-N結合を有していてもよい。これにより、この負極が二次電池などの電気化学デバイスに用いられた場合に、負極10の化学的安定性を向上させ、電解液の分解を抑制して充放電効率を向上させることができる。化合物層3は、負極活物質層2の表面の少なくとも一部を覆っていればよいが、化学的安定性を十分に高めるにはできる限り広範囲に亘って覆っていることが望ましい。また、化合物層3は、さらに、Si-C結合を有していてもよい。これによっても、負極10の化学的安定性を十分に向上させることができるからである。

30

【0038】

化合物層3の厚みは、例えば、10nm以上1000nm以下であることが好ましい。化合物層3の厚みを10nm以上とすれば負極活物質層2を十分に覆うことができるので、電解液の分解をより効果的に抑制することができる。また、化合物層3の厚みを1000nm以下とすることにより、抵抗の上昇を抑え、エネルギー密度の低下を防ぐのに有利となる。

40

【0039】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、金原子の4f軌道(Au 4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、酸素と結合したケイ素の2p軌道(Si 2p_{1/2} Si-O, Si 2p_{3/2} Si-O)の各ピークは、Si 2p_{1/2} Si-Oが104.0eVに現れ、Si 2p_{3/2} Si-Oが103.4eVに現れる。これに対し、窒素と結合したケイ素の2p軌道(Si 2p_{1/2} Si-N, Si 2p_{3/2} Si-N)の各ピークは、それぞれ、酸素と結合したケイ素の2p軌道(S

50

$\text{Si } 2p_{1/2} \text{ Si-O}$, $\text{Si } 2p_{3/2} \text{ Si-O}$) よりも低い領域に現れる。また、 Si-C 結合を有する場合には、炭素と結合したケイ素の $2p$ 軌道 ($\text{Si } 2p_{1/2} \text{ Si-C}$, $\text{Si } 2p_{3/2} \text{ Si-C}$) の各ピークは、それぞれ、酸素と結合したケイ素の $2p$ 軌道 ($\text{Si } 2p_{1/2} \text{ Si-O}$, $\text{Si } 2p_{3/2} \text{ Si-O}$) よりも低い領域に現れる。

【0040】

負極10は、例えば、以下の手順によって製造される。具体的には、まず、負極集電体1を準備し、必要に応じて負極集電体1の表面に粗面化処理を施す。そののち、その負極集電体1の表面に気相法など上述した方法を用い、複数回に亘って上述した負極活物質を含む層を堆積させることにより、多層構造の負極活物質層2を形成する。なお、気相法による場合には、負極集電体1を固定したまま負極活物質を堆積させてもよいし、負極集電体1を回転させながら負極活物質を堆積させてもよい。さらに、負極活物質層2の表面の少なくとも一部を覆うように、液相法または気相法により Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層3を形成することで、負極が作製される。

【0041】

化合物層3の形成は、例えば負極活物質とシラザン系化合物を含む溶液とを反応させるポリシラザン処理により行う。 Si-O 結合は、一部のシラザン系化合物と大気中などの水分との反応により生成される。一方、 Si-N 結合は、負極活物質層2を構成するケイ素とシラザン系化合物との反応により形成されるほか、一部のシラザン系化合物と大気中の水分との反応によっても生成され得るものである。シラザン系化合物としては、例えばペルヒドロポリシラザン (PHPS) を用いることができる。ペルヒドロポリシラザンは、 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ を基本ユニットとする無機ポリマーであり、有機溶剤に可溶なものである。また、化合物層3の形成には、例えば、シラザン系化合物を含む溶液と同様に、シリルイソシアネート系化合物を含む溶液を用いてもよい。シリルイソシアネート系化合物としては、例えばテトライソシアネートシラン ($\text{Si}(\text{NCO})_4$) あるいはメチルトリイソシアネートシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$) などが挙げられる。なお、メチルトリイソシアネートシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$) などの Si-C 結合を有する化合物を用いた場合には、化合物層3は、さらに Si-C 結合を有するものとなる。化合物層3は、液相析出法によって形成するようにしてもよい。具体的には、例えばケイ素のフッ化物錯体の溶液に、アニオン捕捉剤としてフッ素 (F) を配位しやすい溶存種を添加して混合し、混合溶液を得る。そののち、その混合溶液に、負極活物質層2が形成された負極集電体1を浸漬させ、フッ化物錯体から生じるフッ素アニオンを溶存種に捕捉させる。こうすることにより、負極活物質層2の表面に酸化物を析出させ、化合物層3としての酸化物含有膜を形成する。なお、フッ化物錯体に代えて、例えば、硫酸イオンなどの他のアニオンを生じるケイ素の化合物、スズの化合物あるいはゲルマニウムの化合物を用いてもよい。さらに、化合物層3は、ゾルゲル法によって形成することもできる。その場合、フッ素アニオン、またはフッ素と13族から15族の元素のうちの1種との化合物 (具体的には、フッ素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンなど) を反応促進物質として含む処理液を利用し、化合物層3として酸化物含有膜を形成する。

【0042】

このように、本実施の形態の負極10によれば、負極活物質層2が多層構造を有し、各層が所定範囲の厚みを有するようにしたので、各層間の密着性、ならびに負極活物質層2と負極集電体1との密着性および集電性が向上する。このため、この負極が二次電池などの電気化学デバイスに用いられた場合には、充放電の繰り返しに伴う負極活物質層2の粉碎や剥離、脱落を抑制することができる。よって、負極活物質としてケイ素を用いることで高容量化を図りつつ、サイクル特性をも向上させることができる。

【0043】

また、負極10では、負極活物質層2の表面の少なくとも一部に、 Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層3を設けるようにしたので、負極10の化学的安定性を向上させることができる。よって、電解液の分解反応を抑制し、充放電効率を高めることが

できる。特に、液相法により Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層 3 を形成するようにした場合には、気相法と比べ、電解液と接する負極活物質層 2 の表面を、より均質化された化合物層 3 で覆うことができ、負極 10 の化学的安定性をより向上させることができる。

【0044】

また、負極活物質がさらに酸素を構成元素として有し、負極活物質中における酸素の含有量が 3 原子数%以上 40 原子数%以下の範囲内であれば、より高い効果を得ることができる。この効果は、負極活物質層 2 がその厚さ方向において酸素含有層（負極活物質がさらに酸素を構成元素として有し、酸素の含有量がそれ以外の層よりも高い層）を含んでいる場合においても、同様に得られる。

10

【0045】

また、負極活物質がさらに鉄、コバルト、ニッケル、チタン、クロムおよびモリブデンからなる群のうちの少なくとも 1 種の金属元素を構成元素として有し、負極活物質中における金属元素の含有量が 3 原子数%以上 30 原子数%以下の範囲内であれば、より高い効果を得ることができる。

【0046】

さらに、負極活物質層 2 と対向する負極集電体 1 の表面が電解処理で形成された微粒子によって粗面化されていれば、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との間の密着性を高めることができる。この場合には、負極集電体 1 の表面の十点平均粗さ R_z が $1.5 \mu m$ 以上 $6.5 \mu m$ 以下の範囲内であれば、より高い効果を得ることができる。

20

【0047】

[第 2 の実施の形態]

図 2 は、本発明の第 2 の実施の形態としての負極 10 A の要部断面構成を模式的に表している。この負極 10 A は、上記第 1 の実施の形態の負極 10 と同様、例えば、電池などの電気化学デバイスに用いられるものである。なお、以下の説明では、上述した負極 10 と実質的に同一の構成要素についての構成、作用および効果の記載を省略することとする。

【0048】

図 2 に示したように、負極 10 A は、負極集電体 1 の上に、複数の負極活物質粒子 4 を含む負極活物質層 2 A が設けられた構造を有している。負極活物質粒子 4 の各々は、第 1 の実施の形態と同様の負極活物質よりなる複数の層 4 A ~ 4 C が積層された多層構造を有しており、負極集電体 1 に立設するように負極活物質層 4 の厚み方向に延在している。層 4 A ~ 4 C の厚みは、各々 $50 nm$ 以上 $1050 nm$ 以下であることが望ましく、特に $100 nm$ 以上 $700 nm$ 以下であるとよい。負極活物質粒子 4 の表面には、Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層 5 が形成されている。化合物層 5 は、負極活物質粒子 4 の表面の少なくとも一部、例えば、負極活物質粒子 4 の表面のうちの電解液と接する領域（すなわち、負極集電体 1、結着剤または他の負極活物質粒子 4 に接する領域以外の領域）を覆っていればよい。但し、負極 10 A のさらなる化学的安定性を確保するには、化合物層 5 が負極活物質粒子 4 の表面をできる限り広範囲に亘って覆っていることが望ましく、特に図 2 に示したように、負極活物質粒子 4 の表面の全てを覆っていることが望ましい。さらに、複数の層 4 A ~ 4 C 同士の界面の少なくとも一部にも化合物層 5 を設けるようにすることが望ましく、特に図 2 に示したように、化合物層 5 がそれらの界面の全てを覆っていることが望ましい。なお、負極活物質層 2 A および化合物層 5 は、負極集電体 1 の両面に設けてもよいし、一方の面のみに設けてもよい。

30

40

【0049】

負極活物質粒子 4 は、上記第 1 の実施の形態と同様に、例えば、気相法、液相法、溶射法または焼成法のいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の方法によって形成されるものである。特に、気相法を用いると、負極集電体 1 と負極活物質粒子 4 とがそれらの界面において合金化し易いので好ましい。合金化は、負極集電体 1 の構成元素が負極活物質粒子 4 へ拡散することによってなされてもよいし、その逆でもよい。あるいは、負極集電体 1 の構成元

50

素と負極活物質粒子 4 の構成元素であるケイ素とが相互に拡散し合うことによってなされてもよい。このような合金化により、充放電時の膨張および収縮に起因する負極活物質粒子 4 の構造的な破壊が抑制され、負極集電体 1 と負極活物質粒子 4 との間における導電性が向上する。

【0050】

また、負極活物質層 2 A の膨張および収縮を抑制するために、上記第 1 の実施の形態と同様に、各々の負極活物質粒子 4 が、互いに酸素含有率の異なる第 1 および第 2 の酸素含有層を含んでいるのが好ましい。その場合、第 1 の酸素含有層と第 2 の酸素含有層とが交互に繰り返して積層されていると特に好ましい。例えば、層 4 A、4 C が第 1 の酸素含有層であり、層 4 B が第 2 の酸素含有層であるとよい。

10

【0051】

このように、本実施の形態では、負極集電体 1 に設けられたケイ素を含む負極活物質粒子 4 を多層構造とし、層 4 A ~ 4 C の各々が所定範囲の厚みを有するようにしたので、各層間の密着性、ならびに負極活物質層 2 A と負極集電体 1 との密着性および集電性が向上する。よって、上記第 1 の実施の形態と同様の効果が得られる。

【0052】

また、負極活物質粒子 4 の表面の少なくとも一部、および層 4 A ~ 4 C の相互間に、Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層 5 を設けるようにしたので、負極 10 A の化学的安定性を向上させることができる。よって、上記第 1 の実施の形態と同様の効果が得られる。

20

【0053】

[第 3 の実施の形態]

図 3 は、本発明の第 3 の実施の形態としての負極 10 B の要部断面構成を模式的に表している。この負極 10 B は、上記第 1 および第 2 の実施の形態の負極 10、10 A と同様、例えば、電池などの電気化学デバイスに用いられるものである。なお、以下の説明では、上述した負極 10、10 A と実質的に同一の構成要素についての構成、作用および効果の記載を省略することとする。

【0054】

図 3 に示したように、負極 10 B は、負極集電体 1 の上に、複数の負極活物質粒子 4 を含む負極活物質層 2 B と、ケイ素などの電極反応物質と合金化しない金属元素を含有する金属 6 とを含んでいる。そのような金属元素は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛および銅のうちの少なくとも 1 種を含むものである。

30

【0055】

負極活物質層 2 B は、この金属 6 を含んでいることで、例えば気相法などによって負極活物質粒子 4 が形成された場合であっても、高い結着性を有するものとなる。そのため、金属 6 は、複数の負極活物質粒子 4 同士の隙間に密に充填されているとよい。負極活物質粒子 4 同士の結着性がより向上するからである。また、金属 6 は、負極活物質粒子 4 における各層 4 A ~ 4 C の相互間にも存在し、あるいは、負極活物質粒子 4 の内部の空隙にも充填されているとよい。負極活物質粒子 4 における結着性がより向上するからである。

【0056】

さらに、金属 6 は、負極活物質粒子 4 の露出面の少なくとも一部を被覆するように設けられていることが望ましい。これは以下の理由による。特に気相法によって負極活物質粒子 4 を形成する場合には、負極活物質粒子 4 の露出面にひげ状の微細な突起部（図示せず）が複数形成されやすい。このひげ状の突起部は、電気化学デバイスとしての性能に悪影響を及ぼすおそれがある。具体的には、ひげ状の突起部は、負極活物質の表面積の増加を招き、その表面に形成される不可逆性の被膜も増加させるので、電極反応の進行度を低下させる原因となる可能性がある。このため、そのような電極反応の進行度の低下を避けるため、金属 6 が、負極活物質粒子 4 の露出面におけるひげ状突起部およびその周辺の空隙を被覆するように設けられているとよい。この場合には、ひげ状突起部同士の間の空隙を一部でも埋め込むように金属 6 が存在すればよいが、その埋め込む量が多いほど好ましい

40

50

。電極反応の進行度の低下がより抑えられるからである。

【0057】

この金属6は、例えば、気相法および液相法からなる群のうちの少なくとも1種の方法によって形成されている。中でも、金属6は、液相法によって形成されているのが好ましい。金属が負極活物質粒子4同士の隙間や、層4A～4Cの相互間の隙間、あるいは、負極活物質粒子4の内部や露出面の空隙などに密に充填されやすいからである。

【0058】

上記した気相法としては、例えば、負極活物質粒子の形成方法と同様の方法が挙げられる。また、液相法としては、例えば、電気鍍金法あるいは無電解鍍金法などの鍍金法が挙げられる。

10

【0059】

負極活物質粒子4の単位面積当たりのモル数M1と金属の単位面積当たりのモル数M2との比（モル比） $M2/M1$ は、0.01以上1以下であることが好ましい。負極活物質層2の膨張および収縮が抑制されるからである。この金属の占有割合は、例えば、負極の表面をエネルギー分散型蛍光X線分析（energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy : EDX）で元素分析することにより測定可能である。

【0060】

特に、金属6は、さらに、酸素を有しているのが好ましい。負極活物質層2Bの膨張および収縮が抑制されるからである。金属6中における酸素の含有率は、1.5原子数%以上30原子数%以下の範囲内であるのが好ましい。より高い効果が得られるからである。詳細には、酸素の含有率が1.5原子数%よりも少ないと、負極活物質層2Bの膨張および収縮が十分に抑制されず、一方、30原子数%よりも多いと、抵抗が増大しすぎるからである。酸素を有する金属6は、例えば、酸素を有する負極活物質粒子4と同様の手順によって形成可能である。

20

【0061】

この負極10Bは、例えば、以下の手順により製造される。

【0062】

まず、負極集電体1を準備し、その表面に必要な応じて粗面化処理を施したのち、負極集電体1上に、気相法などを用いてケイ素を有する複数の負極活物質粒子4を形成する。その際、複数回の成膜処理によって負極活物質粒子4を多層構造となるように形成する。こののち、液相法などを用いて上述の金属元素を有する金属6を形成する。すなわち、隣接する負極活物質粒子4間の隙間に金属6を注入し、負極活物質粒子4の露出面の少なくとも一部を金属6によって被覆し、負極活物質粒子4の各層間や負極活物質粒子4の内部の空隙に金属6を注入する。その結果、負極活物質層2Bが形成される。

30

【0063】

本実施の形態の負極10Bによれば、負極集電体1上に多層構造の負極活物質粒子4を形成したのち、電極反応物質と合金化しない金属元素を有する金属6を、隣接する負極活物質粒子4同士の隙間に設けるようにしたので、以下の効果が得られる。すなわち、負極活物質粒子4同士が金属6を介して結着され、負極活物質層2Bがより粉砕および崩落しにくくなる。したがって、負極10Bを用いた電気化学デバイスにおいてサイクル特性をより向上させることができる。

40

【0064】

特に、金属6が負極活物質粒子4の露出面の少なくとも一部を被覆していれば、その露出面に生じるひげ状の微細な突起部による悪影響が抑制される。また、負極活物質粒子4の層4A～4Cの層間に金属6が入り込んでいれば、負極活物質層2Bの粉砕および崩落をより効果的に抑制できる。

【0065】

また、負極活物質粒子4と金属6とのモル比 $M2/M1$ が0.01以上1以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【0066】

50

また、負極活物質粒子 4 がさらに酸素を有し、負極活物質中における酸素の含有率が 3 原子数 % 以上 40 原子数 % 以下の範囲内であり、あるいは負極活物質粒子 4 がさらに鉄、コバルト、ニッケル、チタン、クロムおよびモリブデンからなる群のうちの少なくとも 1 種の金属元素を有し、または負極活物質粒子 4 がその厚さ方向において酸素含有領域（さらに酸素を有し、酸素の含有量がそれ以外の領域よりも高い領域）を含んでおり、あるいは金属がさらに酸素を有し、金属中における酸素の含有率が 1.5 原子数 % 以上 30 原子数 % 以下の範囲内であれば、より高い効果を得ることができる。

【0067】

また、金属 6 が液相法によって形成されていれば、隣接する負極活物質粒子 4 同士の隙間および負極活物質粒子 4 の内部の空隙に金属 6 が入り込みやすくなると共に、ひげ状の微細な突起部間の空隙に金属 6 が埋め込まれやすくなるため、より高い効果を得ることができる。

【0068】

[第 4 の実施の形態]

次に、上記第 1 ～ 第 3 の実施の形態で説明した負極 10, 10A, 10B の使用例について説明する。ここでは、電気化学デバイスとして第 1 ～ 第 3 の二次電池を例に挙げて説明する。上記した負極 10, 10A, 10B は、以下のようにして第 1 ～ 第 3 の二次電池に用いられる。

【0069】

(第 1 の二次電池)

図 4 および図 5 は第 1 の二次電池の断面構成を表しており、図 5 では図 4 に示した V-V 線に沿った断面を示している。ここで説明する二次電池は、例えば、負極 22 の容量が電極反応物質であるリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池である。

【0070】

この二次電池は、電池缶 11 の内部に、扁平な巻回構造を有する電池素子 20 が主に収納されたものである。

【0071】

電池缶 11 は、例えば、角型の外装部材である。この角型の外装部材とは、図 5 に示したように、長手方向における断面が矩形型あるいは略矩形型（一部に曲線を含む）の形状を有するものであり、矩形状の角型電池だけでなくオーバル形状の角型電池も構成するものである。すなわち、角型の外装部材とは、矩形状あるいは円弧を直線で結んだ略矩形状（長円形状）の開口部を有する有底矩形状あるいは有底長円形状型の器状部材である。なお、図 5 では、電池缶 11 が矩形状の断面形状を有する場合を示している。この電池缶 11 を含む電池構造は、いわゆる角型と呼ばれている。

【0072】

この電池缶 11 は、例えば、鉄、アルミニウムあるいはそれらの合金などの金属材料によって構成されており、電極端子としての機能を有している場合もある。この場合には、充放電時に電池缶 11 の固さ（変形しにくさ）を利用して二次電池の膨れを抑えるために、アルミニウムよりも固い鉄が好ましい。電池缶 11 が鉄によって構成される場合には、例えば、ニッケルなどの鍍金が施されていてもよい。

【0073】

また、電池缶 11 は、一端部および他端部がそれぞれ閉鎖および開放された中空構造を有しており、その開放端部に絶縁板 12 および電池蓋 13 が取り付けられて密閉されている。絶縁板 12 は、電池素子 20 と電池蓋 13 との間に、その電池素子 20 の巻回周面に対して垂直に配置されており、例えば、ポリプロピレンなどによって構成されている。電池蓋 13 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料によって構成されており、それと同様に電極端子としての機能を有していてもよい。

【0074】

電池蓋 13 の外側には、正極端子となる端子板 14 が設けられており、その端子板 14

10

20

30

40

50

は、絶縁ケース 16 を介して電池蓋 13 から電氣的に絶縁されている。この絶縁ケース 16 は、例えば、ポリブチレンテレフタレートなどによって構成されている。また、電池蓋 13 のほぼ中央には貫通孔が設けられており、その貫通孔には、端子板 14 と電氣的に接続されると共にガスケット 17 を介して電池蓋 13 から電氣的に絶縁されるように正極ピン 15 が挿入されている。このガスケット 17 は、例えば、絶縁材料によって構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

【0075】

電池蓋 13 の周縁付近には、開裂弁 18 および注入孔 19 が設けられている。開裂弁 18 は、電池蓋 13 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起因して電池の内圧が一定以上となった場合に、電池蓋 13 から切り離されて内圧を開放するようになっている。注入孔 19 は、例えば、ステンレス鋼球からなる封止部材 19A により塞がれている。

【0076】

電池素子 20 は、セパレータ 23 を介して正極 21 および負極 22 が積層および巻回されたものであり、電池缶 11 の形状に応じて扁平状になっている。正極 21 の端部（例えば内終端部）にはアルミニウムなどの金属材料によって構成された正極リード 24 が取り付けられており、負極 22 の端部（例えば外終端部）にはニッケルなどの金属材料によって構成された負極リード 25 が取り付けられている。正極リード 24 は、正極ピン 15 の一端に溶接されて端子板 14 と電氣的に接続されており、負極リード 25 は、電池缶 11 に溶接されて電氣的に接続されている。

【0077】

正極 21 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 21B は、正極集電体 21A の片面だけに設けられていてもよい。

【0078】

正極集電体 21A 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の金属材料によって構成されている。

【0079】

正極活物質層 21B は、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 種あるいは 2 種以上を含んでおり、必要に応じて、正極結着剤や正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

【0080】

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、リチウム含有化合物が好ましい。高いエネルギー密度が得られるからである。このリチウム含有化合物としては、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。中でも、遷移金属元素としてコバルト、ニッケル、マンガンおよび鉄からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むものが好ましい。より高い電圧が得られるからである。その化学式は、例えば、 $Li_x M1O_2$ あるいは $Li_y M2PO_4$ で表される。式中、M1 および M2 は、1 種類以上の遷移金属元素を表す。x および y の値は、充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0081】

リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物としては、例えば、リチウムコバルト複合酸化物 ($Li_x CoO_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x NiO_2$)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物 ($Li_x Ni_{1-z} Co_z O_2$ ($z < 1$))、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($Li_x Ni_{(1-v-w)} Co_v Mn_w O_2$ ($v + w < 1$))、あるいはスピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物 ($LiMn_2O_4$) などが挙げられる。中でも、コバルトを含む複合酸化物が好ましい。高い容量が得られると共に、優れたサイクル特性も得られるからである。また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ($LiFePO_4$) あるいはリ

10

20

30

40

50

チウム鉄マンガンリン酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。

【0082】

この他、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、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物や、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物や、セレン化ニオブなどのカルコゲン化物や、硫黄、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子も挙げられる。

【0083】

もちろん、リチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の正極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

10

【0084】

正極結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンなどの合成ゴムや、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0085】

正極導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラックあるいはケチエンブラックなどの炭素材料が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。なお、正極導電剤は、導電性を有する材料であれば、金属材料あるいは導電性高分子などであってもよい。

20

【0086】

負極22は、上記した負極10、10A、10Bのいずれかと同様の構成を有しており、例えば、負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bなどが設けられたものである。負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成は、それぞれ、上記した負極10、10A、10Bにおける負極集電体1および負極活物質層2（または2A、2B）の構成と同様である。なお、負極22が負極10もしくは負極10Aのいずれかと同様の構成を有している場合、さらに化合物層3もしくは化合物層5を有しているが、図4、図5では図示を省略する。同様に、負極22が負極10Bと同様の構成を有している場合、負極活物質層22Bにさらに金属6が設けられているが、図4、図5では図示を省略する。この負極22では、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料における充電可能な容量が、正極21の放電容量よりも大きくなっているのが好ましい。

30

【0087】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触に起因する電流の短絡を防止しながら電極反応物質のイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂からなる多孔質膜や、セラミックからなる多孔質膜などによって構成されており、これらの2種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。

【0088】

このセパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、溶媒と、それに溶解された電解質塩とを含んでいる。

40

【0089】

溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒の1種あるいは2種以上を含有している。以下で説明する一連の溶媒は、任意に組み合わせられてもよい。

【0090】

非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、 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、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチ

50

ル、トリメチル酢酸エチル、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-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、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、磷酸トリメチル、あるいはジメチルスルホキシドなどが挙げられる。中でも、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルおよび炭酸エチルメチルからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。この場合には、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

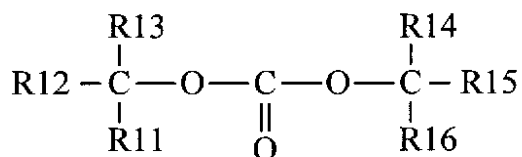
10

【0091】

特に、溶媒は、化1で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステルおよび化2で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。充放電時において負極22の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解反応が抑制されるからである。

【0092】

【化1】

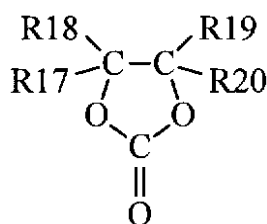


20

（R11～R16は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

【0093】

【化2】



30

（R17～R20は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それらのうちの少なくとも1つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。）

【0094】

化1中のR11～R16は、同一でもよいし、異なってもよい。すなわち、R11～R16の種類については、上記した一連の基の範囲内において個別に設定可能である。化2中のR17～R20についても、同様である。

40

【0095】

ハロゲンの種類は、特に限定されないが、中でも、フッ素、塩素あるいは臭素が好ましく、フッ素がより好ましい。高い効果が得られるからである。他のハロゲンと比較して、高い効果が得られるからである。

【0096】

ただし、ハロゲンの数は、1つよりも2つが好ましく、さらに3つ以上であってもよい。保護膜を形成する能力が高くなり、より強固で安定な保護膜が形成されるため、電解液

50

の分解反応がより抑制されるからである。

【0097】

化1に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス（フルオロメチル）あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、炭酸ビス（フルオロメチル）が好ましい。高い効果が得られるからである。

【0098】

化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルとしては、例えば、化3（1）～化3（12）および化4（1）～化4（9）で表される一連の化合物が挙げられる。

化3（1）：4-フルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

10

化3（2）：4-クロロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（3）：4，5-ジフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（4）：テトラフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（5）：4-クロロ-5-フルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（6）：4，5-ジクロロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（7）：テトラクロロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（8）：4，5-ビストリフルオロメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（9）：4-トリフルオロメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（10）：4，5-ジフルオロ-4，5-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

20

化3（11）：4，4-ジフルオロ-5-メチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化3（12）：4-エチル-5，5-ジフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（1）：4-フルオロ-5-トリフルオロメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（2）：4-メチル-5-トリフルオロメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（3）：4-フルオロ-4，5-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（4）：5-（1，1-ジフルオロエチル）-4，4-ジフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（5）：4，5-ジクロロ-4，5-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

30

化4（6）：4-エチル-5-フルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（7）：4-エチル-4，5-ジフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

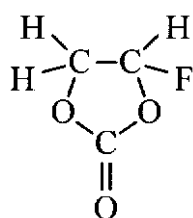
化4（8）：4-エチル-4，5，5-トリフルオロ-1，3-ジオキソラン-2-オン。

化4（9）：4-フルオロ-4-メチル-1，3-ジオキソラン-2-オン。

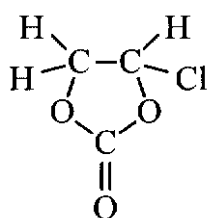
これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0099】

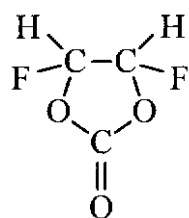
【化 3】



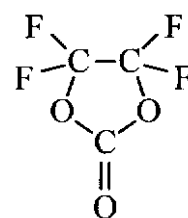
(1)



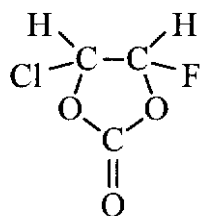
(2)



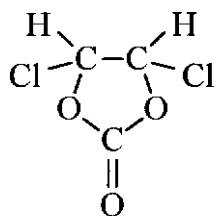
(3)



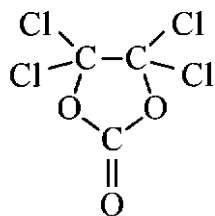
(4)



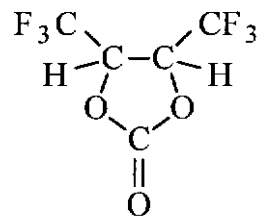
(5)



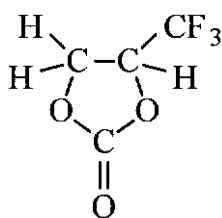
(6)



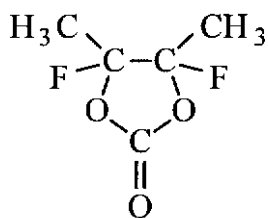
(7)



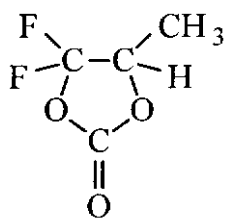
(8)



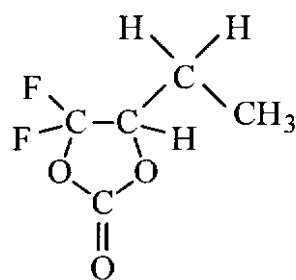
(9)



(10)



(11)



(12)

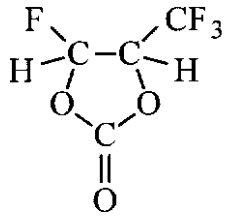
【 0 1 0 0 】

10

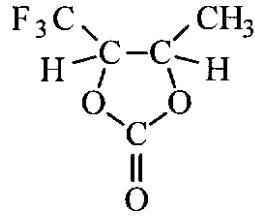
20

30

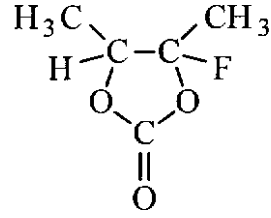
【化 4】



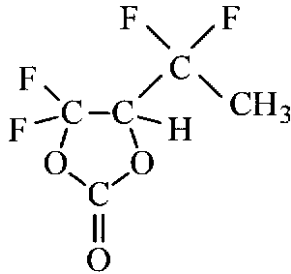
(1)



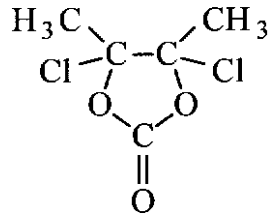
(2)



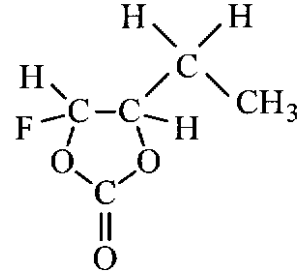
(3)



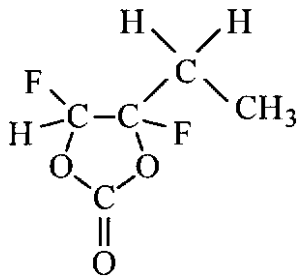
(4)



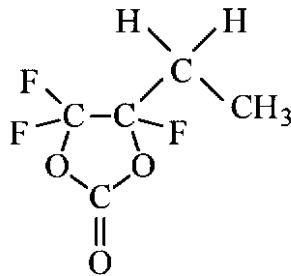
(5)



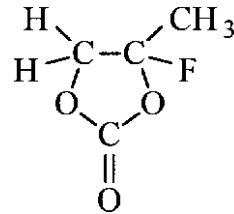
(6)



(7)



(8)



(9)

【 0 1 0 1】

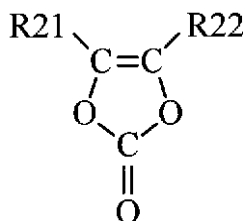
中でも、化 3 (1) の 4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンあるいは化 3 (3) の 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが好ましく、化 3 (3) の 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンがより好ましい。特に、化 3 (3) の 4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンとしては、シス異性体よりもトランス異性体が好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

【 0 1 0 2】

また、溶媒は、以下の化 5～化 7 で表される不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有しているのが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 0 3】

【化 5】



10

20

30

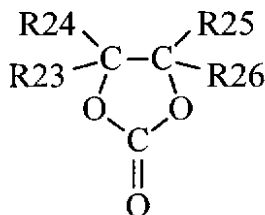
40

50

(R 2 1 および R 2 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

【0104】

【化6】

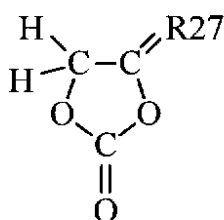


10

(R 2 3 ~ R 2 6 は水素基、アルキル基、ビニル基あるいはアリル基であり、それらのうちの少なくとも1つはビニル基あるいはアリル基である。)

【0105】

【化7】



20

(R 2 7 はアルキレン基である。)

【0106】

化5に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。この炭酸ビニレン系化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。

炭酸ビニレン (1, 3-ジオキソール-2-オン)。

炭酸メチルビニレン (4-メチル-1, 3-ジオキソール-2-オン)。

炭酸エチルビニレン (4-エチル-1, 3-ジオキソール-2-オン)。

4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン。

4, 5-ジエチル-1, 3-ジオキソール-2-オン。

4-フルオロ-1, 3-ジオキソール-2-オン。

4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソール-2-オン。

30

中でも、炭酸ビニレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

【0107】

化6に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。

炭酸ビニルエチレン (4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン)。

4-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

4-エチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

4-n-プロピル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

5-メチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

4, 4-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

4, 5-ジビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン。

40

中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R 2 3 ~ R 2 6 としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在していてもよい。

【0108】

化7に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸メチレンエチレン系化合物

50

である。炭酸メチレンエチレン系化合物としては、4-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オン、あるいは4, 4-ジエチル-5-メチレン-1, 3-ジオキサラン-2-オンなどが挙げられる。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、1つのメチレン基を有するもの（化7に示した化合物）の他、2つのメチレン基を有するものであってもよい。

【0109】

なお、不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、化5～化7に示したものの他、ベンゼン環を有する炭酸カテコール（カテコールカーボネート）などであってもよい。

【0110】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）や酸無水物を含有しているのが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。

10

【0111】

スルトンとしては、例えば、プロパンスルトンあるいはプロペンスルトンなどが挙げられ、中でも、プロペンスルトンが好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。溶媒中におけるスルトンの含有量は、例えば、0.5重量%以上5重量%以下である。

【0112】

酸無水物としては、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物あるいはマレイン酸無水物などのカルボン酸無水物や、エタンジスルホン酸無水物あるいはプロパンジスルホン酸無水物などのジスルホン酸無水物や、スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物あるいはスルホ酪酸無水物などのカルボン酸とスルホン酸との無水物などが挙げられ、中でも、コハク酸無水物あるいはスルホ安息香酸無水物が好ましい。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、0.5重量%以上5重量%以下である。

20

【0113】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩のいずれか1種あるいは2種以上を含有している。以下で説明する一連の電解質塩は、任意に組み合わせてもよい。

【0114】

リチウム塩としては、例えば以下のものが好ましい。電気化学デバイスにおいて、優れた電気的性能が得られるからである。

30

六フッ化リン酸リチウム。

四フッ化ホウ酸リチウム。

過塩素酸リチウム。

六フッ化ヒ酸リチウム。

テトラフェニルホウ酸リチウム ($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)。

メタンスルホン酸リチウム (LiCH_3SO_3)。

トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)。

テトラクロロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)。

六フッ化ケイ酸二リチウム (Li_2SiF_6)。

塩化リチウム (LiCl)。

40

臭化リチウム (LiBr)。

【0115】

リチウム塩としては、上記のうち、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、六フッ化リン酸リチウムがより好ましい。内部抵抗が低下するため、より高い効果が得られるからである。

【0116】

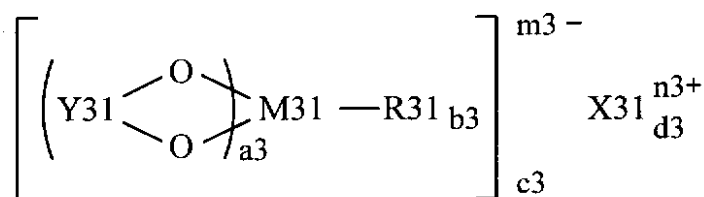
特に、電解質塩は、化8～化10で表される化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化8中のR31およびR33は、同一

50

でもよいし、異なってもよい。このことは、化 9 中の R 4 1 ～ R 4 3 および化 1 0 中の R 5 1 および R 5 2 についても同様である。

【0 1 1 7】

【化 8】

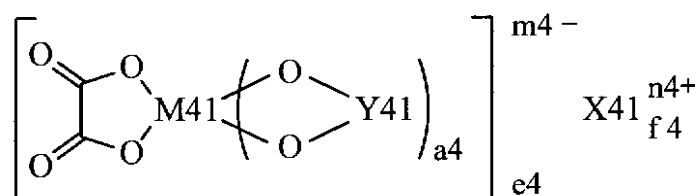


10

(X 3 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素、またはアルミニウムである。M 3 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。R 3 1 はハロゲン基である。Y 3 1 は $-(\text{O}=\text{C}-\text{R}32-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{R}33)_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-$ である。ただし、R 3 2 はアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリーレン基あるいはハロゲン化アリーレン基である。R 3 3 はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基あるいはハロゲン化アリール基である。なお、a 3 は 1 ～ 4 の整数であり、b 3 は 0、2 あるいは 4 であり、c 3、d 3、m 3 および n 3 は 1 ～ 3 の整数である。)

【0 1 1 8】

【化 9】



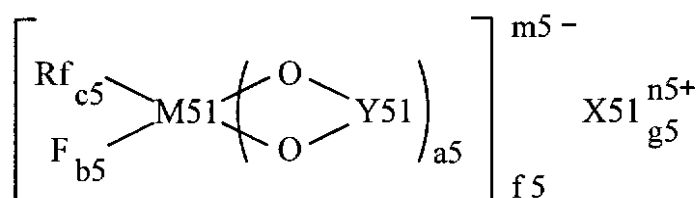
20

(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。Y 4 1 は $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R}41)_2)_{\text{b4}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R}43)_2\text{C}-(\text{C}(\text{R}42)_2)_{\text{c4}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R}43)_2\text{C}-(\text{C}(\text{R}42)_2)_{\text{c4}}-\text{C}(\text{R}43)_2-$ 、 $-(\text{R}43)_2\text{C}-(\text{C}(\text{R}42)_2)_{\text{c4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R}42)_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ あるいは $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R}42)_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ である。ただし、R 4 1 および R 4 3 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、それぞれのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R 4 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a 4、e 4 および n 4 は 1 あるいは 2 であり、b 4 および d 4 は 1 ～ 4 の整数であり、c 4 は 0 ～ 4 の整数であり、f 4 および m 4 は 1 ～ 3 の整数である。)

30

【0 1 1 9】

【化 1 0】



40

50

(X 5 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。M 5 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。R f はフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も 1 ～ 1 0 である。Y 5 1 は $-(O=)C-(C(R 5 1)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R 5 2)_2 C-(C(R 5 1)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R 5 2)_2 C-(C(R 5 1)_2)_{d5}-C(R 5 2)_2-$ 、 $-(R 5 2)_2 C-(C(R 5 1)_2)_{d5}-S(=O)_2-$ 、 $-(O=)_2 S-(C(R 5 1)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ あるいは $-(O=)C-(C(R 5 1)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ である。ただし、R 5 1 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。R 5 2 は水素基、アルキル基、ハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基であり、そのうちの少なくとも 1 つはハロゲン基あるいはハロゲン化アルキル基である。なお、a 5、f 5 および n 5 は 1 あるいは 2 であり、b 5、c 5 および e 5 は 1 ～ 4 の整数であり、d 5 は 0 ～ 4 の整数であり、g 5 および m 5 は 1 ～ 3 の整数である。)

10

【0 1 2 0】

なお、長周期型周期表とは、I U P A C (国際純正・応用化学連合) が提唱する無機化学命名法改訂版によって表されるものである。具体的には、1 族元素とは、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランシウムである。2 族元素とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムである。1 3 族元素とは、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウムおよびタリウムである。1 4 族元素とは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズおよび鉛である。1 5 族元素とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスである。

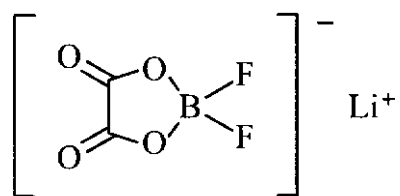
20

【0 1 2 1】

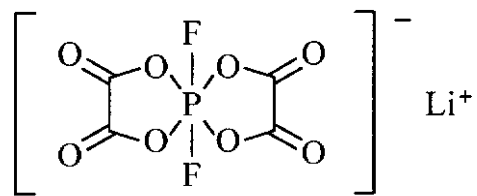
化 8 に示した化合物としては、例えば、化 1 1 の (1) ～ (6) で表される化合物などが挙げられる。化 9 に示した化合物としては、例えば、化 1 2 の (1) ～ (8) で表される化合物などが挙げられる。化 1 0 に示した化合物としては、例えば、化 1 3 で表される化合物などが挙げられる。なお、化 8 ～ 化 1 0 に示した構造を有する化合物であれば、化 1 1 ～ 化 1 3 に示した化合物に限定されないことは言うまでもない。

【0 1 2 2】

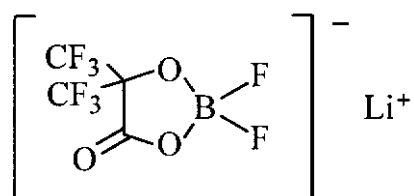
【化 1 1】



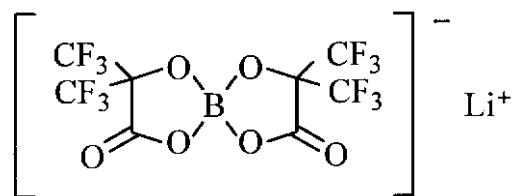
(1)



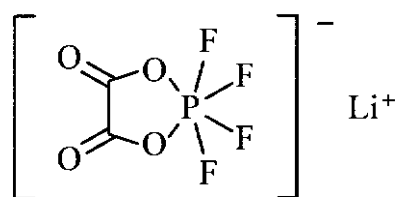
(2)



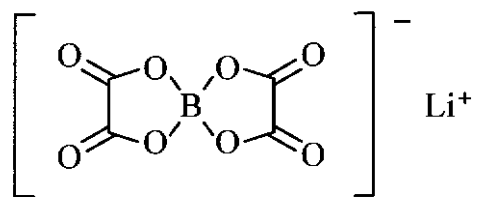
(3)



(4)



(5)



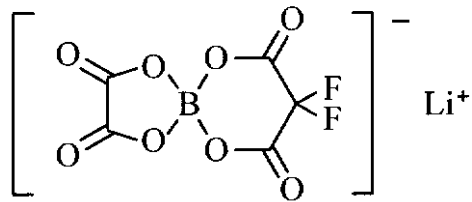
(6)

10

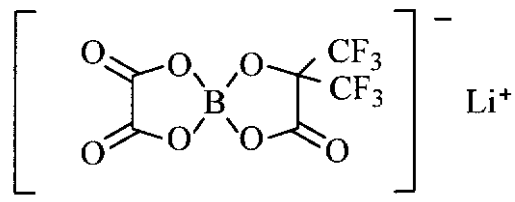
20

【 0 1 2 3】

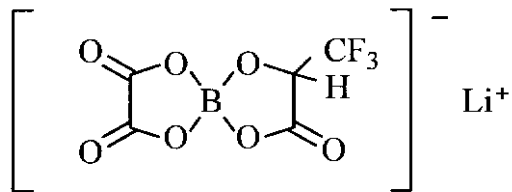
【化 1 2】



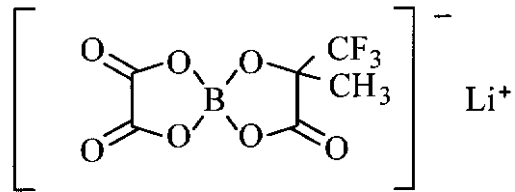
(1)



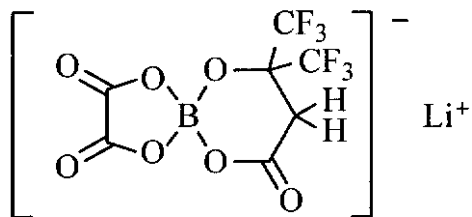
(2)



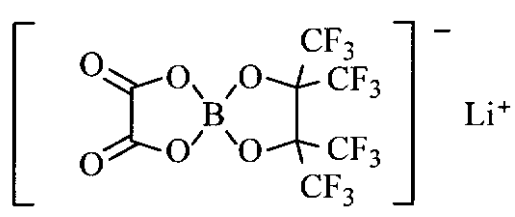
(3)



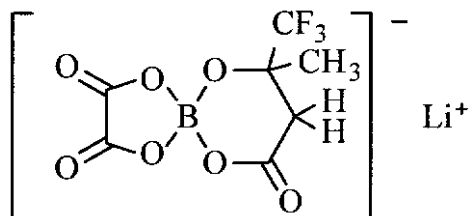
(4)



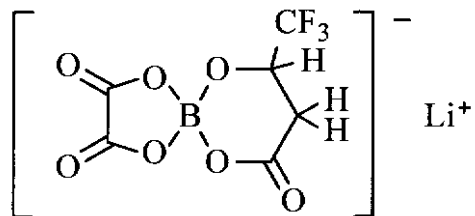
(5)



(6)



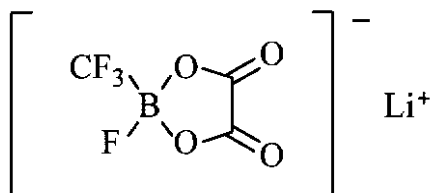
(7)



(8)

【 0 1 2 4】

【化 1 3】



【 0 1 2 5】

また、電解質塩は、化 1 4～化 1 6 で表される化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含有していてもよい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場合に、より高い効果が得られるからである。なお、化 1 4 中の m および n は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、化 1 6 中の p、q および r についても同様である。

【 0 1 2 6】

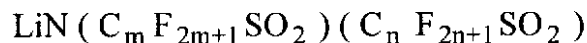
10

20

30

40

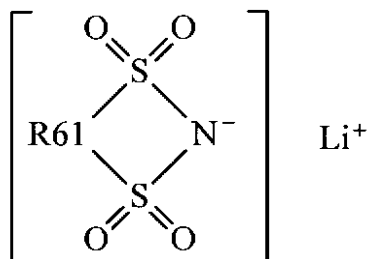
【化 1 4】



(mおよびnは1以上の整数である。)

【0 1 2 7】

【化 1 5】

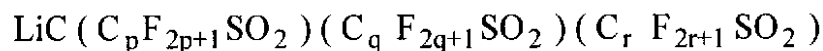


10

(R 6 1は炭素数が2以上4以下の直鎖状あるいは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。)

【0 1 2 8】

【化 1 6】



20

(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【0 1 2 9】

化 1 4 に示した鎖状の化合物としては、例えば以下のものが挙げられる。

ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)

。

ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)

(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)。

(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)。

(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)。

これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【0 1 3 0】

化 1 5 に示した環状の化合物としては、例えば、化 1 7 (1) ~ 化 1 7 (4) で表される一連の化合物が挙げられる。

化 1 7 (1) : 1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウム。

40

化 1 7 (2) : 1, 3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミドリチウム。

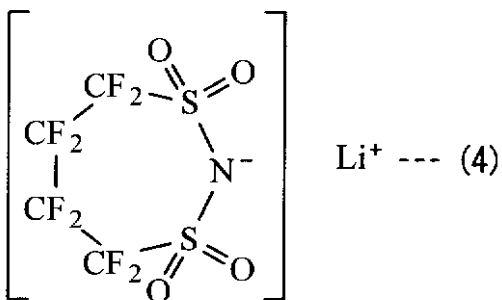
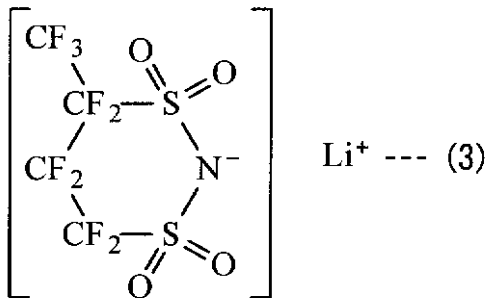
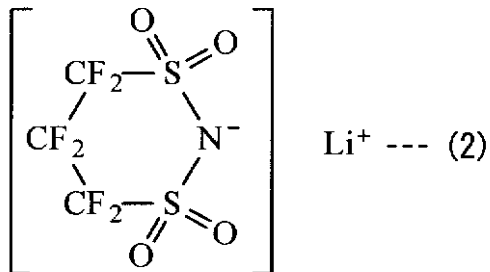
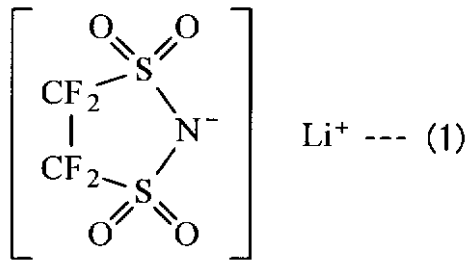
化 1 7 (3) : 1, 3-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム。

化 1 7 (4) : 1, 4-パーフルオロブタンジスルホニルイミドリチウム。

これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、化 1 7 (1) の 1, 2-パーフルオロエタンジスルホニルイミドリチウムが好ましい。高い効果が得られるからである。

【0 1 3 1】

【化 1 7】



【0 1 3 2】

化 1 6 に示した鎖状の化合物としては、例えば、リチウムトリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド（ $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ）などが挙げられる。

【0 1 3 3】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して 0.3 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下であるのが好ましい。この範囲外では、イオン伝導性が極端に低下する可能性があるからである。

【0 1 3 4】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0 1 3 5】

まず、正極 2 1 を作製する。最初に、正極活物質と、正極結着剤と、正極導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどを用いて正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。最後に、必要に応じて加熱しながら、ロー

10

20

30

40

50

ルプレス機などを用いて塗膜を圧縮成型して正極活物質層 2 1 B を形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

【0 1 3 6】

次に、上記した負極の作製手順と同様の手順により、負極集電体 2 2 A の両面に負極活物質層 2 2 B を形成して負極 2 2 を作製する。

【0 1 3 7】

次に、正極 2 1 および負極 2 2 を用いて電池素子 2 0 を作製する。最初に、正極集電体 2 1 A に正極リード 2 4 を溶接などして取り付けると共に、負極集電体 2 2 A に負極リード 2 5 を溶接などして取り付け。続いて、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 と負極 2 2 とを積層させたのち、長手方向において巻回させる。最後に、扁平な形状となるように巻回体を成型する。

10

【0 1 3 8】

二次電池の組み立ては、以下のようにして行う。最初に、電池缶 1 1 の内部に電池素子 2 0 を収納したのち、その電池素子 2 0 上に絶縁板 1 2 を配置する。続いて、正極リード 2 4 を正極ピン 1 5 に溶接などして接続させると共に、負極リード 2 5 を電池缶 1 1 に溶接などして接続させたのち、レーザ溶接などによって電池缶 1 1 の開放端部に電池蓋 1 3 を固定する。最後に、注入孔 1 9 から電池缶 1 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 2 3 に含浸させたのち、その注入孔 1 9 を封止部材 1 9 A で塞ぐ。これにより、図 4 および図 5 に示した二次電池が完成する。

【0 1 3 9】

20

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 2 1 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して負極 2 2 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 2 2 からリチウムイオンが放出され、セパレータ 2 3 に含浸された電解液を介して正極 2 1 に吸蔵される。

【0 1 4 0】

この角型の二次電池によれば、負極 2 2 が上記した負極 1 0, 1 0 A, 1 0 B のいずれかと同様の構成を有しているので、サイクル特性を向上させることができる。

【0 1 4 1】

特に、電解液の溶媒が、化 1 に示したハロゲンを含む鎖状炭酸エステル、化 2 に示したハロゲンを含む環状炭酸エステル、化 5 ～ 化 7 に示した不飽和結合を含む環状炭酸エステル、スルトン、あるいは酸無水物を含むしていれば、より高い効果を得ることができる。

30

【0 1 4 2】

また、電解質塩の電解質塩が、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムや、化 8 ～ 化 1 0 に示した化合物、化 1 4 ～ 化 1 6 に示した化合物などを含有していれば、より高い効果を得ることができる。

【0 1 4 3】

また、電池缶 1 1 が固い金属製であれば、柔らかいフィルム製である場合と比較して、負極活物質層 2 2 B が膨張および収縮した際に負極 2 2 が破損しにくくなる。したがって、サイクル特性をより向上させることができる。この場合には、電池缶 1 1 がアルミニウムよりも固い鉄製であれば、より高い効果を得ることができる。

40

【0 1 4 4】

この二次電池に関する上記以外の効果は、上記した負極 1 0, 1 0 A, 1 0 B と同様である。

【0 1 4 5】

(第 2 の二次電池)

図 6 および図 7 は、本実施の形態としての第 2 の二次電池の断面構成を表しており、図 7 では図 6 に示した巻回電極体 4 0 の一部を拡大して示している。第 2 の二次電池は、例えば、上記した第 1 の二次電池と同様に、リチウムイオン二次電池である。この第 2 の二次電池は、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶 3 1 の内部に、セパレータ 4 3 を介して正極 4

50

1と負極42とが積層および巻回された巻回電極体40と、一对の絶縁板32, 33とが収納されたものである。この電池缶31を含む電池構造は、いわゆる円筒型と呼ばれている。

【0146】

電池缶31は、例えば、上記した第1の二次電池における電池缶11と同様の金属材料によって構成されており、その一端部および他端部はそれぞれ閉鎖および開放されている。一对の絶縁板32, 33は、巻回電極体40を上下から挟み、その巻回周面に対して垂直に延在するように配置されている。

【0147】

電池缶31の開放端部には、電池蓋34と、その内側に設けられた安全弁機構35および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient: PTC素子)36とが、ガスケット37を介してかしめられることによって取り付けられている。これにより、電池缶31の内部は密閉されている。電池蓋34は、例えば、電池缶31と同様の金属材料によって構成されている。安全弁機構35は、熱感抵抗素子36を介して電池蓋34と電氣的に接続されている。この安全弁機構35では、内部短絡、あるいは外部からの加熱などに起因して内圧が一定以上となった場合に、ディスク板35Aが反転して電池蓋34と巻回電極体40との間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36は、温度の上昇に応じて抵抗が増大することによって電流を制限し、大電流に起因する異常な発熱を防止するものである。ガスケット37は、例えば、絶縁材料によって構成されており、その表面にはアスファルトが塗布されている。

【0148】

巻回電極体40の中心には、センターピン44が挿入されていてもよい。この巻回電極体40では、アルミニウムなどの金属材料によって構成された正極リード45が正極41に接続されていると共に、ニッケルなどの金属材料によって構成された負極リード46が負極42に接続されている。正極リード45は、安全弁機構35に溶接などされて電池蓋34と電氣的に接続されており、負極リード46は、電池缶31に溶接などされて電氣的に接続されている。

【0149】

正極41は、例えば、一对の面を有する正極集電体41Aの両面に正極活物質層41Bが設けられたものである。負極42は、上記した負極10, 10A, 10Bのいずれかと同様の構成を有しており、例えば、負極集電体42Aの両面に負極活物質層42Bなどが設けられたものである。正極集電体41A、正極活物質層41B、負極集電体42A、負極活物質層42Bおよびセパレータ43の構成、ならびに電解液の組成は、それぞれ上記した第1の二次電池における正極集電体21A、正極活物質層21B、負極集電体22A、負極活物質層22Bおよびセパレータ23の構成、ならびに電解液の組成と同様である。

【0150】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0151】

まず、例えば、上記した第1の二次電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体41Aの両面に正極活物質層41Bを形成して正極41を作製すると共に、負極集電体42Aの両面に負極活物質層42Bを形成して負極42を作製する。続いて、正極41に正極リード45を溶接などして取り付けると共に、負極42に負極リード46を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ43を介して正極41と負極42とを積層および巻回させて巻回電極体40を作製したのち、その巻回中心にセンターピン44を挿入する。続いて、一对の絶縁板32, 33で挟みながら巻回電極体40を電池缶31の内部に収納すると共に、正極リード45の先端部を安全弁機構35に溶接し、負極リード46の先端部を電池缶31に溶接する。続いて、電池缶31の内部に電解液を注入してセパレータ43に含浸させる。最後に、電池缶31の開口端部に電池蓋34、安全弁機構35および熱感抵抗素子36をガスケット37を介してかしめて固定する

。これにより、図 6 および図 7 に示した二次電池が完成する。

【0152】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 4 1 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極 4 2 に吸蔵される。一方、放電を行うと、例えば、負極 4 2 からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極 4 1 に吸蔵される。

【0153】

この円筒型の二次電池によれば、負極 4 2 が上記した負極と同様の構成を有しているので、サイクル特性および初回充放電特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の二次電池と同様である。

【0154】

(第 3 の二次電池)

図 8 は第 3 の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 9 は図 8 に示した I X - I X 線に沿った断面を拡大して示している。第 3 の二次電池は、例えば、上記した第 1 の二次電池と同様に、リチウムイオン二次電池である。この第 3 の二次電池は、主に、フィルム状の外装部材 6 0 の内部に、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 が取り付けられた巻回電極体 5 0 が収納されたものである。この外装部材 6 0 を含む電池構造は、いわゆるラミネートフィルム型と呼ばれている。

【0155】

正極リード 5 1 および負極リード 5 2 は、例えば、外装部材 6 0 の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。正極リード 5 1 は、例えば、アルミニウムなどの金属材料によって構成されており、負極リード 5 2 は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によって構成されている。これらの金属材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【0156】

外装部材 6 0 は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムがこの順に貼り合わされたアルミラミネートフィルムによって構成されている。この外装部材 6 0 は、例えば、ポリエチレンフィルムが巻回電極体 5 0 と対向するように、2 枚の矩形型のアルミラミネートフィルムの外縁部同士が融着あるいは接着剤によって互いに接着された構造を有している。

【0157】

外装部材 6 0 と正極リード 5 1 および負極リード 5 2 との間には、外気の侵入を防止するために密着フィルム 6 1 が挿入されている。この密着フィルム 6 1 は、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 に対して密着性を有する材料によって構成されている。このような材料としては、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が挙げられる。

【0158】

なお、外装部材 6 0 は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムによって構成されていてもよいし、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って構成されていてもよい。

【0159】

巻回電極体 5 0 は、セパレータ 5 5 および電解質 5 6 を介して正極 5 3 と負極 5 4 とが積層および巻回されたものであり、その最外周部は、保護テープ 5 7 によって保護されている。

【0160】

正極 5 3 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 5 3 A の両面に正極活物質層 5 3 B が設けられたものである。負極 5 4 は、上記した負極 1 0, 1 0 A, 1 0 B のいずれかと同様の構成を有しており、例えば、一对の面を有する負極集電体 5 4 A の両面に負極活物質層 5 4 B が設けられたものである。正極集電体 5 3 A、正極活物質層 5 3 B、負極集電体 5 4 A、負極活物質層 5 4 B およびセパレータ 5 5 の構成は、それぞれ上記した第 1 の二次電池における正極集電体 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活

10

20

30

40

50

物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。

【0 1 6 1】

電解質 5 6 は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル状の電解質である。ゲル電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。

【0 1 6 2】

高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレン、あるいはポリカーボネートなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドが好ましい。電気化学的に安定だからである。

【0 1 6 3】

電解液の組成は、第 1 の二次電池における電解液の組成と同様である。ただし、ゲル状の電解質である電解質 5 6 において、電解液の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることが可能なイオン伝導性を有するものまで含む広い概念である。したがって、イオン伝導性を有する高分子化合物を用いる場合には、その高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0 1 6 4】

なお、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質 5 6 に代えて、電解液をそのまま用いてもよい。この場合には、電解液がセパレータ 5 5 に含浸される。

【0 1 6 5】

このゲル状の電解質 5 6 を備えた二次電池は、例えば、以下の 3 種類の手順によって製造される。

【0 1 6 6】

第 1 の製造方法では、最初に、例えば、上記した第 1 の二次電池における正極 2 1 および負極 2 2 の作製手順と同様の手順により、正極集電体 5 3 A の両面に正極活物質層 5 3 B を形成して正極 5 3 を作製すると共に、負極集電体 5 4 A の両面に負極活物質層 5 4 B を形成して負極 5 4 を作製する。続いて、電解液と、高分子化合物と、溶剤とを含む前駆溶液を調製して正極 5 3 および負極 5 4 に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質 5 6 を形成する。続いて、正極集電体 5 3 A に正極リード 5 1 を取り付けると共に、負極集電体 5 4 A に負極リード 5 2 を取り付け。続いて、電解質 5 6 が形成された正極 5 3 と負極 5 4 とをセパレータ 5 5 を介して積層および巻回したのち、その最外周部に保護テープ 5 7 を接着させて巻回電極体 5 0 を作製する。最後に、例えば、2 枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回電極体 5 0 を挟み込んだのち、その外装部材 6 0 の外縁部同士を熱融着などで接着させて巻回電極体 5 0 を封入する。この際、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 と外装部材 6 0 との間に、密着フィルム 6 1 を挿入する。これにより、図 8 および図 9 に示した二次電池が完成する。

【0 1 6 7】

第 2 の製造方法では、最初に、正極 5 3 に正極リード 5 1 を取り付けると共に、負極 5 4 に負極リード 5 2 を取り付け。続いて、セパレータ 5 5 を介して正極 5 3 と負極 5 4 とを積層して巻回させたのち、その最外周部に保護テープ 5 7 を接着させて、巻回電極体 5 0 の前駆体である巻回体を作製する。続いて、2 枚のフィルム状の外装部材 6 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺の外周縁部を除いた残りの外周縁部を熱融着などで接着させて、袋状の外装部材 6 0 の内部に巻回体を収納する。続いて、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調製して袋状の外装部材 6 0 の内部に注入したのち、外装部材 6 0 の

開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱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 56 を形成する。これにより、図 8 および図 9 に示した二次電池が完成する。

【0168】

第 3 の製造方法では、最初に、高分子化合物が両面に塗布されたセパレータ 55 を用いることを除き、上記した第 2 の製造方法と同様に、巻回体を形成して袋状の外装部材 60 の内部に収納する。このセパレータ 55 に塗布する高分子化合物としては、例えば、フッ化ビニリデンを成分とする重合体、すなわち単独重合体、共重合体あるいは多元共重合体などが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデンや、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを成分とする二元系共重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンを成分とする三元系共重合体などである。なお、高分子化合物は、上記したフッ化ビニリデンを成分とする重合体と共に、他の 1 種あるいは 2 種以上の高分子化合物を含んでいてもよい。続いて、電解液を調製して外装部材 60 の内部に注入したのち、その外装部材 60 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材 60 に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ 55 を正極 53 および負極 54 に密着させる。これにより、電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化して電解質 56 が形成されるため、図 8 および図 9 に示した二次電池が完成する。

【0169】

この第 3 の製造方法では、第 1 の製造方法と比較して、二次電池の膨れが抑制される。また、第 3 の製造方法では、第 2 の製造方法と比較して、高分子化合物の原料であるモノマーや溶媒などが電解質 56 中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御されるため、正極 53、負極 54 およびセパレータ 55 と電解質 56 との間において十分な密着性が得られる。

【0170】

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 54 が上記した負極 10、10A、10B のいずれかと同様の構成を有しているので、サイクル特性および初回充放電特性を向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第 1 の二次電池と同様である。

【実施例】

【0171】

本発明の実施例について詳細に説明する。

【0172】

(実験例 1-1)

以下の手順により、図 10 に示したコイン型の二次電池を作製した。この二次電池は、正極 71 と負極 72 とをセパレータ 73 を介して積層し、これを外装缶 74 と外装カップ 75 との間に挟み、ガスケット 76 を介して封入したものである。正極 71 は正極集電体 71A に正極活物質層 71B を設けたものであり、負極 72 は負極集電体 72A に負極活物質層 72B を設けたものである。

【0173】

まず、正極 71 を作製した。具体的には、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを 0.5 : 1 のモル比で混合したのち、空气中において 900℃ で 5 時間焼成することにより、リチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。続いて、正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物 96 質量部と、導電剤としてグラファイト 1 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。この正極合剤スラリーを厚み 15 μm のアルミニウム箔よりなる正極集電体 71A の片面に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層 71B を形成した。最後に、直径 15.5 mm のペレットに打ち抜き、正極 71 を作製した。

10

20

30

40

50

【0174】

次に、以下のようにして負極72を作製した。まず、電解銅箔からなる負極集電体72A（厚さ＝24 μm ，十点平均粗さ $R_z = 3.0\mu\text{m}$ ）を準備した。そののち、チャンバ内に連続的に酸素ガスおよび必要に応じて水蒸気を導入しながら偏向式電子ビーム蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法によって負極集電体72Aの片面に負極活物質層72Bを形成した。具体的には、負極活物質としてケイ素を1400回に亘って堆積させることにより、多層構造の負極活物質粒子を複数形成した。負極活物質粒子の厚み（総膜厚）が8.4 μm となるようにした。したがって、1層あたり平均で5.0nmの膜厚としたこととなる。ここでは、1層を成膜したのち、蒸着源を加熱した状態のまま蒸着源と被蒸着物（負極集電体72A）との間に遮蔽板（シャッター）を挟み、負極集電体72Aが十分に冷却させたのち、遮蔽板を取り除いて再度蒸着を開始して次の層を成膜するという操作を繰り返した。この際、チャンバ内に存在する微量な酸素の存在により、負極活物質を1層成膜するごとにその表面が酸化し、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）の酸化物層が僅かに形成される。すなわち、酸素含有率の高い層が負極活物質の層間に形成されることとなる。なお、各層の厚みが約5nmであることは、クロノセクションポリッシャ法（CP法）により断面を形成し、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより確認した。また、蒸着源として純度99%のケイ素を用い、堆積速度を150nm/秒とし、負極活物質粒子中における酸素含有率を5原子数%とした。また、負極集電体72Aを蒸着源に対し相対的に固定した状態で蒸着を行った。

10

【0175】

20

続いて、上記の正極71と負極72とをセパレータ73を挟むように重ね合わせ、それを外装缶74の内部に載置し、その上から電解液を注入したのち、外装カップ75を被せてかしめることにより密閉した。セパレータ73としては、多孔性のポリプロピレンを主成分とする2枚のフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた3層構造のポリマーセパレータ（総厚23 μm ）を用いた。電解液には、炭酸エチレン30質量%と炭酸ジエチル60質量%と炭酸ビニレン（VC）10質量%とを混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を1mol/kgの濃度で溶解したものをを用いた。外装缶74および外装カップ75には、鉄製のものをを用いた。以上により、コイン型の二次電池が完成した。

【0176】

30

（実験例1-2～1-16）

負極活物質層72Bの層数を、表1に表すように6層～840層の範囲で変更した（多層構造における各層の厚みを10nm～1400nmの範囲で変更した）ことを除き、他は実験例1-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0177】

これらの実験例1-1～1-16の二次電池について、以下の要領でサイクル特性を調べたところ、表1および図11に示した結果が得られた。図11は、負極活物質層72Bを構成する多層構造の1層あたりの膜厚（nm）と、以下のように算出した放電容量維持率（%）との関係を表す特性図である。

【0178】

40

サイクル特性を調べるにあたり、以下の手順でサイクル試験を行うことで放電容量維持率を求めた。まず、電池状態を安定化させるために23℃の雰囲気中において充放電を1サイクル行った。続いて、同雰囲気中において99サイクル充放電させることにより、100サイクル目の放電容量を測定した。最後に、放電容量維持率（%）＝（100サイクル目の放電容量／2サイクル目の放電容量）×100を算出した。1サイクル目の充電については、0.2mA/cm²の定電流密度で電池電圧が4.2Vに到達するまで定電流充電を行い、引き続き4.2Vの定電圧で電流値が0.01mA/cm²に到達するまで定電圧充電した。1サイクル目の放電については、0.2mA/cm²の定電流密度で電池電圧が2.7Vに到達するまで放電した。また、2サイクル目以降の充電については、2mA/cm²の定電流密度で電池電圧が4.2Vに到達するまで充電したのち、引き続

50

き 4. 2 V の定電圧で電流密度が 0.1 mA/cm^2 に到達するまで充電した。2 サイクル目以降の放電については、 2 mA/cm^2 の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に到達するまで放電した。

【0179】

なお、上記したサイクル特性を調べる際の手順および条件は、以降の一連の実験例に関する同特性の評価についても同様である。

【0180】

【表 1】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0 \mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4 \mu\text{m}$ ）			放電容量 維持率 (%)
	形成時の 負極集電体の 状態	層数	1 層あたりの 膜厚	
		(層)	(nm)	
実験例 1-1	固定	1680	5	66
実験例 1-2	固定	840	10	68
実験例 1-3	固定	336	25	69
実験例 1-4	固定	168	50	75
実験例 1-5	固定	120	70	77
実験例 1-6	固定	84	100	82
実験例 1-7	固定	60	140	83
実験例 1-8	固定	28	300	84
実験例 1-9	固定	24	350	85
実験例 1-10	固定	20	420	84
実験例 1-11	固定	14	600	83
実験例 1-12	固定	12	700	84
実験例 1-13	固定	10	840	73
実験例 1-14	固定	8	1050	74
実験例 1-15	固定	7	1200	67
実験例 1-16	固定	6	1400	65

【0181】

表 1 および図 11 に示したように、負極活物質粒子を構成する多層構造における各層の厚みが 50 nm 以上 1050 nm 以下である場合に、その範囲から外れる場合よりも高い放電容量維持率が得られた。特に、各層の厚みが 100 nm 以上 700 nm 以下であると、より高い放電容量維持率が得られた。

【0182】

（実験例 2-1 ～ 2-16）

負極活物質層 72B を形成する際、負極集電体 72A を蒸着源に対して回転させながら蒸着を行ったことを除き、他は実験例 1-1 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0183】

これらの実験例 2-1～2-16 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 および図 11 に示した結果が得られた。

【0184】

【表 2】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu m$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\mu m$ ）			放電容量 維持率
	形成時の 負極集電体の 状態	層数	1 層あたりの 膜厚	
		（層）	（nm）	（%）
実験例 2-1	回転	1680	5	63
実験例 2-2	回転	840	10	66
実験例 2-3	回転	336	25	68
実験例 2-4	回転	168	50	76
実験例 2-5	回転	120	70	78
実験例 2-6	回転	84	100	81
実験例 2-7	回転	60	140	83
実験例 2-8	回転	28	300	85
実験例 2-9	回転	24	350	85
実験例 2-10	回転	20	420	86
実験例 2-11	回転	14	600	85
実験例 2-12	回転	12	700	84
実験例 2-13	回転	10	840	76
実験例 2-14	回転	8	1050	75
実験例 2-15	回転	7	1200	67
実験例 2-16	回転	6	1400	66

【0185】

表 2 および図 11 に示したように、実験例 1-1～1-16 とほぼ同等の結果が得られた。

【0186】

（実験例 3-1～3-7）

電子ビーム蒸着法に代えてスパッタリング法を用いて負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 1-3，1-4，1-6，1-8，1-12，1-14，1-15 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0187】

（実験例 3-8～3-14）

電子ビーム蒸着法に代えて CVD 法を用いて負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 1-3，1-4，1-6，1-8，1-12，1-14，1-15 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、原材料および励起ガスとしてそれぞれシラン（ SiH_4 ）およびアルゴン（Ar）を用い、基板温度を $200^\circ C$ とした。

【0188】

これらの実験例 3-1～3-14 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 3 および図 12 に示した結果が得られた。図 12 は、負極活物質層 72B を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚 (nm) と、放電容量維持率 (%) との関係を表す特性図であり、負極活物質層の形成方法の相違による比較を行ったものである。

【0189】

【表 3】

負極活物質 ; Si

負極活物質中の酸素含有率 ; 5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0 \mu m$

	負極活物質層 (総膜厚 ; $8.4 \mu m$)			放電容量 維持率 (%)
	形成方法	層数	1 層あたりの 膜厚	
		(層)	(nm)	
実験例 3-1	スパッタリング法	336	25	65
実験例 3-2	スパッタリング法	168	50	77
実験例 3-3	スパッタリング法	84	100	83
実験例 3-4	スパッタリング法	28	300	82
実験例 3-5	スパッタリング法	12	700	82
実験例 3-6	スパッタリング法	8	1050	75
実験例 3-7	スパッタリング法	7	1200	65
実験例 3-8	CVD 法	336	25	64
実験例 3-9	CVD 法	168	50	75
実験例 3-10	CVD 法	84	100	81
実験例 3-11	CVD 法	28	300	80
実験例 3-12	CVD 法	12	700	82
実験例 3-13	CVD 法	8	1050	74
実験例 3-14	CVD 法	7	1200	63

【0190】

表 3 および図 12 に示したように、スパッタリング法や CVD 法を用いて負極活物質粒子を形成した場合よりも、電子ビーム蒸着法によって形成した場合のほうがやや高い放電容量維持率が得られる傾向がみられた。

【0191】

(実験例 4-1～4-6)

蒸着源として、純度 99% のケイ素に代えてケイ素および鉄を含む混合物を用い、それらを負極活物質として有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 1-3, 1-4, 1-6, 1-8, 1-12, 1-14, 1-15 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質における鉄の含有率を 5 原子数%とした。

【0192】

(実験例 4-7～4-12)

負極活物質における鉄の含有率を 10 原子数%としたことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0193】

(実験例 4-13～4-18)

蒸着源として、ケイ素およびコバルトを含む混合物を用い、それらを有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質におけるコバルトの含有率を 5 原子数%とした。

【0194】

これらの実験例 4-1～4-18 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 4、ならびに図 13 および図 14 に示した結果が得られた。図 13 および図 14 は、負極活物質層 72B を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚 (nm) と、放電容量維持率 (%) との関係を表す特性図である。特に図 13 は、負極活物質としての鉄の含有率の相違による比較を行ったものである。また、図 14 は、負極活物質としてケイ素と共に含まれる金属元素の相違による比較を行ったものである。

【0195】

【表 4】

負極活物質 ; Si (電子ビーム蒸着法)

負極活物質中の酸素含有率 ; 5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0 \mu m$

	負極活物質層 (総膜厚 ; $8.4 \mu m$)				放電容量 維持率
	負極活物質中の 金属元素		層数	1 層あたりの 膜厚	
	種類	含有率 (原子数%)	(層)	(nm)	(%)
実験例 4-1	Fe	5	336	25	70
実験例 4-2	Fe	5	168	50	77
実験例 4-3	Fe	5	84	100	85
実験例 4-4	Fe	5	12	700	86
実験例 4-5	Fe	5	8	1050	78
実験例 4-6	Fe	5	7	1200	69
実験例 4-7	Fe	10	336	25	71
実験例 4-8	Fe	10	168	50	78
実験例 4-9	Fe	10	84	100	85
実験例 4-10	Fe	10	12	700	87
実験例 4-11	Fe	10	8	1050	77
実験例 4-12	Fe	10	7	1200	68
実験例 4-13	Co	5	336	25	71
実験例 4-14	Co	5	168	50	77
実験例 4-15	Co	5	84	100	88
実験例 4-16	Co	5	12	700	87
実験例 4-17	Co	5	8	1050	76
実験例 4-18	Co	5	7	1200	69

【0196】

(実験例 5-1～5-6)

蒸着源として、ケイ素およびニッケルを含む混合物を用い、それらを有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質におけるニッケルの含有率を 5 原子数%とした。

【0197】

(実験例 5-7～5-12)

蒸着源として、ケイ素およびクロムを含む混合物を用い、それらを有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質におけるクロムの含有率を 5 原子数%とした。

10

【0198】

(実験例 5-13～5-18)

蒸着源として、ケイ素およびモリブデンを含む混合物を用い、それらを有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質におけるモリブデンの含有率を 5 原子数%とした。

【0199】

(実験例 5-19～5-24)

蒸着源として、ケイ素およびチタンを含む混合物を用い、それらを有する負極活物質粒子を形成したことを除き、他は実験例 4-1～4-6 とそれぞれ同様にしてコイン型の二次電池を作製した。ここでは負極活物質におけるチタンの含有率を 5 原子数%とした。

20

【0200】

これらの実験例 5-1～5-24 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 5 および図 14 に示した結果が得られた。

【0201】

【表 5】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\ \mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\ \mu\text{m}$ ）				放電容量 維持率 (%)
	負極活物質中の金属元素		層数	1 層あたりの膜厚	
	種類	含有率(原子数%)	(層)	(nm)	
実験例 5-1	Ni	5	336	25	69
実験例 5-2	Ni	5	168	50	75
実験例 5-3	Ni	5	84	100	88
実験例 5-4	Ni	5	12	700	89
実験例 5-5	Ni	5	8	1050	87
実験例 5-6	Ni	5	7	1200	68
実験例 5-7	Cr	5	336	25	68
実験例 5-8	Cr	5	168	50	75
実験例 5-9	Cr	5	84	100	86
実験例 5-10	Cr	5	12	700	88
実験例 5-11	Cr	5	8	1050	87
実験例 5-12	Cr	5	7	1200	66
実験例 5-13	Mo	5	336	25	72
実験例 5-14	Mo	5	168	50	79
実験例 5-15	Mo	5	84	100	86
実験例 5-16	Mo	5	12	700	87
実験例 5-17	Mo	5	8	1050	84
実験例 5-18	Mo	5	7	1200	70
実験例 5-19	Ti	5	336	25	71
実験例 5-20	Ti	5	168	50	75
実験例 5-21	Ti	5	84	100	85
実験例 5-22	Ti	5	12	700	86
実験例 5-23	Ti	5	8	1050	83
実験例 5-24	Ti	5	7	1200	69

【0202】

表 4 および表 5、ならびに図 13 および図 14 に示したように、負極活物質にケイ素に加えて上記の金属元素を添加することにより、より高い放電容量維持率が得られることがわかった。

【0203】

(実験例 6-1～6-5)

負極活物質粒子中における酸素の含有率を、5 原子数%に代えて、1.5 原子数%（実験例 6-1）、3 原子数%（実験例 6-2）、20 原子数%（実験例 6-3）、40 原子数%（実験例 6-4）あるいは 50 原子数%（実験例 6-5）としたことを除き、他は実

験例 1－8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0204】

これらの実験例 6－1～6－5 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 6 および図 15 に示した結果が得られた。なお、表 6 には、実験例 1－8 の結果も併せて示した。また、図 15 は、負極活物質粒子中における酸素の含有率（％）と、放電容量維持率（％）との関係を表す特性図である。

【0205】

【表 6】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\mu\text{m}$ ）			放電容量 維持率
	酸素含有率	層数	1 層あたりの膜厚	
	（原子数％）	（層）	（nm）	
実験例 6-1	1.5	28	300	66
実験例 6-2	3.0	28	300	80
実験例 1-8	5.0	28	300	84
実験例 6-3	20.0	28	300	83
実験例 6-4	40.0	28	300	82
実験例 6-5	50.0	28	300	79

【0206】

表 6 および図 15 に示したように、負極活物質粒子中における酸素の含有率が 3 原子数％以上 40 原子数％以下である場合に、より高い放電容量維持率が得られることがわかった。

【0207】

（実験例 7－1～7－6）

負極集電体 72A の表面粗さ（ R_z 値）を、表 7 に表すように $1.0\mu\text{m}$ ～ $7.0\mu\text{m}$ の範囲で変更したことを除き、他は実験例 1－8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0208】

これらの実験例 7－1～7－6 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 7 および図 16 に示した結果が得られた。なお、表 7 には、実験例 1－8 の結果も併せて示した。また、図 16 は、負極集電体 72A の表面粗さ（ R_z 値： μm ）と、放電容量維持率（％）との関係を表す特性図である。

【0209】

10

20

30

【表 7】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質層の総膜厚； $8.4\mu\text{m}$

負極活物質中の酸素含有率；5原子数%

	負極集電体	負極活物質層		放電容量
	表面粗さ R_z	層数	1層あたりの膜厚	維持率
	(μm)	(層)	(nm)	(%)
実験例 7-1	1.0	28	300	69
実験例 7-2	1.5	28	300	85
実験例 1-8	3.0	28	300	84
実験例 7-4	4.0	28	300	84
実験例 7-5	6.5	28	300	86
実験例 7-6	7.0	28	300	59

10

【0210】

表7および図16に示したように、負極集電体72Aの表面粗さ（ R_z 値）が $1.5\mu\text{m}$ 以上 $6.5\mu\text{m}$ 以下の場合に、より高い放電容量維持率が得られることがわかった。

20

【0211】

（実験例8-1～8-7）

負極活物質粒子中における酸素の含有率を、5原子数%に代えて10原子数%とすると共に、負極集電体72Aの表面粗さ（ R_z 値）を、表8に表すように $3.0\mu\text{m}$ としたことを除き、他は実験例1-3，1-4，1-6，1-8，1-12，1-14，1-16と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。これらの実験例8-1～8-7の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表8および図17に示した結果が得られた。なお、図17は、負極活物質層72Bを構成する多層構造の1層あたりの膜厚（nm）と、放電容量維持率（%）との関係を表す特性図である。

30

【0212】

【表 8】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質層の総膜厚； $8.4\mu\text{m}$

負極活物質中の酸素含有率；10原子数%

	負極集電体	負極活物質層		放電容量 維持率
	表面粗さ Rz	層数	1層あたりの膜厚	
	(μm)	(層)	(nm)	
実験例 8-1	3.0	336	25	69
実験例 8-2	3.0	168	50	75
実験例 8-3	3.0	84	100	87
実験例 8-4	3.0	28	300	89
実験例 8-5	3.0	12	700	89
実験例 8-6	3.0	8	1050	82
実験例 8-7	3.0	7	1200	67

10

20

【0213】

表8および図17に示したように、負極活物質粒子中における酸素の含有率を10原子数%とした場合においても、負極活物質粒子を構成する多層構造における各層の厚みが50nm以上1050nm以下である場合に、その範囲から外れる場合よりも高い放電容量維持率が得られた。特に、各層の厚みが100nm以上700nm以下であると、より高い放電容量維持率が得られた。

【0214】

（実験例9-1）

溶媒としてECおよびVCに代えて、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（FEC）を加え、溶媒の組成（FEC：DEC）を重量比で50：50に変更したことを除き、他は実験例1-8と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

30

【0215】

（実験例9-2）

溶媒としてVCに代えて、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン（DFEC）を加え、溶媒の組成（EC：DEC：DFEC）を重量比で25：70：5に変更したことを除き、他は実験例1-8と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0216】

（実験例9-3）

溶媒としてECに代えて、FECを加え、溶媒の組成（DEC：FEC：VC）を重量比で49.5：49.5：1.0に変更したことを除き、他は実験例1-8と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

40

【0217】

（実験例9-4）

溶媒としてECおよびVCに代えて、FECおよび炭酸ビニルエチレン（VEC）を加え、溶媒の組成（DEC：FEC：VEC）を重量比で49.5：49.5：1.0に変更したことを除き、他は実験例1-8と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0218】

（実験例9-5）

電解液に、溶媒としてスルトンである1,3-プロペンスルトン（PRS）を加えたことを除き、他は実験例9-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、電解

50

液中におけるPRSの濃度を1重量%とした。この「1重量%」は、PRSを除く溶媒全体を100重量%としたとき、1重量%に相当する分だけPRSを添加したという意味である。

【0219】

(実験例9-6)

電解質塩として、さらに四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を加え、LiPF₆の含有量を0.9mol/kg、LiBF₄の含有量を0.1mol/kgに変更したことを除き、他は実験例9-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0220】

(実験例9-7, 9-8)

電解液に添加剤として、酸無水物であるスルホ安息香酸無水物(SBAH:実験例9-7)あるいはスルホプロピオン酸無水物(SPAH:実験例9-8)を加えたことを除き、他は実験例9-1と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、電解液中におけるSBAHおよびSPAHの含有量を1重量%とした。この「1重量%」は、溶媒全体を100重量%としたとき、1重量%に相当する分だけSBAHまたはSPAHを添加したという意味である。

【0221】

これらの実験例9-1~9-8の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表9に示した結果が得られた。

【0222】

10

20

【表 9】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質層の総膜厚； $8.4\mu\text{m}$

負極活物質中の酸素含有率；5原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu\text{m}$

負極活物質層；層数 28 層

	電解液								放電 容量 維持率 (%)
	溶媒(重量%)						電解質塩	その他	
	EC	DEC	FEC	DFEC	VC	VEC	mol/kg	重量%	
実験例 1-8	30	60	—	—	10	—	$\text{LiPF}_6:1$	—	84
実験例 9-1	—	50	50	—	—	—	$\text{LiPF}_6:1$	—	85
実験例 9-2	25	70	—	5	—	—	$\text{LiPF}_6:1$	—	88
実験例 9-3	—	49.5	49.5	—	1.0	—	$\text{LiPF}_6:1$	—	88
実験例 9-4	—	49.5	49.5	—	—	1.0	$\text{LiPF}_6:1$	—	88
実験例 9-5	—	50	50	—	—	—	$\text{LiPF}_6:1$	PRS:1	87
実験例 9-6	—	50	50	—	—	—	$\text{LiPF}_6:1.0$ $\text{LiBF}_4:0.1$	—	89
実験例 9-7	—	50	50	—	—	—	$\text{LiPF}_6:1$	SBAH:1	93
実験例 9-8	—	50	50	—	—	—	$\text{LiPF}_6:1$	SPAH:1	94

※PRS;1,3-プロペンスルトン

※SBAH;スルホ安息香酸無水物

※SPAH;スルホプロピオン酸無水物

【0223】

表 9 に示したように、溶媒として FEC や DFEC を加えた場合には、放電容量維持率が、より向上することがわかった。また、電解液中に添加剤として SBAH や SPAH を加えた場合（実施例 9-7、9-8）、あるいは電解質塩として LiBF_4 を加えた場合（実施例 9-6）においては、それらを加えない場合（実施例 9-1）よりもやや高い放電容量維持率が得られた。

【0224】

（実験例 10-1）

以下の手順により、コイン型の二次電池に代えて、図 8 および図 9 に示したラミネートフィルム型の二次電池を製造したことを除き、実施例 1-8 と同様の手順を経た。この際、負極 54 の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。

【0225】

最初に、正極 53 を作製した。まず、実験例 1-1 と同様にして作製した正極合剤スラリーを、帯状のアルミニウム箔（厚さ $= 12\mu\text{m}$ ）からなる正極集電体 53A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型することにより、正極活物質層 53B を形成した。

【0226】

次に、負極 54 を作製した。まず、負極集電体 54A として電解銅箔（厚さ $= 24\mu\text{m}$

、十点平均粗さ $R_z = 3.0 \mu\text{m}$) を準備してチャンバ内に載置したのち、そのチャンバ内に酸素ガスを導入しながら電子ビーム蒸着法により負極集電体 54A の両面にケイ素を堆積させ、 $7 \mu\text{m}$ の厚みを有する負極活物質粒子を形成することで負極活物質層 54B を形成した。

【0227】

最後に、正極 53 および負極 54 と共に、実験例 1-1 と同様の電解液を用いて二次電池を組み立てた。最初に、正極集電体 53A の一端にアルミニウム製の正極リード 51 を溶接すると共に、負極集電体 54A の一端にニッケル製の負極リード 52 を溶接した。続いて、正極 53 と、多孔性ポリプロピレンを主成分とする 2 枚のフィルムによって多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた 3 層構造のセパレータ 55 (厚さ = $23 \mu\text{m}$) と、負極 54 と、上記したセパレータ 55 とをこの順に積層してから長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ 57 で巻き終わり部分を固定して、巻回電極体 50 の前駆体である巻回体を形成した。続いて、外側から、ナイロンフィルム (厚さ = $30 \mu\text{m}$) と、アルミニウム箔 (厚さ = $40 \mu\text{m}$) と、無延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ = $30 \mu\text{m}$) とが積層された 3 層構造のラミネートフィルム (総厚 = $100 \mu\text{m}$) からなる外装部材 60 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材 60 の内部に巻回体を収納した。続いて、外装部材 60 の開口部から電解液を注入してセパレータ 55 に含浸させて巻回電極体 50 を作製した。最後に、真空雰囲気中において外装部材 60 の開口部を熱融着して封止することにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。なお、二次電池を製造する際には、正極活物質層 53B の厚さを調節することにより、満充電時において負極 54 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0228】

(実験例 10-2)

鉄製の外装缶 74 および外装カップ 75 に代えて、アルミニウム製の外装缶 74 および外装カップ 75 を用いたことを除き、他は実験例 1-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0229】

これらの実験例 10-1, 10-2 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 10 に示した結果が得られた。なお、表 10 には、実験例 1-8 の結果も併せて示した。

【0230】

【表 10】

負極活物質 ; Si (電子ビーム蒸着法)

負極活物質層の総膜厚 ; $8.4 \mu\text{m}$

負極活物質中の酸素含有率 ; 5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z = 3.0 \mu\text{m}$

	電池構造	負極活物質層		放電容量 維持率 (%)
		層数	1 層あたりの膜厚	
		(層)	(nm)	
実験例 10-1	ラミネートフィルム型	28	300	79
実験例 10-2	コイン型(アルミニウム)	28	300	81
実験例 1-8	コイン型(鉄)	28	300	84

【0231】

表 10 に示したように、コイン型の二次電池 (実験例 10-2, 1-8) では、ラミネ

ートフィルム型の二次電池（実験例 10-1）よりも放電容量維持率が高くなった。しかも、外装部材（外装缶 74 および外装カップ 75）が鉄製である実験例 1-8 においてアルミニウム製である実験例 10-2 よりも放電容量維持率が高くなった。これらのことから、サイクル特性をより向上させるためには、電池構造をラミネートフィルム型よりもコイン型とすれがよいことが確認されたと共に、そのサイクル特性をさらに向上させるためには、鉄製の外装部材を用いればよいことが確認された。なお、ここでは具体的な実験例を挙げて説明しないが、外装部材が金属材料からなるコイン型の二次電池においてラミネートフィルム型の二次電池よりもサイクル特性が向上したことから、外装部材が金属材料からなる円筒型や角型の二次電池においても同様の結果が得られることは明らかである。

【0232】

10

（実験例 11-1～11-16）

以下の点を除き、他は実験例 1-1～1-16 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。具体的には、負極 72 を形成する際、負極活物質粒子を形成したのち、続けて、鍍金浴にエアーを供給しながら電解鍍金法によって負極集電体 72A の両面にコバルトを堆積させて金属を形成することにより、負極活物質層 72B を形成した。この際、鍍金液として日本高純度化学株式会社製のコバルト鍍金液を用い、電流密度を $2\text{ A/dm}^2 \sim 5\text{ A/dm}^2$ とし、鍍金速度を 10 nm/秒 とした。また、金属中における酸素含有量を 5 原子数%とし、負極活物質粒子の単位面積当たりのモル数 M1 と金属の単位面積当たりのモル数 M2 との比（モル比） $M2/M1$ を $1/1$ とした。完成した負極 72 について、FIB によって断面を露出させたのち、オージェ電子分光法（*auger electron spectrometer* : AES）によって局所元素分析を行ったところ、負極集電体 72A と負極活物質層 72B との界面において両者の構成元素が拡散しあっており、すなわち合金化していることが確認された。

20

【0233】

（実験例 11-17～11-21）

負極集電体 72A の両面に、コバルトに代えて表 11 に表した金属元素をそれぞれ堆積させて金属を形成したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0234】

これらの実験例 11-1～11-21 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 11 および図 18（図 18 には実験例 11-1～11-16 のみ示す。）に示した結果が得られた。なお、表 11 には、実験例 1-8 の結果も併せて示した。また、図 18 は、負極活物質層 72B を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚（nm）と、放電容量維持率（%）との関係を表す特性図であり、実験例 1-1～1-16 と比較したものである。

30

【0235】

【表 1 1】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\ \mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\ \mu\text{m}$ ）				放電容量 維持率 (%)
	金属（電解鍍金法）		層数	1 層あたりの膜厚	
	種類	モル比 M2/M1	(層)	(nm)	
実験例 1-8	—	—	28	300	84
実験例 11-1	Co	1/1	1680	5	57
実験例 11-2	Co	1/1	840	10	59
実験例 11-3	Co	1/1	336	25	65
実験例 11-4	Co	1/1	168	50	81
実験例 11-5	Co	1/1	120	70	83
実験例 11-6	Co	1/1	84	100	91
実験例 11-7	Co	1/1	60	140	93
実験例 11-8	Co	1/1	28	300	94
実験例 11-9	Co	1/1	24	350	93
実験例 11-10	Co	1/1	20	420	92
実験例 11-11	Co	1/1	14	600	92
実験例 11-12	Co	1/1	12	700	91
実験例 11-13	Co	1/1	10	840	84
実験例 11-14	Co	1/1	8	1050	82
実験例 11-15	Co	1/1	7	1200	63
実験例 11-16	Co	1/1	6	1400	60
実験例 11-17	Fe	1/1	28	300	93
実験例 11-18	Ni	1/1	28	300	92
実験例 11-19	Zn	1/1	28	300	91
実験例 11-20	Cu	1/1	28	300	92
実験例 11-21	Cr	1/1	28	300	90

【0 2 3 6】

表 1 1 に示したように、実験例 1 1 - 8 および実験例 1 1 - 1 7 ~ 1 1 - 2 1 では、金属を形成するようにしたので、金属を形成しなかった実験例 1 - 8 よりも放電容量維持率が高くなった。また、実験例 1 1 - 1 ~ 1 1 - 1 6（表 1 1 および図 1 8）の結果から、金属を形成した場合においても、多層構造の負極活物質粒子を構成する各層の厚みが 5 0 nm 以上 1 0 5 0 nm 以下、特に 1 0 0 nm 以上 7 0 0 nm 以下である場合に、より高い放電容量維持率が得られることがわかった。

【0 2 3 7】

(実験例 1 2 - 1 ~ 1 2 - 4)

負極活物質層 7 2 B において、負極活物質粒子の単位面積当たりのモル数 M 1 と金属の

単位面積当たりのモル数 M_2 との比（モル比） M_2/M_1 を表 12 に表したように変更したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0238】

これらの実験例 12-1～12-4 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 12 に示した結果が得られた。なお、表 12 には、実験例 1-8、11-8 の結果も併せて示した。

【0239】

【表 12】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

10

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\mu\text{m}$ ）				放電容量 維持率
	金属（電解鍍金法）		層数	1 層あたりの膜厚	
	種類	モル比 M_2/M_1	（層）	（nm）	（%）
実験例 1-8	—	—	28	300	84
実験例 11-8	Co	1/1	28	300	94
実験例 12-1	Co	0.8/1	28	300	94
実験例 12-2	Co	0.5/1	28	300	92
実験例 12-3	Co	0.1/1	28	300	91
実験例 12-4	Co	0.01/1	28	300	90

20

【0240】

表 12 に示したように、モル比（ M_2/M_1 ）が 0.01 以上 1 以下であれば、金属を形成しなかった実験例 1-8 よりも放電容量維持率が高くなることがわかった。また、1 に近づくほどより高い放電容量維持率が得られることがわかった。

30

【0241】

（実験例 13-1）

電解鍍金法に代えて、無電解鍍金法を用いて金属を形成したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、鍍金液として日本高純度化学株式会社製の無電解コバルト鍍金液を用い、鍍金時間を 60 分とした。

【0242】

（実験例 13-2）

電解鍍金法に代えて、電子ビーム蒸着法を用いて金属を形成したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、蒸着源として純度 99.9% のコバルトを用い、堆積速度を $5\text{nm}/\text{秒}$ とした。

40

【0243】

（実験例 13-3）

電解鍍金法に代えて、スパッタリング法を用いて金属を形成したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、ターゲットとして純度 99.9% のコバルトを用い、堆積速度を $3\text{nm}/\text{秒}$ とした。

【0244】

（実験例 13-4）

電解鍍金法に代えて、CVD 法を用いて金属を形成したことを除き、他は実験例 11-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。この際、原材料および励起ガスとしてそれぞれシラン（ SiH_4 ）およびアルゴン（Ar）を用い、堆積速度および基板温度を

50

それぞれ 1.5 nm/秒および 200 °C とした。

【0245】

これらの実験例 13-1～13-4 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 13 に示した結果が得られた。なお、表 13 には、実験例 1-8、11-8 の結果も併せて示した。

【0246】

【表 13】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu m$

	負極活物質層（総膜厚；8.4 μm）					放電容量 維持率
	金属			層数	1層あたりの 膜厚	
	種類	モル比 M2/M1	形成方法	（層）	（nm）	（%）
実験例 1-8	—	—	—	28	300	84
実験例 11-8	Co	1/1	電解鍍金法	28	300	94
実験例 13-1	Co	1/1	無電解鍍金法	28	300	83
実験例 13-2	Co	1/1	電子ビーム蒸着	28	300	84
実験例 13-3	Co	1/1	スパッタリング法	28	300	82
実験例 13-4	Co	1/1	CVD 法	28	300	81

【0247】

表 13 に示したように、電解鍍金法以外の方法で金属を形成した場合（実験例 13-1～13-4）の放電容量維持率は、電解鍍金法で金属を形成した場合（実験例 11-8）よりも低く、金属を形成しなかった場合（実験例 1-8）とほぼ同等の値を示した。すなわち、電解鍍金法によって金属を形成した場合に、より良好なサイクル特性が得られることがわかった。

【0248】

（実験例 14-1～14-16）

負極 72 を形成する際、負極活物質粒子を形成したのち、以下のようにして負極活物質粒子の表面に Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層を設けるようにしたことを除き、他は実験例 1-1～1-16 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。具体的には、負極集電体 72A に設けられた負極活物質粒子を、ペルヒドロポリシラザンがキシレンに 5 質量% の濃度で溶解されてなる溶液に 3 分間浸漬させてポリシラザン処理を行い、これを取り出したのち大気中で 24 時間に亘って放置した。この段階において負極活物質粒子を構成するケイ素とペルヒドロポリシラザンとの反応、あるいはペルヒドロポリシラザン自体の分解反応などが生じる。その結果、Si-N 結合が形成されると共に、大気中の水分と一部のペルヒドロポリシラザンとの反応により Si-O 結合が形成される。そののち、ジメチルカーボネート（DMC）によって洗浄し真空乾燥を行うことで、Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層によって覆われた負極活物質粒子を得た。

【0249】

これらの実験例 14-1～14-16 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 14 および図 19 に示した結果が得られた。図 19 は、負極活物質層 72B を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚（nm）と、放電容量維持率（%）との関係を表す特性図

であり、実験例 1-1～1-16 と比較したものである。

【0250】

【表 14】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\ \mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\ \mu\text{m}$ ）				放電容量 維持率
	表面処理		層数	1 層あたりの 膜厚	
	化合物膜の形成	モル比 M2/M1	（層）	（nm）	（%）
実験例 14-1	有り	1/1	1680	5	61
実験例 14-2	有り	1/1	840	10	63
実験例 14-3	有り	1/1	336	25	65
実験例 14-4	有り	1/1	168	50	79
実験例 14-5	有り	1/1	120	70	82
実験例 14-6	有り	1/1	84	100	90
実験例 14-7	有り	1/1	60	140	92
実験例 14-8	有り	1/1	28	300	95
実験例 14-9	有り	1/1	24	350	94
実験例 14-10	有り	1/1	20	420	93
実験例 14-11	有り	1/1	14	600	93
実験例 14-12	有り	1/1	12	700	92
実験例 14-13	有り	1/1	10	840	82
実験例 14-14	有り	1/1	8	1050	80
実験例 14-15	有り	1/1	7	1200	65
実験例 14-16	有り	1/1	6	1400	60

【0251】

表 14 および図 19 に示したように、実験例 14-1～14-16 では、負極活物質粒子を化合物層で覆うようにしたので、そのような化合物層を形成しなかった実験例 1-1～1-16（表 1）と比べて、1100 nm 以下の厚みにおいて放電容量維持率が高くなった。また、実験例 14-1～14-16 の結果から、化合物層を形成した場合においても、多層構造の負極活物質粒子を構成する各層の厚みが 50 nm 以上 1050 nm 以下、特に 100 nm 以上 700 nm 以下である場合に、より高い放電容量維持率が得られることがわかった。

【0252】

（実験例 15-1～15-4）

負極活物質層 72B において、負極活物質粒子の単位面積当たりのモル数 M1 と、Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層の単位面積当たりのモル数 M3 との比（モル比） $M3/M1$ を表 15 に表したように変更したことを除き、他は実験例 14-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0253】

これらの実験例 15-1～15-4 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、

表 15 に示した結果が得られた。なお、表 15 には、実験例 1-8, 14-8 の結果も併せて示した。

【0254】

【表 15】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\ \mu\text{m}$

	負極活物質層（総膜厚； $8.4\ \mu\text{m}$ ）				放電容量 維持率
	表面処理		層数	1 層あたりの 膜厚	
	化合物膜の形成	モル比 M3/M1	（層）	（nm）	（%）
実験例 1-8	—	—	28	300	84
実験例 14-8	有り	1/1	28	300	95
実験例 15-1	有り	0.8/1	28	300	94
実験例 15-2	有り	0.5/1	28	300	92
実験例 15-3	有り	0.1/1	28	300	91
実験例 15-4	有り	0.01/1	28	300	89

10

20

【0255】

表 15 に示したように、モル比（M3/M1）が 0.01 以上 1 以下であれば、化合物層を形成しなかった実験例 1-8 よりも放電容量維持率が高くなることがわかった。また、1 に近づくほどより高い放電容量維持率が得られることがわかった。

【0256】

（実験例 16-1～16-5）

負極活物質粒子を覆う化合物層の厚みを表 16 に表したように変更したことを除き、他は実験例 14-8 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

30

【0257】

これらの実験例 16-1～16-5 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 16 に示した結果が得られた。なお、表 16 には、実験例 14-8 の結果も併せて示した。

【0258】

【表 16】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu\text{m}$

負極活物質層：総膜厚 $8.4\mu\text{m}$ ，1 層あたりの膜厚 300nm

	表面処理			放電容量 維持率 (%)
	化合物膜の形成	モル比 M3/M1	化合物の膜厚(nm)	
実験例 16-1	有り	1/1	5	85
実験例 16-2	有り	1/1	10	93
実験例 14-8	有り	1/1	100	95
実験例 16-3	有り	1/1	500	94
実験例 16-4	有り	1/1	1000	92
実験例 16-5	有り	1/1	1200	84

10

【0259】

20

表 16 に示したように、化合物層の厚みが 10nm 以上 1000nm 以下であれば、それ以外の厚みの場合よりも放電容量維持率が高くなることがわかった。

【0260】

（実験例 17-1～17-5）

負極活物質層 72B において、負極活物質粒子の単位面積当たりのモル数 M1 と、Si-O 結合および Si-N 結合を有する化合物層の単位面積当たりのモル数 M3 との比（モル比） $M3/M1$ を表 17 に表したように変更したことを除き、他は実験例 15-2 と同様にしてコイン型の二次電池を作製した。

【0261】

これらの実験例 17-1～17-5 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 17 に示した結果が得られた。なお、表 17 には、実験例 15-2 の結果も併せて示した。

30

【0262】

【表 17】

負極活物質；Si（電子ビーム蒸着法）

負極活物質中の酸素含有率；5 原子数%

負極集電体表面の十点平均粗さ $R_z=3.0\mu\text{m}$

負極活物質層：総膜厚 $8.4\mu\text{m}$ ，1 層あたりの膜厚 300nm

	表面処理			放電容量 維持率 (%)
	化合物膜の形成	モル比 M3/M1	化合物の膜厚(nm)	
実験例 17-1	有り	0.5/1	5	83
実験例 17-2	有り	0.5/1	10	92
実験例 15-2	有り	0.5/1	100	92
実験例 17-3	有り	0.5/1	500	91
実験例 17-4	有り	0.5/1	1000	90
実験例 17-5	有り	0.5/1	1200	81

10

20

【0263】

表 17 に示したように、化合物層の厚みが 10 nm 以上 1000 nm 以下であれば、それ以外の厚みの場合よりも放電容量維持率が高くなることがわかった。

【0264】

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、巻回型の電池素子（電極体）をそれぞれ有する円筒型、ラミネートフィルム型および角型の二次電池、ならびにコイン型の二次電池を具体例に挙げて説明したが、本発明は、外装部材がボタン型などの他の形状を有する二次電池、または積層構造などの他の構造の電池素子（電極体）を有する二次電池についても同様に適用可能である。

30

【0265】

また、本発明の負極の使用用途は、必ずしも二次電池に限らず、二次電池以外の他の電気化学デバイスであっても良い。他の用途としては、例えば、キャパシタなどが挙げられる。

【0266】

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

40

【図面の簡単な説明】

【0267】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態としての負極の構成を表す断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の実施の形態としての負極の構成を表す断面図である。

【図 3】本発明の第 3 の実施の形態としての負極の構成を表す断面図である。

【図 4】本発明の第 4 の実施の形態としての第 1 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 5】図 4 に示した第 1 の二次電池の V-V 線に沿った断面図である。

【図 6】本発明の第 4 の実施の形態としての第 2 の二次電池の構成を表す断面図である。

50

【図 7】図 6 に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【図 8】本発明の第 4 の実施の形態としての第 3 の二次電池の構成を表す断面図である。

【図 9】図 8 に示した巻回電極体の I X - I X 線に沿った断面図である。

【図 10】本発明の実施例において作製した二次電池の構成を表す断面図である。

【図 11】実験例 1-1 ~ 1-16, 2-1 ~ 2-16 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 12】実験例 3-1 ~ 1-14 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 13】実験例 4-1 ~ 4-12 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

10

【図 14】実験例 4-13 ~ 4-18, 5-1 ~ 5-24 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 15】実験例 6-1 ~ 6-5 における、負極活物質中の酸素含有率と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 16】実験例 7-1 ~ 7-6 における、負極集電体の表面粗さと、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 17】実験例 8-1 ~ 8-7 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

【図 18】実験例 11-17 ~ 11-21 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

20

【図 19】実験例 14-1 ~ 14-16 における、負極活物質層を構成する多層構造の 1 層あたりの膜厚と、放電容量維持率との関係を表す特性図である。

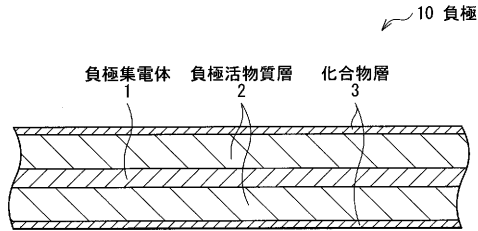
【符号の説明】

【0268】

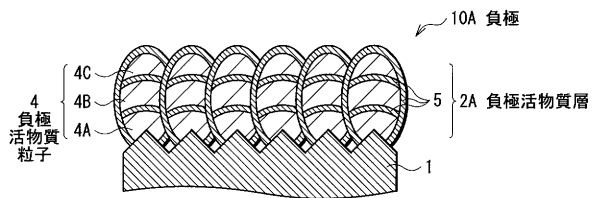
10, 10A, 10B, 22, 42, 54, 72…負極、1, 22A, 42A, 54A, 72A…負極集電体、2, 2A, 2B, 22B, 42B, 54B, 72B…負極活物質層、2K…空隙、3, 5…化合物層、11, 31…電池缶、12, 32, 33…絶縁板、13, 34…電池蓋、14…端子板、15…正極ピン、16…絶縁ケース、17, 37, 76…ガスケット、18…開裂弁、19…注入孔、19A…封止部材、20…電池素子、21, 41, 53, 71…正極、21A, 41A, 53A, 71A…正極集電体、21B, 41B, 53B, 71B…正極活物質層、23, 43, 55, 73…セパレータ、24, 45, 51…正極リード、25, 46, 52…負極リード、35…安全弁機構、35A…ディスク板、36…熱感抵抗素子、40, 50…巻回電極体、44…センターピン、56…電解質、57…保護テープ、61…密着フィルム、60…外装部材、74…外装缶、75…外装カップ。

30

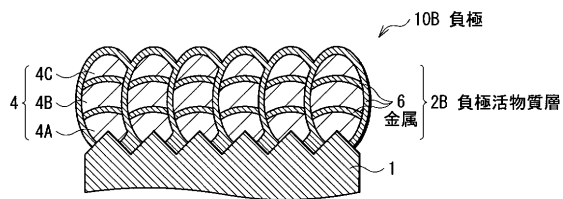
【図 1】



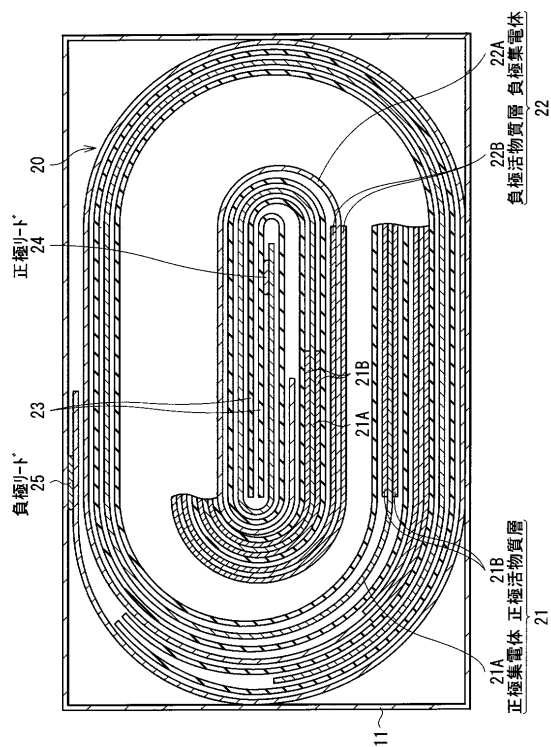
【図 2】



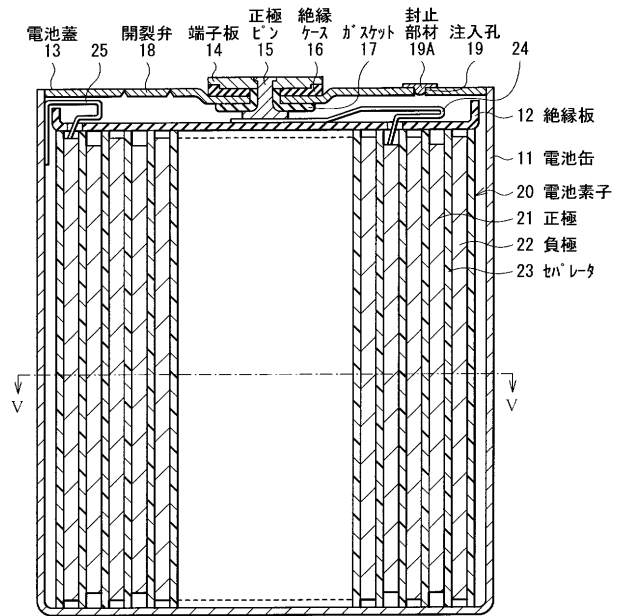
【図 3】



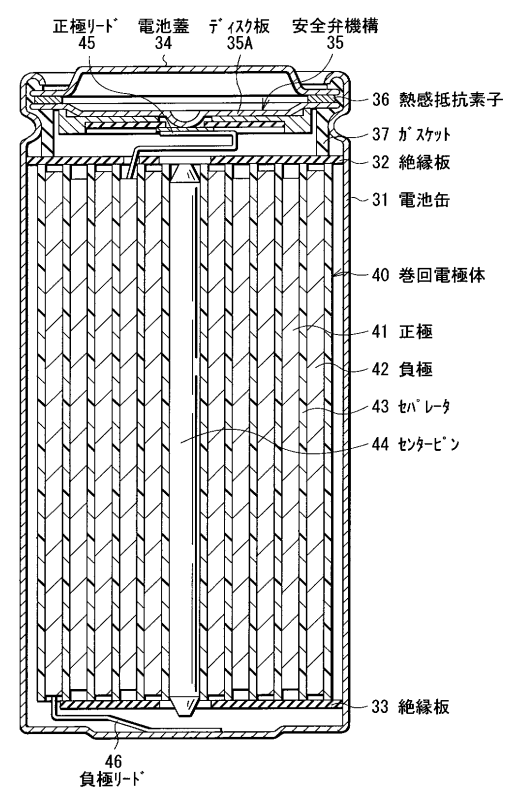
【図 5】



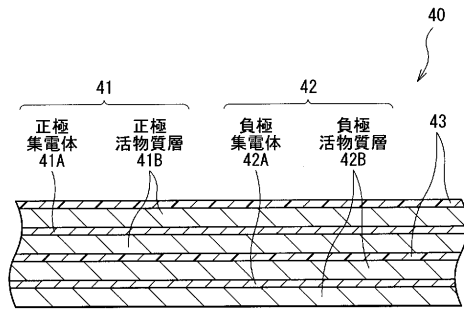
【図 4】



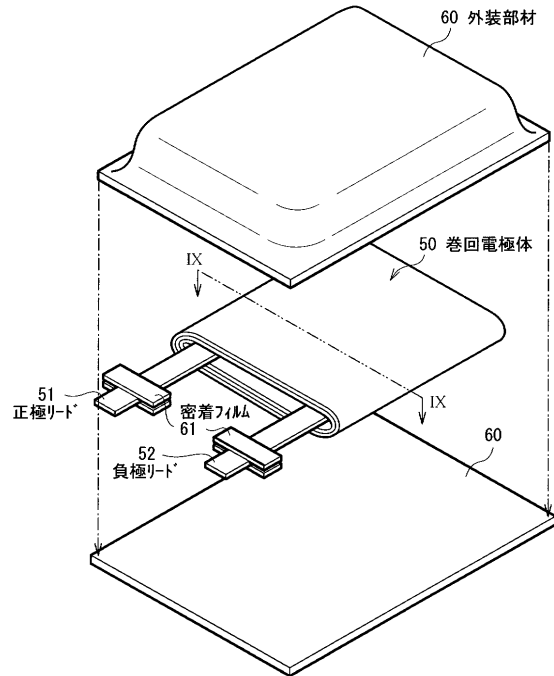
【図 6】



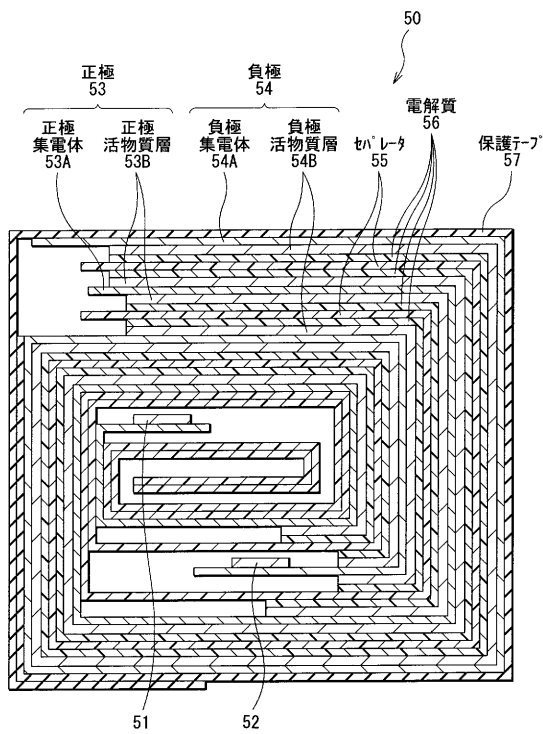
【図 7】



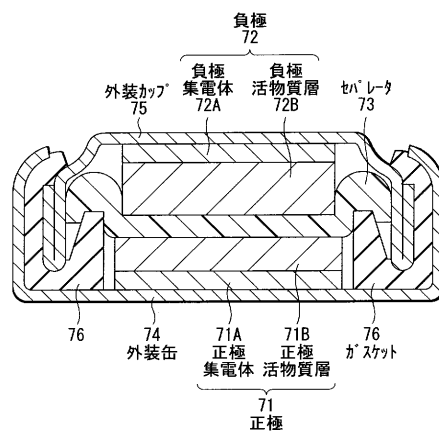
【図 8】



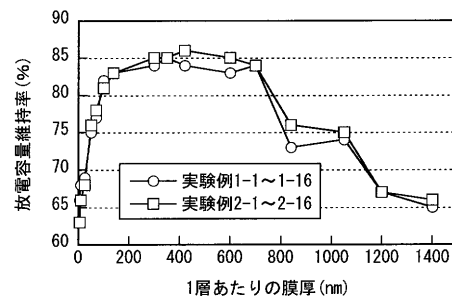
【図 9】



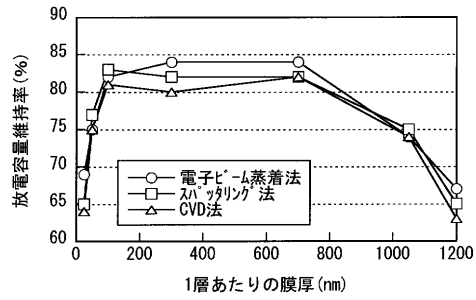
【図 10】



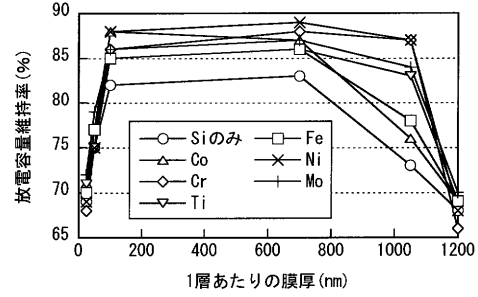
【図 11】



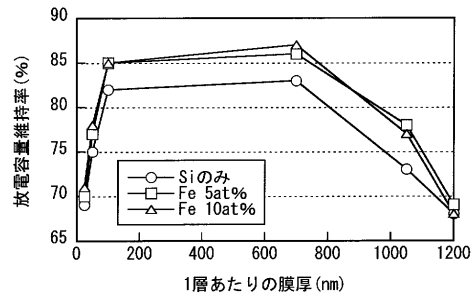
【図 1 2】



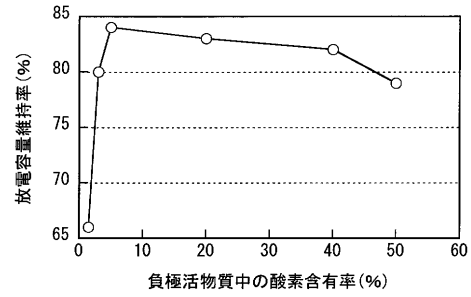
【図 1 4】



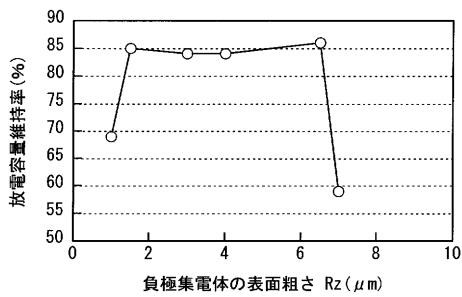
【図 1 3】



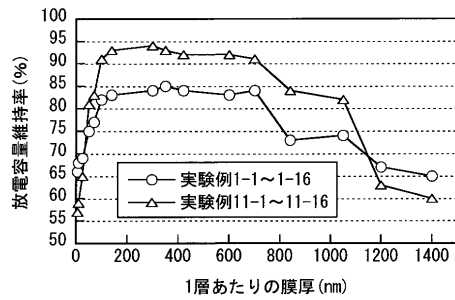
【図 1 5】



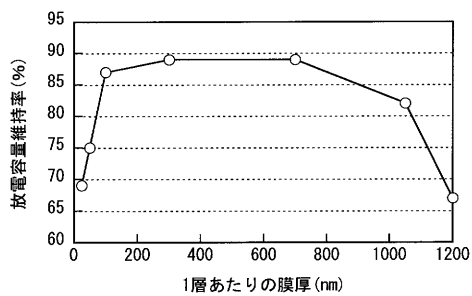
【図 1 6】



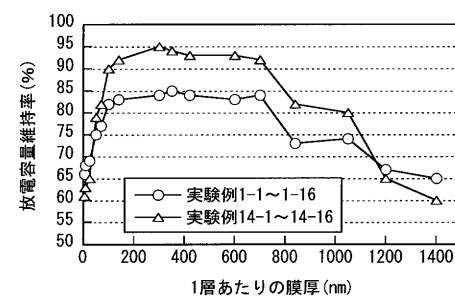
【図 1 8】



【図 1 7】



【図 1 9】



【手続補正書】

【提出日】平成22年1月26日(2010.1.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体上に、ケイ素(Si)を構成元素として含有する負極活物質の多層構造を含む負極活物質層を有し、

前記多層構造における各層の厚みが50nm以上1050nm以下である負極。

【請求項2】

前記多層構造における各層の厚みが100nm以上700nm以下である請求項1記載の負極。

【請求項3】

前記負極活物質層は、前記負極集電体に設けられた複数の負極活物質粒子を有しており、前記負極活物質粒子が前記多層構造を含んでいる請求項1記載の負極。

【請求項4】

前記負極活物質層は、前記複数の負極活物質粒子同士の隙間に電極反応物質と合金化しない金属元素を含有する金属を含む請求項3記載の負極。

【請求項5】

前記金属は、互いに隣接する前記負極活物質粒子同士の隙間に密に充填されている請求項4記載の負極。

【請求項6】

前記金属は、前記負極活物質粒子の露出面の少なくとも一部を被覆している請求項4記載の負極。

【請求項7】

前記金属は、前記負極活物質粒子における各層間にも存在する請求項4記載の負極。

【請求項8】

前記金属は、前記負極活物質粒子の内部の空隙にも充填されている請求項4記載の負極。

【請求項9】

前記金属は、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)および銅(Cu)のうちの少なくとも1種を含むものである請求項4記載の負極。

【請求項10】

前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に、10nm以上の厚みを有し、酸化ケイ素を含む化合物層が設けられている請求項1記載の負極。

【請求項11】

前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面において、少なくともその一部が前記負極集電体と合金化している請求項1記載の負極。

【請求項12】

前記負極活物質は、酸素(O)を構成元素として含有し、前記負極活物質中における酸素の含有率は3原子数%以上40原子数%以下である請求項1記載の負極。

【請求項13】

前記負極活物質は、その厚さ方向において酸素を含有する酸素含有領域を有し、前記酸素含有領域中における酸素の含有率は、それ以外の領域における酸素の含有率よりも高い請求項1記載の負極。

【請求項 14】

前記負極活物質は、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、チタン（Ti）およびモリブデン（Mo）のうちの少なくとも1種を構成元素として含有する請求項1記載の負極。

【請求項 15】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さRz値は、1.5 μm以上6.5 μm以下である請求項1記載の負極。

【請求項 16】

正極および負極と共に電解質を備え、

前記負極は、

負極集電体上に、ケイ素（Si）を構成元素として含有する負極活物質の多層構造を含む負極活物質層を有し、

前記多層構造における各層の厚みが50 nm以上1050 nm以下である

二次電池。

【請求項 17】

前記電解質が1, 3-プロペンスルホンを含む請求項16記載の二次電池。

【請求項 18】

前記電解質が、溶媒として4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンおよび4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンのうちの少なくとも1種を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【請求項 19】

前記電解質は、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）および四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）のうちの少なくとも1種を含有する電解質塩を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【請求項 20】

前記電解質は、スルホ安息香酸無水物およびスルホプロピオン酸無水物のうちの少なくとも1種を含んでいる請求項16記載の二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

図2に示したように、負極10Aは、負極集電体1の上に、複数の負極活物質粒子4を含む負極活物質層2Aが設けられた構造を有している。負極活物質粒子4の各々は、第1の実施の形態と同様の負極活物質よりなる複数の層4A～4Cが積層された多層構造を有しており、負極集電体1に立設するように負極活物質粒子4の厚み方向に延在している。層4A～4Cの厚みは、各々50 nm以上1050 nm以下であることが望ましく、特に100 nm以上700 nm以下であるとよい。負極活物質粒子4の表面には、Si-O結合およびSi-N結合を有する化合物層5が形成されている。化合物層5は、負極活物質粒子4の表面の少なくとも一部、例えば、負極活物質粒子4の表面のうちの電解液と接する領域（すなわち、負極集電体1、結着剤または他の負極活物質粒子4に接する領域以外の領域）を覆っていればよい。但し、負極10Aのさらなる化学的安定性を確保するには、化合物層5が負極活物質粒子4の表面をできる限り広範囲に亘って覆っていることが望ましく、特に図2に示したように、負極活物質粒子4の表面の全てを覆っていることが望ましい。さらに、複数の層4A～4C同士の界面の少なくとも一部にも化合物層5を設けるようにすることが望ましく、特に図2に示したように、化合物層5がそれらの界面の全てを覆っていることが望ましい。なお、負極活物質層2Aおよび化合物層5は、負極集電体1の両面に設けてもよいし、一方の面のみに設けてもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

負極活物質粒子4の単位面積当たりのモル数 M_1 と金属の単位面積当たりのモル数 M_2 との比(モル比) M_2/M_1 は、0.01以上1以下であることが好ましい。負極活物質層2Bの膨張および収縮が抑制されるからである。この金属の占有割合は、例えば、負極の表面をエネルギー分散型蛍光X線分析(energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy : EDX)で元素分析することにより測定可能である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0142】

また、電解液の電解質塩が、六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、過塩素酸リチウムおよび六フッ化ヒ酸リチウムや、化8～化10に示した化合物、化14～化16に示した化合物などを含有していれば、より高い効果を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M 10/00	1 0 2
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/00	1 1 2
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 10/00	1 1 3
	H 0 1 M 10/00	1 1 4
	H 0 1 M 4/02	1 0 1

(72)発明者 川瀬 賢一
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 小西池 勇
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 倉澤 俊佑
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 岩間 正之
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 廣瀬 貴一
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

(72)発明者 藤永 卓士
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ11 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AL02 AL11
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 DJ07 DJ08 EJ01 HJ02 HJ03
HJ04
5H050 AA07 AA08 AA14 BA16 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA20
CB02 CB11 CB30 DA03 DA04 DA09 DA10 DA18 EA03 EA04
FA02 FA18 HA02 HA03 HA04