(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2007-227219
(P2007-227219A)
(43)公開日　平成19年9月6日(2007.9.6)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/02***	***(2006.01)***	H01M	4/02	D	5H029
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	H01M	4/38	Z	5H050
H01M	***4/04***	***(2006.01)***	H01M	4/04	A	
H01M	***4/48***	***(2006.01)***	H01M	4/48		
H01M	*10/40*	*(2006.01)*	H01M	10/40	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 33 頁）

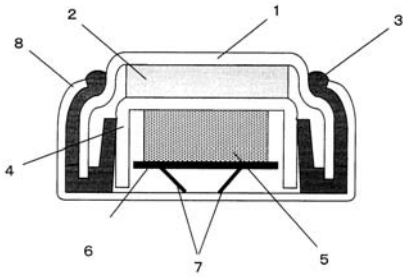
(21)出願番号　特願2006-48219(P2006-48219)
(22)出願日　平成18年2月24日(2006.2.24)

(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(74)代理人　100109151
弁理士　永野　大介
(72)発明者　中西　真二
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　越名　秀
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池用負極板およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】　ＳｉＯやＳｎＯのリチウムを吸蔵しうる酸化物の大きな不可逆容量分を減らし、サイクル特性が良好で、かつアルカリ金属の層をつけた後も、低露点環境下で常に取り扱う必要のない非水電解質二次電池用負極板を提供する。
【解決手段】　集電体の片面または両面上に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層を有し、さらにその上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜であって、かつリチウムを吸蔵放出する活物質からなる薄膜の層を有する構成とする。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電体の片面または両面上に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層を有し、さらにその上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜であって、かつリチウムを吸蔵放出する活物質からなる薄膜の層を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極板。
【請求項２】
前記活物質が周期表１３族、１４族、１５族元素の単体、化合物またはそれらの混合物を主体とすることを特徴とする請求項１記載の非水電解質二次電池用負極板。
【請求項３】
前記活物質がシリコンまたはすずの単体、化合物またはそれらの混合物を主体とすることを特徴とする請求項１または２記載の非水電解質二次電池用負極板。
【請求項４】
前記活物質がシリコンの化合物または、単体と化合物の混合物を主体としており、かつ前記活物質には、酸素が含まれ、前記活物質の組成において、前記酸素の原子比は、前記シリコンの原子比より小さいものであることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極板。
【請求項５】
集電体の片面または両面上に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層を形成する第１薄膜形成工程と、さらに前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層の上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜であって、かつリチウムを吸蔵放出する活物質からなる薄膜の層を形成する第２薄膜形成工程を持つ非水電解質二次電池用負極板の製造方法であって、第１薄膜形成工程と第２薄膜形成工程を、酸化雰囲気にすることなく、連続的に行うことを特徴とする非水電解質二次電池用負極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非水電解質二次電池用負極板およびその製造方法に関し、特にその負極の構造に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話やＰＤＡなどの情報電子機器やビデオカムコーダーやミニディスクプレーヤーなどのオーディオビジュアル電子機器の小型軽量化やコードレス化が急速に進んでいる。これら電子機器の駆動用電源として、高エネルギー密度を有する二次電池が要望されてきた。従来の二次電池である鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池やニッケル水素蓄電池では到達し得なかった高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池やリチウムイオンポリマー二次電池などがこれらの駆動用電源として多く用いられるようになってきた。
【０００３】
このリチウムイオン二次電池やリチウムイオンポリマー二次電池は、正極にリチウムに対する平均放電電位が３．５Ｖから４．０Ｖの範囲であるコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）やこれら正極材料の１種以上の混合体やこれらの遷移金属を複数取り入れた固溶材料、例えば$LiCo_xNi_yMn_zO_2$あるいは$Li(Co_aNi_bMn_c)_2O_4$などをアルミニウム箔やチタン製やステンレススチール製ケースなどに導電剤のカーボンや結着剤などとともに塗着または圧縮成型され、用いられている。
【０００４】
電解液には上記のような３．５Ｖ～４．０Ｖの高電位で放電する正極の酸化雰囲気に耐

え、またリチウムに近い電位で充放電する負極の還元雰囲気に耐えるような電解液が選択される。現在では高い誘電率を持つエチレンカーボネート（ＥＣ）と鎖状カーボネート、例えば炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、炭酸ジメチル（ＤＭＣ）、炭酸エチルメチル（ＥＭＣ）などの低粘性溶媒の１種以上を組み合わせた溶媒に六フッ化燐酸リチウム（$LiPF_6$）を溶解させたものを用いている。ポリマー電解質にはこれらの電解液を可塑剤として使用したリチウムイオン伝導性ゲル状ポリマー電解質などが使用されている。

【０００５】

負極にはリチウムを吸蔵・放出する炭素材料が用いられている。炭素材料には人造黒鉛、天然黒鉛、石炭・石油ピッチから造られるメソフェーズ焼成体、それらに酸素を含ませ焼成させた難黒鉛性炭素、元々酸素を持っているプラスチック焼成体からできる難黒鉛性炭素などが結着剤とともに銅箔集電体や鉄／ニッケル製の封口板もしくはケースに塗着または圧縮成型され、用いられている。一般的に黒鉛材料を用いた場合、難黒鉛炭素を用いた場合と比べ、リチウム放出する平均電位は約０．２Ｖと卑であるため、高い電圧と電圧平坦性を望まれる分野には黒鉛材料が負極として多く用いられている。

【０００６】

しかしながら、この黒鉛材料は単位体積当りの容量が８３８ｍＡｈ／cm^3と小さく、またこれ以上の容量増加は結晶構造的に望めない。一方高容量を示す負極材料としては、シリコン（Ｓｉ）や錫（Ｓｎ）などのリチウムと金属間化合物を作る材料が有望である。ただこれらの材料はリチウムを吸蔵する時に結晶構造変化を起こし体積膨張する。そのために粒子の割れや集電体からの離脱等で充放電サイクル寿命が短いという課題をもつ。また、粒子の割れは電解液との反応を増長させ、被膜形成などで界面抵抗を増大させやはり充放電サイクル寿命を短くする原因となる。

【０００７】

また、一方、一酸化シリコン（ＳｉＯ）や一酸化すずのような周期表１３族、１４族、１５族元素の酸化物が負極活物質として検討されている。（例えば、特許文献１参照）

しかし、電極を作成する際には、いずれも、粒子状の一酸化シリコンや一酸化すずと結着剤とを少なくとも含む合剤を集電体上に塗着する方法を取っている。その場合、酸化ケイ素は充放電時の膨張収縮が大きいために上記のＳｉやＳｎ、およびその金属間化合物を活物質に用いた場合と同様の課題を有していた。

【０００８】

このような課題に対し、有機結着剤を使用しないＳｉＯの薄膜を用いると良好なサイクル特性が得られることを我々は確認している。

【０００９】

しかし、ＳｉＯやＳｎＯのような材料をリチウム電池の負極材料として使用すると、最初のリチウム吸蔵に大きな電気量を有し、これに要した容量の一部はその後の電気化学反応に使われない（不可逆容量）という課題が以前から問題になっていた。不可逆容量が大きいと、電池を設計する際に、初回だけに必要な容量の分、余分に正極材料を要する。そのため、単位体積当り、もしくは、単位重量当りの電池の容量は低くなってしまう。

【００１０】

この不可逆容量を低減するための方法として、炭素材の極板の一部にリチウム金属を貼り付けるという方法が提案されている。また、極板の最表面にリチウム金属薄膜をつけるという方法も広く利用されている。（例えば、特許文献２参照）

【特許文献１】特開２００１－２２０１２４号公報

【特許文献２】特開平５－１４４４７２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

しかし、このような方法では、ＳｉＯやＳｎＯのような不可逆容量の大きな材料の場合は、不可逆容量は確かに低減できるが、サイクル特性などはリチウムを貼り付けない場合と変わらなかった。また、極板の最表面にリチウム金属が露出する形になり、工程上常に

低露点環境下で取りあつかわなければならないという問題があった。

【００１２】

本発明は、上記の課題を解決し、サイクル特性が良好で、かつアルカリ金属の層をつけた後も、低露点環境下で常に取り扱う必要のない負極を提供するものである。このような負極を用いることで、より高い容量密度を有した電池を作製することができる。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上記課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用負極板は、集電体の片面または両面上に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層を有し、さらにその上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜であって、かつリチウムを吸蔵放出する活物質からなる薄膜の層を有すことを特徴とするものである。

【００１４】

ここで、前記活物質が周期表１３族、１４族、１５族元素の単体、化合物またはそれらの混合物を主体とすることが好ましく、その中でもシリコンまたはすずの単体、化合物またはそれらの混合物を主体とするのが、特に好ましい。

【００１５】

このようにすることで、電解液をいれ、電池にした場合に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と酸化シリコン、酸化すずとの間で化学反応が起こる。たとえば、リチウムと酸化シリコンの場合、式１のような反応が起こると推察される。

$$2xLi + SiO_x = xLi_2O + Si \quad (1)$$

アルカリ金属の量を適当にコントロールし、従来、不可逆容量とみなされていた分だけアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層を設けておくと、アルカリ金属またはアルカリ土類金属はなくなり、酸化シリコンと反応する。反応終了後、充電を行うと、１サイクル目の充電量と放電量の差、（これを不可逆容量とみなす）はアルカリ金属層がない場合に比べて極端に少なくなる。

【００１６】

以下サイクル維持率が向上する旨を説明する。

【００１７】

また、本特許のように極板の集電体上にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含ませることで、繰り返し充放電をした場合のサイクル維持率が向上する。

【００１８】

この理由として、一つには不可逆容量分を消費する方法に差があるためと発明者らは考えている。すなわち、従来のように最初の充電により電気化学的に不可逆容量分を処理するやり方とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層と接触させて、不可逆反応分を消費させる場合とでは、これら反応により、酸化シリコンや酸化すずの層は膨張するが、微小な視点での構造が従来法よりもこわれることなく、より緻密性を保っているのではないかと推察している。その結果、その後充放電を繰り返し、膨張収縮をくりかえしても、最初の構造の差により、サイクル特性にまで影響をおよぼしたのだと推察している。また極板の一部にアルカリ金属を貼り付けるような場合は、不可逆容量分を消費することはできるが、極板の場所により不可逆反応分の消費に差ができていると考えられる。つまり、貼り付けたリチウム金属の近くは不可逆反応分の消費が完全に進行するが、貼り付けた場所から離れたところでは、近くよりも不可逆反応分の消費がうまくされていないと考えられる。そのため各電極の場所により反応むらが存在し、その結果、リチウムと反応したことにより膨張がおこるが、膨張の程度も電極の場所により微妙に異なっていると考えられる。これがサイクル特性に悪影響をおよぼしていると考えられる。

【００１９】

また、もう一つの理由としては、（１）式の反応が起こった後、集電体上のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層は完全になくなるか、またはほとんどなくなってしまうが、このとき、同時に酸化シリコンおよび酸化すずの層は膨張していき、集電体との密着性は維持される。このときの集電体と酸化シリコンや酸化すずとの密着度合いが良好で、サ

イクルを繰り返しても集電体から離れることなく良好な特性が得られたとも考えられる。これは集電体上にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層を設けていることで得られる効果である。

【００２０】

また、本特許のような構成でアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含ませることで、初充電時に充放電をした場合のガス発生量が低減する。

【００２１】

これについては、詳しくはわかっていないが、やはり不可逆容量分を消費する方法に差があるためと発明者らは考えている。

【００２２】

すなわち、従来のように最初の充電により電気化学的に不可逆容量分を処理するやり方で発生する負極表面でのガス量と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の層と接触させて、時間をかけてゆっくり不可逆反応分を消費させたときに発生するガス量とで大きな差があった。この最初の不可逆容量を低減する際に発生するガス量の差が、初期の充放電時に発生するガス量の差となってあらわれているのである。

【００２３】

またサイクル特性の差と同じように、極板の一部にリチウム金属を貼り付ける場合は、膨張の程度も電極の場所により微妙にことなっており、その結果、初充電でのガス発生量が本特許での提案している方法よりも多くなってしまっている。

【００２４】

また実験の結果、本特許の目的を達成するには、リチウムのみならず、カリウムやナトリウムなどのアルカリ金属層やカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムのアルカリ土類金属でもよいことがわかった。これらも電解液の存在下において、時間または場合によって適当な熱（加温）を与えることによって、例えば、酸化シリコンや酸化すずと反応し、酸化リチウムや酸化カリウム、酸化ナトリウムになると考えられる。このようにリチウム以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を使用しても、不可逆容量を抑制する効果があることがわかった。そして、これらリチウム以外のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を用いて電池を構成しても、サイクル特性等の電池特性全般において悪影響を及ぼさないこともわかった。

【００２５】

また本特許のようにリチウムの層の上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜の層が存在する方が、極板を製造する上では非常に好ましい。

【００２６】

元来、アルカリ金属またはアルカリ土類金属は通常の空気中で不安定であり、空気中の水分などとすぐに反応して表面が水酸化物などで覆われてしまう。そのため、本特許のようにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層をつくったあとは、通常の空気中にだしてしまうと、表面に水酸化物などの絶縁層ができ、負極板の抵抗が増大し、電池の充放電特性が極端にわるくなってしまう。

【００２７】

そのため、通常ではアルカリ金属またはアルカリ土類金属の層を蒸着またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属膜を貼り付けた後は、電池構成前の極板の保管などにおいても、低露点（－２０度以下）の雰囲気下でないと取り扱えなかった。これは作業工程上非常に効率が悪く、設備のコストもかかってしまう。

【００２８】

しかし、ここで提案されているように、リチウム層の上にバリヤ機能を持つ薄膜の層を設けるやり方を行えば、より緩い露点管理化で作業することができ、作業効率が向上し、設備コストも低減できることがわかった。

【００２９】

酸化シリコンや酸化すずは、酸素や水などを通しにくく、バリヤ性が高い。そのため、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の層の上にこれら酸化物の層を置くことで、空気中

の水分などと反応することが抑制され、通常露点下においても、抵抗が高くならない負極板を提供することができる。

【発明の効果】

【００３０】

以上のように本発明では、初充電時の大きな不可逆容量を低減することができ、また、初回充放電時に発生するガス量を抑制し、充放電をくりかえしても放電容量の劣化を抑制するすぐれた負極を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３１】

本発明の非水電解質二次電池用負極は、集電体の片面または両面上に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の薄膜からなる層を有し、さらにその上に気体の進入を遮断するバリヤ機能を持つ薄膜であって、かつリチウムを吸蔵放出する活物質からなる薄膜の層をもうけるものである。

【００３２】

上記条件をみたしていれば、負極を構成する部分として、例えばバリヤ層の上に炭素材料やリチウムを吸蔵放出しうる周期表１３族、１４族、１５族の元素単体またはそれらの合金やそれら混合物の、粉末の合剤層もしくは有機結着剤をもたない層を有していても良い。なお、前記記載の炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、石炭・石油ピッチから造られるメソフェーズ焼成体、それらに酸素を含ませ焼成させた難黒鉛性炭素、元々酸素を持っているプラスチック焼成体からできる難黒鉛性炭素からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上からなるものがあげられる。また、前記リチウムを吸蔵放出しうる周期表１３族、１４族、１５族の合金またはそれらの混合物の層としては、例えば、ＳｉＳｎ，Ｇｅ，Ｉｎ、ＰｂとＴｉ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｖ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｍｎ，Ｚｒ，Ｙ，Ｎｂ，Ｍｇ，Ｌａ，Ｈｆ，Ｔａから各々一つ以上選ばれる合金層を主として含んだものである。

【００３３】

上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属としては、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ、Ｍｇ，Ｓｒ，Ｃａ，Ｂａなどがあげられる。これらを層状に集電体の上に全面に積層するのがよい。ただし、ここで言う全面とは完全に全面でなくてもよい。微少部分のピンホールや、端部の微少部分に存在していてもよいし、確実にバリヤ層で覆うために、若干一回り小さく付けていても良い。

【００３４】

ＳｉやＳｎの酸化物以外にも、周期表の１４族、１５族の元素の酸化物でリチウムを吸蔵放出する材料であれば、本特許のような効果は得られると考えられる。そういった酸化物としては、例えば、Ｇｅ、Ｐｂ，Ｓｂ，Ｂｉの酸化物などが考えられる。これら酸化物負極は有機結着材を用いないで層を作る。層を作る方法としては、主に抵抗加熱、誘導加熱、ＥＢ法による真空蒸着や、スパッタ、レーザーアブレーションのような物理蒸着法とＣＶＤ，ｐｌａｓｍａＣＶＤのような化学蒸着法などが可能である。

【００３５】

さらに、これら酸化物は、主成分が酸化物であればよく、一部が金属や合金になっていてもよい。例えば、主成分がSiO_xやSnO_xであり、部分的にＳｉ，やＳｎが混合していても問題はない。このような混合物は、膜作製の方法、条件等で可能性がある。この場合、活物質全体では、酸素の組成比は小さくなる。特に、好ましいＳｉＯとの混合物では、シリコンの原子比より酸素の原子比は、小さくなる。

【００３６】

また製造上不可避的に生じる酸素原子の数が変動するものも含む。

【００３７】

また製造上不可避な理由で、不純物が入っている可能性があるが、その場合も有効である。不純物としては、金属、非金属やそれらの酸化物などが考えられる。

【００３８】

また上記集電体としては特に限定されないが、導電性金属箔や、表面が導電性金属で被

覆された樹脂芯材からなるものが使われる。集電体としては、通常の銅、ニッケルなどに加え、表面を導電性金属で被覆した樹脂芯材を用いてもよい。

【００３９】

なお、前記集電体としての導電性金属箔は、導電性を有しておれば特に限定されないが、白金、金、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、チタン、クロム、インジウムからなる群から選ばれる少なくとも１種、もしくは２種以上からなる金属または合金である。また、前記集電体としての樹脂芯材は、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリカーボネート、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアミド樹脂などからえらばれる少なくとも一つ以上の樹脂を用いる。この樹脂に引っ張り強度向上などの目的で、ポリエチレンやポリスチレン、シリカ、アルミナなどのフィラーを混入させてもよい。樹脂芯材の強度は、２０メガパスカル以上が好ましい。この樹脂芯材上に金、銀、銅、鉄、ニッケルなどの遷移金属や亜鉛、アルミニウムなどの少なくとも一つ以上を導電性金属箔上に蒸着などの方法にて形成する。

【実施例１】

【００４０】

以下に本発明の実施例を示すが、以下に示す製造法、構成に限られない。

【００４１】

また本実施例で述べられている厚みは、各層の断面を走査型電子顕微鏡にて断面を観察し、その平均厚みを採用している。厳密には、表面の形状などで、厚みにばらつきが生じるがそれは、ここで提案する特許の内容としては問題にならない。

【００４２】

まず本特許の不可逆容量抑制効果を明らかにするために、対極をリチウムにしたコイン電池を作製し、評価した。

【００４３】

図１に、本実施例で作製したコイン電池の縦断面図を示す。

【００４４】

図１において、リチウム電極２と試験電極５がセパレータ４を挟み対抗しており、ステンレス（ＳＵＳ）板６とＳＵＳ製のさらばね７でケース１に押さえ付けられている。そしてケース１は、ガスケット３およびケース８で密閉されている。

【００４５】

《比較例１》

（ｉ）　リチウム電極の作製

本城ケミカル株式会社製リチウム箔（厚み２００μｍ）を内径１９ｍｍの抜き型を用いて打ち抜き、リチウム電極２とした。

【００４６】

（ｉｉ）試験電極の作製

まず、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、それを、（株）サンバックの真空加熱蒸着装置ＥＤ－１５００の基板にセットし、チャンバー内を1×10^{-4}ｔｏｒｒ以下の真空にした状態で高純度化学（株）製一酸化珪素（ＳｉＯ）粉末（ＳＩＯ００５ＰＢ純度４Ｎ）を、蒸着レート０．５５から１．１ｎｍ／ｓｅｃ、連続蒸着時間を３０分から１時間として、膜厚が１０μｍに達するまで、数回蒸着を行った。銅箔を設置する基板は２００℃以上にならないように冷却している。この膜を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【００４７】

なお、一酸化珪素（ＳｉＯ）の析出方法は今回のように抵抗加熱式真空加熱蒸着もあるが、誘導加熱式の真空蒸着、電子ビーム方式による真空蒸着、ブロック状の一酸化珪素（ＳｉＯ）ターゲットを用いスパッタ装置により同様に成膜することができる。特に電子ビーム方式による真空蒸着法などは製膜速度が速くなるため実際の製造工程においては便利である。また、一酸化珪素（ＳｉＯ）源としてはＳｉとSiO_2の混合物でも一酸化珪素

（ＳｉＯ）の組成に近いものが得られる。さらにＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法なども使用することができる。

【００４８】

作製した酸化物層であるＳｉO_xの酸素数ｘは厳密に１である必要は無く、膜を作製する、条件、装置などにより変化するものである。

【００４９】

また、膜を作製するときの条件、手法などによって、不純相が存在していたり、Ｓｉの表面などが一部酸化していたりする場合があるが、本発明の効果にはなんら問題ない。

【００５０】

（ｉｉｉ）　電池の作製

まずリチウム電極２をケース１に押さえつけることで貼り付け、対極とした。また、正極板８にＳＵＳ製のサラバネ７をスポット溶接でつけ、さらにサラバネのうえにＳＵＳ製の板６（外径１７ｍｍ、厚み０．２ｍｍ）をスポット溶接でつけた。これらを洗浄後ＳＵＳ製の板６の上に試験電極５を中心付近においた。厚みが２５μｍで外径１９ｍｍのセルガード社製ポリプロピレン製微多孔膜（＃２５００）からなるセパレータ４を非水電解液に浸漬させた。なお、非水電解液には炭酸エチレン（ＥＣ）と炭酸エチルメチル（ＥＭＣ）とを１：３の体積比で混合した溶媒中に６フッ化リン酸リチウム（ＬｉPF_6）を１ｍｏｌ／ｌ溶解させたものを用いた。このセパレータを介して対極と試験極をあわせ、プレス機でプレスすることで、ケース１とケース８をかしめて、コイン電池（比較電池１）とした。

【００５１】

得られた電池の寸法は、２０１６タイプコインセルを使用しており、直径２０ｍｍ、総高約１６ｍｍである。

【００５２】

《実施例１》

（ｉ）　リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法でおこなった。

【００５３】

（ｉｉ）試験電極の作製

まず、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、それを、（株）サンバックの真空加熱蒸着装置ＥＤ－１５００の基板にセットし、チャンバー内を1×10^{-4}ｔｏｒｒ以下の真空にした状態で本城金属製金属リチウム箔をもちいて、蒸着レート１．５ｎｍ／ｓｅｃから３．５ｎｍ／ｓｅｃ（真空度、原料を加熱するための通電量等条件により変わる）、連続蒸着時間を１０分以下として、膜厚が６．５μｍに達するまで、数回繰り返し蒸着を行った。

【００５４】

つぎに原料を取り替え、比較例１と同様の方法で、Ｌｉの蒸着層の上に、ＳｉＯの蒸着層１０μｍを作製した。

【００５５】

この膜を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【００５６】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例１用に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１）とした。

【００５７】

《実施例２》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【００５８】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、実施例１と同様の方法で、リチウムの膜厚が１３μｍに達するまで、数回繰り返し蒸着を行った。

【００５９】

次にこの膜を、低露点下の環境を保ったまま、電子ビーム蒸着装置にうつし、この装置を使用して、ＳｉＯ膜を作製した。前記極板を装置内にセットする。原料として、塊状のＳｉＯを銅板上におき、それに真空中で電子ビームを照射し、表面を溶融蒸発させ、基材である銅の表面にＳｉＯの薄膜を作製した。電子ビームの加速電圧は８ｋＶ－１０ｋＶ，エミッション電流は３００ｍＡ－５００ｍＡとし、容器内の真空度は２ｘ１０－５　ｔｏｒｒ以下にした。成膜時間３０秒以下で製膜を繰り返し行い、厚み２０μｍのＳｉＯ膜を作製した。

【００６０】

この膜を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【００６１】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例２用に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例２）とした。

【００６２】

《実施例３－実施例５》

蒸着するリチウム箔の厚みと、その上に蒸着するＳｉＯの厚みを（表１）に示すような厚みに蒸着時間、蒸着回数などをコントロールすることで作成した以外は、実施例１と全く同じ方法で、試験電極５を作製し、それを用いて、比較例１と全く同じ方法でコイン電池（実施例３－実施例５）を作製した。

【００６３】

《比較例２》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【００６４】

（ｉｉ）試験電極の作製

まず、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、比較例１と同様の方法で、ＳｉＯの蒸着層１０μｍを作製した。

【００６５】

そのＳｉＯの上に、実施例１と同様の方法で、膜厚が６．５μｍのリチウム膜を作製した。

【００６６】

こうして積層された極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【００６７】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例２用に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例２）とした。

【００６８】

【表１】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の活物質層（A）	層（A）の上の活物質層（B）	層（B）の上の活物質層（C）
比較例１	銅箔３１μ	SiO層（１０μm）	なし	なし
比較例２	銅箔３１μ	SiO層（１０μm）	Li層（６．５μm）	なし
実施例１	銅箔３１μ	Li層（６．５μm）	SiO層（１０μm）	なし
実施例２	銅箔３１μ	Li層（１３μm）	SiO層（２０μm）	なし
実施例３	銅箔３１μ	Li層（３．８μm）	SiO層（６μm）	なし
実施例４	銅箔３１μ	Li層（１．８μm）	SiO層（３μm）	なし
実施例５	銅箔３１μ	Li層（０．６μm）	SiO層（１μm）	なし

【００６９】
《比較例３》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【００７０】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、比較例１とまったく同様の方法で、銅箔上にＳｉＯの蒸着層１０μｍを作製した。
【００７１】
この膜の上に炭素材料の層を塗布法にて作製した。以下の方法で行われた。
【００７２】
活物質として炭素材料１００重量部に、結着剤としてポリフッ化ビリニデン（ＰＶｄＦ）のＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）溶液を固形分で４重量部加えて練合し、ペースト状負極合剤を得た。このペースト状負極合剤を、前記ＳｉＯ蒸着層の上に塗着した後、６０℃で８時間乾燥し、圧延して極板を得た。このときの炭素材料の層の厚みは４０μｍとした。
【００７３】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【００７４】
（ｉｉｉ）電池の作製
電池の作製は試験電極５が比較例３用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例３）とした。
【００７５】
《実施例６》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【００７６】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み７μｍのリチウムの膜を作成した。
【００７７】
次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層１０μｍを作製した。
【００７８】
さらにこのＳｉＯ膜の上に炭素材料の層を塗布法にて作製した。方法は比較例２の方法と全く同様に行われ、厚み４０μｍの炭素材料の層を作製した。
【００７９】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【００８０】
（ｉｉｉ）電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例６用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例６）とした。
【００８１】
《実施例７》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み１０．７μｍのリチウムの膜を作成した。
【００８２】
次にこの膜を、低露点下の環境を保ったまま、電子ビーム蒸着装置にうつし、この装置を使用して、ＳｉＯ膜を作製した。方法は実施例２と同様の方法で行い、ＳｉＯの膜厚を１６μｍにした。
【００８３】
さらにこのＳｉＯ膜の上に炭素材料の層を塗布法にて作製した。方法は比較例３の方法と全く同様に行われ、厚み４０μｍの炭素材料の層を作製した。
【００８４】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【００８５】
（ｉｉｉ）電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例７用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例７）とした。
【００８６】
《実施例８－実施例９》
蒸着するリチウム箔の厚みと、その上に蒸着するＳｉＯの厚みを（表２）に示すような厚みに蒸着時間、蒸着回数などをコントロールすることで実施例６と同様の方法で作成し、その上に比較例３と同様の方法で厚み４０μｍの炭素材料の層を作製した。これを試験電極５とし、これを用いて、比較例１と同じ方法でコイン電池（実施例８－実施例９）を作製した。
【００８７】
【表２】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の活物質層（A）	層（A）の上の活物質層（B）	層（B）の上の活物質層（C）
比較例３	銅箔３１μ	SiO層（１０μｍ）	炭素材料の層（40μm）	なし
実施例６	銅箔３１μ	Li層（７μｍ）	SiO層（１０μｍ）	炭素材料の層（40μm）
実施例７	銅箔３１μ	Li層（１０．７μｍ）	SiO層（１６μｍ）	炭素材料の層（40μm）
実施例８	銅箔３１μ	Li層（４．３μｍ）	SiO層（６μｍ）	炭素材料の層（40μm）
実施例９	銅箔３１μ	Li層（１．６μｍ）	SiO層（２μｍ）	炭素材料の層（40μm）

【００８８】
《比較例４》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【００８９】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１とまったく同様

の方法で、銅箔の上にＳｉＯの蒸着層４μｍを作製した。
【００９０】
この膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、Ｓｉ膜を作製した。
【００９１】
前記ＳｉＯの層を有した銅箔を装置内にセットする。原料として、Ｓｉのインゴットを銅板上におき、それに真空中で電子ビームを照射し、インゴット表面を溶融蒸発させ、基材である銅の表面にＳｉの薄膜を作製した。電子ビームの加速電圧は８ｋＶ－１０ｋＶ，エミッション電流は４００ｍＡ－５００ｍＡとし、容器内の真空度は２ｘ１０－５　ｔｏｒｒ以下にした。成膜時間３０秒を繰り返し行い、厚み６μｍの非晶質シリコン膜を作製した。
【００９２】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【００９３】
（ｉｉｉ）　電池の作製
電池の作製は試験電極５が比較例４用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例４）とした。
【００９４】
《実施例１０》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【００９５】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み３．８μｍのリチウムの膜を作成した。
【００９６】
次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層４μｍを作製した。
【００９７】
さらにこのＳｉＯ膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、Ｓｉ膜を作製した。方法は比較例４と同じ方法で行い、厚み６μｍの非晶質シリコン膜を作製した。
【００９８】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【００９９】
（ｉｉｉ）　電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例１０用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１０）とした。
【０１００】
《比較例５》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【０１０１】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、ＳｉＯの蒸着層４μｍを作製した。
【０１０２】
次に実施例１と同じ方法で厚み３．８μｍのリチウムの膜を作成した。
【０１０３】
さらにこのリチウム膜を低露点下の環境を保ったまま、電子ビーム蒸着装置にうつし、この装置を使用して、Ｓｉ膜を作製した。方法は比較例４と同様の方法で行い、Ｓｉの膜厚を６μｍにした。

【０１０４】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【０１０５】
（ｉｉｉ）　電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例１１用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（《比較例５》）とした。
【０１０６】
《実施例１１》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【０１０７】
（ｉｉ）試験電極の作製
長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み６．８μｍのリチウムの膜を作成した。
【０１０８】
次にこのリチウム膜を低露点下の環境を保ったまま、電子ビーム蒸着装置にうつし、この装置を使用して、ＳｉＯ膜を作製した。方法は実施例２と同様の方法で行い、ＳｉＯの膜厚を１０μｍにした。
【０１０９】
つぎにこのＳｉＯ膜の上に同じ電子ビーム蒸着装置を使用して、Ｓｉ膜を作製した。方法は比較例４と同じ方法で行い、厚み２μｍの非晶質シリコン膜を作製した。
【０１１０】
この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。
【０１１１】
（ｉｉｉ）電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例１２用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１１）とした。
《実施例１２－実施例１３》
蒸着するリチウム箔の厚みと、その上に蒸着するＳｉＯの厚み、さらにその上に蒸着するＳｉの厚みを（表３）に示すような厚みに、蒸着時間、蒸着回数などをコントロールすることで、実施例１０と同様の方法で作成した。これを試験電極５とし、これを用いて、比較例１と同じ方法でコイン電池（実施例１２－実施例１３）を作製した。
【０１１２】
【表３】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の活物質層（A）	層（A）の上の活物質層（B）	層（B）の上の活物質層（C）
比較例４	銅箔３１μ	SiO層（４μｍ）	Si層（６μｍ）	なし
比較例５	銅箔３１μ	SiO層（４μｍ）	Li層（３．８μｍ）	Si層（６μｍ）
実施例１０	銅箔３１μ	Li層（３．８μｍ）	SiO層（４μｍ）	Si層（６μｍ）
実施例１１	銅箔３１μ	Li層（６．８μｍ）	SiO層（１０μｍ）	Si層（２μｍ）
実施例１２	銅箔３１μ	Li層（１．７μｍ）	SiO層（１μｍ）	Si層（５μｍ）
実施例１３	銅箔３１μ	Li層（２μｍ）	SiO層（０．５μｍ）	Si層（８μｍ）

【０１１３】
《比較例６》
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【０１１４】
（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１とまったく同様の方法で、銅箔の上にＳｉＯの蒸着層２μｍを作製した。

【０１１５】

この膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、ＳｉＴｉ$_2$－Ｓｉの混合膜を作製した。

【０１１６】

電子ビーム蒸着装置を使用して、ＳｉＴｉ$_2$合金＋Ｓｉ膜を作製した。前記ＳｉＯの蒸着層のついた銅箔をもちい、それを装置内にセットする。原料として、Ｓｉのインゴットとインゴットを銅板上におき、それに真空中で電子ビームを照射し、インゴット表面を溶融蒸発させ、ＳｉＯの層の表面にＳｉとＴｉの混合膜を作製した。電子ビームの加速電圧は８ｋＶ－１０ｋＶ，エミッション電流は３００ｍＡ－４５０ｍＡとし、容器内の真空度は２ｘ１０－５　ｔｏｒｒ　以下に保った。成膜時間３０秒を繰り返し行い、厚み１０μの膜を作製した。

【０１１７】

なおできたＳｉとＴｉの混合膜は以下の方法で評価した。

【０１１８】

膜に含まれる層の定性分析として、広角Ｘ線回折法を用いた。波長１．５４０５オングストロームのＣｕＫα線を線源とする広角Ｘ線回折装置（理学電機（株）製　ＲＩＮＴ－２５００）を用いて、回折角２シータ＝１０°－８０°の範囲における回折パターンを測定し、相の定性をおこなった。その結果、２種以上の相の存在が確認でき、主なピークはＳｉとＴｉＳｉ$_2$であることが確認された。この結果、この相は合金であるＴｉＳｉ$_2$とＳｉの混合物が主成分であることがわかった。

【０１１９】

次に膜の断面（Ａ）のＥＰＭＡ分析により、Ｓｉを含む合金からなる相を確認し、確認された相の断面（ｓ）の、全断面に対する面積割合を算出し、その値を体積％とした。その結果、膜中のＳｉを含む合金の含有率は６５体積％であった。

【０１２０】

また、膜を作製するときの条件、手法などによって、不純相が存在していたり、Ｓｉの表面などが酸化していたりする場合があるが、本発明の効果にはなんら問題ない。

【０１２１】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例６用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例６）とした。

【０１２２】

《実施例１４》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１２３】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み２．７μｍのリチウムの膜を作成した。

【０１２４】

次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層２μｍを作製した。

【０１２５】

さらにこのＳｉＯ膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、ＳｉＴｉ$_2$－Ｓｉの混合膜を作製した。方法は比較例６と同様の方法で行い、ＳｉＴｉ$_2$－Ｓｉの膜厚を１０μｍにした。なお、比較例６と同様の方法で層の成分を分析した結果、この層は合金であるＴｉＳｉ$_2$とＳｉの混合物が主成分であり、膜中のＳｉを含む合金の含有率は６５体積％であった。

【０１２６】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１２７】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例１４用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１４）とした。

【０１２８】

《実施例１５》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１２９】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み４．０μｍのリチウムの膜を作成した。

【０１３０】

次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層５μｍを作製した。

【０１３１】

さらにこのＳｉＯ膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、$SiTi_2$－Ｓｉの混合膜を作製した。方法は比較例６と同様の方法で行い、$SiTi_2$－Ｓｉの膜厚を６μｍにした。なお、比較例６と同様の方法で層の成分を分析した結果、この層は合金である$TiSi_2$とＳｉの混合物が主成分であり、膜中のＳｉを含む合金の含有率は６６体積％であった。

【０１３２】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１３３】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例１５用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１５）とした。

【０１３４】

《比較例７》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１３５】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、ＳｉＯの蒸着層２μｍを作製した。

【０１３６】

次に実施例１と同じ方法で厚み２．７μｍのリチウムの膜を作成した。

【０１３７】

さらにこの積層膜を低露点下の環境を保ったまま、電子ビーム蒸着装置にうつし、この装置を使用して、Ｓｉ膜を作製した。まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み２．７μｍのリチウムの膜を作成した。

【０１３８】

次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層２μｍを作製した。

【０１３９】

さらにこのＳｉＯ膜の上に電子ビーム蒸着装置を使用して、$SiTi_2$－Ｓｉの混合膜を作製した。方法は比較例６と同様の方法で行い、$SiTi_2$－Ｓｉの膜厚を１０μｍにした。なお、比較例６と同様の方法で層の成分を分析した結果、この層は合金である$TiSi_2$とＳｉの混合物が主成分であり、膜中のＳｉを含む合金の含有率は６５体積％であ

った。この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１４０】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例７用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例７）とした。

【０１４１】

以上比較例４および実施例１６から実施例１８までの負極の構成を表４に示す。

【０１４２】

【表４】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の活物質層（A）	層（A）の上の活物質層（B）	層（B）の上の活物質層（C）
比較例６	銅箔３１μ	SiO層（２μm）	SiTi2+Si層（10μm）	なし
比較例７	銅箔３１μ	SiO層（2μm）	Li層（2.7μm）	SiTi2+Si層（10μm）
実施例１４	銅箔３１μ	Li層（2.7μm）	SiO層（2μm）	SiTi2+Si層（10μm）
実施例１５	銅箔３１μ	Li層（4.0μm）	SiO層（5μm）	SiTi2+Si層（6μm）

【０１４３】

《比較例８》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１４４】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１とまったく同様の方法で、銅箔の上にＳｉＯの蒸着層１μｍを作製した。

【０１４５】

この膜の上に同じ真空加熱蒸着装置を使用して、Ｓｎ膜を作製した。ＳｉＯのついた銅箔を真空加熱蒸着装置ＥＤ－１５００の基板にセットし、チャンバー内を1×10^{-4}ｔｏｒｒ以下の真空にした状態で高純度化学研究所製　錫（Ｓｎ）粉末（ＳＮＥ０８ＰＢ純度４Ｎ）を、蒸着レート０．６から１．５　ｎｍ／ｓｅｃ、連続蒸着時間を３０分から１時間として、膜厚が８μｍに達するまで、数回蒸着を行った。

【０１４６】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１４７】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例８用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例８）とした。

【０１４８】

《実施例１６》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１４９】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、厚み３．５μｍのリチウムの膜を作成した。

【０１５０】

次に比較例１とまったく同様の方法で、リチウムの層の上にＳｉＯの蒸着層１μｍを作製した。

【０１５１】

さらにこのＳｉＯ膜の上に比較例８と同様の方法で、厚み８μｍのＳｎの膜を作製した。

【０１５２】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１５３】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例１６用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１６）とした。

【０１５４】

《実施例１７－実施例１８》

蒸着するリチウム箔の厚みと、その上に蒸着するＳｉＯの厚み、さらにその上に蒸着するＳｎの厚みを（表５）に示すような厚みに、蒸着時間、蒸着回数などをコントロールすることで、実施例１６と同様の方法で作成した。これを試験電極５とし、これを用いて、比較例１と同じ方法でコイン電池（実施例１７－実施例１８）を作製した。

【０１５５】

《比較例９》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１５６】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず比較例１と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、ＳｉＯの蒸着層１μｍを作製した。

【０１５７】

次に実施例１と同じ方法で厚み３．５μｍのリチウムの膜を作製した。

【０１５８】

さらにこのリチウム膜の上に比較例５と同様の方法で、厚み８μｍのＳｎの膜を作製した。

【０１５９】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１６０】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例９用に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例９）とした。

【０１６１】

【表５】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の活物質層（A）	層（A）の上の活物質層（B）	層（B）の上の活物質層（C）
比較例８	銅箔３１μ	SiO層（１μｍ）	Sn層（８μｍ）	なし
比較例９	銅箔３１μ	SiO層（１μｍ）	Li層（３．５μｍ）	Sn層（８μｍ）
実施例１６	銅箔３１μ	Li層（３．５μｍ）	SiO層（１μｍ）	Sn層（８μｍ）
実施例１７	銅箔３１μ	Li層（２．７μｍ）	SiO層（２μｍ）	Sn層（４μｍ）
実施例１８	銅箔３１μ	Li層（３．０μｍ）	SiO層（３μｍ）	Sn層（３μｍ）

【０１６２】

《比較例１０》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１６３】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、それを、（株）サンバックの真空加熱蒸着装置ＥＤ－１５００の基板にセットし、チャンバー内を1×10^{-4}ｔｏｒｒ以下の真空にした状態で高純度化学（株）製酸化すず（ＳｎＯ）粉末（ＳＮＯ０２ＰＢ純度９９．９％）を、蒸着レート０．６から１．２ｎｍ／ｓｅｃ、連続蒸着時間を３０分から１時間として、膜厚が８μｍに達するまで、数回蒸着を行った。銅箔を設置する基板は２００℃以上にならないように冷却している。この膜を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【０１６４】

なお、酸化すず（ＳｎＯ）の析出方法は今回のように抵抗加熱式真空加熱蒸着もあるが、誘導加熱式の真空蒸着、電子ビーム方式による真空蒸着、ブロック状の一酸化珪素（ＳｉＯ）ターゲットを用いスパッタ装置により同様に成膜することができる。特に電子ビーム方式による真空蒸着法などは製膜速度が速くなるため実際の製造工程においては便利である。また、酸化すず（ＳｎＯ）源としてはＳｎとSnO_2の混合物でも酸化すず（ＳｎＯ）の組成に近いものが得られる。さらにＣＶＤ法、プラズマＣＶＤ法、溶射法なども使用することができる。

【０１６５】

作製した酸化物層であるＳｎＯはアモルファスである。ＳｎＯｘの酸素数ｘは厳密に１である必要は無く、膜を作製する、条件、装置などにより変化するものである。
また、膜を作製するときの条件、手法などによって、不純相が存在していたり、Ｓｎ単体やSnO_2などが微量混合していたりする場合があるが、本発明の効果にはなんら問題ない。

【０１６６】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例１０の試験電極に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例１０）とした。

【０１６７】

《実施例１９》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１６８】

（ｉｉ）試験電極の作製

まず、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、実施例１と同様の方法で、膜厚が１５μｍのリチウム膜を作製した。

【０１６９】

そのＬｉの蒸着層の上に、比較例１０と同じ方法で、ＳｎＯの蒸着層８μｍを作製した。

【０１７０】

こうして積層された極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【０１７１】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例１９用に変えたい以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例１９）とした。

【０１７２】

《実施例２０－実施例２２》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１７３】

（ｉｉ）試験電極の作製

長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず実施例１と同じ方法で、

Ｌｉの蒸着層を表６の層（Ａ）に示す各実施例の膜厚に応じ作製した。

【０１７４】

つぎに比較例１０と同じ方法で、蒸着時間、蒸着回数などを調節して、ＳｎＯの膜を表６の層（Ｂ）に示す各実施例の膜厚に応じて作成した。

【０１７５】

この極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜き、試験電極５とした。

【０１７６】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例２０実施例２２の各試験電極に変えた以外は、比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例２０－２２）とした。

【０１７７】

《比較例１１》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１７８】

（ｉｉ）試験電極の作製

まず、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、比較例１０と同じ方法で、ＳｎＯの蒸着層８μｍを作製した。

【０１７９】

このＳｎＯの上に、実施例１と同様の方法で、膜厚が１５μｍのリチウム膜を作製した。

【０１８０】

こうして積層された極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを試験電極５とした。

【０１８１】

（ｉｉｉ）電池の作製

電池の作製は試験電極５が比較例１１用に変えたい以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例１１）とした。

【０１８２】

【表６】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）
比較例１０	銅箔３１μ	SnO層（８μm）	なし	なし
比較例１１	銅箔３１μ	SnO層（８μm）	Li層（１５μm）	なし
実施例１９	銅箔３１μ	Li層（１５μm）	SnO層（８μm）	なし
実施例２０	銅箔３１μ	Li層（２２μm）	SnO層（１２μm）	なし
実施例２１	銅箔３１μ	Li層（９．２μm）	SnO層（５μm）	なし
実施例２２	銅箔３１μ	Li層（３．７μm）	SnO層（２μm）	なし

【０１８３】

《実施例２３－実施例２６》

（ｉ）リチウム電極の作製

比較例１と同様の方法で作製した。

【０１８４】

（ｉｉ）試験電極の作製

試験電極の作製には、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず表７に示されている、各実施例２３から実施例２６の層Ａの材料を示された厚みで銅箔上に作製した。各実施例において、層Ａを作製後、その層Ａの上に層Ｂの材料を示された厚みで作製した。さらに層Ｂの上に層ｃの材料を示された厚みで作製した。

【０１８５】
ここで、Ｌｉの層を作製する場合は、実施例１と同様の方法で金属リチウムの蒸着層を作製し、Ｓｉの層の場合は、比較例４と同様の方法で作製し、Ｓｎの場合は、比較例８と同様の方法で作製し、$SiTi_2$＋Ｓｉの場合は比較例６と同様の方法で作製し、炭素材料の層を作製する場合は、比較例３と同様の方法で作製し、ＳｎＯの層の場合は、比較例１０と同様の方法で作製することにした。
【０１８６】
こうして積層された各々実施例２３から実施例２６までの極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを各々実施例２３から実施例２６までの試験電極５とした。
【０１８７】
（ｉｉｉ）　電池の作製
電池の作製は試験電極５が実施例２３から実施例２６の各々の試験電極に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例２３－実施例２６）とした。
【０１８８】
【表７】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）
実施例２３	銅箔３１μ	Li層（8.0μm）	SnO層（４μm）	炭素材料の層（40μm）
実施例２４	銅箔３１μ	Li層（4.5μm）	SnO層（2μm）	Si層（４μm）
実施例２５	銅箔３１μ	Li層（5.1μm）	SnO層（2μm）	Sn層（４μm）
実施例２６	銅箔３１μ	Li層（8.8μm）	SnO層（４μm）	SiTi2+Si層（１０μm）

【０１８９】
《実施例２７－実施例６２、比較例１２－比較例１７》
次にリテンション容量を減らすための材料としてＬｉ以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属についても検討をおこなった。
【０１９０】
（アルカリ金属、アルカリ土類金属層の作製）
これら材料の層もリチウム金属膜作製と同様、抵抗加熱式の真空加熱蒸着層装置を使用した。（株）サンバックの真空加熱蒸着装置ＥＤ－１５００を用い、チャンバー内を１×１０^{-4}ｔｏｒｒ以下の真空にした状態で各材料（カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム）を原料として、蒸着レート１．５ｎｍ／ｓｅｃから３．５ｎｍ／ｓｅｃ（真空度、原料を加熱するための通電量等条件により変わる）、連続蒸着時間を１０分以下として、表８および表９に示された各実施例及び比較例における厚みに達するまで、数回繰り返し蒸着を行った。
【０１９１】
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【０１９２】
（ｉｉ）試験電極の作製
試験電極の作製には、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず表１２に示されている、各実施例２７から実施例６２の層Ａの材料を示された厚みで銅箔上に作製した。層Ａを作製後、その層Ａの上に層Ｂの材料を示された厚みで作製し、さらに層Ｂの上に層ｃの材料を示された厚みで作製した。（層Ｃの欄がなしと記載されている場合は、層Ｂの作製までで止めた）
ここで、Ｋ，Ｎａ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａのいずれかの層を作製する場合は、前記方法で蒸着層を作製した。Ｓｉの層の場合は、比較例４と同様の方法で作製し、ＳｉＯの場合は比較例１と同様の方法で作製し、炭素材料の層を作製する場合は、比較例３と同様の

方法で作製し、ＳｎＯの層の場合は、比較例１０と同様の方法で作製することにした。

【０１９３】

こうして積層された各々実施例２７から実施例６２まで、および比較例１２から比較例１７までの極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。これを各々実施例２７から実施例６２まで、および比較例１２から比較例１７までの試験電極５とした。

【０１９４】

（ｉｉｉ）　電池の作製

電池の作製は試験電極５が実施例２７から実施例６２まで、および比較例１２から比較例１７までの試験電極に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（実施例２７から実施例６２、および比較例１２から比較例１７）とした。

【０１９５】

【表８】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）
比較例１２	銅箔３１μ	Si0層（3μm）	K層（6.8μm）	なし
実施例２７	銅箔３１μ	K層（6.8μm）	Si0層（3μm）	なし
実施例２８	銅箔３１μ	K層（6.7μm）	Si0層（２μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例２９	銅箔３１μ	K層（６．９μm）	Si0層（２μm）	Si層（３μm）
比較例１３	銅箔３１μ	Si0層（3μm）	Na層（3.5μm）	なし
実施例３０	銅箔３１μ	Na層（3.5μm）	Si0層（3μm）	なし
実施例３１	銅箔３１μ	Na層（3.4μm）	Si0層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例３２	銅箔３１μ	Na層（７．２μm）	Si0層（４μm）	Si層（６μm）
比較例１４	銅箔３１μ	Si0層（10μm）	Mg層（3.5μm）	なし
実施例３３	銅箔３１μ	Mg層（3.5μm）	Si0層（10μm）	なし
実施例３４	銅箔３１μ	Mg層（1μm）	Si0層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例３５	銅箔３１μ	Mg層（２．１μm）	Si0層（４μm）	Si層（６μm）
比較例１５	銅箔３１μ	Si0層（10μm）	Ca層（６．５μm）	なし
実施例３６	銅箔３１μ	Ca層（６．５μm）	Si0層（10μm）	なし
実施例３７	銅箔３１μ	Ca層（１．８μm）	Si0層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例３８	銅箔３１μ	Ca層（３．９μm）	Si0層（４μm）	Si層（６μm）
比較例１６	銅箔３１μ	Si0層（10μm）	Sr層（8.4μm）	なし
実施例３９	銅箔３１μ	Sr層（8.4μm）	Si0層（10μm）	なし
実施例４０	銅箔３１μ	Sr層（2.4μm）	Si0層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例４１	銅箔３１μ	Sr層（5.1μm）	Si0層（４μm）	Si層（６μm）
比較例１７	銅箔３１μ	Si0層（10μm）	Ba層（9.8μm）	なし
実施例４２	銅箔３１μ	Ba層（9.8μm）	Si0層（10μm）	なし
実施例４３	銅箔３１μ	Ba層（2.8μm）	Si0層（５μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例４４	銅箔３１μ	Ba層（5.9μm）	Si0層（４μm）	Si層（６μm）

【０１９６】

【表９】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の層：（A）	層（ A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）
実施例４５	銅箔３１μ	K層（13.0μm）	SnO層（2μm）	なし
実施例４６	銅箔３１μ	K層（15.2μm）	SnO層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例４７	銅箔３１μ	K層（16.2μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）
実施例４８	銅箔３１μ	Na層（6.8μm）	SnO層（2μm）	なし
実施例４９	銅箔３１μ	Na層（7.9μm）	SnO層（2μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例５０	銅箔３１μ	Na層（8.5μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）
実施例５１	銅箔３１μ	Mg層（8.0μm）	SnO層（8μm）	なし
実施例５２	銅箔３１μ	Mg層（5.3μm）	SnO層（5μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例５３	銅箔３１μ	Mg層（2.5μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）
実施例５４	銅箔３１μ	Ca層（15.0μm）	SnO層（8μm）	なし
実施例５５	銅箔３１μ	Ca層（10μm）	SnO層（5μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例５６	銅箔３１μ	Ca層（4.6μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）
実施例５７	銅箔３１μ	Sr層（19.2μm）	SnO層（8μm）	なし
実施例５８	銅箔３１μ	Sr層（5.5μm）	SnO層（5μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例５９	銅箔３１μ	Sr層（4.6μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）
実施例６０	銅箔３１μ	Ba層（22.5μm）	SnO層（8μm）	なし
実施例６１	銅箔３１μ	Ba層（6.5μm）	SnO層（5μm）	炭素材料の層（５０μm）
実施例６２	銅箔３１μ	Ba層（7.0μm）	SnO層（2μm）	Si層（4μm）

【０１９７】
《比較例１８－比較例２１》
次にリテンション容量を減らすための材料としてＬｉの蒸着層のかわりに、リチウム金属箔を部分的に置く場合についても検討をおこなった。
【０１９８】
（ｉ）リチウム電極の作製
比較例１と同様の方法で作製した。
【０１９９】
（ｉｉ）試験電極の作製
試験電極の作製には、長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ３０μｍの銅箔を用い、まず表１３に示されている、各比較例１８から比較例２１の層Ａの材料を示された厚みで銅箔上に作製した。
【０２００】
ここで、ＳｉＯの場合は比較例１と同様の方法で作製し、ＳｎＯの層の場合は、比較例１０と同様の方法で作製することにした。
【０２０１】
こうして積層された各々比較例１８から比較例２１までの極板を内径１２ｍｍの抜き型を用い、打ち抜いた。
【０２０２】
つぎに、本城ケミカル製の厚み５０μｍのリチウム箔を、押し伸ばしていく操作を繰り返し行い、表１０の各比較例１８から２１の層Ｂに示されているリチウム箔の厚みになるようにした。その後、層Ｂに記載されているサイズのＳＵＳ製打ち抜きを用いて、各所定の大きさに打ち抜いた。
【０２０３】
これら所定の大きさに打ち抜いたＬｉ箔を比較例１８から比較例２１までの層Ａの上に軽く押さえつけた。
【０２０４】
これを各々比較例１８から比較例２１までの試験電極５とした。

【０２０５】
（ｉｉｉ）電池の作製
電池の作製は試験電極５が比較例１８から比較例２１の各々の試験電極に変えた以外は、まったく比較例１と同様の方法で作製し、コイン電池（比較例１８－比較例２１）とした。
【０２０６】
【表１０】

	試験電極構成			
	集電体	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）
比較例１８	銅箔３１μ	SiO層（10μm）	Li箔(5mmφ：37μm)	なし
比較例１９	銅箔３１μ	SiO層（6μm）	Li箔(4mmφ：35μm)	なし
比較例２０	銅箔３１μ	SiO層（3μm）	Li箔(3mmφ：31μm)	なし
比較例２１	銅箔３１μ	SnO層（8μm）	Li箔(7mmφ：44μm)	なし

【０２０７】
（コイン電池の試験）
まずＬｉ金属層またはＬｉ金属箔を試験電極に有する電池について、電池組み立て後、室温で７２時間－１４４時間、電池電圧が安定するまで保存した。これら電池は最初、電位は０Ｖ近くまで一度下がるが、その後徐々に電位が上昇していき、やがて安定に達する。
【０２０８】
なお、今回は室温での保存を選択したが、高温の状態で保存すると、より短時間で反応が進み、電池電圧が一定になる。温度としては、８０℃以内が望ましい。８０℃を越えると、電解液の分解等が促進され、電池特性が悪くなる恐れがあるため、好ましくない。
【０２０９】
これら電池電圧が安定になるまで室温で放置したあとの電池を周囲温度２０℃において、充電電流６１μＡ（電流密度０．０５ｍＡ／ｃｍ２）で、電池電圧０Ｖまで定電流充電を行い、１時間休止した後、放電電流６１μＡ、終止電圧１Ｖで放電を行う充放電を３回繰り返し行った。この時の最初の放電容量を充電容量で除した値を初回充放電効率とし、表１４に示した。
【０２１０】
（実電池の作製）
つぎに実電池での試験手順について示す。電池はここでは平板型電池を採用した。
【０２１１】
図２に、本実施例において作製した平板型非水電解質二次電池の縦断面図を示す。図２において、１１は風袋、１２は銅芯材、１３は負極剤、１４は正極合剤、１５は正極集電体、１６はセパレータ、１７、１８はリードタブである。この電池は以下のようにして作製した。
【０２１２】
活物質としてコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ２）１００重量部に、導電剤としてアセチレンブラックが３重量部、結着剤としてポリフッ化ビリニデン（ＰＶｄＦ）が固形分比で４重量部混合されてなる合剤を集電体であるアルミニウム箔（１５μｍ厚）の片面に塗着形成し、乾燥・圧延して、合剤面積が３５ｍｍ　×３５ｍｍとなるように切断し正極を得た。対向する試験電極に合わせ、単位面積当りの容量が、対向する負極の単位面積当りの容量、具体的には単極電池における３サイクル目の放電容量と１～３サイクル目までの不可逆容量の合計となるように塗着重量を調整した。
【０２１３】
負極は、各実施例および比較例の試験電極のつくりかたを集電体の両面におこなった。各層の作成方法は各実施例、比較例と同様の方法で行った。
【０２１４】
例えば、実施例７の場合、まず銅箔の片面にリチウムの蒸着層を作製し、次に裏面を同

じ条件で同じ厚みの層を作製した。つぎにそのリチウムの層の上にＳｉＯの膜を片面づつ、両面に作製し、最後のこのＳｉＯの層の上の片面に炭素材料を塗布し、乾燥後、もう一方の面に炭素材料を塗布し、最後に圧延して厚みを調節した。このように各層を両面に作製した後、その上の層を作製していくという方法で両面に作製した。作製した極板は３７ｍｍ×３７ｍｍに切断することにより得た。

【０２１５】

上記正極と負極を、厚みが２５μｍのセルガード社製ポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介して、外側に正極を配し層どうしが対向するように積層し、電極群を構成した。電極群内の水分を低減するために電極群を６０℃で１２時間真空乾燥し、電極群内の水分量を５０ｐｐｍ以下とした。乾燥させた電極群にリードタブを取り付け、アルミニウムラミネート（厚み５０μｍ）風袋１に電極群を収容して、炭酸エチレン（ＥＣ）と炭酸エチルメチル（ＥＭＣ）とを１：３の体積比で混合した溶媒中に６フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を１ｍｏｌ／ｌ溶解させた有機電解液を真空注液した。真空注液後、アルミニウムラミネートの変成ポリエチレン部分で正負極のリードを外部に取り出すように封止し、電池を組立てた。得られた電池の寸法は、幅４０ｍｍ、奥行き４０ｍｍである。

【０２１６】

これらの電池を、用いた負極（試験電極）に合せて実施例１～６２、比較例１から２１の実電池とした。

【０２１７】

これら実電池はまず、４５℃環境下で電池電圧が安定するまで（目安として４８時間－９６時間）保存し、アルカリ金属、アルカリ土類金属が反応して消費した。

【０２１８】

実電池を用い、周囲温度２５℃において、充電電流３ｍＡで４．２Ｖまで定電流充電を行い、３０分間休止した後、放電電流３ｍＡで終止電圧２．５Ｖで放電を行う定電流放電を行った。この充放電サイクルを３回繰返した。これを仕上げ充放電と呼ぶ。

【０２１９】

仕上げ充放電後の試験電池をもう一度周囲温度２５℃において、充電電流３ｍＡで４．２Ｖまで定電流充電した。この試験電池を、テフロン（登録商標）製の袋の中にピンとともに入れ、既知量のアルゴンガスを充満させた後密閉し、袋の中で電池のラミネート部にピンで押して穴を開け、電池内部のガスを放出させた。そのガス量をガスクロマトグラフィーのピーク面積比から求めた。各試験電池における仕上げ充放電後の平均値のガス量を表１１から表１４に記した。

【０２２０】

２５℃の環境下において、３００サイクルのサイクル試験をおこなった。仕上げ充放電時の３サイクル目の放電容量値を初期容量とみなし、この容量の１Ｃ相当（１時間で初期容量値に達する電流量）の電流値をサイクル試験時の充放電電流とした。（したがって、各実施例の電池により充放電電流は異なる。）

充電は、４．２Ｖカットの定電流充電、放電は、２．５Ｖカットの定電流放電で行った。充電と放電の間の休止時間は３０分とした。

【０２２１】

まずサイクル中に、短絡による電圧の急激な低下を引起した電池を不良電池とし、その発生率を求めた。さらに短絡不良を起こすことなく３００サイクルを完了できた電池に対し、その３００サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量で除することにより容量維持率を求め、その平均値を表１１から表１４に記した。

【０２２２】

次に負極板を通常露点下に置いた場合の挙動について調べた。各実施例１から実施例６２の極板及び比較例１から比較例２１の極板について作製した後に、環境温度２５℃湿度５５％の中に３時間放置した。放置後の極板についてコイン電池を作製した。方法は前記と同様である。

【０２２３】
これらコイン電池を電池電圧が安定になるまで室温で放置したあとの電池を周囲温度２０℃において、充電電流６１μＡ（電流密度０．０５ｍＡ／ｃｍ２）で、電池電圧０Ｖまで定電流充電を行い、１時間休止した後、放電電流６１μＡ、終止電圧１Ｖで放電を行う充放電を３回繰り返し行った。この時の最初の放電容量を充電容量で除した値を初回充放電効率とし、表１１から表１４に示した。
【０２２４】
以上、各比較例、実施例における、コイン電地による１サイクル目の充放電効率、および実電池による仕上げ充放電後のガス発生量、および実電池による３００サイクルでの容量維持率、３時間通常湿度環境下に放置した負極板を用いたコイン電池による１サイクル目の充放電効率について表１１から表１４にまとめて記した。
【０２２５】
【表１１】

	負極電極構成			コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)	実電池による3サイクル後の発生ガス量(μl)	実電池によるサイクル維持率（%）（３００サイクル／１サイクル目）	通常湿度に放置した負極を用いた、コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)
	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）				
比較例１	SiO層（１０μm）	なし	なし	65.9	98	75.0	66.0
実施例１	Li層（６．５μm）	SiO層（１０μm）	なし	98.9	37	83.4	98.5
比較例２	SiO層（１０μm）	Li層（６．５μm）	なし	98.9	58	76.1	充放電できず
実施例２	Li層（１３μm）	SiO層（２０μm）	なし	98.9	72	77.5	98.3
実施例３	Li層（３．８μm）	SiO層（６μm）	なし	97.6	21	85.4	97.5
実施例４	Li層（１．８μm）	SiO層（３μm）	なし	95.4	12	88.3	95.2
実施例５	Li層（０．６μm）	SiO層（１μm）	なし	95.4	5	92.2	95.3
比較例３	SiO層（１０μm）	炭素材料の層(40μm)	なし	72.7	112	72.3	72.3
実施例６	Li層（７μm）	SiO層（１０μm）	炭素材料の層(40μm)	99.0	55	81.4	98.7
実施例７	Li層（１０．７μm）	SiO層（１６μm）	炭素材料の層(40μm)	98.4	74	78.2	98.2
実施例８	Li層（４．３μm）	SiO層（６μm）	炭素材料の層(40μm)	98.6	41	83.4	98.4
実施例９	Li層（１．６μm）	SiO層（２μm）	炭素材料の層(40μm)	96.9	24	84.7	96.8
比較例４	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	なし	84.3	115	72.9	84.0
実施例１０	Li層（３．８μm）	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	98.7	49	80.1	98.5
比較例５	SiO層（４μm）	Li層（３．８μm）	Si層（６μm）	98.7	59	73.1	88.8
実施例１１	Li層（６．８μm）	SiO層（１０μm）	Si層（２μm）	98.4	48	81.7	98.1
実施例１２	Li層（１．７μm）	SiO層（１μm）	Si層（５μm）	98.8	31	83.0	98.6
実施例１３	Li層（２μm）	SiO層（０．５μm）	Si層（８μm）	98.8	62	79.2	98.7
比較例６	SiO層（２μm）	SiTi2+Si層(10μm)	なし	81.1	111	73.6	80.8
実施例１４	Li層(2.7μm)	SiO層(2μm)	SiTi2+Si層(10μm)	98.9	44	81.9	98.7
比較例７	SiO層(2μm)	Li層(2.7μm)	SiTi2+Si層(10μm)	98.9	49	74.1	87.9
実施例１５	Li層(4.0μm)	SiO層(5μm)	SiTi2+Si層(6μm)	98.2	41	82.1	98.0

【０２２６】
【表１２】

	負極電極構成			コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)	実電池による3サイクル後の発生ガス量(μl)	実電池によるサイクル維持率（%）（３００サイクル／１サイクル目）	通常湿度に放置した負極を用いた、コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)
	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）				
比較例８	SiO層（１μm）	Sn層（８μm）	なし	80.6	142	69.5	80.5
実施例１６	Li層（３．５μm）	SiO層（１μm）	Sn層（８μm）	98.8	54	79.7	98.5
比較例９	SiO層（１μm）	Li層（３．５μm）	Sn層（８μm）	98.8	56	80.9	88.2
実施例１７	Li層（２．７μm）	SiO層（２μm）	Sn層（４μm）	98.9	32	83.0	98.7
実施例１８	Li層（３．０μm）	SiO層（３μm）	Sn層（３μm）	98.5	29	83.4	98.3
比較例１０	SnO層（８μm）	なし	なし	50.3	84	73.5	50.0
実施例１９	Li層（１５μm）	SnO層（８μm）	なし	98.9	32	81.2	98.3
比較例１１	SnO層（８μm）	Li層（１５μm）	なし	98.9	51	73.7	充放電できず
実施例２０	Li層（２２μm）	SnO層（１２μm）	なし	95.3	48	79.0	94.6
実施例２１	Li層（９．２μm）	SnO層（５μm）	なし	97.4	22	83.9	97.0
実施例２２	Li層（３．７μm）	SnO層（２μm）	なし	97.5	10	86.2	97.3
実施例２３	Li層(8.0μm)	SnO層（４μm）	炭素材料の層(40μm)	98.9	38	81.7	98.4
実施例２４	Li層(4.5μm)	SnO層(2μm)	Si層（４μm）	98.4	34	81.2	98.1
実施例２５	Li層(5.1μm)	SnO層(2μm)	Sn層（４μm）	98.3	37	79.3	98.0
実施例２６	Li層(8.8μm)	SnO層（４μm）	SiTi2+Si層（１０μm）	98.5	56	80.9	98.1

【０２２７】

【表１３】

	負極電極構成			コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)	実電池による3サイクル後の発生ガス量(μl)	実電池によるサイクル維持率（%）（３００サイクル／１サイクル目）	通常湿度に放置した負極を用いた、コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)
	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）				
実施例２７	K層(6.8μm)	SiO層(3μm)	なし	99.0	14	85.9	98.6
比較例１２	SiO層(3μm)	K層(6.8μm)	なし	98.9	21	76.5	充放電できず
実施例２８	K層(6.7μm)	SiO層（２μm）	炭素材料の層（５０μm）	98.8	39	83.3	98.5
実施例２９	K層（６．９μm）	SiO層（２μm）	Si層（３μm）	98.9	29	81.4	98.7
実施例３０	Na層(3.5μm)	SiO層(3μm)	なし	98.2	12	86.4	97.8
比較例１３	SiO層(3μm)	Na層(3.5μm)	なし	98.2	18	76.7	充放電できず
実施例３１	Na層(3.4μm)	SiO層(2μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.8	35	84.0	98.7
実施例３２	Na層（７．２μm）	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	99.1	52	79.1	98.9
実施例３３	Mg層(3.5μm)	SiO層(10μm)	なし	99.0	41	82.1	98.4
比較例１４	SiO層(10μm)	Mg層(3.5μm)	なし	98.2	65	75.2	充放電できず
実施例３４	Mg層(1μm)	SiO層(2μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.7	37	84.2	98.6
実施例３５	Mg層（２．１μm）	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	99.1	55	80.4	99.0
実施例３６	Ca層（６．５μm）	SiO層(10μm)	なし	98.9	42	81.8	98.5
比較例１５	SiO層(10μm)	Ca層（６．５μm）	なし	98.9	68	75.1	充放電できず
実施例３７	Ca層（１．８μm）	SiO層(2μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.1	38	83.4	97.8
実施例３８	Ca層（３．９μm）	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	98.9	57	79.3	98.5
実施例３９	Sr層(8.4μm)	SiO層(10μm)	なし	98.9	46	79.3	98.4
比較例１６	SiO層(10μm)	Sr層(8.4μm)	なし	98.9	72	75.3	充放電できず
実施例４０	Sr層(2.4μm)	SiO層(2μm)	炭素材料の層（５０μm）	96.9	41	82.4	96.7
実施例４１	Sr層(5.1μm)	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	98.8	63	78.3	98.4
実施例４２	Ba層(9.8μm)	SiO層(10μm)	なし	99.0	48	78.2	98.4
比較例１７	SiO層(10μm)	Ba層(9.8μm)	なし	99.0	75	75.2	充放電できず
実施例４３	Ba層(2.8μm)	SiO層（５μm）	炭素材料の層（５０μm）	98.6	58	81.3	98.5
実施例４４	Ba層(5.9μm)	SiO層（４μm）	Si層（６μm）	99.0	64	78.7	98.7

【０２２８】

【表１４】

	負極電極構成			コイン電池による１サイクル目の充放電効率(%)	実電池による３サイクル後の発生ガス量(μl)	実電池によるサイクル維持率（%）（３００サイクル／１サイクル目）	通常湿度に放置した負極を用いた、コイン電池による１サイクル目の 充放電効率(%)
	集電体の上の層：（A）	層（A）の上の層：（B）	層（B）の上の層：（C）				
実施例４５	K層 (13.0μm)	SnO層 (2μm)	なし	98.2	11	84.8	97.1
実施例４６	K層 (15.2μm)	SnO層 (2μm)	炭素材料の層（５０μm）	99.0	39	81.4	98.2
実施例４７	K層 (16.2μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	99.0	38	80.8	98.1
実施例４８	Na層 (6.8μm)	SnO層 (2μm)	なし	98.4	9	85.9	98.2
実施例４９	Na層 (7.9μm)	SnO層 (2μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.9	35	82.2	98.5
実施例５０	Na層 (8.5μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	98.7	34	81.5	98.3
実施例５１	Mg層 (8.0μm)	SnO層 (8μm)	なし	98.3	35	80.7	97.8
実施例５２	Mg層 (5.3μm)	SnO層 (5μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.4	51	80.3	98.1
実施例５３	Mg層 (2.5μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	98.8	34	83.4	98.6
実施例５４	Ca層 (15.0μm)	SnO層 (8μm)	なし	98.9	38	80.1	97.6
実施例５５	Ca層 (10μm)	SnO層 (5μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.7	52	79.8	97.4
実施例５６	Ca層 (4.6μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	98.9	35	82.6	98.5
実施例５７	Sr層 (19.2μm)	SnO層 (8μm)	なし	97.8	42	79.5	97.1
実施例５８	Sr層 (5.5μm)	SnO層 (5μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.2	57	78.0	97.9
実施例５９	Sr層 (4.6μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	94.2	39	80.5	94.0
実施例６０	Ba層 (22.5μm)	SnO層 (8μm)	なし	98.4	44	80.5	97.1
実施例６１	Ba層 (6.5μm)	SnO層 (5μm)	炭素材料の層（５０μm）	98.8	60	79.3	98.2
実施例６２	Ba層 (7.0μm)	SnO層 (2μm)	Si層 (4μm)	99.1	42	80.6	98.5
比較例１８	SiO層 (10μm)	Li箔 (5mmφ：37μm)	なし	96.5	76	75.3	65.8
比較例１９	SiO層 (6μm)	Li箔 (4mmφ：35μm)	なし	96.9	45	75.4	66.2
比較例２０	SiO層 (3μm)	Li箔 (3mmφ：31μm)	なし	97.3	27	75.2	67.4
比較例２１	SnO層 (8μm)	Li箔 (7mmφ：44μm)	なし	96.3	68	73.7	50.4

【０２２９】
比較例のアルカリ金属、アルカリ土類金属が存在しない負極に対し、実施例のいずれの場合においても、コイン電池での１サイクル目の充放電効率は格段に向上していることが認められた。

【０２３０】
なお、実施例１から実施例６２の充放電効率はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の量を適宜調節することにより、さらに充放電効率が向上させることができる。

【０２３１】
実電池の仕上げ充放電後のガス発生量に関して、比較例１と実施例１および比較例２を比べると、比較例１よりも他の２つの場合においてガス発生量は格段に少なくなっている

ことがあきらかになった。これらにおいてはＳｉＯの厚みは１０μｍで同等であるため、このガス発生量の差は、リチウムの層が有る場合無い場合の差であることが確認できた。

【０２３２】

また、実施例１と比較例２の場合を比べると、実施例１のほうがガス発生量が少ない。

【０２３３】

これは、比較例２の場合は、電池にした場合に負極の最表面の層が金属リチウムであり、この層と電解液との反応が、実施例１のようにＬｉの層の上をＳｉＯの層が覆っている場合よりも、おこりやすいことによる。

【０２３４】

このように比較例１と比べるとガス量は、実施例１および比較例２ともに抑制されているが、ガス量の観点から述べると、実施例１のようにＬｉの表面がＳｉＯで覆われている構成の方がより効果的であることがわかった。

【０２３５】

また、この結果は、

ＳｉＯｘ層と炭素材料層とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との組み合わせの場合（比較例３と実施例６）

ＳｉＯｘ層とＳｉ層とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との組み合わせの場合（比較例４と比較例５、実施例１０）

ＳｉＯｘ層と$SiTi_2$合金＋Ｓｉ層とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との組み合わせの場合（比較例６と比較例７、実施例１４）

ＳｉＯｘ層とＳｎ層とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との組み合わせの場合（比較例８と比較例９および実施例１６）

ＳｎＯｘ層とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との組み合わせの場合（比較例１０と比較例１１および実施例１９）の其々の場合でも同様の結果となっっており、また他の実施例においても比較例と比べると、負極材料の層のあつみ、容量がことなっているにしても、アルカリ金属やアルカリ土類金属の層が無い場合と比べると、ガス量は抑制されているのはあきらかである。

【０２３６】

以上のことから、本特許の構成をした負極をもちいると、初期のガス発生を抑制する効果があることがあきらかになった。

【０２３７】

サイクル維持率もガス発生量と同様、負極上に構成されている材料や量により変化する。そこで、材料や量が同じものどうしで比べる。

【０２３８】

比較例１、比較例２および比較例１８と実施例１を比べると、どの比較例よりも実施例１のほうがサイクル維持率は向上していることがあきらかになった。これら３つの例においては最初のＳｉＯの厚みは１０μｍで同等であるため、この差は、リチウムの層が有る場合と無い場合の差であると考えられる。

【０２３９】

また、実施例３３、実施例３６、実施例３９および実施例４２のようにリチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属の層を使用していても、比較例と比べてサイクル維持率が向上していることがわかった。

【０２４０】

他の場合を比べても前記と同様の傾向になっていることが認められ、このことから、本特許のような負極板を用いた電池を使うことで、サイクル維持率は向上することがあきらかになった。

【０２４１】

なお、比較例１８から比較例２１のように、極板の一部にリチウム金属を押し付けた場合について、１サイクル目の充放電効率や、３サイクル後のガス発生量に関しては、比較的良好ではあるが、実電池における３００サイクル後の容量維持率においては、効果が認

められなかった。

【０２４２】

３時間通常湿度下においた後の負極板を用いて充放電をおこなった場合、どの実施例においても、放置しなかった場合とほぼ同じ充放電効率を示し、その後も良好な充放電特性をしめした。一方比較例のように最表面がアルカリ金属およびアルカリ土類金属の場合、通常湿度下におくと、３０分もしないうちに表面が変色し、空気中の水分などと反応してしまってることがわかった。これらをもちいて電池を組んでも、最初の充電さえまともにおこなうことができなかった。これは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の表面が絶縁物で覆われてしまい、極板の抵抗が著しく増加したために、電流を流せなかったと推察される。

【０２４３】

また比較例１８から比較例２１のような場合は、リチウム金属が一部にしか存在していないため、残りの部分で充放電はおこなわれたが、極板としての抵抗は高く、充放電効率も悪かった。

【０２４４】

また、比較例５，比較例７，比較例９，比較例１１については、金属リチウムの上に酸化物ではないが、何らかの層で覆われているため、まったく空気中に露出しているわけではないが、それでも、水分等を通してしまうために、反応してしまい、充放電効率は悪くなり、極板の抵抗も上昇してしまった。

【０２４５】

この結果から、アルカリ金属やアルカリ土類金属の上にＳｉやＳｎなどの酸化物で覆うことで、通常湿度下に一度暴露しても、電池として使用することができることがわかった。

【０２４６】

以上の結果から、本特許のような構成をもつ負極をもちいることで、ＳｉやＳｎの酸化物のような大きな不可逆容量を自由に減らすことができ、かつ初期の充放電時のガス発生量をへらせ、さらに充放電を繰り返した場合でも放電容量の低下を抑制することができる。

【０２４７】

なお、本実施例において、同じ構成で各層の厚みをかえて実験をおこなっているが、この結果はすべて前記効果を有していることを示している。このことから本実施例に記載されている以外の厚みでおこなっても本特許でいう概念が同じであれば同じ効果を得ることができる。

【０２４８】

本発明の非水電解質二次電池用負極を使用した非水電解質二次電池は、携帯電話を始めとするポータブル機器等の電源として有用である。

【図面の簡単な説明】

【０２４９】

【図１】本実施例で作製したコイン電池の縦断面図

【図２】本実施例において作製した平板型非水電解質二次電池の縦断面図

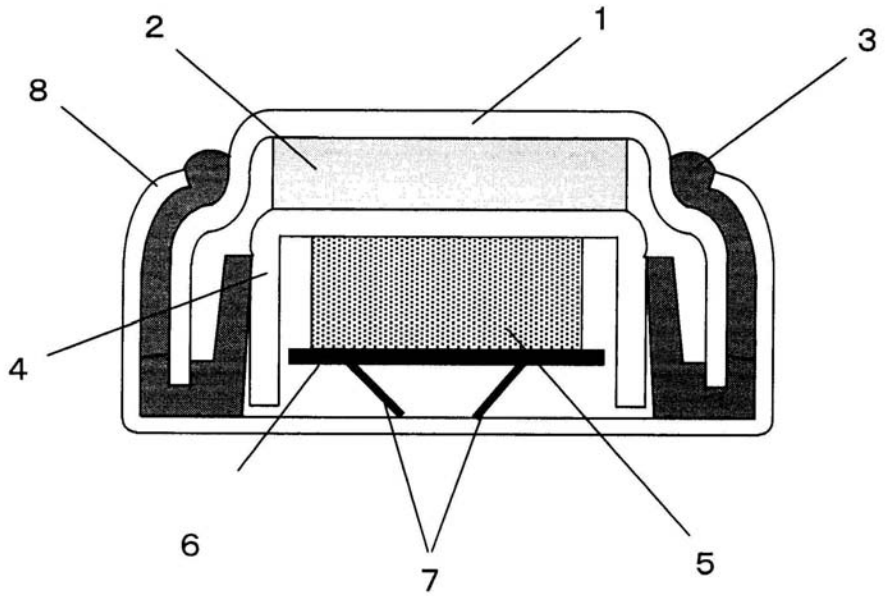
【符号の説明】

【０２５０】

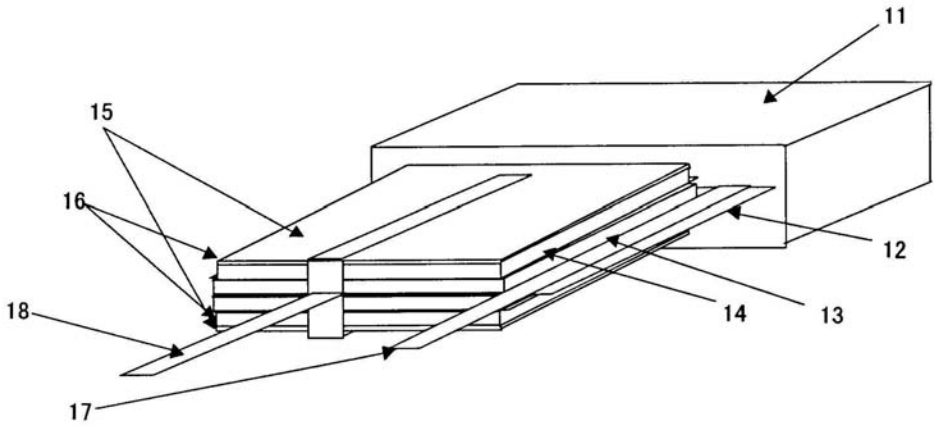
１　ケース
２　リチウム電極
３　ガスケット
４　セパレータ
５　試験電極
６　ＳＵＳ板
７　さらばね
８　ケース

１１　風袋
１２　銅芯材
１３　負極剤
１４　正極合剤
１５　正極集電体
１６　セパレータ
１７、１８　リードタブ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　芳澤　浩司
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AL02 AL06 AL12 AL18 AM03 AM05 AM07
BJ12 CJ28
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12 DA03
FA02 FA18 GA27