

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5298609号
(P5298609)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02	A
	HO 1 M 2/02	F

請求項の数 19 (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2008-100185 (P2008-100185)
 (22) 出願日 平成20年4月8日(2008.4.8)
 (65) 公開番号 特開2009-252579 (P2009-252579A)
 (43) 公開日 平成21年10月29日(2009.10.29)
 審査請求日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (74) 代理人 100109656
 弁理士 三反崎 泰司
 (74) 代理人 100130915
 弁理士 長谷部 政男
 (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 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極および負極と共に電解液を備え、
 前記負極は、負極集電体上に負極活物質層を有し、
 前記負極活物質層は、ケイ素(Si)を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含
 むと共に、前記負極集電体に連結されており、
 前記負極活物質は、複数の粒子状であり、その負極活物質のうちの少なくとも一部は、
 前記負極集電体の表面に沿った方向において扁平状をなしており、
 X線回折によって得られる前記負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半
 値幅(2θ)は、12°以下である、
 二次電池。

【請求項2】

前記負極活物質は、ケイ素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1
 種であり、前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面のうちの少なくとも一部におい
 て合金化している、請求項1記載の二次電池。

【請求項3】

前記負極活物質層は、多層構造を有する部分を含む、請求項1記載の二次電池。

【請求項4】

前記負極活物質層は、その内部に空隙を有する、請求項1記載の二次電池。

【請求項5】

前記負極活物質層は、前記負極集電体に接触している部分と、前記負極集電体に接触していない部分とを有する、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 6】

X 線回折によって得られる前記負極活物質の (1 1 1) 結晶面における回折ピークの半値幅 (2) は、0 . 6 ° 以上 5 ° 以下である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 7】

X 線回折によって得られる前記負極活物質の (1 1 1) 結晶面に起因する結晶子サイズは、1 0 n m 以上である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 8】

X 線回折によって得られる前記負極活物質の (1 1 1) 結晶面に起因する結晶子サイズは、2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下である、請求項 1 記載の二次電池。 10

【請求項 9】

前記負極活物質は、酸素を構成元素として有し、前記負極活物質中における酸素の含有量は、1 . 5 原子数 % 以上 4 0 原子数 % 以下である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 0】

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量は、それ以外の領域における酸素の含有量よりも高い、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 1】

前記負極活物質は、鉄、ニッケル、モリブデン、チタン、クロム、コバルト、銅、マンガ 20
ン、亜鉛、ゲルマニウム、アルミニウム、ジルコニウム、銀、スズ、アンチモンおよび
タングステ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する、請
求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記負極活物質は、金属元素を構成元素として有する部分を含み、その部分は、合金状
態あるいは化合物状態である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 3】

前記負極活物質層は、溶射法によって形成されている、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 4】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ R z は、1 . 5 μ m 以上である、請求項 1 記載の 30
二次電池。

【請求項 1 5】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ R z は、3 μ m 以上 3 0 μ m 以下である、請求項
1 記載の二次電池。

【請求項 1 6】

前記正極、前記負極および前記電解液は、円筒型あるいは角型の外装部材の内部に収納
され、前記外装部材は、鉄あるいは鉄合金を含有する、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 7】

リチウムイオン二次電池である、請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 1 8】

負極集電体上に負極活物質層を有し、
前記負極活物質層は、ケイ素を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含むと共に、
前記負極集電体に連結されており、

前記負極活物質は、複数の粒子状であり、その負極活物質のうちの少なくとも一部は、
前記負極集電体の表面に沿った方向において扁平状をなしており、

X 線回折によって得られる前記負極活物質の (1 1 1) 結晶面における回折ピークの半
値幅 (2) は、1 2 ° 以下である、

二次電池用負極。

【請求項 1 9】

請求項 1 ないし請求項 1 7 のうちのいずれか 1 項に記載された二次電池を備えた、電子 50

機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極集電体上に負極活物質層を有する二次電池用負極、およびそれを備えた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラ、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。

10

【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】

リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えている。負極は、負極集電体上に負極活物質層を有しており、その負極活物質層は、充放電反応に寄与する負極活物質を含んでいる。

20

【0005】

負極活物質としては、炭素材料が広く用いられている。しかしながら、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（ 4199 mAh/g ）は黒鉛の理論容量（ 372 mAh/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。

【0006】

負極活物質としてケイ素を用いる場合には、負極活物質層の形成方法として蒸着法が用いられている。負極活物質層が負極集電体に連結されて一体化するため、充放電時において負極活物質層が膨張および収縮しにくくなるからである。しかしながら、蒸着法を用いてケイ素を堆積させた場合には、そのケイ素膜が非結晶性（非晶質）になることが懸念される。非晶質のケイ素膜では、物性が経時変化しやすいと共に、負極集電体に対する負極活物質層の密着強度が酸化の影響を受けて低下しやすいため、二次電池の重要な特性であるサイクル特性や充放電特性などが低下する可能性があるからである。

30

【0007】

なお、負極活物質としてケイ素を用いることに関しては、既にいくつかの技術が提案されている。具体的には、負極活物質の組成について、ケイ素と共に遷移金属元素を構成元素として有する負極活物質を用いる技術（例えば、特許文献1参照。）が知られている。また、負極活物質の堆積方法について、ケイ素を主成分とする粒子を熔融あるいは蒸発させずに気流中に分散させて、それを負極集電体の表面に吹き付けてケイ素を堆積させる技術（例えば、特許文献2参照。）が知られている。さらに、負極活物質の結晶状態について、非晶質あるいは微結晶性のケイ素を用いる技術（例えば、特許文献3参照。）や、結晶性（ラマンシフト = $490 \text{ cm}^{-1} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ およびピーク半値幅 = $10 \text{ cm}^{-1} \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ）のケイ素を用いる技術（例えば、特許文献4参照。）が知られている。

40

【特許文献1】特開2003-007295号公報

【特許文献2】特開2005-310502号公報

【特許文献3】特開2002-083594号公報

【特許文献4】特開2007-194207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

近年、ポータブル電子機器は益々高性能化および多機能化しており、その消費電力は増大する傾向にあるため、二次電池の充放電が頻繁に繰り返され、そのサイクル特性が低下しやすい状況にある。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。この場合には、優れたサイクル特性を得るために、初回充放電特性を向上させることも重要である。

【0009】

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、サイクル特性および初回充放電特性を向上させることが可能な二次電池用負極および二次電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の二次電池用負極は、負極集電体上に負極活物質層を有し、負極活物質層がケイ素を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含むと共に負極集電体に連結されており、負極活物質が複数の粒子状であり、その負極活物質のうちの少なくとも一部が負極集電体の表面に沿った方向において扁平状をなしており、X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)が12°以下のものである。また、本発明の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えたものであって、負極が上記した構成を有するものである。また、本発明の電子機器は、本発明の二次電池を備えたものである。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の二次電池用負極によれば、負極活物質層がケイ素を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含むと共に負極集電体に連結されている。また、複数の粒子状の負極活物質のうちの少なくとも一部が負極集電体の表面に沿った方向において扁平状をなしており、X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)が12°以下である。この場合には、負極活物質が非結晶性(非晶質)である場合や、負極活物質層が負極集電体に連結されていない場合と比較して、負極活物質の物性が経時変化しにくくなると共に、充放電時において負極活物質層が膨張および収縮しにくくなる。したがって、本発明の二次電池用負極を用いた二次電池およびその二次電池を備えた電子機器によれば、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。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】

図1は、本発明の一実施の形態に係る負極の断面構成を表している。この負極は、例えば二次電池などの電気化学デバイスに用いられるものであり、一对の面を有する負極集電体1と、それに設けられた負極活物質層2とを有している。

【0015】

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って構成されているのが好ましい。このような金属材料としては、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどが挙げられ、中でも、銅が好ましい。高い電気伝導性が得られるからである。

40

【0016】

特に、金属材料は、電極反応物質と金属間化合物を形成しない1種あるいは2種以上の金属元素を構成元素として有しているのが好ましい。電極反応物質と金属間化合物を形成すると、電気化学デバイスの動作時(例えば二次電池の充放電時)に、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、集電性が低下したり、負極活物質層2が負極集電体1から剥離する可能性があるからである。このような金属元素としては、例えば、

50

銅、ニッケル、チタン、鉄あるいはクロムなどが挙げられる。

【0017】

また、金属材料は、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構成元素として有しているのが好ましい。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化合物を形成せず、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が負極活物質としてケイ素を含む場合には、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。

【0018】

なお、負極集電体1は、単層構造あるいは多層構造のいずれを有していてもよい。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、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。

【0019】

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して凹凸を設ける方法である。電解法を使用して作製された銅箔は、一般に「電解銅箔」と呼ばれている。この他、粗面化の方法としては、例えば、圧延銅箔をサンドブラスト処理する方法なども挙げられる。

【0020】

この負極集電体1の表面の十点平均粗さRzは、1.5 μm以上であるのが好ましく、1.5 μm以上40 μm以下であるのがより好ましく、3 μm以上30 μm以下であるのがさらに好ましい。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。詳細には、十点平均粗さRzが1.5 μmよりも小さいと、十分な密着性が得られない可能性がある。また、十点平均粗さRzが40 μmよりも大きいと、かえって密着性が低下する可能性がある。

【0021】

負極活物質層2は、例えば、溶射法によって形成されたものである。具体的には、負極活物質層2は、結晶性の負極活物質を含んでおり、負極集電体1に連結されている。この「負極集電体1に連結されている」とは、結晶性の負極活物質が負極集電体1上に直接形成（堆積）されている態様を意味する。よって、溶射法以外の方法（例えば塗布法や焼結法など）を用いた結果、負極活物質が他の材料（例えば負極結着剤など）を介して負極集電体1に間接的に連結されていたり、単に負極活物質が負極集電体1の表面に隣接しているにすぎないものは、上記した態様に含まれない。負極活物質層2が負極集電体1に連結されているのは、その負極活物質層2が負極集電体1に対して物理的に固定されるため、電極反応時において負極活物質層2が膨張および収縮しにくくなるからである。

【0022】

負極活物質が結晶性であるかどうかは、例えば、X線回折によって確認することができる。具体的には、X線回折によってシャープなピークが観察されれば、負極活物質は結晶性を有している。

【0023】

なお、負極活物質層2は、少なくとも一部において負極集電体1に連結されていればよい。一部だけでも負極集電体1に連結されていれば、全く連結されていない場合と比較して、負極集電体1に対する負極活物質層2の密着強度が向上するからである。負極活物質層2が一部において負極集電体1に連結されている場合、その負極活物質層2は、負極集電体1に接触する部分と、負極集電体1に接触しない部分を有することになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

負極活物質層 2 が非接触部分を有していない場合には、その負極活物質層 2 が全体に渡って負極集電体 1 に接触するため、両者の間における電子伝導性が高くなる。その一方で、電極反応時において負極活物質層 2 が膨張および収縮した場合に逃げ場（緩和スペース）がないため、その膨張および収縮時における応力の影響を受けて負極集電体 1 が変形する可能性がある。

【 0 0 2 5 】

これに対して、負極活物質層 2 が非接触部分を有している場合には、電極反応時において負極活物質層 2 が膨張および収縮した場合の逃げ場（緩和スペース）が存在するため、膨張および収縮時における応力の影響を受けて負極集電体 1 が変形しにくくなる。その一方で、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との間には接触していない部分があるため、両者の間における電子伝導性が低くなる可能性がある。

10

【 0 0 2 6 】

この負極活物質層 2 は、例えば、負極集電体 1 の両面に設けられている。ただし、負極活物質層 2 は、負極集電体 1 の片面だけに設けられていてもよい。

【 0 0 2 7 】

負極活物質層 2 は、負極集電体 1 との界面のうち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。電極反応時において負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなるため、その負極活物質層 2 の破損が抑制されるからである。また、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。この「合金化」とは、負極集電体 1 の構成元素と負極活物質層 2 の構成元素とが完全な合金を形成している場合だけでなく、両者の構成元素が混在状態にある場合も含む。この場合には、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、両者の構成元素が拡散しあってもよい。

20

【 0 0 2 8 】

この負極活物質層 2 は、負極活物質の 1 回の堆積工程によって形成された単層構造を有していてもよいし、複数回の堆積工程によって形成された多層構造を有していてもよい。この場合には、負極活物質層 2 が多層構造を有する部分を一部に含んでもよい。ただし、堆積時に高熱を伴う場合には、負極集電体 1 が熱的ダメージを受けることを抑制するために、負極活物質層 2 が多層構造を有しているのが好ましい。負極活物質の堆積工程を複数回に分割して行うことにより、その堆積工程を 1 回で行う場合と比較して、負極集電体 1 が高熱に晒される時間が短くなるからである。

30

【 0 0 2 9 】

また、負極活物質層 2 は、その内部に空隙を有しているのが好ましい。空隙は電極反応時において負極活物質層 2 が膨張および収縮した場合の逃げ場（緩和スペース）として働くため、その負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなるからである。

【 0 0 3 0 】

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として、ケイ素を構成元素として有する材料を含有している。電極反応物質を吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。このような材料は、ケイ素の単体、合金あるいは化合物のいずれであってもよく、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。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

40

【 0 0 3 1 】

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。

【 0 0 3 2 】

50

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、スズ (Sn)、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン (Mn)、亜鉛、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) およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を有するものなどが挙げられる。

【0033】

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、酸素および炭素 (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、ケイ素の合金について説明した一連の元素の1種あるいは2種以上を含んでいてもよい。

【0034】

この負極活物質は、複数の粒子状をなしている。この場合には、粒子状の負極活物質がどのような形状をなしていてもよいが、中でも、負極活物質のうちの少なくとも一部が扁平状をなしているのが好ましい。この「扁平状」とは、負極集電体1の表面に沿った方向に長軸を有すると共にその表面と交差する方向に短軸を有する形状をなしていることを意味する。この扁平形状は、溶射法を用いて負極活物質層2が形成された場合において負極活物質の形状に見られる特徴である。溶射法を用いて負極活物質層2を形成する際に、その形成材料の溶融温度を高くすれば、粒子状の負極活物質が扁平状になりやすい傾向にある。複数の粒子状の負極活物質が扁平状をなしていると、負極活物質同士が横方向において重なって接触しやすくなる（接触点が増える）ため、負極活物質層2内の電子伝導性が高くなる。

【0035】

X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)は、20°以下であるのが好ましく、0.6°以上20°以下であるのがより好ましい。負極活物質の結晶性が確保されるからである。

【0036】

また、X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面に起因する結晶子サイズは、10nm以上であるのが好ましく、10nm以上150nm以下であるのがより好ましく、20nm以上100nm以下であるのがさらに好ましい。負極活物質の結晶性が確保されると共に、電極反応時において電極反応物質(例えば二次電池におけるリチウムイオン)の拡散性が向上するからである。詳細には、結晶子サイズが10nmよりも小さいと、電極反応物質の拡散性が低下する可能性がある。また、結晶子サイズが150nmよりも大きいと、電極反応時において負極活物質層2の膨張および収縮を抑制しにくくなると共に負極活物質が割れる可能性がある。

【0037】

負極活物質は、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。

【0038】

負極活物質中における酸素の含有量は、1.5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、酸素含有量が1.5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ない可能性がある。また、酸素含有量が40原子数%よりも多いと、抵抗が増大しすぎる可能性がある。なお、電気化学デバイスにおいて負極が電解液と共に用いられる場合には、その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に含めないこととする。すなわち、負極活物質中における酸素の含有量を算出する場合には、上記した被膜中の酸素は含めない。

【0039】

酸素を有する負極活物質は、例えば、負極材料を堆積させる際に、チャンバ内に連続的に酸素ガスを導入することによって形成可能である。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

10

20

30

40

50

水蒸気など)を導入してもよい。

【0040】

また、負極活物質は、その厚さ方向において、酸素を有する酸素含有領域を有し、その酸素含有領域における酸素の含有量は、それ以外の領域における酸素の含有量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有している場合に、その酸素の含有量が酸素含有領域における酸素の含有量よりも低くなっていることは言うまでもない。

【0041】

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、負極活物質が、第1の酸素含有領域(より低い酸素含有量を有する領域)と、それよりも高い酸素含有量を有する第2の酸素含有領域(より高い酸素含有量を有する領域)とを有しているのが好ましい。この場合には、第1の酸素含有領域によって第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量は、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量は、例えば、上記した負極活物質が酸素を有する場合の含有量と同様である。

【0042】

第1および第2の酸素含有領域を有する負極活物質は、例えば、負極材料を堆積させる際に、チャンバ内に断続的に酸素ガスを導入したり、チャンバ内に導入する酸素ガスの量を変化させることによって形成可能である。もちろん、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有量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。

【0043】

なお、第1および第2の酸素含有領域の間では、酸素の含有量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。特に、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、酸素の含有量も連続的に変化していてもよい。第1および第2の酸素含有領域は、酸素ガスの導入量を断続的に変化させた場合には、いわゆる「層」となり、一方、酸素ガスの導入量を連続的に変化させた場合には、「層」というよりもむしろ「層状」となる。後者の場合には、負極活物質中において酸素の含有量が高低を繰り返しながら分布する。この場合には、第1および第2の酸素含有領域の間において、酸素の含有量が段階的あるいは連続的に変化しているのが好ましい。酸素の含有量が急激に変化すると、イオンの拡散性が低下したり、抵抗が増大する可能性があるからである。

【0044】

また、負極活物質は、鉄、ニッケル、モリブデン、チタン、クロム、コバルト、銅、マンガ、ン、亜鉛、ゲルマニウム、アルミニウム、ジルコニウム、銀、スズ、アンチモンおよびタングステンからなる群のうち少なくとも1種の金属元素を構成元素として有しているのが好ましい。負極活物質の結着性が向上し、負極活物質層2の膨張および収縮が抑制され、負極活物質の抵抗が低下するからである。負極活物質中における金属元素の含有量は、任意に設定可能である。ただし、負極が二次電池に用いられる場合には、金属元素の含有量が多くなりすぎると、所望の電池容量を得るために負極活物質層2を厚くしなければならぬため、負極活物質層2が負極集電体1から剥がれたり、割れる可能性がある。

【0045】

上記した金属元素を有する負極活物質は、例えば、溶射法を用いて負極材料を堆積させる際に、合金粒子を形成材料として用いることによって形成可能である。

【0046】

なお、負極活物質がケイ素と共に金属元素を有する場合には、負極活物質層2の全体がケイ素と金属元素とを有していてもよいし、一部だけがケイ素と金属元素とを有していてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

負極活物質のうちの一部がケイ素と金属元素とを有する場合としては、例えば、粒子状の負極活物質のうちの一部がケイ素と金属元素とを有する場合が挙げられる。この場合における粒子状の負極活物質の結晶状態は、完全な合金が形成された合金状態であってもよいし、完全な合金が形成されるまでに至らず、ケイ素と金属元素とが混在している化合物状態（相分離状態）であってもよい。ケイ素と共に金属元素を有する負極活物質の結晶状態については、例えば、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy : E D X）によって確認することができる。

【 0 0 4 8 】

なお、負極活物質層 2 は、例えば、溶射法を用いて形成された部分と共に、溶射法以外の他の方法を用いて形成された部分を含んでいてもよい。このような他の方法としては、例えば、気相法、液相法、塗布法あるいは焼成法、またはそれらの 2 種以上の方法を用いて形成される。

10

【 0 0 4 9 】

気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、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（Chemical Vapor Deposition : C V D）法あるいはプラズマ化学気相成長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できる。塗布法とは、例えば、粒子状の負極活物質を結着剤などと混合したのち、溶剤に分散させて塗布する方法である。焼成法とは、例えば、塗布法を用いて塗布したのち、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、公知の手法を使用可能であり、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が挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

なお、負極活物質は、ケイ素を構成元素として有する材料の他に、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な他の材料を含有していてもよい。このような他の材料としては、例えば、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能であると共に金属元素および半金属元素のうち少なくとも 1 種を構成元素として含有する材料（ケイ素を構成元素として有する材料を除く）が挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度が得られるので好ましい。この材料は、金属元素あるいは半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、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ようなものでもよい。

30

【 0 0 5 1 】

上記した金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、電極反応物質と合金を形成することが可能な金属元素あるいは半金属元素が挙げられる。具体的には、マグネシウム（M g）、ホウ素、アルミニウム、ガリウム（G a）、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛（P b）、ビスマス、カドミウム（C d）、銀、亜鉛、ハフニウム（H f）、ジルコニウム（Z r）、イットリウム（Y）、パラジウム（P d）あるいは白金（P t）などであり、中でもスズが好ましい。電極反応物質を吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。スズを含有する材料としては、例えば、スズの単体、合金あるいは化合物や、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材料が挙げられる。

40

【 0 0 5 2 】

スズの合金としては、例えば、スズ以外の構成元素として、ケイ素、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン、亜鉛、インジウム、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス、アンチモンおよびクロムからなる群のうち少なくとも 1 種を有するものが挙げられる。スズの化合物としては、例えば、スズ以外の構成元素として、酸素あるいは炭素を有するものなどが挙げられる。なお、スズの化合物は、例えば、スズ以外の構成元素として、スズの合金について説明した一連の元素のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含有していてもよい。スズの合金あるいは化合物の一例としては、 $S n S i O_3$ 、 $L i S n O$ あるいは $M g_2$

50

Snなどが挙げられる。

【0053】

特に、スズを構成元素として有する材料としては、例えば、スズを第1の構成元素とし、それに加えて第2および第3の構成元素を有するものが好ましい。第2の構成元素は、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム(V)、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ(Nb)、モリブデン、銀、インジウム、セリウム(Ce)、ハフニウム、タンタル(Ta)、タングステン(W)、ビスマスおよびケイ素からなる群のうちの少なくとも1種である。第3の構成元素は、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリン(P)からなる群のうちの少なくとも1種である。第2および第3の構成元素を有することにより、サイクル特性が向上するからである。

10

【0054】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を構成元素として有し、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、スズおよびコバルトの合計に対するコバルトの割合($C_o / (S_n + C_o)$)が30質量%以上70質量%以下であるSnCoC含有材料が好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。

【0055】

このSnCoC含有材料は、必要に応じて、さらに他の構成元素を有していてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン、ガリウムあるいはビスマスなどが好ましく、それらの2種以上を有していてもよい。より高い効果が得られるからである。

20

【0056】

なお、SnCoC含有材料は、スズ、コバルトおよび炭素を含む相を有しており、その相は、低結晶性あるいは非晶質な相であるのが好ましい。この相は、電極反応物質と反応可能な反応相であり、これによって優れたサイクル特性が得られるようになっている。この相のX線回折によって得られる回折ピークの半値幅は、特定X線としてCuK α 線を用い、挿引速度を1°/minとした場合に、回折角2 θ で1.0°以上であることが好ましい。リチウムがより円滑に吸蔵および放出されると共に、電解質との反応性が低減されるからである。

【0057】

X線回折によって得られた回折ピークがリチウムと反応可能な反応相に対応するものであるか否かは、リチウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートと比較することによって容易に判断することができる。例えば、リチウムとの電気化学的反応の前後において回折ピーク的位置が変化すれば、リチウムと反応可能な反応相に対応するものである。この場合には、例えば、低結晶性あるいは非晶質な反応相の回折ピークが2 θ = 20° ~ 50°の間に見られる。この低結晶性あるいは非晶質な反応相は、例えば、上記した各構成元素を含んでおり、主に、炭素によって低結晶化あるいは非晶質化しているものと考えられる。

30

【0058】

なお、SnCoC含有材料は、低結晶性あるいは非晶質な相に加えて、各構成元素の単体または一部を含む相を有している場合もある。

40

【0059】

特に、SnCoC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素あるいは半金属元素と結合しているのが好ましい。スズなどの凝集あるいは結晶化が抑制されるからである。

【0060】

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。このXPSは、軟X線(市販の装置ではAl-K α 線か、Mg-K α 線を用いる)を試料表面に照射し、試料表面から飛び出してくる光電子の運動エネルギーを測定することによって、試料表面から数nmの領域の元素組

50

成、および元素の結合状態を調べる方法である。

【0061】

元素の内殻軌道電子の束縛エネルギーは、第1近似的には、元素上の電荷密度と相関して変化する。例えば、炭素元素の電荷密度が近傍に存在する元素との相互作用によって減少した場合には、2p電子などの外殻電子が減少しているため、炭素元素の1s電子は殻から強い束縛力を受けることになる。すなわち、元素の電荷密度が減少すると、束縛エネルギーは高くなる。XPSでは、束縛エネルギーが高くなると、高いエネルギー領域にピークはシフトするようになっている。

【0062】

XPSにおいて、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)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、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素よりも陽性な元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。すなわち、SnCoC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素などと結合している場合には、SnCoC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる。

【0063】

なお、XPS測定を行う場合には、表面が表面汚染炭素で覆われている際に、XPS装置に付属のアルゴンイオン銃で表面を軽くスパッタするのが好ましい。また、測定対象のSnCoC含有材料が負極22中に存在する場合には、二次電池を解体して負極22を取り出したのち、炭酸ジメチルなどの揮発性溶媒で洗浄するとよい。負極22の表面に存在する揮発性の低い溶媒と電解質塩とを除去するためである。これらのサンプリングは、不活性雰囲気下で行うのが望ましい。

【0064】

また、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、物質表面には表面汚染炭素が存在しているため、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、それをエネルギー基準とする。なお、XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとSnCoC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるため、例えば市販のソフトウエアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、SnCoC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

【0065】

このSnCoC含有材料は、例えば、各構成元素の原料を混合した混合物を電気炉、高周波誘導炉あるいはアーク溶解炉などで溶解させたのち、凝固させることによって形成可能である。また、ガスアトマイズあるいは水アトマイズなどの各種アトマイズ法や、各種ロール法や、メカニカルアロイング法あるいはメカニカルミリング法などのメカノケミカル反応を利用した方法などを用いてもよい。中でも、メカノケミカル反応を利用した方法が好ましい。SnCoC含有材料が低結晶性あるいは非晶質な構造になるからである。メカノケミカル反応を利用した方法では、例えば、遊星ボールミル装置やアトライタなどの製造装置を用いることができる。

【0066】

原料には、各構成元素の単体を混合して用いてもよいが、炭素以外の構成元素の一部については合金を用いるのが好ましい。このような合金に炭素を加えてメカニカルアロイング法を利用した方法によって合成することにより、低結晶化あるいは非晶質な構造が得られ、反応時間も短縮されるからである。なお、原料の形態は、粉体であってもよいし、塊状であってもよい。

【0067】

このSnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素を構成元素として有する

10

20

30

40

50

SnCoFeC含有材料も好ましい。このSnCoFeC含有材料の組成は、任意に設定可能である。例えば、鉄の含有量を少なめに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下、鉄の含有量が0.3質量%以上5.9質量%以下、スズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合($C o / (S n + C o)$)が30質量%以上70質量%以下であるのが好ましい。また、例えば、鉄の含有量を多めに設定する場合の組成としては、炭素の含有量が11.9質量%以上29.7質量%以下、スズとコバルトと鉄との合計に対するコバルトと鉄との合計の割合($(C o + F e) / (S n + C o + F e)$)が26.4質量%以上48.5質量%以下、コバルトと鉄との合計に対するコバルトの割合($C o / (C o + F e)$)が9.9質量%以上79.5質量%以下であるのが好ましい。このような組成範囲において、高いエネルギー密度が得られるからである。このSnCoFeC含有材料の結晶性、元素の結合状態の測定方法、および形成方法などについては、上記したSnCoC含有材料と同様である。

10

【0068】

また、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な他の材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。この炭素材料とは、例えば、易黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素や、(002)面の面間隔が0.34nm以下の黒鉛などである。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭あるいはカーボンブラック類などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどが含まれる。有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。炭素材料は、電極反応物質の吸蔵および放出に伴う結晶構造の変化が非常に少ないため、高いエネルギー密度が得られ、さらに導電剤としても機能するので好ましい。なお、炭素材料の形状は、繊維状、球状、粒状あるいは鱗片状のいずれでもよい。

20

【0069】

さらに、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な他の材料としては、例えば、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な金属酸化物あるいは高分子化合物なども挙げられる。金属酸化物とは、例えば、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどであり、高分子化合物とは、例えば、ポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどである。

30

【0070】

もちろん、電極反応物質を吸蔵および放出することが可能な他の材料は、上記以外のものであってもよい。また、上記した一連の負極材料は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0071】

ここで、図2~図4を参照して、負極の詳細な構成例について説明する。図2~図4は図1に示した負極の一部を拡大して表しており、各図における(A)は走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)写真(二次電子像)、(B)は(A)に示したSEM像の模式図である。なお、図2では負極活物質としてケイ素の単体を用いた場合を示しており、図3および図4では負極活物質としてケイ素に金属元素を含有させたものを用いた場合を示している。

40

【0072】

負極活物質層2は、上記したように、例えば、溶射法を用いて負極集電体1上にケイ素を構成元素として有する材料が堆積されることによって形成されたものである。この負極活物質層2に含まれる負極活物質は、複数の粒子状をなしており、すなわち負極活物質層2は、複数の負極活物質粒子201を有している。この場合には、図2および図3に示したように、複数の負極活物質粒子201が負極活物質層2の厚さ方向に積み重ねられた多層構造を有していてもよいし、あるいは図4に示したように、複数の負極活物質粒子201が負極集電体1の表面に沿って配列された単層構造を有していてもよい。

【0073】

50

この負極活物質層 2 は、例えば、負極集電体 1 に部分的に連結されており、負極集電体 1 に接触する部分（接触部分 P 1）と、負極集電体 1 に接触しない部分（非接触部分 P 2）とを有している。また、負極活物質層 2 は、その内部に複数の空隙 2 K を有している。

【0074】

負極活物質粒子 2 0 1 のうちの一部は、例えば、扁平状をなしている。すなわち、負極活物質層 2 は、複数の負極活物質粒子 2 0 1 のうちの一部として、いくつかの扁平粒子 2 0 1 P を有している。この扁平粒子 2 0 1 P は、隣り合う負極活物質粒子 2 0 1 と重なり合うように接触している。

【0075】

負極活物質粒子 2 0 1 がケイ素と共に金属元素を有する場合には、例えば、その一部がケイ素と金属元素とを有している。この場合における負極活物質粒子 2 0 1 の結晶状態は、合金状態（A P）でもよいし、化合物（相分離）状態（S P）でもよい。なお、ケイ素だけを有しており、金属元素を有していない負極活物質粒子 2 0 1 の結晶状態は、単体状態（M P）である。

【0076】

これらの負極活物質粒子 2 0 1 に関する 3 つの結晶状態（M P, A P, S P）は、図 4 中に明確に示されている。すなわち、単体状態（M P）の負極活物質粒子 2 0 1 は、均一な灰色の領域として観察される。合金状態（A P）の負極活物質粒子 2 0 1 は、均一な白色の領域として観察される。相分離状態（S P）の負極活物質粒子 2 0 1 は、灰色部分と白色部分とが混在した領域として観察される。

【0077】

この負極は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0078】

まず、粗面化された電解銅箔などからなる負極集電体 1 を準備する。続いて、負極活物質としてケイ素を有する材料を準備したのち、溶射法を用いて負極集電体 1 の表面に上記した材料を堆積させることにより、負極活物質層 2 を形成する。この溶射法では、ケイ素を有する材料が負極集電体 1 の表面に熔融状態で吹き付けられる。負極活物質層 2 を形成する場合には、ケイ素を有する材料として、メジアン径が 5 μm 以上 200 μm 以下である粒子を用いるのが好ましい。負極活物質の粒径分布が適正化されるからである。これにより、負極が完成する。

【0079】

溶射法を用いて負極活物質層 2 を形成する場合には、例えば、負極活物質層 2 の形成材料の熔融温度や冷却温度を調整することにより、X 線回折によって得られる回折ピークの半値幅（2 θ ）や結晶子サイズを変化させることができる。

【0080】

この負極およびその製造方法によれば、溶射法を用いて、負極集電体 1 上に、ケイ素を構成元素として有する負極活物質を含む負極活物質層 2 を形成している。このため、負極活物質が結晶性を有すると共に負極活物質層 2（結晶性の負極活物質）が負極集電体 1 に連結される。この場合には、負極活物質が非結晶性（非晶質）である場合や、負極活物質層 2 が負極集電体 1 に連結されていない場合と比較して、負極活物質の物性が経時変化しにくくなると共に、電極反応時において負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなる。したがって、電気化学デバイスの性能向上に寄与することができる。より具体的には、負極が二次電池に用いられる場合には、サイクル特性および初回充放電特性の向上に寄与することができる。

【0081】

特に、負極活物質層 2 が負極集電体 1 との界面のうち少なくとも一部において合金化しており、あるいは負極活物質層 2 がその内部に空隙を有しており、または負極活物質層 2 が負極集電体 1 に接触していない部分を有していれば、より高い効果を得ることができる。

【0082】

10

20

30

40

50

また、負極活物質が複数の粒子状をなしている場合に、その負極活物質のうちの少なくとも一部が扁平状をなしていれば、より高い効果を得ることができる。

【0083】

また、X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)が20°以下であり、あるいは負極活物質の(111)結晶面に起因する結晶子サイズが10nm以上、好ましくは20nm以上100nm以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【0084】

また、負極活物質が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1.5原子数%以上40原子数%以下であり、あるいは負極活物質が厚さ方向において酸素を含有する酸素含有領域を有し、その酸素含有領域中における酸素の含有量がそれ以外の領域における酸素の含有量よりも高くなっており、または負極活物質が鉄、ニッケル、モリブデン、チタン、クロム、コバルト、銅、マンガン、亜鉛、ゲルマニウム、アルミニウム、ジルコニウム、銀、スズ、アンチモンおよびタングステンからなる群のうち少なくとも1種の金属元素を構成元素として有していれば、より高い効果を得ることができる。

10

【0085】

また、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、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Rzが1.5μm以上、好ましくは3μm以上30μm以下であれば、より高い効果を得ることができる。

20

【0086】

また、溶射法を用いて負極活物質層2を形成する場合に、その形成材料としてメジアン径が5μm以上200μm以下である粒子を用いれば、より高い効果を得ることができる。

【0087】

次に、上記した負極の使用例について説明する。ここで、電気化学デバイスの一例として二次電池を例に挙げると、上記した負極は、以下のようにして二次電池に用いられる。

【0088】

(第1の二次電池)

図5および図6は第1の二次電池の断面構成を表しており、図6では図5に示したV I-V I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。

30

【0089】

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

【0090】

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6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型あるいは有底長円形状型の器状部材である。なお、図6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。

40

【0091】

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、

50

例えば、ニッケルなどの鍍金が施されていてもよい。

【 0 0 9 2 】

また、電池缶 1 1 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 1 2 および電池蓋 1 3 が取り付けられて密閉されている。絶縁板 1 2 は、電池素子 2 0 と電池蓋 1 3 との間に、その電池素子 2 0 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 1 3 は、例えば、電池缶 1 1 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。

【 0 0 9 3 】

電池蓋 1 3 の外側には、正極端子となる端子板 1 4 が設けられており、その端子板 1 4 は、絶縁ケース 1 6 を介して電池蓋 1 3 から電氣的に絶縁されている。この絶縁ケース 1 6 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 1 3 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 1 4 と電氣的に接続されると共にガスケット 1 7 を介して電池蓋 1 3 から電氣的に絶縁されるように正極ピン 1 5 が挿入されている。このガスケット 1 7 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。

【 0 0 9 4 】

電池蓋 1 3 の周縁付近には、開裂弁 1 8 および注入孔 1 9 が設けられている。開裂弁 1 8 は、電池蓋 1 3 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 1 3 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 1 9 は、例えば、ステンレス鋼球からなる封止部材 1 9 A により塞がれている。

【 0 0 9 5 】

電池素子 2 0 は、セパレータ 2 3 を介して正極 2 1 および負極 2 2 が積層および巻回されたものであり、電池缶 1 1 の形状に応じて扁平状になっている。正極 2 1 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 2 4 が取り付けられており、負極 2 2 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 2 5 が取り付けられている。正極リード 2 4 は、正極ピン 1 5 の一端に溶接されて端子板 1 4 と電氣的に接続されており、負極リード 2 5 は、電池缶 1 1 に溶接されて電氣的に接続されている。

【 0 0 9 6 】

正極 2 1 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 2 1 A の両面に正極活物質層 2 1 B が設けられたものである。ただし、正極活物質層 2 1 B は、正極集電体 2 1 A の片面だけに設けられていてもよい。

【 0 0 9 7 】

正極集電体 2 1 A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によって構成されている。

【 0 0 9 8 】

正極活物質層 2 1 B 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。

【 0 0 9 9 】

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、 $Li_x M_1 O_2$ あるいは $Li_y M_2 P O_4$ で表される。式中、 M_1 および M_2 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、 $0.05 < x < 1.10$ 、 0.0

10

20

30

40

50

5 $y = 1.10$ である。

【0100】

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 ($LiFePO_4$)あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$ ($u < 1$))などが挙げられる。

10

【0101】

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。

【0102】

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。

20

【0103】

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。

【0104】

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。

30

【0105】

負極22は、上記した負極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22Aの両面に負極活物質層22B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における負極集電体1および負極活物質層2の構成と同様である。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。

【0106】

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。

40

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

50

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-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、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、アジボニトリル、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、燐酸トリメチル、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 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 1 mPa·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

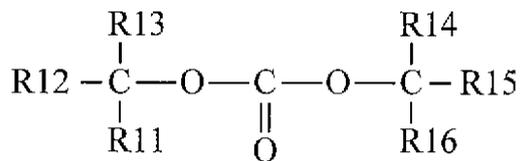
【0110】

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。

20

【0111】

【化1】

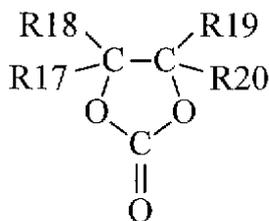


30

(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。)

【0112】

【化2】



40

(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。)

【0113】

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。

50

【0114】

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。

【0115】

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、電解液の分解反応がより抑制されるからである。

【0116】

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。

【0117】

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および化4で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化3に示した(1)の4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(2)の4-クロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(3)の4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(4)のテトラフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(5)の4-クロロ-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(6)の4,5-ジクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(7)のテトラクロロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(8)の4,5-ビストリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(9)の4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(10)の4,5-ジフルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(11)の4,4-ジフルオロ-5-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(12)の4-エチル-5,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。また、化4に示した(1)の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、(2)の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、(3)の4-フルオロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(4)の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、(5)の4,5-ジクロロ-4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、(6)の4-エチル-5-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(7)の4-エチル-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(8)の4-エチル-4,5,5-トリフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、(9)の4-フルオロ-4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

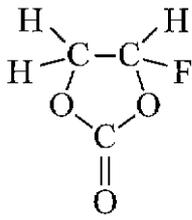
【0118】

10

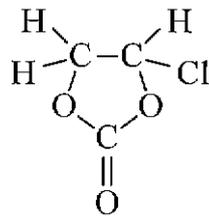
20

30

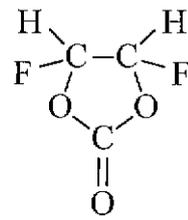
【化3】



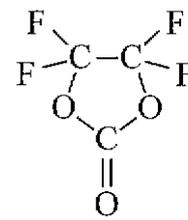
(1)



(2)

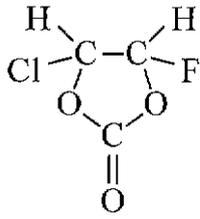


(3)

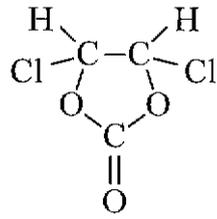


(4)

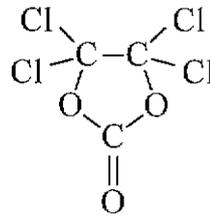
10



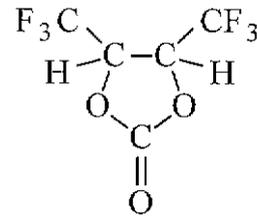
(5)



(6)

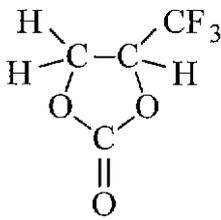


(7)

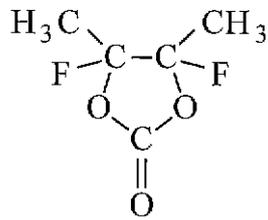


(8)

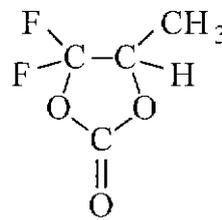
20



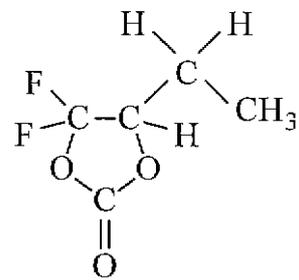
(9)



(10)



(11)

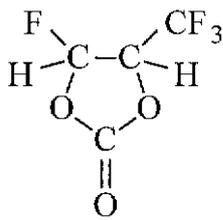


(12)

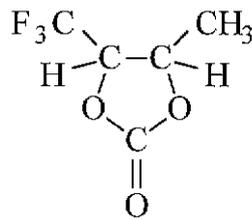
【0119】

30

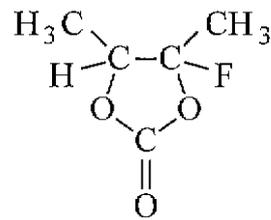
【化4】



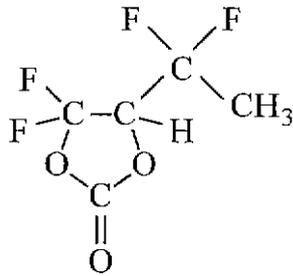
(1)



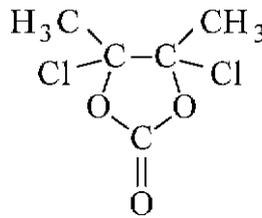
(2)



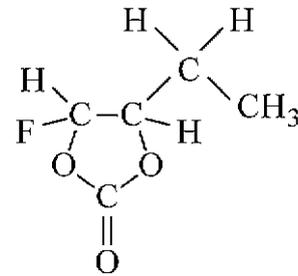
(3)



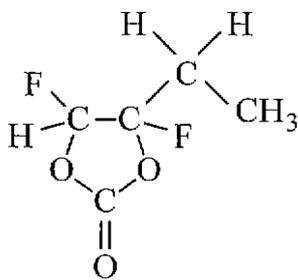
(4)



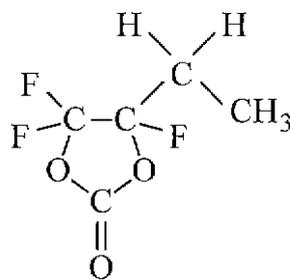
(5)



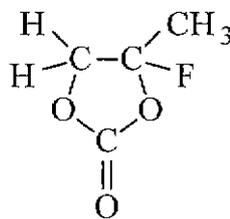
(6)



(7)



(8)



(9)

【0120】

中でも、4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンあるいは4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンが好ましく、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オンがより好ましい。特に、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキサラン-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。

【0121】

また、溶媒は、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。

【0122】

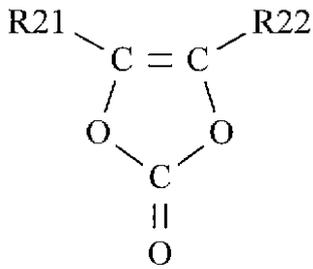
10

20

30

40

【化5】

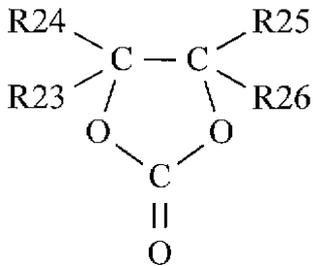


10

(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。)

【0123】

【化6】

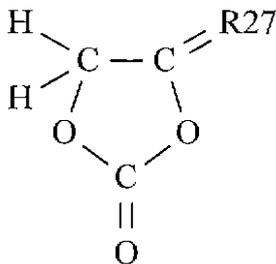


20

(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。)

【0124】

【化7】



30

(R 2 7 はアルキレン基である。)

【0125】

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、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、あるいは4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソール-2-オンなどが挙げられ、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。

40

【0126】

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、炭酸ビニルエチレン(4-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン)、4-メチル-4-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-4-ビニル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-n-プロ

50

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、あるいは4, 5 - ジビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オンなどが挙げられ、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、R23 ~ R26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。

【0127】

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 - ジオキソラン - 2 - オン、4, 4 - ジメチル - 5 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは4, 4 - ジエチル - 5 - メチレン - 1, 3 - ジオキソラン - 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。

10

【0128】

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。

【0129】

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。

【0130】

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。

20

【0131】

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。

30

【0132】

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。

【0133】

リチウム塩としては、例えば、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(LiB(C₆H₅)₄)、メタンスルホン酸リチウム(LiCH₃SO₃)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAlCl₄)、六フッ化ケイ酸二リチウム(Li₂SiF₆)、塩化リチウム(LiCl)、あるいは臭化リチウム(LiBr)などが挙げられる。電気化学デバイスにおいて、優れた電氣的性能が得られるからである。

40

【0134】

中でも、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。

【0135】

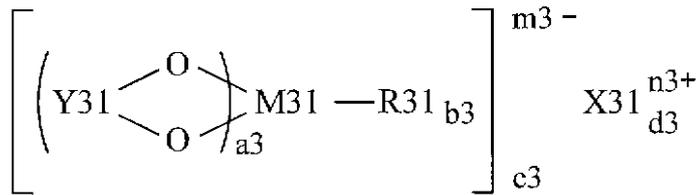
特に、電解質塩は、化8 ~ 化10で表される化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含有しているのが好ましい。上記した六フッ化リン酸リチウム等と一緒に用いられた場

50

合に、より高い効果が得られるからである。なお、化 8 中の R 3 1 および R 3 3 は、同一でもよいし、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 10 中の R 5 1 および R 5 2 についても同様である。

【 0 1 3 6 】

【 化 8 】



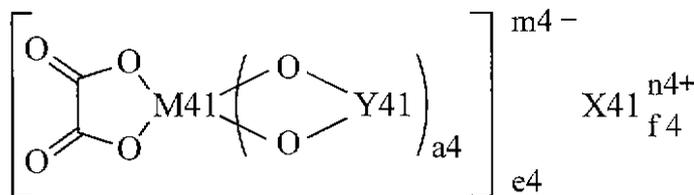
10

(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 - (O =) C - R 3 2 - C (= O) - 、 - (O =) C - C (R 3 3) 2 - あるいは - (O =) C - C (= 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。)

20

【 0 1 3 7 】

【 化 9 】



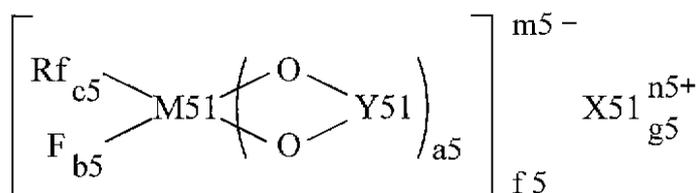
(X 4 1 は長周期型周期表における 1 族元素あるいは 2 族元素である。 M 4 1 は遷移金属元素、または長周期型周期表における 1 3 族元素、 1 4 族元素あるいは 1 5 族元素である。 Y 4 1 は - (O =) C - (C (R 4 1) 2) b_4 - C (= O) - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c_4 - C (= O) - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c_4 - C (R 4 3) 2 - 、 - (R 4 3) 2 C - (C (R 4 2) 2) c_4 - S (= O) 2 - 、 - (O =) 2 S - (C (R 4 2) 2) d_4 - S (= O) 2 - あるいは - (O =) C - (C (R 4 2) 2) d_4 - S (= 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

40

【 0 1 3 8 】

【 化 10 】



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アル基であり、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 3 9 】

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。

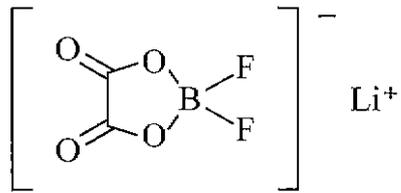
20

【 0 1 4 0 】

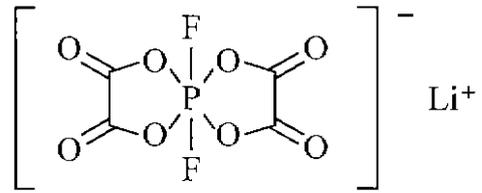
化 8 に示した化合物としては、例えば、化 1 1 の (1) ~ (6) で表される化合物などが挙げられる。化 9 に示した化合物としては、例えば、化 1 2 の (1) ~ (8) で表される化合物などが挙げられる。化 1 0 に示した化合物としては、例えば、化 1 3 で表される化合物などが挙げられる。なお、化 8 ~ 化 1 0 に示した構造を有する化合物であれば、化 1 1 ~ 化 1 3 に示した化合物に限定されないことは言うまでもない。

【 0 1 4 1 】

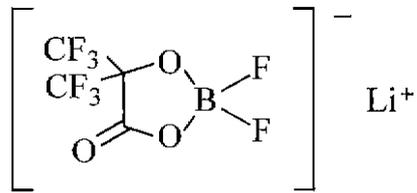
【化 1 1】



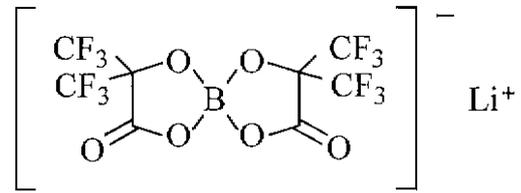
(1)



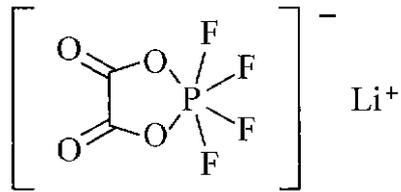
(2)



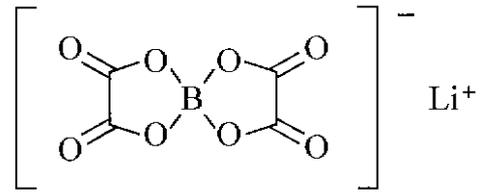
(3)



(4)



(5)



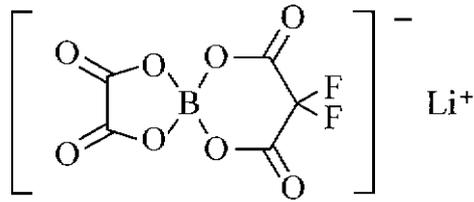
(6)

10

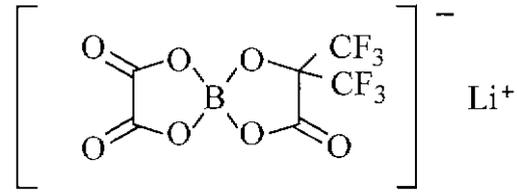
20

【 0 1 4 2】

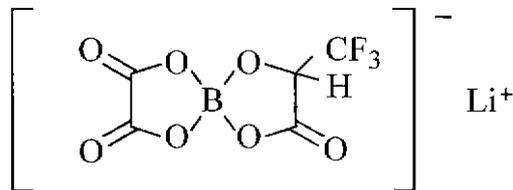
【化12】



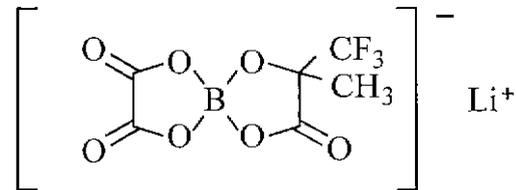
(1)



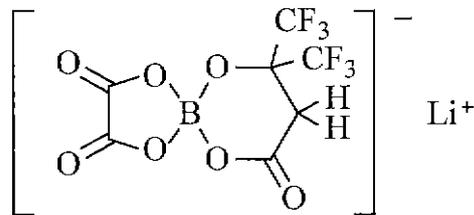
(2)



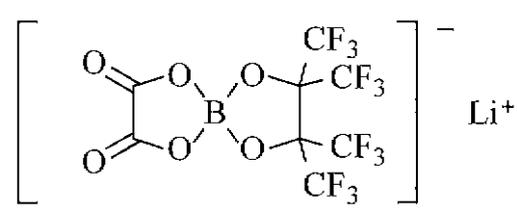
(3)



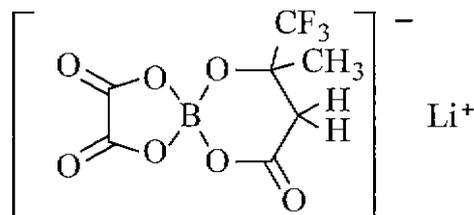
(4)



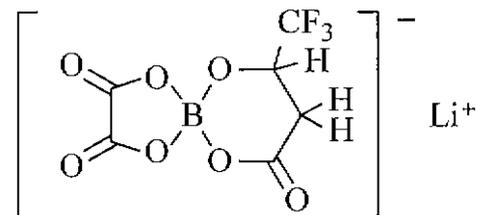
(5)



(6)



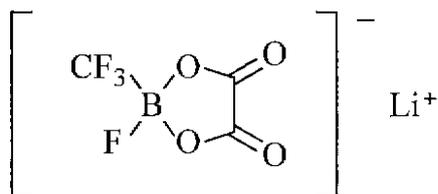
(7)



(8)

【0143】

【化13】



【0144】

また、電解質塩は、化14～化16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14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16中のp、qおよびrについても同様である。

【0145】

10

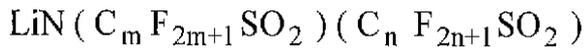
20

30

40

50

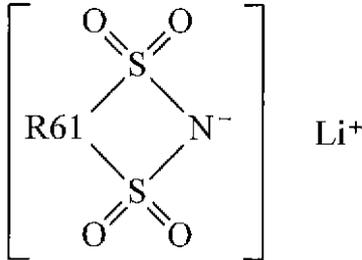
【化 1 4】



(m および n は 1 以上の整数である。)

【 0 1 4 6 】

【化 1 5】



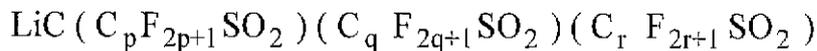
10

(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。)

20

【 0 1 4 7 】

【化 1 6】



(p、q および r は 1 以上の整数である。)

【 0 1 4 8 】

化 1 4 に示した鎖状の化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメタンシルホニル)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シルホニル)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シルホニル)(ペンタフルオロエタンシルホニル)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シルホニル)(ヘプタフルオロプロパンシルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、あるいは(トリフルオロメタンシルホニル)(ノナフルオロブタンシルホニル)イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)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。

30

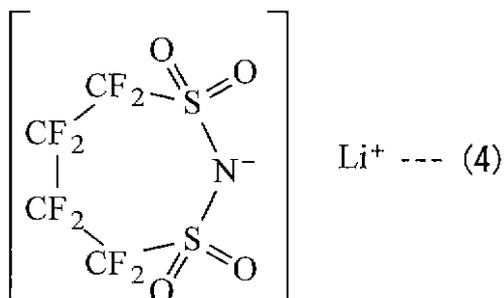
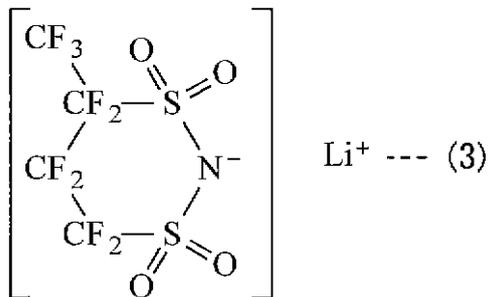
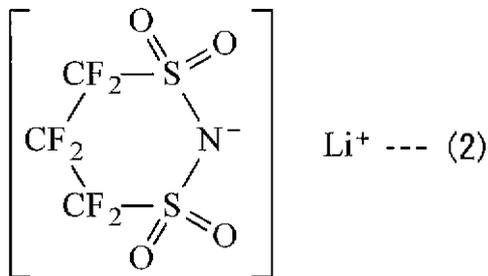
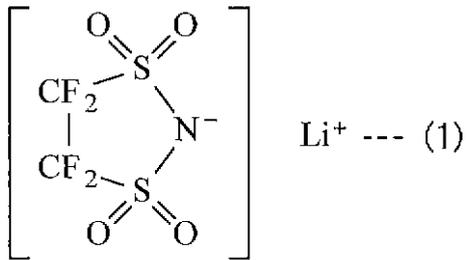
【 0 1 4 9 】

化 1 5 に示した環状の化合物としては、例えば、化 1 7 で表される一連の化合物が挙げられる。すなわち、化 1 7 に示した(1)の 1, 2 - パーフルオロエタンジシルホニルイミドリチウム、(2)の 1, 3 - パーフルオロプロパンジシルホニルイミドリチウム、(3)の 1, 3 - パーフルオロブタンジシルホニルイミドリチウム、(4)の 1, 4 - パーフルオロブタンジシルホニルイミドリチウムなどである。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。中でも、1, 2 - パーフルオロエタンジシ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。

40

【 0 1 5 0 】

【化 17】



10

20

30

【0151】

化 16 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。

【0152】

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。

【0153】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

【0154】

まず、正極 21 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トなどを用いて正極集電体 21A 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

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 5 5 】

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 5 6 】

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る。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 5 7 】

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 5 および図 6 に示した二次電池が完成する。

【 0 1 5 8 】

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 5 9 】

この角型の二次電池によれば、負極 2 2 が上記した負極と同様の構成を有しているため、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。

【 0 1 6 0 】

特に、電解液の溶媒が、化 1 に示したハロゲン含有鎖状炭酸エステルおよび化 2 に示したハロゲン含有環状炭酸エステルの中の少なくとも 1 種や、化 5 ~ 化 7 に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルの中の少なくとも 1 種や、スルトンや、酸無水物含有していれば、より高い効果を得ることができる。

30

【 0 1 6 1 】

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からなる群の中の少なくとも 1 種や、化 8 ~ 化 1 0 に示した化合物からなる群の中の少なくとも 1 種や、化 1 4 ~ 化 1 6 に示した化合物からなる群の中の少なくとも 1 種を含有していれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 1 6 2 】

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 6 3 】

この二次電池に関する上記以外の効果は、上記した負極と同様である。

【 0 1 6 4 】

(第 2 の二次電池)

図 7 および図 8 は第 2 の二次電池の断面構成を表しており、図 8 では図 7 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

50

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 1 と負極 4 2 とが積層および巻回された巻回電極体 4 0 と、一对の絶縁板 3 2 , 3 3 とが収納されたものである。この電池缶 3 1 を含む電池構造は、いわゆる円筒型と呼ばれている。

【 0 1 6 5 】

電池缶 3 1 は、例えば、上記した第 1 の二次電池における電池缶 1 1 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 3 2 , 3 3 は、巻回電極体 4 0 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。

【 0 1 6 6 】

電池缶 3 1 の開放端部には、電池蓋 3 4 と、その内側に設けられた安全弁機構 3 5 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient : P T C 素子) 3 6 とが、ガスケット 3 7 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 3 1 の内部は密閉されている。電池蓋 3 4 は、例えば、電池缶 3 1 と同様の金属材料によって構成されている。安全弁機構 3 5 は、熱感抵抗素子 3 6 を介して電池蓋 3 4 と電氣的に接続されている。この安全弁機構 3 5 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 3 5 A が反転して電池蓋 3 4 と巻回電極体 4 0 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 3 6 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 3 7 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。

【 0 1 6 7 】

巻回電極体 4 0 の中心には、センターピン 4 4 が挿入されていてもよい。この巻回電極体 4 0 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 4 5 が正極 4 1 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 4 6 が負極 4 2 に接続されている。正極リード 4 5 は、安全弁機構 3 5 に溶接などされて電池蓋 3 4 と電氣的に接続されており、負極リード 4 6 は、電池缶 3 1 に溶接などされて電氣的に接続されている。

【 0 1 6 8 】

正極 4 1 は、例えば、一对の面を有する正極集電体 4 1 A の両面に正極活物質層 4 1 B が設けられたものである。負極 4 2 は、上記した負極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 4 2 A の両面に負極活物質層 4 2 B が設けられたものである。正極集電体 4 1 A、正極活物質層 4 1 B、負極集電体 4 2 A、負極活物質層 4 2 B およびセパレータ 4 3 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 2 1 A、正極活物質層 2 1 B、負極集電体 2 2 A、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 の構成、ならびに電解液の組成と同様である。

【 0 1 6 9 】

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 7 0 】

まず、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 4 1 A の両面に正極活物質層 4 1 B を形成して正極 4 1 を作製すると共に、負極集電体 4 2 A の両面に負極活物質層 4 2 B を形成して負極 4 2 を作製する。続いて、正極 4 1 に正極リード 4 5 を溶接などして取り付けると共に、負極 4 2 に負極リード 4 6 を溶接などして取り付ける。続いて、セパレータ 4 3 を介して正極 4 1 と負極 4 2 とを積層および巻回させて巻回電極体 4 0 を作製したのち、その巻回中心にセンターピン 4 4 を挿入する。続いて、一对の絶縁板 3 2 , 3 3 で挟みながら巻回電極体 4 0 を電池缶 3 1 の内部に収納すると共に、正極リード 4 5 の先端部を安全弁機構 3 5 に溶接し、負極リード 4 6 の先端部を電池缶 3 1 に溶接する。続いて、電池缶 3 1 の内部に電解液を注入してセパレータ 4 3 に含浸させる。最後に、電池缶 3 1 の開口端部に電池蓋 3 4、安全弁機構 3 5 および熱感抵抗素子 3 6 をガスケット 3 7 を介してかしめて固定する。これにより、図 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【 0 1 7 1 】

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。

【 0 1 7 2 】

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。

【 0 1 7 3 】

(第 3 の二次電池)

図 9 は第 3 の二次電池の分解斜視構成を表しており、図 1 0 は図 9 に示した X - 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。

【 0 1 7 4 】

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。

【 0 1 7 5 】

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。

【 0 1 7 6 】

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。

【 0 1 7 7 】

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。

【 0 1 7 8 】

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。

【 0 1 7 9 】

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。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 0 】

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 8 1 】

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、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、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 - ブタジエンゴム、ニトリル - 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シドが好ましい。電気化学的に安定だからである。

10

【 0 1 8 2 】

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。

20

【 0 1 8 3 】

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 8 4 】

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 8 5 】

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 9 および図 1 0 に示した二次電池が完成する。

30

40

【 0 1 8 6 】

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

50

とにより、ゲル状の電解質 5 6 を形成する。これにより、二次電池が完成する。

【0187】

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 5 5 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 6 0 の内部に収納する。このセパレータ 5 5 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 6 0 の内部に注入したのち、その外装部材 6 0 の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材 6 0 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 5 5 を正極 5 3 および負極 5 4 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 5 6 が形成されるため、二次電池が完成する。

10

【0188】

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 5 6 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 5 3、負極 5 4 およびセパレータ 5 5 と電解質 5 6 との間において十分な密着性が得られる。

20

【0189】

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極 5 4 が上記した負極と同様の構成を有しているため、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】

【0190】

本発明の実施例について詳細に説明する。

【0191】

(実験例 1 - 1)

以下の手順により、図 9 および図 1 0 に示したラミネートフィルム型の二次電池を製造した。この際、負極 5 4 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。

30

【0192】

最初に、正極 5 3 を作製した。まず、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、空気中において 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 9 1 質量部と、正極導電剤としてグラファイト 6 質量部と、正極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。最後に、帯状のアルミニウム箔 (厚さ = 12 μm) からなる正極集電体 5 3 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 5 3 B を形成した。

40

【0193】

次に、負極 5 4 を作製した。まず、負極集電体 5 4 A として粗面化された電解銅箔 (厚さ = 18 μm , 十点平均粗さ $R_z = 10 \mu\text{m}$) と、負極活物質としてケイ素粉末 (メジアン径 = 30 μm) とを準備した。こののち、溶射法を用いてケイ素粉末を熔融状態で負極集電体 5 4 A の両面に吹き付けて複数の負極活物質粒子を形成することにより、負極活物質層 5 4 B を形成した。この溶射法では、ガスフレーム溶射を用い、吹き付け速度を約 45 m / 秒 ~ 55 m / 秒とし、負極集電体 5 4 A が熱的ダメージを負わないように炭酸ガス

50

で基盤を冷却しながら吹き付け処理を行った。負極活物質層 5 4 B を形成する場合には、チャンバ内に酸素ガスを導入することにより、負極活物質中における酸素の含有量を 5 原子数%とした。また、複数の負極活物質粒子が扁平粒子を含み（扁平粒子：有）、負極活物質層 5 4 B が負極集電体 5 4 A に接触しない部分を含まず（非接触部分：無）、負極活物質層 5 4 B が内部に空隙を有するようにした（空隙：有）。この際、ケイ素粉末の熔融温度および基盤の冷却温度を調整することにより、X 線回折によって得られる負極活物質の (1 1 1) 結晶面における回折ピークの半値幅 (2 θ) を 20° とし、同結晶面に起因する結晶子サイズを 10 nm とした。なお、上記した X 線回折分析を行う場合には、リガク電機株式会社製の X 線回折装置を用いた。この際、官球とし Cu K α を用い、官電圧を 40 kV、官電流を 40 mA、スキャン方法を θ - 2 θ 法、測定範囲を 20° - 90° とした。

【0194】

次に、溶媒として炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) とを混合したのち、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を溶解させて、電解液を調製した。この際、溶媒の組成 (EC : DEC) を重量比で 50 : 50 とし、電解質塩の含有量を溶媒に対して 1 mol / kg とした。

【0195】

最後に、正極 5 3 および負極 5 4 と共に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 5 3 A の一端にアルミニウム製の正極リード 5 1 を溶接すると共に、負極集電体 5 4 A の一端にニッケル製の負極リード 5 2 を溶接した。続いて、正極 5 3 と、多孔性ポリプロピレンを主成分とする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 5 5 (厚さ = 23 μ m) と、負極 5 4 と、上記したセパレータ 5 5 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 5 7 で巻き終わり部分を固定して、巻回電極体 5 0 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 μ m) と、アルミニウム箔 (厚さ = 40 μ m) と、無延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ = 30 μ 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 μ m) からなる外装部材 6 0 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 6 0 の内部に巻回体を収納した。続いて、外装部材 6 0 の開口部から電解液を注入してセパレータ 5 5 に含浸させて巻回電極体 5 0 を作製した。最後に、真空雰囲気中において外装部材 6 0 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 5 3 B の厚さを調節することにより、満充電時において負極 5 4 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0196】

この二次電池については、製造後 1 週間以内に、後述するサイクル特性および初回充放電特性を調べた。

【0197】

(実験例 1 - 2 ~ 1 - 10)

半値幅および結晶子サイズをそれぞれ 12° および 15 nm (実験例 1 - 2)、5° および 20 nm (実験例 1 - 3)、3° および 30 nm (実験例 1 - 4)、2° および 50 nm (実験例 1 - 5)、1° および 70 nm (実験例 1 - 6)、0.9° および 100 nm (実験例 1 - 7)、0.8° および 120 nm (実験例 1 - 8)、0.7° および 135 nm (実験例 1 - 9)、あるいは 0.6° および 150 nm (実験例 1 - 10) に変更したことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0198】

(実験例 1 - 11, 1 - 12)

二次電池の製造後、2 週間経過時点 (実験例 1 - 11) あるいは 1 ヶ月経過時点 (実験例 1 - 12) においてサイクル特性および初回充放電特性を調べたことを除き、実験例 1 - 6 と同様の手順を経た。

【0199】

10

20

30

40

50

(比較例 1 - 1 ~ 1 - 5)

半値幅および結晶子サイズをそれぞれ 30° および 1 nm (比較例 1 - 1)、 27° および 2 nm (比較例 1 - 2)、 25° および 5 nm (比較例 1 - 3)、 23° および 7 nm (比較例 1 - 4)、あるいは 21° および 9 nm (比較例 1 - 5) に変更したことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0200】

(比較例 1 - 6, 1 - 7)

二次電池の製造後、2週間経過時点(比較例 1 - 6)あるいは1ヶ月経過時点(比較例 1 - 7)においてサイクル特性および初回充放電特性を調べたことを除き、比較例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【0201】

これらの実験例 1 - 1 ~ 1 - 12 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 7 の二次電池についてサイクル特性、初回充放電特性およびそれらの経時変化を調べたところ、表 1、表 2、図 11 および図 12 に示した結果が得られた。

【0202】

サイクル特性を調べる際には、サイクル試験を行って放電容量維持率を求めた。具体的には、最初に、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させたのち、再び充放電させて、2サイクル目の放電容量を測定した。続いて、同雰囲気中において99サイクル充放電させて、101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(%) = (101サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量) \times 100を算出した。この際、充電条件としては、 $3\text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に到達するまで充電したのち、引き続き 4.2 V の定電圧で電流密度が $0.3\text{ mA} / \text{cm}^2$ に到達するまで充電した。また、放電条件としては、 $3\text{ mA} / \text{cm}^2$ 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。

【0203】

初回充放電特性を調べる際には、最初に、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させたのち、再び充電させて、充電容量を測定した。続いて、同雰囲気中において放電させて、放電容量を測定した。最後に、初回充放電効率(%) = (放電容量 / 充電容量) \times 100を算出した。充放電条件については、サイクル特性を調べた場合と同様にした。

【0204】

なお、サイクル特性および初回充放電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および比較例に関する同特性の評価についても同様である。

【0205】

10

20

30

【 表 1 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ $R_z=10 \mu\text{m}$, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層						形成材料 の粒径 (μm)	空隙	非接触 部分	扁平 粒子	結晶子 サイズ (nm)	半値幅 ($^\circ$)	結晶 状態	放電 容量 維持率 (%)	初回 充放電 効率 (%)
	結晶 状態	半値幅 ($^\circ$)	結晶子 サイズ (nm)	扁平 粒子	非接触 部分	空隙									
実験例 1-1	結晶	20	10	有	無	有	30						83.5	84	
実験例 1-2		12	15										85.5	88	
実験例 1-3		5	20										90	90	
実験例 1-4		3	30										90.5	92	
実験例 1-5		2	50										91	93	
実験例 1-6		1	70										91.3	94	
実験例 1-7		0.9	100										90.9	93	
実験例 1-8		0.8	120										90.4	92	
実験例 1-9		0.7	135										90.2	91	
実験例 1-10		0.6	150										90	90	
比較例 1-1	非結晶	30	1	有	無		30						73	78	
比較例 1-2		27	2										74	78.5	
比較例 1-3		25	5										75	78.8	
比較例 1-4		23	7										78	79	
比較例 1-5		21	9										79	79.5	

【 0 2 0 6 】

10

20

30

【 表 2 】

負極活物質：ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							経時条件	放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメッシュ径 (μm)			
実験例 1-6	結晶	1	70	有	無	有	30	1 週間以内	91.3	94
実験例 1-11								2 週間	91.3	94
実験例 1-12								1 ヶ月	91.3	94
比較例 1-1	非結晶	30	1	有	無	有	30	1 週間以内	73	78
比較例 1-6								2 週間	72	75
比較例 1-7								1 ヶ月	65	71

10

20

30

40

【 0 2 0 7 】

表 1、表 2、図 1 1 および図 1 2 に示したように、半値幅が小さくなると共に結晶子サイズが大きくなるにしたがって、放電容量維持率および初回充放電効率はいずれも増加したのちに減少する傾向を示した。この場合には、半値幅が 20 ° 以下であると共に結晶子サイズが 10 nm 以上である実験例 1 - 1 ~ 1 - 10 では負極活物質の結晶状態が結晶性となり、半値幅が 20 ° 超であると共に結晶子サイズが 10 nm 未満である比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 では負極活物質の結晶状態が非結晶性（非晶質）となった。

【 0 2 0 8 】

50

ここで、負極活物質の結晶状態（半値幅および結晶子サイズ）が放電容量維持率および初回充放電効率に与える影響に着目したところ、結晶性である実験例 1 - 1 ~ 1 - 10では、非結晶性である比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 と比較して、80%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。特に、実験例 1 - 1 ~ 1 - 10では、半値幅が5°以下であると共に結晶子サイズが20 nm以上であると、90%以上の著しく高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。この場合には、半値幅が0.9°以上5°以下であると共に結晶子サイズが20 nm以上100 nm以下であると、結晶子サイズが大きくなりすぎないため、充放電時において負極活物質の割れなどの破損確率が低くなった。

【0209】

また、放電容量維持率および初回充放電効率の経時変化に着目したところ、非結晶性である比較例 1 - 1, 1 - 6, 1 - 7 では、時間の経過と共に放電容量維持率および初回充放電効率がいずれも低下したが、結晶性である実験例 1 - 6, 1 - 11, 1 - 12では、時間が経過しても放電容量維持率および初回充放電効率が一定であった。

【0210】

これらの結果は、負極活物質が結晶性を有すると、充放電時において負極活物質層 54 B が膨張および収縮しにくくなるため、放電容量維持率および初回充放電効率が高くなることを表している。また、結晶性を有する負極活物質の物性は経時変化しにくいいため、放電容量維持率および初回充放電効率も経時的に劣化しにくいことを表している。

【0211】

これらのことから、本発明の二次電池では、溶射法を用いてケイ素を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含む負極活物質層 54 B を負極集電体 54 A に連結されるように形成することにより、サイクル特性および初回充放電特性が向上すると共に、それらの経時劣化が抑制されることが確認された。この場合には、X線回折によって得られる負極活物質の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)が20°以下であると共に結晶子サイズが10 nm以上、好ましくは0.9°以上5°以下であると共に20 nm以上100 nm以下であれば、負極活物質の結晶性が確保され、負極活物質層 54 B の破損を防止しつつ両特性がより向上することも確認された。

【0212】

(比較例 2 - 1 ~ 2 - 4)

蒸着法（偏向式電子ビーム蒸着法）を用いて負極活物質層を形成し、半値幅および結晶子サイズをそれぞれ30°および1 nm（比較例 2 - 1）、27°および2 nm（比較例 2 - 2）、25°および4 nm（比較例 2 - 3）、あるいは21°および8 nm（比較例 2 - 4）に変更したことを除き、実験例 1 - 1と同様の手順を経た。この際、蒸着源として純度99%のケイ素を用い、堆積速度を100 nm/秒とし、負極活物質層の厚さを12 μmとした。

【0213】

(比較例 2 - 5, 2 - 6)

スパッタリング法（RFマグネトロンスパッタ法）を用いて負極活物質層を形成し、半値幅および結晶子サイズをそれぞれ26°および3 nm（比較例 2 - 5）、あるいは22°および9 nm（比較例 2 - 6）に変更したことを除き、実験例 1 - 1と同様の手順を経た。この際、純度99.99%のケイ素をターゲットとして用い、堆積速度を0.5 nm/秒とし、負極活物質層の厚さを12 μmとした。

【0214】

(比較例 2 - 7, 2 - 8)

CVD法を用いて負極活物質層を形成し、半値幅および結晶子サイズをそれぞれ25°および5 nm（比較例 2 - 7）、あるいは21°および9 nm（比較例 2 - 8）に変更したことを除き、実験例 1 - 1と同様の手順を経た。この際、原材料および励起ガスとしてそれぞれシラン（SiH₄）およびアルゴン（Ar）を用い、堆積速度を1.5 nm/秒とし、基板温度を200℃とし、負極活物質層の厚さを11 μmとした。

【0215】

10

20

30

40

50

これらの比較例 2 - 1 ~ 2 - 8 の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表 3 に示した結果が得られた。

【 0 2 1 6 】

【 表 3 】

負極活物質:ケイ素 十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメソ径 (μm)	形成方法			
実験例 1-1	結晶	20	10	有	無	有	30	溶射法	83.5	84	
実験例 1-2		12	15						85.5	88	
実験例 1-3		5	20						90	90	
実験例 1-4		3	30						90.5	92	
比較例 2-1	非結晶	30	1					蒸着法	70	77	
比較例 2-2		27	2						71	77.3	
比較例 2-3		25	4						73	77.5	
比較例 2-4		21	8						76	78	
比較例 2-5		26	3					スパッタ法	71	76.2	
比較例 2-6		22	9						74	77	
比較例 2-7		25	5						CVD 法	74	77.5
比較例 2-8		21	9							77	78

【 0 2 1 7 】

表 3 に示したように、蒸着法等を用いた比較例 2 - 1 ~ 2 - 8 では、溶射法を用いた実験例 1 - 1 ~ 1 - 4 とは異なり、負極活物質の結晶状態が非結晶性となった。このため、表 1 の結果と同様に、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1 - 1 ~ 1 - 4 では、非結晶性である比較例 2 - 1 ~ 2 - 8 と比較して、高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。この結果は、負極活物質層 5 4 B の形成方法として蒸着法等を用いた場合には、負極活物質の結晶状態が結晶性にならないため、十分な放電容量維持率および初

10

20

30

40

50

回充放電効率が得られないことを表している。

【0218】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質層54Bの形成方法として溶射法を用いることにより、蒸着法等を用いる場合よりもサイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。

【0219】

(実験例2-1~2-3)

複数の負極活物質粒子が扁平粒子を含まないようにしたことを除き、実験例1-5~1-7と同様の手順を経た。

【0220】

これらの実験例2-1~2-3の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表4に示した結果が得られた。

【0221】

【表4】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5原子数%

	負極活物質層							初回充放電効率 (%)
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料の粒径 (μm)	
実験例 1-5	結晶	2	50	有	無	有	30	91
実験例 1-6		1	70					91.3
実験例 1-7		0.9	100					93
実験例 2-1		2	50	無				86.2
実験例 2-2		1	70					88
実験例 2-3		0.9	100					85.9
比較例 1-1	非結晶	30	1	有	無	有	30	73
比較例 1-2		27	2					74
比較例 1-3		25	5					75
比較例 1-4		23	7					78
比較例 1-5		21	9					79

【0222】

10

20

30

40

50

表4に示したように、複数の負極活物質粒子が扁平粒子を含まない場合においても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例2-1~2-3では、実験例1-5~1-7と同様に、比較例1-1~1-5と比較して、80%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。

【0223】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である場合には、扁平粒子を含む実験例1-5~1-7において、それを含まない実験例2-1~2-3と比較して、放電容量維持率および初回充放電効率が高くなった。

【0224】

これらのことから、本発明の二次電池では、扁平粒子の有無にかかわらず、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、扁平粒子を含むようにすれば、両特性がより向上することも確認された。

【0225】

(実験例3)

負極活物質層54Bが非接触部分を含むようにしたことを除き、実験例1-6と同様の手順を経た。

【0226】

この実験例3の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

【0227】

なお、実験例1-6、3の二次電池については、サイクル試験後における負極集電体の状態変化も調べた。この場合には、サイクル試験後の二次電池を解体し、負極集電体54Aに皺などの変形が生じていないかどうかを目視で観察した。

【0228】

10

20

【 表 5 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	負極集電体の変形
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメソ径 (μm)			
実験例 1-6	結晶	1	70	有	無	有	30	91.3	94	有
実験例 3					有			91	88	
比較例 1-1	非結晶	30	1	有	無	有	30	73	78	—
比較例 1-2		27	2					74	78.5	
比較例 1-3		25	5					75	78.8	
比較例 1-4		23	7					78	79	
比較例 1-5		21	9					79	79.5	

10

20

30

40

【 0 2 2 9 】

表 5 に示したように、負極活物質層 5 4 B が非接触部分を含む場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 3 では、実験例 1 - 6 と同様に、比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 と比較して、80% 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 3 0 】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である場合には、非接触部分を含まない実験例 1 - 6 において、それを含む実験例 3 と比較して、放電容量維持率および初回充放電効率が高くなった。この場合には、非接触部分を含む実験例 3 では、負極集電体 5 4 A の変形が観察されなかったが、非接触部分を含まない実験例 1 - 6 では、許容可能な程度の僅かな

50

負極集電体 5 4 A の変形が観察された。

【 0 2 3 1 】

これらのことから、本発明の二次電池では、非接触部分の有無にかかわらず、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、非接触部分を含まないようにすれば、両特性がより向上すると共に、非接触部分を含むようにすれば、負極集電体 5 4 A の変形が抑制されることも確認された。

【 0 2 3 2 】

(実験例 4)

負極活物質層 5 4 B が空隙を有しないようにしたことを除き、実験例 1 - 6と同様の手順を経た。

10

【 0 2 3 3 】

この実験例 4の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表 6 に示した結果が得られた。

【 0 2 3 4 】

なお、実験例 1 - 6 , 4 の二次電池については、膨れ特性も調べた。具体的には、最初に、電池状態を安定化させるために 2 3 の雰囲気中において充放電させたのち、サイクル試験前の厚さを測定した。続いて、上記したサイクル試験を行ったのち、サイクル試験後の厚さを測定した。最後に、膨れ率 (%) = [(サイクル試験後の厚さ - サイクル試験前の厚さ) / サイクル試験前の厚さ] × 1 0 0 を算出した。

【 0 2 3 5 】

20

【 表 6 】

負極活物質：ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	膨れ率 (%)
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメソ径 (μm)			
実験例 1-6	結晶	1	70	有	無	有	30	91.3	94	0.1
実験例 4						無		91.2	94	0.8
比較例 1-1	非結晶	30	1	有	無	有	30	73	78	—
比較例 1-2		27	2					74	78.5	—
比較例 1-3		25	5					75	78.8	—
比較例 1-4		23	7					78	79	—
比較例 1-5		21	9					79	79.5	—

10

20

30

【 0 2 3 6 】

表 6 に示したように、負極活物質層 5 4 B が空隙を有しない場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 4 では、実験例 1 - 6 と同様に、比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 と比較して、80% 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。

40

【 0 2 3 7 】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である場合には、空隙を有する実験例 1 - 6 において、それを有しない実験例 4 と比較して、放電容量維持率が高くなり、膨れ率も小さくなった。

【 0 2 3 8 】

これらのことから、本発明の二次電池では、空隙の有無にかかわらず、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、空隙を有するようす

50

れば、特性がより向上すると共に、膨れ特性も向上することも確認された。

【0239】

(実験例 5 - 1 ~ 5 - 9)

負極活物質中の酸素含有量を 0.5 原子数% (実験例 5 - 1)、1 原子数% (実験例 5 - 2)、1.5 原子数% (実験例 5 - 3)、2 原子数% (実験例 5 - 4)、10 原子数% (実験例 5 - 5)、20 原子数% (実験例 5 - 6)、30 原子数% (実験例 5 - 7)、40 原子数% (実験例 5 - 8)、あるいは 45 原子数% (実験例 5 - 9) に変更したことを除き、実験例 1 - 6 と同様の手順を経た。この際、チャンバ内に導入する酸素ガスの量を調整することにより、酸素含有量を変化させた。

【0240】

これらの実験例 5 - 1 ~ 5 - 9 の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表 7 および図 13 に示した結果が得られた。

【0241】

【 表 7 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
十点平均粗さ $R_z=10\mu\text{m}$

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)			
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	酸素含有量 (原子数%)	扁平粒子	非接触部分	空隙			形成材料のメソ/マクロ径 (μm)		
実験例 5-1	結晶	1	70	0.5	有	無	有	30	85	94		
実験例 5-2				1					87	94		
実験例 5-3				1.5					90	94		
実験例 5-4				2					90.5	94		
実験例 1-6				5					90.8	94		
実験例 5-5				10					91.3	94		
実験例 5-6				20					91.3	92		
実験例 5-7				30					91.4	91		
実験例 5-8				40					91.5	90		
実験例 5-9	45	91.6	85									
比較例 1-1	非結晶	30	1	5	有	無	30	73	78			
比較例 1-2										27	74	78.5
比較例 1-3										25	75	78.8
比較例 1-4										23	78	79
比較例 1-5										21	79	79.5

10

20

30

40

【 0 2 4 2 】

表7および図13に示したように、負極活物質中の酸素含有量を変更した場合においても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例5-1~5-9では、実験例1-6と同様に、比較例1-1~1-5と比較して、80%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 4 3 】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例1-6, 5-1~5-9では、酸素含有量が多くなるにしたがって、放電容量維持率が増加すると共に初回充放電効率が減少する傾向を示した。この場合には、酸素含有量が1.5原子数%以上40原子数%以下で

50

あれば、90%以上高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。

【0244】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質中の酸素含有量にかかわらず、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、酸素含有量が1.5原子数%以上40原子数%以下であると、両特性がより向上することも確認された。

【0245】

(実験例 6 - 1 ~ 6 - 3)

チャンバ内に断続的に酸素ガス等を導入しながらケイ素を堆積させることにより、第1の酸素含有領域とそれよりも酸素含有量が高い第2の酸素含有領域とが交互に積層されるように負極活物質を形成したことを除き、実験例 1 - 6と同様の手順を経た。この際、第2の酸素含有領域中における酸素の含有量を5原子数%とし、その数を1つ(実験例 6 - 1)、2つ(実験例 6 - 2)、あるいは3つ(実験例 6 - 3)とした。

【0246】

これらの実験例 6 - 1 ~ 6 - 3の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表8および図14に示した結果が得られた。

【0247】

【 表 8 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)

十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	第2の酸素含有領域の数	扁平粒子	非接触部分	空隙		
実験例 1-6	結晶	1	70	—	有	無	有	91.3	94
実験例 6-1				1				91.8	94
実験例 6-2				2				92.1	94
実験例 6-3				3				92.5	94
比較例 1-1	非結晶	30	1	5	有	無	73	78	
比較例 1-2		27	2				74	78.5	
比較例 1-3		25	5				75	78.8	
比較例 1-4		23	7				78	79	
比較例 1-5		21	9				79	79.5	

【 0 2 4 8 】

表 8 および図 1 4 に示したように、負極活物質が第 1 および第 2 の酸素含有領域を有する場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 6 - 1 ~ 6 - 3 では、実験例 1 - 6 と同様に、比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 と比較して、80%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 4 9 】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1 - 6 , 6 - 1 ~ 6 - 3 では、第 2 の酸素含有領域の数が多くなるにしたがって、初回充放電効率が一定に維持されたまま、放電容量維持率が増加した。

10

20

30

40

50

【0250】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質が第1および第2の酸素含有領域を有する場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、第2の酸素含有領域の数が多くなれば、サイクル特性がより向上することも確認された。

【0251】

(実験例7-1 ~ 7-16)

負極活物質に金属元素を含有させると共に、その含有状態を合金状態としたことを除き、実験例1-6と同様の手順を経た。この際、金属元素の種類を鉄(実験例7-1)、ニッケル(実験例7-2)、モリブデン(実験例7-3)、チタン(実験例7-4)、クロム(実験例7-5)、コバルト(実験例7-6)、銅(実験例7-7)、マンガン(実験例7-8)、亜鉛(実験例7-9)、ゲルマニウム(実験例7-10)、アルミニウム(実験例7-11)、ジルコニウム(実験例7-12)、銀(実験例7-13)、スズ(実験例7-14)、アンチモン(実験例7-15)、あるいはタンゲステン(実験例7-16)とした。また、負極活物質における金属元素の含有量を5原子数%とした。

【0252】

これらの実験例7-1 ~ 7-16の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表9および表10に示した結果が得られた。

【0253】

【 表 9 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)

十点平均粗さ $R_a=10 \mu\text{m}$, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	金属元素	状態	扁平粒子	非接触部分	空隙			形成材料のメジアン径 (μm)
実験例 1-6	結晶	1	70	—	合金	有	無	有	30	91.3	94
実験例 7-1				Fe						92.3	94.3
実験例 7-2				Ni						92.4	94.2
実験例 7-3				Mo						92.3	94.3
実験例 7-4				Ti						92.1	94.2
実験例 7-5				Cr						92.2	94.3
実験例 7-6				Co						92.3	94.2
実験例 7-7				Cu						92.2	94.1
実験例 7-8	Mn	92.1	94.1								

【 0 2 5 4 】

10

20

30

40

【 表 1 0 】

負極活物質：ケイ素(溶射法)

十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	金属元素	状態	扁平粒子	非接触部分	空隙			形成材料の平均径 (μm)
実験例 7-9	結晶	1	70	Zn	合金	有	無	有	30	92.3	94.3
実験例 7-10				Ge						92.1	94.2
実験例 7-11				Al						92.2	94.3
実験例 7-12				Zr						92.3	94.2
実験例 7-13				Ag						92.1	94.1
実験例 7-14				Sn						92.2	94.1
実験例 7-15				Sb						92.3	94.3
実験例 7-16				W						92.2	94.1

10

20

30

40

【 0 2 5 5 】

表9および表10に示したように、負極活物質に金属元素を含有させて合金状態とした場合においても、表1と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例7-1～7-16では、実験例1-6と同様に、90%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 5 6 】

特に、負極活物質が金属元素を含有する実験例7-1～7-16では、それを含有しない実験例1-6と比較して、放電容量維持率および初回充放電効率が高くなった。

50

【 0 2 5 7 】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質に金属元素を含有させて合金状態にした場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。

【 0 2 5 8 】

(実験例 8 - 1 ~ 8 - 1 6)

負極活物質に金属元素を含有させると共に、その含有状態を化合物（相分離）状態としたことを除き、実験例 7 - 1 ~ 7 - 1 6 と同様の手順を経た。

【 0 2 5 9 】

これらの実験例 8 - 1 ~ 8 - 1 6 の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表 1 1 および表 1 2 に示した結果が得られた。

10

【 0 2 6 0 】

【 表 1 1 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)

十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	金属元素	状態	扁平粒子	非接触部分	空隙			形成材料のメジアン径 (μm)
実験例 1-6	結晶	1	70	—	化合物	有	無	有	30	91.3	94
実験例 8-1				Fe						92.2	94.3
実験例 8-2				Ni						92.3	94.1
実験例 8-3				Mo						92.1	94.2
実験例 8-4				Ti						92.4	94.2
実験例 8-5				Cr						92.3	94.1
実験例 8-6				Co						92.4	94.3
実験例 8-7				Cu						92.1	94.2
実験例 8-8	Mn	92.3	94.1								

【 0 2 6 1 】

10

20

30

40

【 表 1 2 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)

十点平均粗さ $R_z=10 \mu m$, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)	
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	金属元素	状態	扁平粒子	非接触部分	空隙			形成材料のメソ径 (μm)
実験例 8-9	結晶	1	70	Zn	化合物	有	無	有	30	92.4	94.1
実験例 8-10				Ge						92.3	94.3
実験例 8-11				Al						92.1	94.1
実験例 8-12				Zr						92.2	94.1
実験例 8-13				Ag						92.3	94.1
実験例 8-14				Sn						92.2	94.3
実験例 8-15				Sb						92.1	94.2
実験例 8-16				W						92.3	94.1

10

20

30

40

【 0 2 6 2 】

表 1 1 および表 1 2 に示したように、負極活物質に金属元素を含有させて化合物状態とした場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 8 - 1 ~ 8 - 1 6 では、実験例 1 - 6 と同様に、90% 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 6 3 】

特に、負極活物質が金属元素を含有する実験例 8 - 1 ~ 8 - 1 6 では、それを含有しない実験例 1 - 6 と比較して、放電容量維持率および初回充放電効率が高くなった。

50

【0264】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質に金属元素を含有させて化合物（相分離）状態にした場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。

【0265】

また、表9～表12の結果から明らかなように、負極活物質に金属元素を含有させれば、その含有状態が合金状態であるか化合物状態であるかにかかわらず、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。

【0266】

（実験例9-1～9-13）

負極活物質層54Bの形成材料のメジアン径を1 μm （実験例9-1）、3 μm （実験例9-2）、5 μm （実験例9-3）、10 μm （実験例9-4）、15 μm （実験例9-5）、20 μm （実験例9-6）、40 μm （実験例9-7）、50 μm （実験例9-8）、80 μm （実験例9-9）、100 μm （実験例9-10）、150 μm （実験例9-11）、200 μm （実験例9-12）、あるいは300 μm （実験例9-13）に変更したことを除き、実験例1-6と同様の手順を経た。

10

【0267】

これらの実験例9-1～9-13の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表13および図15に示した結果が得られた。

【0268】

20

【表 13】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)
	結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメジアン径 (μm)		
実験例 9-1	結晶	1	70	有	無	有	1	85.2	83
実験例 9-2							3	85.6	85
実験例 9-3							5	86.8	91
実験例 9-4							10	88	92
実験例 9-5							15	90	93
実験例 9-6							20	90.5	93
実験例 1-6							30	91.3	94
実験例 9-7							40	91	94
実験例 9-8							50	90.8	94
実験例 9-9							80	90.5	94
実験例 9-10							100	90.3	94
実験例 9-11							150	90.2	94
実験例 9-12							200	90.1	94
実験例 9-13	300	85.1	94						

10

20

30

【0269】

表 13 および図 15 に示したように、負極活物質層 54B の形成材料のメジアン径を変更した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 9-1 ~ 9-13 では、実験例 1-6 と同様に、80% 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

40

【0270】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1-6、9-1 ~ 9-13 では、メジアン径が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに減少すると共に初回充放電効率が増加する傾向を示した。この場合には、メジアン径が 5 μm 以上 200 μm 以下であれば、90% 以上高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【0271】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質層 54B の形成材料のメジアン径を変更した場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認

50

された。この場合には、メジアン径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であれば、サイクル特性がより向上することも確認された。

【0272】

(実験例 10 - 1 ~ 10 - 12)

負極集電体54Aの表面の十点平均粗さRzを $0.5\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 1)、 $1\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 2)、 $1.5\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 3)、 $2\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 4)、 $3\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 5)、 $5\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 6)、 $15\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 7)、 $20\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 8)、 $25\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 9)、 $30\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 10)、 $35\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 11)、あるいは $40\ \mu\text{m}$ (実験例 10 - 12)に変更したことを除き、実験例 1 - 6と同様の手順を経た。

10

【0273】

これらの実験例 10 - 1 ~ 10 - 12の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表14および図16に示した結果が得られた。

【0274】

【 表 1 4 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
負極活物質中の酸素含有量=5原子数%

	負極集電体		負極活物質層						放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)
	十点平均粗さ Rz (μm)	結晶状態	半値幅 ($^{\circ}$)	結晶サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙	形成材料のメソアノ径 (μm)		
実験例 10-1	0.5								80	80
実験例 10-2	1								83	83
実験例 10-3	1.5								85	85
実験例 10-4	2								88	88
実験例 10-5	3								90	90
実験例 10-6	5								91	92
実験例 1-6	10	結晶	1	70	有	無	有	30	91.3	94
実験例 10-7	15								91	94
実験例 10-8	20								91	94
実験例 10-9	25								90.5	94
実験例 10-10	30								90.1	94
実験例 10-11	35								87	94
実験例 10-12	40								86	94

10

20

30

40

【 0 2 7 5 】

表 1 4 および図 1 6 に示したように、負極集電体 5 4 A の表面の十点平均粗さ Rz を変更した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1 0 - 1 ~ 1 0 - 1 2 では、実験例 1 - 6 と同様に、8 0 % 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 7 6 】

特に、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1 - 6 , 1 0 - 1 ~ 1 0 - 1 2 では、十点平均粗さ Rz が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加したのちに減少すると共に初回充放電効率が増加する傾向を示した。この場合には、十点平均粗さ Rz が 1

50

．5 μm以上であると、放電容量維持率および初回充放電効率がより高くなり、3 μm以上30 μm以下であると、90%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。

【0277】

これらのことから、本発明の二次電池では、負極集電体54Aの表面の十点平均粗さRzを変更した場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、十点平均粗さRzが1.5 μm以上、好ましくは3 μm以上30 μm以下であれば、両特性がより向上することも確認された。

【0278】

(実験例 11 - 1)

溶媒として、ECに代えて、化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルである4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を用いたことを除き、実験例 1-6と同様の手順を経た。

10

【0279】

(実験例 11 - 2)

溶媒として、化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルである4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)を加えたことを除き、実験例 1-6と同様の手順を経た。この際、溶媒の組成(EC:DFEC:DEC)を重量比で25:5:70とした。

20

【0280】

(実験例 11 - 3, 11 - 4)

溶媒として、化5に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルである炭酸ビニレン(VC:実験例 11 - 3)、あるいは化6に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルである炭酸ビニルエチレン(VEC:実験例 11 - 4)を加えたことを除き、実験例 11 - 1と同様の手順を経た。この際、溶媒中におけるVC等の含有量を1重量%とした。

【0281】

(実験例 11 - 5)

電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を加えたことを除き、実験例 11 - 1と同様の手順を経た。この際、六フッ化リン酸リチウムの含有量を溶媒に対して0.9 mol/kgとし、四フッ化ホウ酸リチウムの含有量を溶媒に対して0.1 mol/kgとした。

30

【0282】

(実験例 11 - 6)

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、実験例 11 - 1と同様の手順を経た。この際、溶媒中におけるPRSの含有量を1重量%とした。

【0283】

(実験例 11 - 7, 11 - 8)

溶媒として、酸無水物であるスルホ安息香酸無水物(SBAH:実験例 11 - 7)あるいはスルホプロピオン酸無水物(SPAH:実験例 11 - 8)を加えたことを除き、実験例 11 - 1と同様の手順を経た。この際、溶媒液中におけるSBAH等の含有量を1重量%とした。

40

【0284】

これらの実験例 11 - 1 ~ 11 - 8の二次電池についてサイクル特性、初回充放電特性および膨れ特性を調べたところ、表15および表16に示した結果が得られた。

【0285】

【 0 2 8 6 】

負極活物質：ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ Rz=10 μm, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

		負極活物質層						
		結晶 状態	半値幅 (°)	結晶子 サイズ (nm)	扁平 粒子	非接触 部分	空隙	形成材料 の粒径 (μm)
実験例 1-6		結晶	1	70	有	無	有	30
実験例 11-1								
実験例 11-2								
実験例 11-3								
実験例 11-4								
実験例 11-5								
実験例 11-6								
実験例 11-7								
実験例 11-8								

【 0 2 8 6 】

10

20

30

【表 16】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
 十点平均粗さ $R_z=10\ \mu\text{m}$, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	電解液						膨れ率 (%)
	溶媒 (重量%)			電解質塩 (mol/kg)	その他	放電容量維持率 (%)	
	EC	FEC	DFEC				
実験例 11-6	50	—	—	50	—	91.3	3.02
実験例 11-1	—	50	—	50	—	92.5	—
実験例 11-2	25	—	5	70	—	92.6	—
実験例 11-3	—	—	—	—	VC	92.7	—
実験例 11-4	—	—	—	—	VEC	93	—
実験例 11-5	—	50	—	50	—	92.8	—
実験例 11-6	—	—	—	—	LiPF ₆ :0.9 LiBF ₄ :0.1	93	0.36
実験例 11-7	—	—	—	—	PRS	92.6	—
実験例 11-8	—	—	—	—	SBAH	92.2	—
					SPAH		

10

20

30

【0287】

表 15 および表 16 に示したように、溶媒の組成や電解質塩の種類を変更した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 11-1 ~ 11-8 では、実験例 1-6 と同様に、90% 以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率が得られた。

40

【0288】

特に、溶媒としてハロゲンを有する環状炭酸エステル (FEC あるいは DFEC)、不飽和結合を有する環状炭酸エステル、スルトンあるいは酸無水物を加えたり、電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウムを加えた実験例 11-1 ~ 11-8 では、それらを加えなかった実験例 1-6 と比較して、初回充放電効率が一定のまま、放電容量維持率が高くなった。なお、ハロゲンを有する環状炭酸エステルを用いた場合には、FEC よりも DFEC において放電容量維持率が高くなった。

50

【0289】

また、PRSを加えた実験例11-6では、それを加えなかった実験例1-6と比較して、膨れ率が著しく小さくなった。

【0290】

なお、ここでは、溶媒として、化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルや、化5あるいは化6に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いた場合の結果だけを示しており、化1に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルや、化7に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルを用いた場合の結果を示していない。しかしながら、ハロゲンを有する鎖状炭酸エステル等は、ハロゲンを有する環状炭酸エステル等と同様に放電容量維持率を増加させる機能を果たすため、前者を用いた場合においても後者を用いた場合と同様の結果が得られることは明らかである。

10

【0291】

また、ここでは、電解質塩として六フッ化リン酸リチウムあるいは四フッ化ホウ酸リチウムを用いた場合の結果だけを示しており、過塩素酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウム、または化8～化10あるいは化14～化16に示した化合物を用いた場合の結果を示していない。しかしながら、過塩素酸リチウム等は、六フッ化リン酸リチウム等と同様に放電容量維持率を増加させる機能を果たすため、前者を用いた場合においても後者を用いた場合と同様の結果が得られることは明らかである。

【0292】

これらのことから、本発明の二次電池では、溶媒の組成や電解質塩の種類を変更した場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、溶媒として化1に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルおよび化2に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種や、化5～化7に示した不飽和結合を有する環状炭酸エステルや、スルトンや、酸無水物を用いれば、サイクル特性がより向上することも確認された。また、電解質塩として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のうちの少なくとも1種や、化8～化10に示した化合物や、化14～化16に示した化合物を用いれば、サイクル特性がより向上することも確認された。特に、スルトンを用いれば、膨れ特性も向上することが確認された。

20

【0293】

(実験例12-1)

以下の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池に代えて、図5および図6に示した角型の二次電池を製造したことを除き、実験例1-6と同様の手順を経た。

30

【0294】

まず、正極21および負極22を作製したのち、正極集電体21Aおよび負極集電体22Aにそれぞれアルミニウム製の正極リード24およびニッケル製の負極リード25を溶接した。続いて、正極21と、セパレータ23と、負極22とをこの順に積層し、長手方向において巻回させたのち、扁平状に成形することにより、電池素子20を作製した。続いて、アルミニウム製の電池缶11の内部に電池素子20を収納したのち、その電池素子20上に絶縁板12を配置した。続いて、正極リード24および負極リード25をそれぞれ正極ピン15および電池缶11に溶接したのち、電池缶11の開放端部に電池蓋13をレーザ溶接して固定した。最後に、注入孔19を通じて電池缶11の内部に電解液を注入し、その注入孔19を封止部材19Aで塞ぐことにより、角型電池が完成した。

40

【0295】

(実験例12-2)

アルミニウム製の電池缶11に代えて、鉄製の電池缶11を用いたことを除き、実験例12-1と同様の手順を経た。

【0296】

これらの実験例12-1、12-2の二次電池についてサイクル特性および初回充放電特性を調べたところ、表17に示した結果が得られた。

50

【 0 2 9 7 】

【 表 1 7 】

負極活物質:ケイ素(溶射法)
十点平均粗さ $R_{\text{a}}=10\mu\text{m}$, 負極活物質中の酸素含有量=5 原子数%

	電池構造	負極活物質層						放電容量維持率 (%)	初回充放電効率 (%)
		結晶状態	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	扁平粒子	非接触部分	空隙		
実験例 1-6	ラミネートフィルム型							91.3	94
実験例 12-1	角型 (アルミニウム)	結晶	1	70	有	無	有	92.5	94
実験例 12-2	角型 (鉄)	結晶						92.9	94

10

20

30

40

【 0 2 9 8 】

表 1 7 に示したように、電池構造を変更した場合においても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、負極活物質の結晶状態が結晶性である実験例 1 2 - 1 , 1 2 - 2 では、実験例 1 - 6 と同様に、90%以上の高い放電容量維持率および初回充放電効率を得られた。

【 0 2 9 9 】

特に、電池構造が角型である 1 2 - 1 , 1 2 - 2 では、ラミネートフィルム型である実験例 1 - 6 と比較して、初回充放電効率が一定のまま、放電容量維持率が高くなった。ま

50

た、角型の場合には、電池缶 11 がアルミニウム製である場合よりも鉄製である場合において、放電容量維持率が高くなると共に、膨れ率が小さくなった。

【0300】

なお、ここでは具体的な実施例を挙げて説明しないが、外装部材が金属材料からなる角型である場合において、フィルムからなるラミネートフィルム型である場合よりもサイクル特性および膨れ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。

【0301】

これらのことから、本発明の二次電池では、電池構造を変更した場合においても、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。この場合には、電池構造が角型あるいは円筒型であれば、サイクル特性がより向上することも確認された。

【0302】

上記した表 1 ~ 表 17 および図 11 ~ 図 16 の結果から、本発明の二次電池では、負極の負極活物質層がケイ素を構成元素として有する結晶性の負極活物質を含むと共に負極集電体に連結されていることにより、溶媒の組成、電解質塩の種類あるいは電池構造などに依存せずに、サイクル特性および初回充放電特性が向上することが確認された。

【0303】

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、本発明は上記した実施の形態および実施例において説明した態様に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、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。

【0304】

また、上記した実施の形態および実施例では、二次電池の種類として、負極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について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明の二次電池は、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和によって表される二次電池についても、同様に適用可能である。この二次電池では、負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材料が用いられ、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の放電容量よりも小さくなるように設定される。

【0305】

また、上記した実施の形態および実施例では、電池構造が角型、円筒型あるいはラミネートフィルム型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明の二次電池は、コイン型あるいはボタン型などの他の電池構造を有する場合や、電池素子が積層構造などの他の構造を有する場合についても同様に適用可能である。

【0306】

また、上記した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) などの他の 1 族元素や、マグネシウム (Mg) あるいはカルシウム (Ca) などの 2 族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属を用いてもよい。これらの場合においても、負極活物質として、上記した実施の形態で説明した負極材料を用いることが可能である。

【0307】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の負極あるいは二次電池に関し、X線回折によって得られる負極活物質の (111) 結晶面における回折ピークの半値幅 (2θ) について、実施例の結果から導き出された適正範囲を説明しているが、その説明は、半値幅が上記した範囲外となる可能性を完全に否定するものではない。すなわち、上記した適正範囲は、あくまで本発明の効果を得る上で特に好ましい範囲であり、本発明の効果が得られるのであれば、半値幅が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、X線回折によって得られる負極活物質の (111) 結晶面に起因する結晶子サイズや、負極

10

20

30

40

50

活物質中の酸素含有量や、負極集電体の表面の十点平均粗さ R_z や、負極活物質層の形成材料のメジアン径などについても、同様である。

【図面の簡単な説明】

【0308】

【図1】本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した負極の断面構造を表すSEM写真およびその模式図である。

【図3】図1に示した負極の他の断面構造を表すSEM写真およびその模式図である。

【図4】図1に示した負極のさらに他の断面構造を表すSEM写真およびその模式図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第1の二次電池の構成を表す断面図である。

10

【図6】図5に示した第1の二次電池のVI-VI線に沿った断面図である。

【図7】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第2の二次電池の構成を表す断面図である。

【図8】図7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9】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第3の二次電池の構成を表す断面図である。

【図10】図9に示した巻回電極体のX-X線に沿った断面図である。

【図11】半値幅と放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

【図12】結晶子サイズと放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

20

【図13】酸素含有量と放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

【図14】第2の酸素含有領域の数と放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

【図15】負極活物質層の形成材料のメジアン径と放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

【図16】十点平均粗さ R_z と放電容量維持率および初回充放電効率との間の相関を表す図である。

【符号の説明】

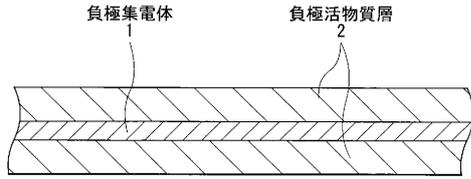
30

【0309】

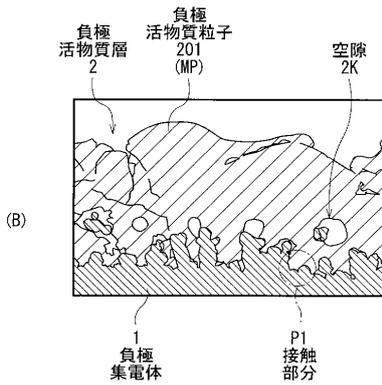
1, 22A, 42A, 54A...負極集電体、2, 22B, 42B, 54B...負極活物質層、2K...空隙、11, 31...電池缶、12, 32, 33...絶縁板、13, 34...電池蓋、14...端子板、15...正極ピン、16...絶縁ケース、17, 37...ガスケット、18...開裂弁、19...注入孔、19A...封止部材、20...電池素子、21, 41, 53...正極、21A, 41A, 53A...正極集電体、21B, 41B, 53B...正極活物質層、22, 42, 54...負極、23, 43, 55...セパレータ、24, 45, 51...正極リード、25, 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、201...負極活物質粒子、201P...扁平粒子、P1...接触部分、P2...非接触部分。

40

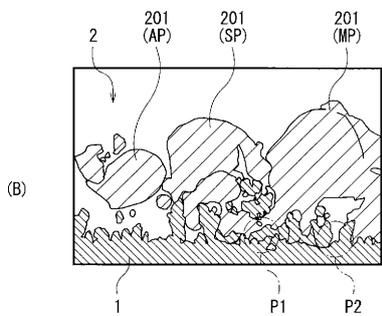
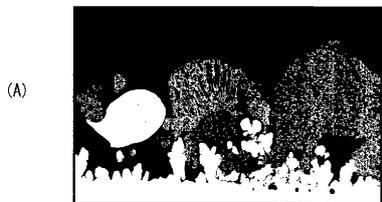
【図1】



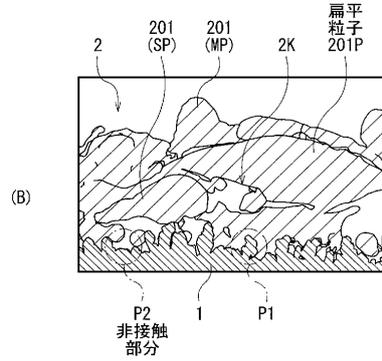
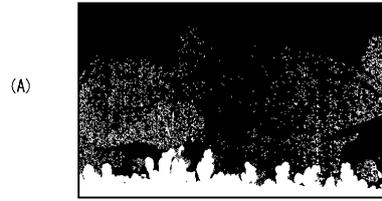
【図2】



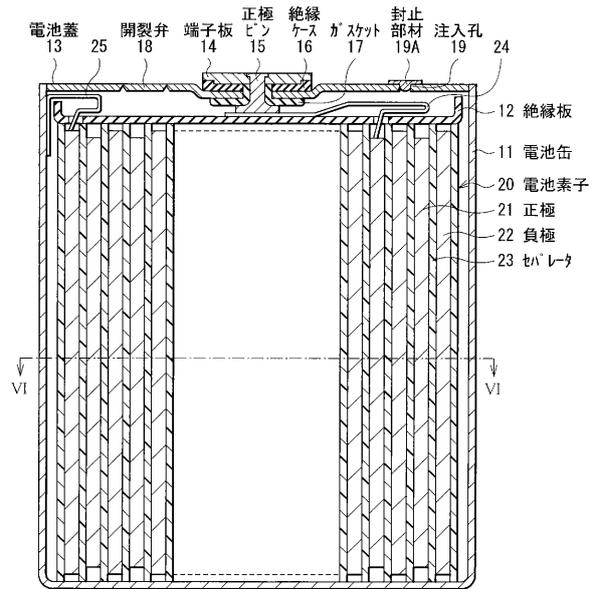
【図4】



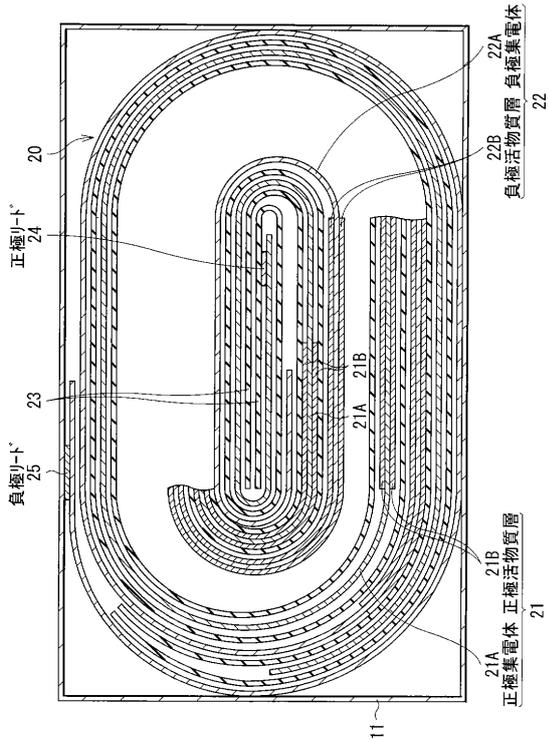
【図3】



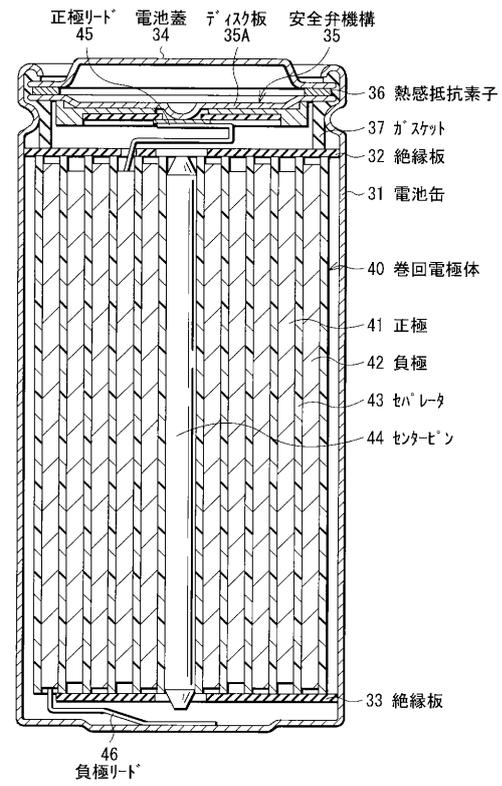
【図5】



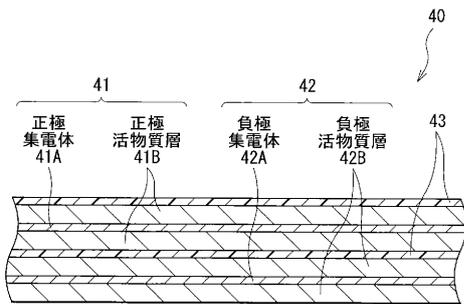
【図6】



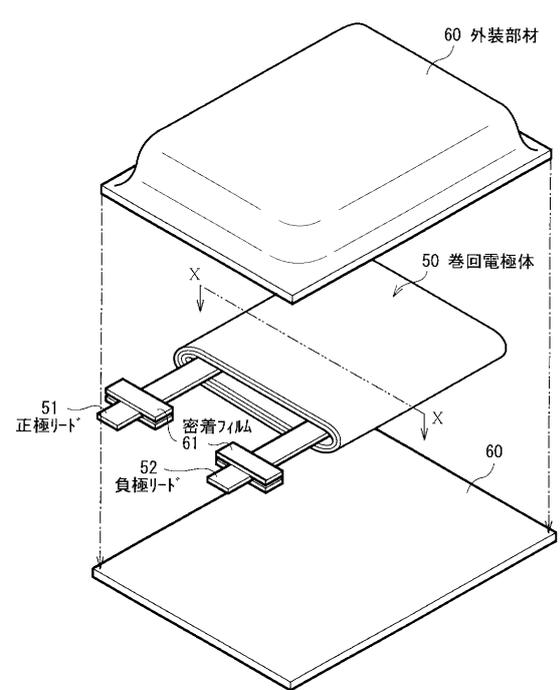
【図7】



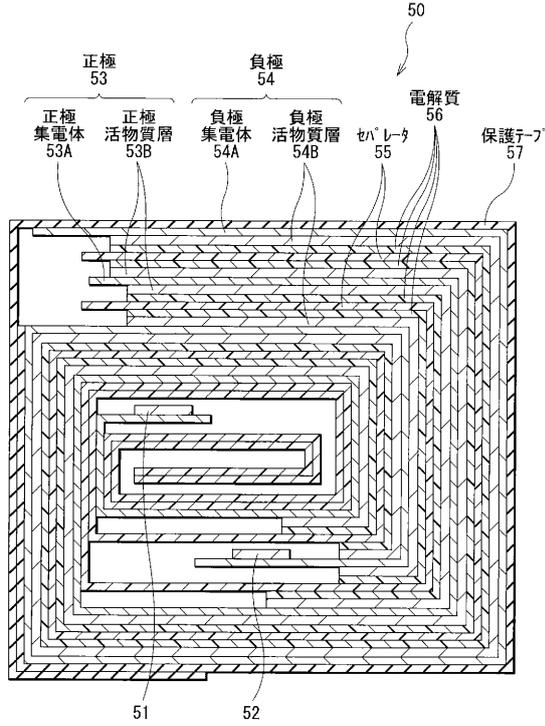
【図8】



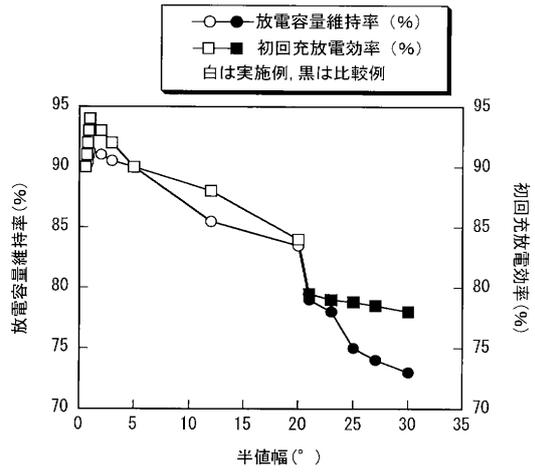
【図9】



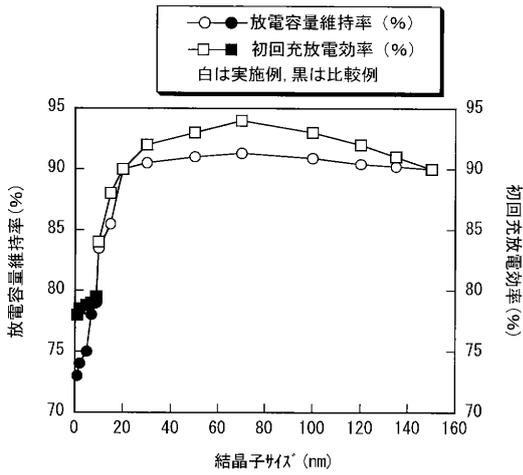
【図10】



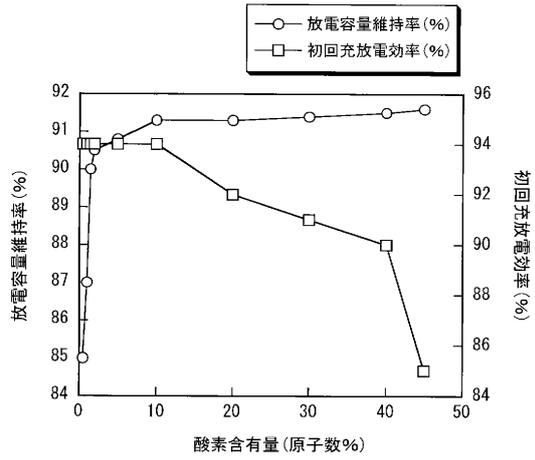
【図11】



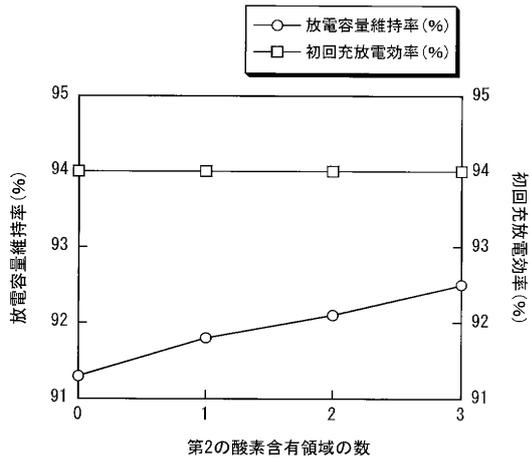
【図12】



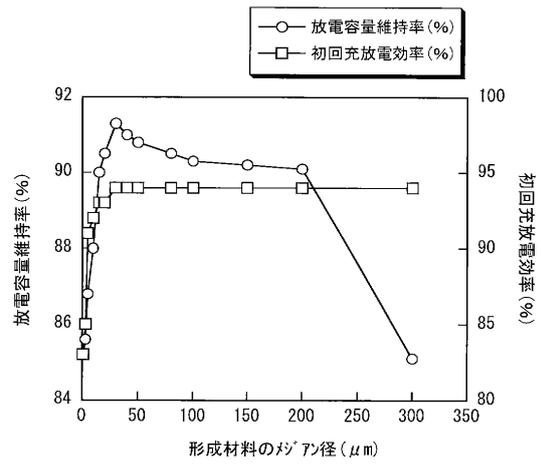
【図13】



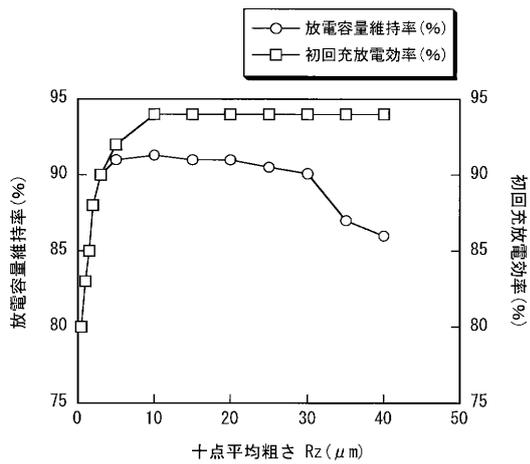
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 野口 和則
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 藤井 敬之
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 井本 理佳子
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 森井 隆信

- (56)参考文献 特開2004-319390(JP,A)
特開2007-280665(JP,A)
特開2007-299764(JP,A)
国際公開第2007/046327(WO,A1)
特開2007-188871(JP,A)
特開2007-273184(JP,A)
特開2007-134272(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/134
H01M 10/052