

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4952746号
(P4952746)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/134 (2010.01)

HO 1 M 4/02 1 O 5

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/36 D

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/02 1 O 1

HO 1 M 4/1395 (2010.01)

HO 1 M 4/02 1 1 2

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38 Z

請求項の数 20 (全 81 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-150923 (P2009-150923)
 (22) 出願日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 (65) 公開番号 特開2010-140885 (P2010-140885A)
 (43) 公開日 平成22年6月24日(2010.6.24)
 審査請求日 平成22年1月29日(2010.1.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-291850 (P2008-291850)
 (32) 優先日 平成20年11月14日(2008.11.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (74) 代理人 100155376
 弁理士 田名網 孝昭
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池およびリチウムイオン二次電池用負極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な正極および負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質と、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複数の結晶性の負極活物質粒子を含み、

前記複数の負極活物質粒子は、球状粒子および非球状粒子を含む

リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

X線回折により得られる前記負極活物質粒子の(111)結晶面における回折ピークの半値幅(2θ)は20°以下であり、あるいは、X線回折により得られる前記負極活物質粒子の(111)結晶面に起因する結晶子サイズは10nm以上である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記球状粒子の粒径(メジアン径)は0.5μm以上3.5μm以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記球状粒子の円形度は0.5以上1以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記非球状粒子のうちの少なくとも一部は扁平状である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記負極活物質粒子は溶射法により形成されている、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質粒子は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において合金化している、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記負極活物質粒子はケイ素の単体、合金および化合物のうちの少なくとも 1 種である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記負極活物質粒子は酸素 (O) を構成元素として有し、前記負極活物質粒子中の酸素含有量は 1 . 5 原子数 % 以上 4 0 原子数 % 以下である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

前記負極活物質粒子は、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、モリブデン (Mo)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、ゲルマニウム (Ge)、アルミニウム (Al)、ジルコニウム (Zr)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、アンチモン (Sb) およびタングステン (W) 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 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 11】

前記負極活物質層は、その厚さ方向において、より高い酸素含有量を有する高酸素含有領域とより低い酸素含有量を有する低酸素含有領域とを含む、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

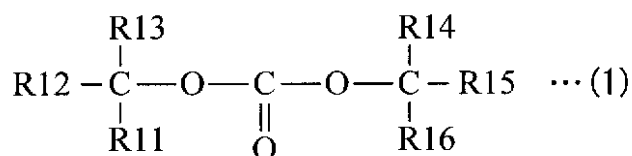
【請求項 12】

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ R_z は 1 . 5 μm 以上である、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 13】

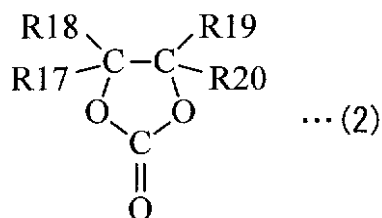
前記溶媒は、式 (1) で表されるハロゲンを構成元素として有する鎖状炭酸エステル、式 (2) で表されるハロゲンを構成元素として有する環状炭酸エステル、式 (3) ~ 式 (5) で表される不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステル、スルトン、および酸無水物のうちの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【化 1】



(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。)

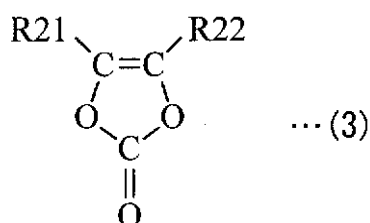
【化 2】



(R 1 7 ~ R 2 0 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。)

10

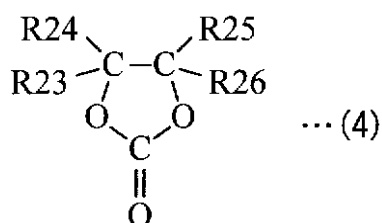
【化 3】



(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。)

20

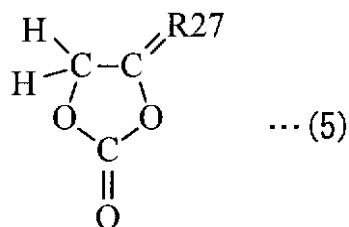
【化 4】



(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。)

30

【化 5】



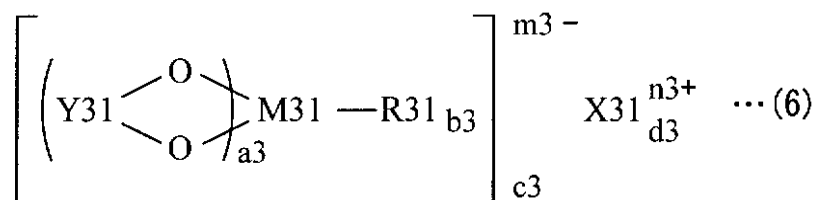
(R 2 7 はアルキレン基である。)

【請求項 1 4】

40

前記電解質塩は、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、および式 (6) ~ 式 (11) で表される化合物のうちの少なくとも1種を含む、請求項 1 記載の リチウムイオン 二次電池。

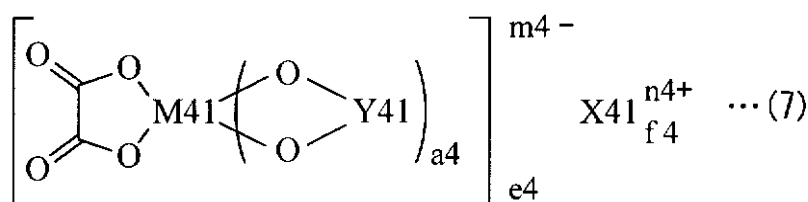
【化 6】



(X31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。M31は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は-(O=)C-R32-C(=O)-、-(O=)C-C(R33)₂-あるいは-(O=)C-C(=O)-である。ただし、R32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。R33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、a3は1~4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1~3の整数である。)

10

【化 7】

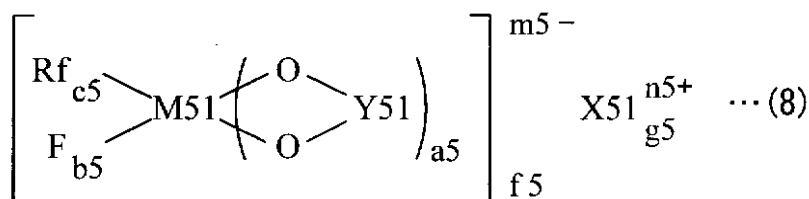


20

(X41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。M41は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Y41は-(O=)C-(C(R41)₂)_{b4}-C(=O)-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-C(=O)-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-C(R43)₂-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-S(=O)₂-、-(O=)₂S-(C(R42)₂)_{d4}-S(=O)₂-あるいは-(O=)C-(C(R42)₂)_{d4}-S(=O)₂-である。ただし、R41およびR43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。R42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、a4、e4およびn4は1あるいは2であり、b4およびd4は1~4の整数であり、c4は0~4の整数であり、f4およびm4は1~3の整数である。)

30

【化 8】



40

(X51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。M51は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Rfはフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も1~10である。Y51は-(O=)C-(C(R51))_{d5}-C(=O)-、-(R52)₂C-(C(R51)₂)_{d5}-C(=O)-、-(R52)₂C-(C(R51)₂)_{d5}-C(R52)₂-、-(R52)₂C-(C(R51)₂)_{d5}-S(=O)₂-、-(O=)₂S-(C(R51)₂)_{d5}-S(=O)₂-あるいは-(O=)C-(C(R51)₂)_{d5}-S(=O)₂-である。ただし、R51およびR52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。R52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、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5およびd5は1~4の整数であり、c5は0~4の整数であり、g5およびm5は1~3の整数である。)

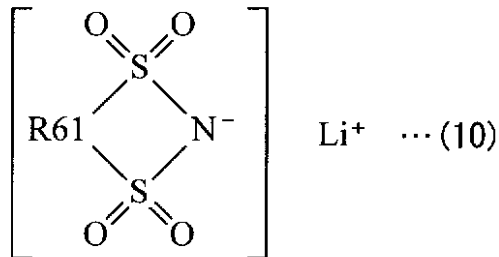
50

$O =)_2 S - (C(R51)_2)_{e5} - S(=O)_2$ - あるいは $-(O =)C - (C(R51)_2)_{e5} - S(=O)_2$ - である。ただし、R51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。R52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、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5、c5およびe5は1～4の整数であり、d5は0～4の整数であり、g5およびm5は1～3の整数である。))

$LiN(C_m F_{2m+1}SO_2)(C_n F_{2n+1}SO_2) \dots (9)$
(mおよびnは1以上の整数である。)

【化9】

10



(R61は炭素数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

$LiC(C_p F_{2p+1}SO_2)(C_q F_{2q+1}SO_2)(C_r F_{2r+1}SO_2) \dots (11)$
(p、qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項15】

前記正極は、正極活物質として、式(12)で表される複合酸化物を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

$LiNi_{1-x}M_xO_2 \dots (12)$

(Mはコバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、バナジウム(V)、スズ、マグネシウム(Mg)、チタン、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、ジルコニウム、モリブデン、テクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)、タングステン、レニウム(Re)、イッテルビウム(Yb)、銅、亜鉛、バリウム(Ba)、ホウ素(B)、クロム、ケイ素、ガリウム(Ga)、リン(P)、アンチモンおよびニオブ(Nb)のうちの少なくとも1種である。xは0.005 < x < 0.5である。)

30

【請求項16】

前記負極活物質層は、前記負極活物質粒子間の隙間の少なくとも一部に金属層を有する、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項17】

前記金属層は、前記負極活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆している、請求項16記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項18】

前記金属層は、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、銅およびクロム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16記載のリチウムイオン二次電池。

40

【請求項19】

前記金属層の厚さは、1nm以上3000nm以下である、請求項16記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項20】

リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能であると共に、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複数の結晶性の負極活物質粒子を含み、

50

前記複数の負極活物質粒子は、球状粒子および非球状粒子を含む
リチウムイオン二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な負極活物質層を負極集電体上に有するリチウムイオン二次電池用負極およびそれをを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

近年、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯電話および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、電源として、電池、特に小型かつ軽量で高エネルギー密度を得ることが可能な二次電池の開発が進められている。

【0003】

中でも、充放電反応にリチウムイオンの吸蔵および放出を利用するリチウムイオン二次電池は、鉛電池およびニッケルカドミウム電池よりも高いエネルギー密度が得られるため、広く実用化されている。

【0004】

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な負極活物質を含む負極と、電解質とを備えている。

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い、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、蒸着法などの気相法が用いられている。負極集電体の表面にケイ素が直接堆積されることにより、負極活物質が負極集電体に連結(固定)されるため、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。

30

【0007】

しかしながら、この場合には、以下の理由により、二次電池の重要な特性であるサイクル特性および膨れ特性の低下が懸念される。

【0008】

第1に、充放電時においてリチウムイオンを吸蔵した負極活物質が高活性になるため、電解質が分解すると共にリチウムイオンの一部が不活性化しやすくなる。これにより、充放電を繰り返すと、放電容量が低下すると共に、電解質の分解により電池内にガスが発生しやすくなる。

40

【0009】

第2に、負極活物質が負極集電体に連結されていても、充放電時における負極活物質層の膨張および収縮の程度によっては、負極活物質層が割れると共に負極集電体から脱落する可能性がある。これにより、充放電を繰り返すと、放電容量が低下しやすくなる。また、負極活物質層が激しく膨張および収縮すると、その影響を受けて負極集電体が変形しやすくなる。

【0010】

第3に、ケイ素の堆積膜が非結晶性(非晶質)になるため、負極活物質が酸化の影響を受けやすくなる。このため、負極活物質の物性が経時変化すると共に負極集電体に対する

50

負極活物質層の密着強度が低下しやすくなる。これにより、充放電を繰り返すと、放電容量が低下しやすくなる。

【 0 0 1 1 】

そこで、リチウムイオン二次電池のサイクル特性などを改善するために、いくつかの技術が提案されている。具体的には、結晶領域および非結晶領域を含むように負極活物質を形成している（例えば、特許文献 1 参照。）。また、ケイ素とリチウムとを含む複数の負極活物質粒子を用いて、それらを焼結あるいは溶融して結着させている（例えば、特許文献 2 参照。）。さらに、気相法を用いて成長させた第 1 粒子を有する下層と、塗布法を用いて堆積させた第 2 粒子を有する上層とが積層されるように、負極活物質層を形成している（例えば、特許文献 3 参照。）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】国際公開第 0 1 / 0 2 9 9 1 2 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 2 6 9 3 3 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 1 2 2 9 1 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

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しているため、二次電池の充放電は頻繁に繰り返される傾向にある。そこで、二次電池を高頻度で安全に使用するために、サイクル特性および膨れ特性についてより一層の向上が望まれている。 20

【 0 0 1 4 】

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、優れたサイクル特性および膨れ特性を得ることが可能なリチウムイオン二次電池用負極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な正極および負極と、溶媒および電解質塩を含む電解質とを備え、負極が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複数の結晶性の負極活物質粒子を含み、複数の負極活物質粒子が球状粒子および非球状粒子を含むものである。また、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能であると共に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複数の結晶性の負極活物質粒子を含み、複数の負極活物質粒子が球状粒子および非球状粒子を含むものである。 30

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のリチウムイオン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複数の結晶性の負極活物質粒子を含み、その複数の負極活物質粒子が球状粒子および非球状粒子を含む。これにより、負極活物質粒子の物性が経時変化しにくくなる。また、電極反応時に負極活物質層が膨張および収縮しにくくなるため、負極集電体が変形しにくくなる。したがって、本発明のリチウムイオン二次電池用負極を用いたリチウムイオン二次電池によれば、優れたサイクル特性および膨れ特性を得ることができる。 40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【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 S E M 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 S E M 写真およびその模式図である。 50

【図４】図１に示した負極の表面構造を表すＳＥＭ写真である。

【図５】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６】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７】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。

【図８】図７に示した第１の二次電池のⅤⅠⅠⅠ-ⅤⅠⅠⅠ線に沿った断面図である。

【図９】図８に示した正極および負極の構成を表す平面図である。

【図１０】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。

10

【図１１】図１０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１２】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分解斜視図である。

【図１３】図１２に示した巻回電極体のⅩⅠⅠⅠ-ⅩⅠⅠⅠ線に沿った断面図である。

【図１４】粒径と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【図１５】円形度と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【図１６】粒子数と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【図１７】半値幅と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【図１８】酸素含有量と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

20

【図１９】高酸素含有領域の数と放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【図２０】十点平均粗さＲｚと放電容量維持率および膨れ率との間の相関を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

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。なお、説明する順序は、下記の通りである。

１．負極

30

２．負極を用いた電気化学デバイス（二次電池）

２－１．第１の二次電池（角型）

２－２．第２の二次電池（円筒型）

２－３．第３の二次電池（ラミネートフィルム型）

【００１９】

< １．負極 >

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。

【００２０】

40

[負極集電体]

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材料により構成されていることが好ましい。このような材料としては、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。

【００２１】

負極集電体１の表面は、粗面化されていることが好ましい。いわゆるアンカー効果により、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と対向する領域において、負極集電体１の表面が粗面化されていけばよい。粗面化の方法としては、例えば、電解処理により微粒子を形成する方法な

50

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り負極集電体 1 の表面に微粒子を形成して凹凸を設ける方法である。電解法により作製された銅箔は、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。

【0022】

負極集電体 1 の表面の十点平均粗さ R_z は、特に限定されないが、中でも、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。この場合には、 $1.5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。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、 $1.5 \mu\text{m}$ よりも小さいと、十分な密着性が得られない可能性があり、一方、 $30 \mu\text{m}$ 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。

10

【0023】

[負極活物質層]

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。

【0024】

この負極活物質層 2 は、負極活物質として、例えばリチウムイオンなどの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のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含んでいる。なお、負極活物質層 2 は、必要に応じて、上記した負極活物質の他に、導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

20

【0025】

負極材料としては、ケイ素を構成元素として有する材料が好ましい。電極反応物質を吸蔵および放出する能力が優れているため、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でもよいし、それらの 1 種あるいは 2 種以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。中でも、ケイ素の単体、合金および化合物のうちの少なくとも 1 種が好ましく、ケイ素の単体がより好ましい。

【0026】

なお、本発明における合金には、2 種以上の金属元素を有するものに加えて、1 種以上の金属元素と 1 種以上の半金属元素とを有するものも含まれる。もちろん、上記した合金は、非金属元素を有していてもよい。その組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物、あるいはそれらの 2 種以上の共存などがある。

30

【0027】

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、以下の元素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。スズ、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガ、ン、亜鉛、インジウム（ In ）、銀、チタン、ゲルマニウム、ビスマス（ Bi ）、アンチモンおよびクロムなどである。

【0028】

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いずれか 1 種あるいは 2 種以上を有していてもよい。

40

【0029】

ケイ素の合金あるいは化合物の一例としては、以下のものが挙げられる。 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、あるいは TaSi_2 である。また、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v （ $0 < v \leq 2$ ）、 SnO_w （ $0 < w \leq 2$ ）、あるいは LiSiO などである。

【0030】

負極活物質は、上記したケイ素に加えて、酸素を構成元素として有していることが好ま

50

しい。電極反応時に負極活物質層 2 の膨張および収縮が抑制されるからである。この場合には、少なくとも一部の酸素が一部のケイ素と結合していることが好ましい。その結合の状態は、一酸化ケイ素あるいは二酸化ケイ素でもよいし、他の準安定状態でもよい。

【0031】

負極活物質中の酸素含有量は、特に限定されないが、中でも、1.5 原子数%以上 40 原子数%以下であることが好ましい。負極活物質層 2 の膨張および収縮がより抑制されるからである。詳細には、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り、一方、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質と一緒に用いられる場合には、その電解質の分解により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、負極活物質中の酸素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ようにする。

10

【0032】

この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り形成される。特に、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有量が得られない場合には、チャンバ内に酸素の供給源として液体（例えば水蒸気など）を導入してもよい。

【0033】

また、負極活物質は、上記したケイ素に加えて、金属元素を構成元素として有していることが好ましい。負極活物質の抵抗が低下すると共に、電極反応時に負極活物質層 2 の膨張および収縮がより抑制されるからである。このような金属元素としては、以下の元素のうちの少なくとも 1 種が挙げられる。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である。負極活物質中における金属元素の含有量は、特に限定されない。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ないため、その負極活物質層 2 が割れると共に負極集電体 1 から剥がれる可能性がある。

20

【0034】

この負極活物質は、全体に渡って金属元素を有していてもよいし、一部において金属元素を有していてもよい。この場合における負極活物質の状態は、完全な合金となった状態（合金状態）でもよいし、完全な合金となるまでには至らずにケイ素と金属元素とが混在している状態（化合物状態あるいは相分離状態）でもよい。この負極活物質の状態については、例えば、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy : EDX）により確認できる。

30

【0035】

この金属元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、合金粒子を形成材料として用いたり、負極材料と一緒に金属材料を堆積させることにより形成される。

【0036】

なお、負極活物質層 2 は、その層中（厚さ方向）において、より高い酸素含有量を有する高酸素含有領域と、より低い酸素含有量を有する低酸素含有領域とを含んでいることが好ましい。電極反応時に負極活物質層 2 の膨張および収縮が抑制されるからである。低酸素含有領域における酸素の含有量は、できるだけ少ないことが好ましい。高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中の酸素含有量と同様である。

40

【0037】

この場合には、低酸素含有領域により高酸素含有領域が挟まれていることが好ましく、低酸素含有領域と高酸素含有領域とが交互に繰り返して積層されていることがより好ましい。負極活物質層 2 の膨張および収縮がより抑制されるからである。低酸素含有領域と高酸素含有領域とが交互に積層される場合には、負極活物質層 2 中において酸素含有量が高低を繰り返しながら分布することになる。

50

【0038】

高酸素含有領域および低酸素含有領域を含む負極活物質は、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り形成される。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。

【0039】

なお、高酸素含有領域と低酸素含有領域との間では、酸素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、酸素含有量も連続的に変化してもよい。高酸素含有領域および低酸素含有領域は、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、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。この場合には、高酸素含有領域と低酸素含有領域との間において、酸素の含有量が段階的あるいは連続的に変化していることが好ましい。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。

10

【0040】

また、負極活物質は、結晶性である。酸化の影響を受けにくいため、負極活物質の物性が経時変化しにくいと共に、負極集電体1に対する負極活物質層2の密着性が低下しにくいからである。

【0041】

20

負極活物質の結晶状態（結晶性あるは非結晶性）については、X線回折により確認できる。具体的には、負極活物質を分析した結果、シャープなピークが検出された場合には結晶性であり、一方、ブロードなピークが検出された場合には非結晶性である。

【0042】

X線回折により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、特に限定されないが、中でも、 20° 以下であることが好ましい。また、同結晶面に起因する結晶子サイズは、特に限定されないが、中でも、 10 nm 以上であることが好ましい。負極活物質の物性がより経時変化しにくくなると共に、電極反応物質の拡散性がより低下しにくくなるからである。

【0043】

30

また、負極活物質は、負極集電体1の表面に連結されていることが好ましい。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。上記した「負極活物質が連結されている」とは、負極材料が負極集電体1の表面上に直接堆積されていることを意味している。このため、例えば塗布法あるいは焼結法などを用いて負極活物質層2が形成されている場合には、負極活物質が負極集電体1の表面に連結されていることにはならない。この場合には、負極活物質が他の材料（例えば結着剤など）を介して負極集電体1に間接的に連結されたり、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からである。

【0044】

40

なお、負極活物質は、少なくとも一部において負極集電体1の表面に接触していればよい。一部だけでも負極集電体1に接触していれば、全く接触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。負極活物質が一部において負極集電体1に接触している場合には、負極活物質層2は、負極活物質が負極集電体1に接触している部分と、それに接触していない部分を有することになる。

【0045】

負極活物質が非接触部分を有していない場合には、その負極活物質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）が存在しないため、それによ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。

【0046】

50

これに対して、負極活物質が非接触部分を有している場合には、電極反応時に負極活物質層 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、それによ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 と負極活物質との間に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。

【 0 0 4 7 】

この場合には、負極活物質層 2 は、その内部に、空隙を有していることが好ましい。電極反応時に負極活物質層 2 が膨張および収縮した場合の逃げ場（緩和スペース）が得られるため、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 4 8 】

また、負極活物質は、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ことが好ましい。負極集電体 1 に対する負極活物質層 2 の密着強度が高くなるため、電極反応時に負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなるからである。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している場合も含む。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に拡散していてもよいし、負極活物質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。

【 0 0 4 9 】

特に、負極活物質は、複数の粒子状である。この場合には、負極活物質は、単一の堆積工程により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り形成された多層構造を有していてもよい。ただし、堆積時に高熱を伴う場合には、負極活物質が多層構造を有していることが好ましい。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。

【 0 0 5 0 】

複数の粒子状の負極活物質（負極活物質粒子）は、球状粒子および非球状粒子を含んでいる。球状粒子を含んでいない場合と比較して、電極反応時に負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなるため、負極集電体 1 が変形しにくくなるからである。詳細には、球状粒子は、非球状粒子と比較して、抵抗が高くて電極反応に寄与しにくいため、電極反応時に膨張および収縮しにくい性質を有している。これにより、電極反応時に非球状粒子が膨張および収縮して内部応力が生じて、その内部応力が球状粒子により緩和されるため、負極集電体 1 が内部応力の影響を受けて変形しにくくなる。

【 0 0 5 1 】

上記した「球状粒子」とは、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope：SEM）を用いて 8 0 0 0 倍の倍率で負極活物質層 2 の表面を観察した場合に、球状の輪郭を有しているものと視認できる粒子である。一方、「非球状粒子」とは、上記した球状粒子以外の粒子であり、主に、SEM（倍率＝8 0 0 0 倍）を用いて負極活物質層 2 の表面を観察した場合に、多角形状あるいは板状の輪郭を有しているものと視認できる粒子である。

【 0 0 5 2 】

球状粒子の数は、特に限定されない。球状粒子を 1 つでも含んでいれば、全く含んでいない場合と比較して、負極集電体 1 が変形しにくくなるからである。ただし、電極反応に寄与しない球状粒子の数が多すぎると、電極反応物質の吸蔵放出量が低下する可能性がある。より具体的には、負極が二次電池に用いられた場合には、電池容量が低下する可能性がある。このため、球状粒子の数は、1 0 個以上 2 0 0 個以下であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

上記した球状粒子の数とは、SEM（倍率＝8 0 0 0 倍）を用いて負極活物質層 2 の表面の画像（SEM 像）を 3 0 枚撮影し、画像ごとに球状粒子の数をカウントしたのち、画

10

20

30

40

50

像ごとのカウント数を平均化したものである。この場合には、SEMによる観察範囲（基準範囲）を縦 $10.75\mu\text{m}$ ×横 $16.00\mu\text{m}$ とする。また、1枚の画像中に輪郭の全体が入っていない粒子（画像の端で輪郭の一部が途切れている粒子）については、カウントしないこととする。

【0054】

なお、球状粒子の数をカウントする場合には、所定の範囲内の粒径（メジアン径）を有する球状粒子だけをカウントすることが好ましい。極微小な粒子をカウントするか否かに起因して人為的なばらつきを招いたり、ゴミなどの巨大な異物を誤ってカウントしないようにするためである。この所定の範囲とは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。もちろん、球状粒子の中には $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒径を有するものも存在するが、そのような極微小な球状粒子は、上記した範囲内の粒径を有する球状粒子と比較して、負極活物質層2中に生じた内部応力を緩和しにくい傾向にある。このため、負極活物質層2中の内部応力を実質的に緩和するためには、上記した範囲内の粒径を有する球状粒子だけに着目すればよい。

10

【0055】

球状粒子の粒径（メジアン径）は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。電極反応時に負極活物質層2がより膨張および収縮しにくくなると共に、電極反応物質の吸蔵放出量が低下しにくくなるからである。詳細には、 $0.5\mu\text{m}$ よりも小さいと、球状粒子が負極活物質層2中の内部応力を緩和しにくくなる可能性がある。一方、 $35\mu\text{m}$ よりも大きいと、電極反応物質の吸蔵放出量が低下する可能性があるため、負極が二次電池に用いられた場合には、電池容量が低下する可能性がある。上記した球状粒子の粒径の算出方法は、球状粒子の粒子数について説明した場合と同様である。

20

【0056】

球状粒子の円形度は、特に限定されない。ただし、円形度が低すぎると、球状粒子が負極活物質層2中の内部応力を緩和しにくくなる可能性がある。このため、円形度は、 0.5 以上 1 以下であることが好ましい。上記した球状粒子の円形度の算出方法は、球状粒子の粒子数について説明した場合と同様である。この円形度は、SEM像中において、球状粒子の周囲長をその球状粒子の面積に相当する円の周囲長で割ることにより算出される。

【0057】

非球状粒子の形状は、どのような形状でもよいが、中でも、少なくとも一部の非球状粒子は、扁平状であることが好ましい。負極活物質同士が接触しやすくなると共に積み重なりやすくなるため、負極活物質粒子間の接触点が多くなるからである。これにより、負極活物質層2内の電子伝導性が高くなる。上記した「扁平状」とは、負極集電体1の表面に沿った方向に延在する形状、すなわち負極集電体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略楕円状であることを意味している。この扁平形状は、例えば、溶射法により負極材料が堆積された場合において見られる特徴である。この場合には、負極材料の熔融温度を高くすれば、負極活物質粒子が扁平状になりやすい傾向にある。

30

【0058】

なお、球状粒子および非球状粒子は、均一に分布していてもよいし、不均一に分布していてもよい。また、球状粒子および非球状粒子の位置関係（上下関係など）は、特に限定されない。負極活物質層2が非球状粒子と一緒に球状粒子を含んでさえいれば、負極集電体1が変形しにくくなるからである。

40

【0059】

負極活物質層2は、例えば、溶射法により形成されたものである。この場合には、負極材料が溶融状態あるいは半溶融状態で負極集電体1に噴き付けられることにより、負極活物質層2が形成されている。これにより、負極活物質層2では、上記したように、負極活物質が結晶性であると共に負極集電体1の表面に連結されている。

【0060】

なお、負極活物質層2は、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んで

50

いれば、他の負極材料を含んでいてもよい。

【 0 0 6 1 】

他の負極材料としては、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の少なくとも1種を構成元素として有する材料（ケイ素を構成元素として有する材料に該当するものを除く）が挙げられる。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、金属元素あるいは半金属元素の単体、合金あるいは化合物でもよいし、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。

【 0 0 6 2 】

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、具体的には、以下の元素のうちの少なくとも1種である。マグネシウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム、スズおよび鉛（Pb）である。また、ビスマス、カドミウム（Cd）、銀、亜鉛、ハフニウム（Hf）、ジルコニウム、イットリウム（Y）、パラジウム（Pd）および白金（Pt）である。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優れているため、高いエネルギー密度が得られるからである。スズを有する材料は、スズの単体、合金あるいは化合物でもよいし、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するものでもよい。

10

【 0 0 6 3 】

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。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、 SnSiO_3 、 LiSnO 、あるいは Mg_2Sn などが挙げられる。

20

【 0 0 6 4 】

特に、スズを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。負極が二次電池に用いられた場合に、サイクル特性が向上するからである。第2の構成元素は、以下の元素のうちの少なくとも1種である。コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウムおよびジルコニウムである。また、ニオブ、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、タンゲステン、ビスマスおよびケイ素である。第3の構成元素は、ホウ素、炭素、アルミニウムおよびリンのうちの少なくとも1種である。

30

【 0 0 6 5 】

中でも、スズ、コバルトおよび炭素を有すると共に、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含有量の割合（ $\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$ ）が20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。 SnCoC 含有材料では、構成元素である炭素のうち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ことが好ましい。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。

40

【 0 0 6 6 】

この 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の相であることが好ましい。この相は、電極反応物質と反応可能な反応相であり、その反応相の存在により優れた特性が得られるようになっている。この相のX線回折により得られる回折ピークの半値幅は、特定X線として $\text{CuK}\alpha$ 線を用いると共に挿引速度を $1^\circ / \text{min}$ とした場合に、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ において

50

1°以上であることが好ましい。電極反応物質がより円滑に吸蔵および放出されると共に、電解質などとの反応性が低減するからである。なお、SnCoC含有材料は、低結晶性あるいは非晶質の相に加えて、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。

【0067】

なお、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。このような他の構成元素としては、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種以上でもよい。

【0068】

このSnCoC含有材料の他、スズ、コバルト、鉄および炭素を有する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は、以下の通りである。炭素の含有量は9.9質量%以上29.7質量%以下、鉄の含有量は0.3質量%以上5.9質量%以下、スズおよびコバルトの含有量の割合($\text{Co} / (\text{Sn} + \text{Co})$)は30質量%以上70質量%以下である。また、例えば、鉄の含有量を多めに設定する場合の組成は、以下の通りである。炭素の含有量は11.9質量%以上29.7質量%以下である。また、スズ、コバルトおよび鉄の含有量の割合($(\text{Co} + \text{Fe}) / (\text{Sn} + \text{Co} + \text{Fe})$)は26.4質量%以上48.5質量%以下、コバルトおよび鉄の含有量の割合($\text{Co} / (\text{Co} + \text{Fe})$)は9.9質量%以上79.5質量%以下である。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含有材料の物性等は、上記したSnCoC含有材料と同様である。

【0069】

また、他の負極材料としては、例えば、炭素材料が挙げられる。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と共に、高いエネルギー密度が得られるからである。また、導電剤としても機能するからである。この炭素材料は、例えば、易黒鉛化性炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化性炭素、あるいは(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。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。

【0070】

さらに、他の負極材料としては、例えば、金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。金属酸化物は、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る。高分子化合物は、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。

【0071】

もちろん、負極材料は、上記以外のものでもよい。また、一連の負極活物質は、任意の組み合わせで2種以上混合されてもよい。

【0072】

なお、負極活物質層2は、負極活物質粒子間の隙間の少なくとも一部に金属層を有していることが好ましい。負極活物質粒子同士が金属層を介して結着されるため、電極反応時に負極活物質層2が膨張および収縮しても、その負極活物質層2が割れたり、負極集電体1から脱落しにくくなるからである。特に、負極材料が原子間結合力の弱いケイ素を構成元素として有する材料である場合には、負極活物質層2の脱落が効果的に抑制される。また、金属層が保護膜として機能するため、電極反応時に活性化した負極活物質粒子との接触に起因する分解反応が抑制されるからである。この分解反応が抑制されるものとしては、例えば、二次電池において負極と一緒に用いられる電解質などが挙げられる。

【0073】

金属層は、上記したように、隙間の少なくとも一部に設けられていればよい。隙間の一部にだけでも金属層が設けられていれば、その金属層が全く設けられていない場合とは異なり、上記した効果が得られるからである。もちろん、隙間に占める金属層の割合は、できるだけ大きいことが好ましい。上記した効果がより高くなるからである。

【0074】

この場合には、金属層が負極活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆していることが好ましい。負極活物質粒子同士が金属層を介して結着しやすくなると共に、その金属層により広い範囲において保護膜として機能しやすくなるからである。このため、金属層による被覆範囲は、できるだけ広い範囲であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。中でも、負極活物質層2の最表層に位置する負極活物質粒子の表面が金属層により被覆されていれば、電解質などの分解反応が効果的に抑制される。

10

【0075】

金属層は、電極反応物質と反応しない金属元素を構成元素として有する材料を含んでいることが好ましい。電極反応時に電極反応物質の吸蔵および放出が阻害されることを防止するためである。具体的には、金属層は、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、銅およびクロムのうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。リチウムイオンなどに代表される多様な電極反応物質と反応しにくいと共に、優れた結着機能および保護機能を発揮できるからである。ただし、金属層を構成する材料は、金属の単体に限らず、合金でもよいし、金属化合物でもよいし、それらの2種類以上を含む混合物でもよい。もちろん、金属層は、上記した鉄等以外の他の金属元素を含んでいてもよい。

20

【0076】

金属層の厚さは、特に限定されないが、中でも、1nm以上3000nm以下であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。詳細には、厚さが1nmよりも小さいと、金属層が少なすぎるため、十分な結着機能および保護機能が得られない可能性がある。一方、厚さが30nmよりも大きいと、金属層が多すぎるため、電極反応時に電極反応物質の吸蔵および放出がかえって阻害される可能性がある。なお、金属層の厚さの定義（算出手順）については、後述する（図6参照）。

【0077】

この金属層の形成方法は、特に限定されないが、中でも、電解鍍金法あるいは無電解鍍金法が好ましく、双方を併用してもよい。負極活物質粒子間の隙間に入り込むと共に負極活物質粒子の表面を被覆するように鍍金膜が成長しやすいからである。

30

【0078】

なお、最終的に負極活物質粒子間の隙間に金属層が形成されるのであれば、その金属層を含む負極活物質層2の形成手順は、特に限定されない。

【0079】

一例を挙げると、無電解鍍金法あるいは電解鍍金法などを用いてあらかじめ複数の粒子状の負極材料の表面を被覆するように金属層を形成したのち、溶射法を用いて負極材料を堆積させてもよい。この場合には、負極材料が熔融状態あるいは半熔融状態で噴き付けられる際に、金属層も同様の状態で一緒に噴き付けられるため、負極活物質粒子間の隙間に金属層が形成される。この形成方法は、例えば、金属層の厚さを比較的大きく設定したい場合に有効である。あらかじめ形成する金属層の厚さを大きくすれば、溶射法による噴き付け後に形成される金属層の厚さも大きくなるからである。なお、無電解鍍金法などを用いて負極材料の表面に金属層を形成する場合には、例えば、鍍金膜を成長させやすくするために、負極材料を塩化パラジウム溶液中に浸漬させて濾過してから鍍金膜を成長させることが好ましい。

40

【0080】

あるいは、溶射法などを用いて複数の負極活物質粒子を形成したのち、電解鍍金法などを用いて事後的に金属層を形成してもよい。この場合には、主に負極活物質粒子の表面に沿って鍍金膜が成長するため、負極活物質粒子間の隙間に金属層が形成される。なお、事

50

後的に金属層を形成する場合には、負極活物質粒子を形成したのちに金属層を形成する工程を複数回繰り返してもよい。この形成方法は、例えば、負極活物質粒子の厚さを比較的大きく設定したい場合に有効である。負極活物質粒子および金属層が繰り返し形成されるため、負極活物質粒子の総厚が大きい場合においても十分な量の金属層が形成されるからである。

【0081】

ここで、負極の詳細な構成例について説明する。

【0082】

図2～図6は、図1に示した負極の一部を拡大して表している。図2、図3、図5および図6において、(A)は断面のSEM写真(二次電子像)、(B)は(A)に示したSEM像の模式絵である。図4は、表面のSEM写真である。なお、図2～図4では、負極活物質がケイ素の単体である場合を示しており、図5および図6では、負極活物質がケイ素および金属元素を有する材料である場合を示している。

10

【0083】

負極活物質層2は、例えば、溶射法により負極集電体1の表面に負極材料が堆積されたものであり、その負極活物質層2は、複数の粒子状の負極活物質(負極活物質粒子201)を含んでいる。この負極活物質粒子201は、図2および図3に示したように、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、図5に示したように、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。

【0084】

この負極活物質層2は、例えば、図2および図3に示したように、負極活物質粒子201が負極集電体1に接触している部分(接触部分P1)と、それに接触していない部分(非接触部分P2)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2Kを有している。

20

【0085】

複数の負極活物質粒子201は、図2～図6に示したように、球状粒子201Xおよび非球状粒子201Yを含んでいる。負極活物質層2を表面から見たとき、球状粒子201Xは、略円形状あるいは略楕円状の輪郭を有する粒子として視認されるのに対して、非球状粒子201Yは、多角形状あるいは板状の輪郭を有する粒子として視認される。このため、SEM像中において球状粒子201Xと非球状粒子201Yとを明確に区別することができる。

30

【0086】

また、非球状粒子201Yのうちの少なくとも一部は、例えば、扁平状である。すなわち、複数の非球状粒子201Yは、図3に示したように、扁平粒子201YPを含んでいる。この扁平粒子201YPは、隣り合う負極活物質粒子201と重なり合うように接触している。

【0087】

負極活物質粒子201がケイ素および金属元素を有する場合には、例えば、その負極活物質粒子201のうちの一部がケイ素および金属元素を有している。この場合における負極活物質粒子201の状態は、合金状態(AP)でもよいし、化合物(相分離)状態(SP)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201の状態は、単体状態(MP)である。

40

【0088】

これらの3つの結晶状態(MP, AP, SP)は、図5中に明確に示されている。すなわち、単体状態(MP)の負極活物質粒子201は、均一な灰色の領域として観察される。合金状態(AP)の負極活物質粒子201は、均一な白色の領域として観察される。相分離状態(SP)の負極活物質粒子201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。

【0089】

なお、負極活物質層2は、例えば、図6に示したように、負極活物質粒子201間の隙

50

間に金属層 202 を有している。この金属層 202 は、例えば、負極活物質粒子 201 の表面を被覆するように設けられることにより、上記した隙間に存在している。この場合には、負極活物質層 2 の最表層に位置する負極活物質粒子 201 の表面を被覆するように金属層 202 が設けられていることが好ましい。この金属層 202 のうちの少なくとも一部は、ケイ素を含む合金でもよい。

【0090】

金属層 202 の厚さの定義（算出手順）は、以下の通りである。最初に、複数の負極活物質粒子 201 および金属層 202 を含む負極活物質層 2 の断面の SEM 写真（図 6）を取得する。続いて、SEM 写真中の任意位置に垂線 L（負極集電体 1 の表面に垂直な線）を引いたのち、その垂線 L と交わる金属層 202 の距離（厚さ）を測定する。図 6（B）に示した場合には、金属層 202 が垂線 L に対して 3 箇所（位置 P1 ~ P3）で交わっているため、各箇所における金属層 202 の厚さを測定したのち、それらの和を求める。続いて、垂線 L を引く場所を変更しながら、上記した金属層 202 の厚さ（和）を求める作業を 50 回繰り返す。この場合には、垂線 L を引く場所を任意（ランダム）に変更してもよいが、その場所を規則的に決定するためには、例えば、5 μm 間隔ごとに垂線 L を引くことが好ましい。最後に、50 回に渡って求めた金属層 202 の厚さの平均値を算出する。

10

【0091】

この負極は、例えば、以下の手順により製造される。

【0092】

20

最初に、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、溶射法を用いて、負極材料としてケイ素を構成元素として有する材料を負極集電体 1 の表面に堆積させて、負極活物質層 2 を形成する。この場合には、負極材料が熔融状態あるいは半熔融状態で噴き付けられて負極集電体 1 の表面に堆積するため、複数の結晶性の負極活物質粒子（球状粒子および非球状粒子）を含むように負極活物質層 2 が形成される。これにより、負極が完成する。

【0093】

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、負極材料の粒径、材質、投入量および溶融温度、材料供給ガスの分量、ならびに基盤の冷却温度などを調整することにより、球状粒子の数、粒径（メジアン径）および円形度を変化させることができる。

30

【0094】

この負極によれば、負極活物質層 2 は、ケイ素を構成元素として有する複数の結晶性の負極活物質粒子を含んでおり、その複数の負極活物質粒子は、球状粒子および非球状粒子を含んでいる。この場合には、負極活物質粒子が非結晶性である場合と比較して、負極活物質粒子の物性が経時変化しにくくなる。また、負極活物質粒子が球状粒子を含んでいない場合と比較して、電極反応時に負極活物質層 2 が膨張および収縮しにくくなるため、負極集電体 1 が変形しにくくなる。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膨れ特性の向上に寄与することができる。

【0095】

40

特に、X 線回折により得られる負極活物質粒子の（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、あるいは同結晶面に起因する結晶子サイズが 10 nm 以上であれば、より高い効果を得ることができる。また、球状粒子のメジアン径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $3.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、あるいは球状粒子の円形度が 0.5 以上 1 以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【0096】

また、負極活物質粒子が酸素を有し、その負極活物質粒子中の酸素含有量が 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粒子が鉄などの金属元素を有していれば、より高い効果を得ることができる。同様に、負極活物質層 2 が高酸素含有領域および低酸素含有領域を有していれば、より高い効果を得ることができる。

50

【 0 0 9 7 】

また、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 R_z が $1.5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 0 9 8 】

また、負極活物質層 2 が負極活物質粒子 201 間の隙間に金属層 202 を有していれば、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、金属層 202 が負極活物質粒子 201 の表面を被覆してあれば、より高い効果を得ることができる。

【 0 0 9 9 】

< 2 . 負極を用いた電気化学デバイス (二次電池) >

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、以下のようにして用いられる。

【 0 1 0 0 】

< 2 - 1 . 第 1 の二次電池 (角型) >

図 7 および図 8 は第 1 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 V I I - V I I 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イオンの吸蔵および放出により表されるリチウムイオン二次電池である。

【 0 1 0 1 】

[二次電池の全体構成]

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。

【 0 1 0 2 】

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 8 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、矩形状だけでなくオーバル形状も含むものである。すなわち、角型の外装部材とは、矩形状あるいは円弧を直線で結んだ略矩形状 (長円形状) の開口部を有する有底矩形状あるいは有底長円形状型の器状部材である。なお、図 8 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。このような電池缶 11 を含む電池構造は、いわゆる角型と呼ばれている。

【 0 1 0 3 】

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により構成されており、電極端子としての機能を有している場合もある。中でも、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。なお、電池缶 11 が鉄により構成される場合には、例えば、ニッケルなどの鍍金が施されていてもよい。

【 0 1 0 4 】

また、電池缶 11 は、一端部が開放されると共に他端部が閉鎖された中空構造を有しており、その開放端部に絶縁板 12 および電池蓋 13 が取り付けられて密閉されている。絶縁板 12 は、電池素子 20 と電池蓋 13 との間に、その電池素子 20 の巻回周面に対して垂直に配置されており、例えば、ポリプロピレンなどにより構成されている。電池蓋 13 は、例えば、電池缶 11 と同様の材料により構成されており、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 1 0 5 】

電池蓋 13 の外側には、正極端子となる端子板 14 が設けられており、その端子板 14 は、絶縁ケース 16 を介して電池蓋 13 から電氣的に絶縁されている。この絶縁ケース 16 は、例えば、ポリブチレンテレフタレートなどにより構成されている。また、電池蓋 13 のほぼ中央部には貫通孔が設けられており、その貫通孔には、端子板 14 と電氣的に接続されると共にガスケット 17 を介して電池蓋 13 から電氣的に絶縁されるように正極ピ

10

20

30

40

50

ン 15 が挿入されている。このガスケット 17 は、例えば、絶縁材料により構成されており、その表面には、例えば、アスファルトが塗布されている。

【0106】

電池蓋 13 の周縁付近には、開裂弁 18 および注入孔 19 が設けられている。開裂弁 18 は、電池蓋 13 と電氣的に接続されており、内部短絡、あるいは外部からの加熱などに起因して電池の内圧が一定以上となった場合に、電池蓋 13 から切り離されて内圧を開放するようになっている。注入孔 19 は、例えば、ステンレス鋼球などからなる封止部材 19A により塞がれている。

【0107】

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

【0108】

[正極]

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

【0109】

正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0110】

正極活物質層 21B は、正極活物質として、リチウムイオン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、正極接着剤あるいは正極導電剤などの他の材料を含んでいてもよい。

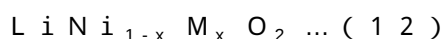
【0111】

正極材料としては、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構成元素として有する複合酸化物、あるいはリチウムと遷移金属元素とを構成元素として有する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、マンガンおよび鉄のうちの少なくとも 1 種を有するものが好ましい。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、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ である。

【0112】

リチウムと遷移金属元素とを有する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 ($Li_x Co O_2$)、リチウムニッケル複合酸化物 ($Li_x Ni O_2$)、あるいは式 (12) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物などが挙げられる。また、リチウムと遷移金属元素とを有するリン酸化合物としては、例えば、リチウム鉄リン酸化合物 ($Li Fe P O_4$) あるいはリチウム鉄マンガンリン酸化合物 ($Li Fe_{1-Q} Mn_u P O_4$ ($u < 1$)) などが挙げられる。高い電池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。

【0113】



(M はコバルト、マンガン、鉄、アルミニウム、バナジウム、スズ、マグネシウム、チタン、ストロンチウム、カルシウム、ジルコニウム、モリブデン、テクネチウム、ルテニウ

10

20

30

40

50

ム、タンタル、タングステン、レニウム、イッテルビウム、銅、亜鉛、バリウム、ホウ素、クロム、ケイ素、ガリウム、リン、アンチモンおよびニオブのうちの少なくとも１種である。 x は $0.005 < x < 0.5$ である。）

【０１１４】

この他、正極材料としては、例えば、酸化物、二硫化物、カルコゲン化物あるいは導電性高分子などが挙げられる。酸化物は、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である。二硫化物は、例えば、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどである。カルコゲン化物は、例えば、セレン化ニオブなどである。導電性高分子は、例えば、硫黄、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどである。

【０１１５】

もちろん、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。

【０１１６】

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、または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。

【０１１７】

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。

【０１１８】

〔負極〕

負極２２は、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の構成と同様であり、負極活物質層２２Ｂは、複数の負極活物質粒子として球状粒子および非球状粒子を含んでいる。この負極２２において、リチウムイオン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は、正極２１の放電容量よりも大きくなっていることが好ましい。

【０１１９】

図９は、図８に示した正極２１および負極２２の平面構成を表している。なお、図９では、正極２１における正極活物質層２１Ｂの形成範囲に網掛けしており、負極２２における負極活物質層２２Ｂの形成範囲に網掛けしている。

【０１２０】

この二次電池では、例えば、正極活物質層２１Ｂが正極集電体２１Ａの表面の一部（例えば、長手方向における中央領域）に設けられているのに対して、負極活物質層２２Ｂが負極集電体２２Ａの表面の全体に設けられている。すなわち、負極活物質層２２Ｂは、負極集電体２２Ａ上において、正極活物質層２１Ｂと対向する領域（対向領域Ｒ１）および対向しない領域（非対向領域Ｒ２）に設けられている。この場合には、負極活物質層２２Ｂのうち、対向領域Ｒ１に設けられている部分が充放電反応に関与し、非対向領域Ｒ２に設けられている部分は充放電反応にほとんど関与しない。

【０１２１】

上記したように、負極活物質層２２Ｂは、複数の負極活物質粒子として球状粒子および非球状粒子を含んでいる。しかしながら、充放電時において負極活物質層２２Ｂが膨張および収縮すると、その影響を受けて球状粒子および非球状粒子が変形すると共に破壊される可能性がある。この場合において、非対向領域Ｒ２では、充放電反応の影響を受けず、負極活物質層２２Ｂの形成直後の状態がそのまま維持される。よって、球状粒子の有無および粒径などを調べる場合には、非対向領域Ｒ２における負極活物質層２２Ｂについて調べることが好ましい。充放電の履歴に依存せず、球状粒子の有無などを再現性よく調べることができるからである。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 2 】

〔セパレータ〕

セパレータ 2 3 は、正極 2 1 と負極 2 2 とを隔離し、両極の接触に起因する短絡を防止しながらリチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 2 3 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、またはセラミックからなる多孔質膜などにより構成されている。なお、セパレータ 2 3 は、2 種以上の多孔質膜が積層されたものであってもよい。

【 0 1 2 3 】

〔電解質〕

このセパレータ 2 3 には、液状の電解質である電解液が含まれている。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。

10

【 0 1 2 4 】

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 種以上を含んでいる。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。

【 0 1 2 5 】

非水溶媒としては、例えば、以下のものが挙げられる。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、あるいはテトラヒドロフランである。また、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、あるいは1, 4-ジオキサンである。また、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、あるいはトリメチル酢酸エチルである。また、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、あるいはN-メチルオキサゾリジノンである。さらに、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、磷酸トリメチル、あるいはジメチルスルホキシドである。

20

【 0 1 2 6 】

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のうちの少なくとも 1 種が好ましい。この場合には、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度（高誘電率）溶媒（例えば比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの低粘度溶媒（例えば粘度 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するからである。

30

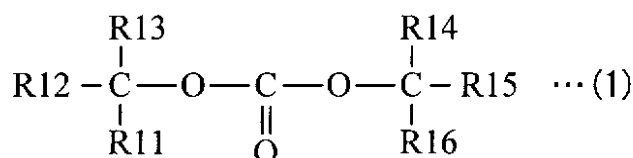
【 0 1 2 7 】

特に、溶媒は、式 (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式 (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 種を含んでいることが好ましい。充放電時において負極 2 2 の表面に安定な保護膜が形成されるため、電解液の分解が抑制されるからである。これらの溶媒中における含有量（単独あるいは混合）は、特に限定されないが、例えば、0.01 重量%以上 50 重量%以下であることが好ましい。なお、式 (1) 中の R 1 1 ~ R 1 6 は、同一でもよいし、異なってもよい。式 (2) 中の R 1 7 ~ R 2 0 についても、同様である。

40

【 0 1 2 8 】

【化 1】



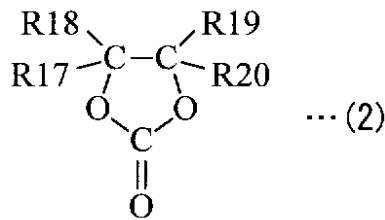
(R 1 1 ~ R 1 6 は水素基、ハロゲン基、アルキル基あるいはハロゲン化アルキル基であ

50

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。
)

【 0 1 2 9 】

【 化 2 】



10

(R 1 7 ~ R 2 0 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。
)

【 0 1 3 0 】

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。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。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。

20

【 0 1 3 1 】

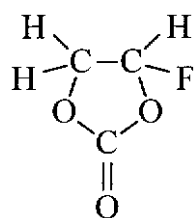
式(１)に示したハロゲンを有する鎖状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、炭酸ビス(フルオロメチル)あるいは炭酸ジフルオロメチルメチルなどが挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 3 2 】

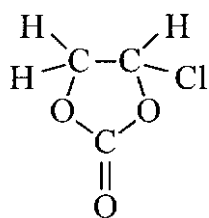
式(２)に示したハロゲンを有する環状炭酸エステルとしては、例えば、下記の式(２-１)～式(２-２１)で表される一連の化合物が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 3 3 】

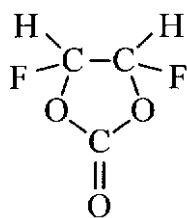
【化 3】



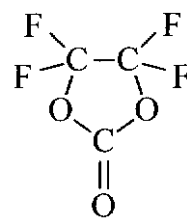
(2-1)



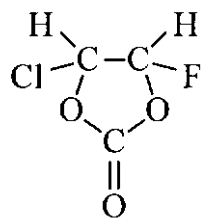
(2-2)



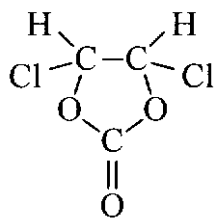
(2-3)



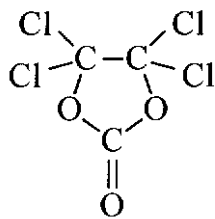
(2-4)



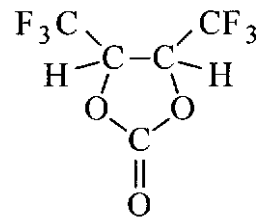
(2-5)



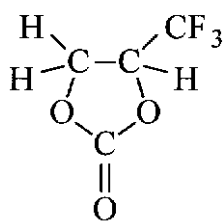
(2-6)



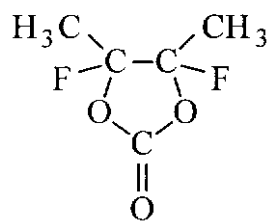
(2-7)



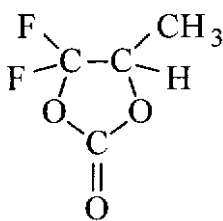
(2-8)



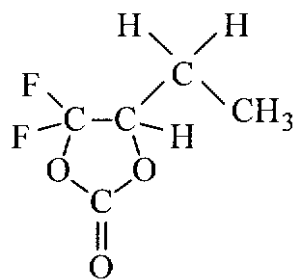
(2-9)



(2-10)



(2-11)



(2-12)

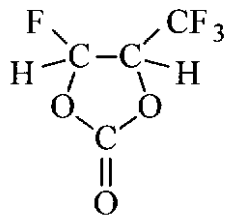
【 0 1 3 4 】

10

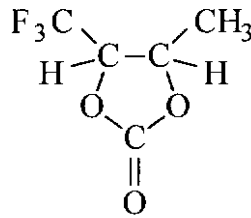
20

30

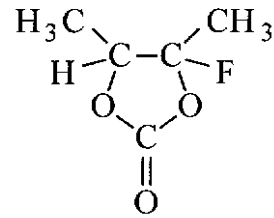
【化 4】



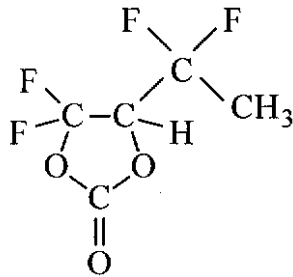
(2-13)



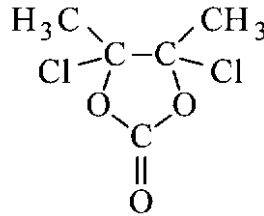
(2-14)



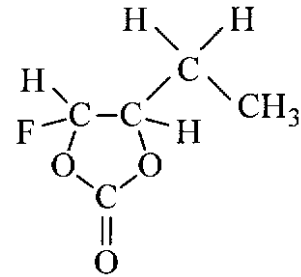
(2-15)



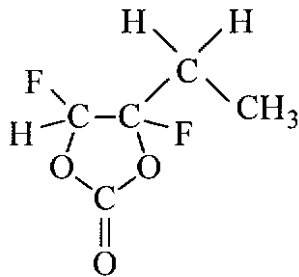
(2-16)



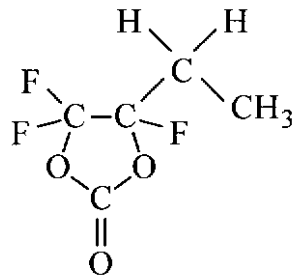
(2-17)



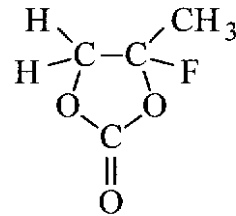
(2-18)



(2-19)



(2-20)



(2-21)

【 0 1 3 5 】

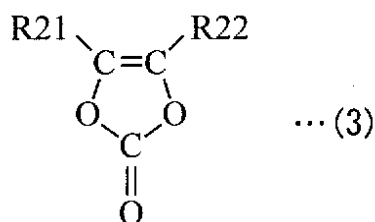
中でも、式(2-1)に示した4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンあるいは式(2-3)に示した4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンが好ましく、後者がより好ましい。特に、後者としては、シス異性体よりもトランス異性体为好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。

【 0 1 3 6 】

また、溶媒は、式(3)~式(5)で表される不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルのうちの少なくとも1種を含んでいることが好ましい。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、電解液の分解が抑制されるからである。これらの溶媒中における含有量(単独あるいは混合)は、特に限定されないが、例えば、0.01重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

【化 5】



... (3)

10

20

30

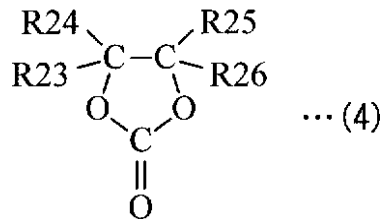
40

50

(R 2 1 および R 2 2 は水素基あるいはアルキル基である。)

【 0 1 3 8 】

【 化 6 】

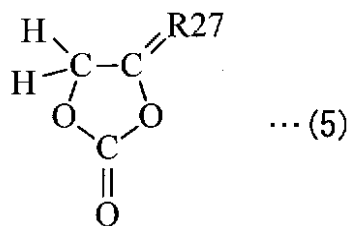


10

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

【 0 1 3 9 】

【 化 7 】



20

(R 2 7 はアルキレン基である。)

【 0 1 4 0 】

式 (3) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニレン系化合物である。この炭酸ビニレン系化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。炭酸ビニレン (1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、炭酸メチルビニレン (4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン)、あるいは炭酸エチルビニレン (4 - エチル - 1 , 3 - ジオキソール - 2 - オン) である。また、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 - オンである。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。

30

【 0 1 4 1 】

式 (4) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルは、炭酸ビニルエチレン系化合物である。炭酸ビニルエチレン系化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。炭酸ビニルエチレン (4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン)、4 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは4 - エチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンである。また、4 - n - プロピル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、5 - メチル - 4 - ビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、4 , 4 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、あるいは4 , 5 - ジビニル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オンである。中でも、炭酸ビニルエチレンが好ましい。容易に入手可能であると共に、高い効果が得られるからである。もちろん、R 2 3 ~ R 2 6 としては、全てがビニル基でもよいし、全てがアリル基でもよいし、ビニル基とアリル基とが混在していてもよい。

40

【 0 1 4 2 】

式 (5) に示した不飽和炭素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、例えば、以下のものが挙げられる。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 - オンである。この炭酸メチレンエチレン系化合物としては、1つ

50

のメチレン基を有するもの（式（５）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。

【０１４３】

なお、不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルとしては、式（３）～式（５）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）などでもよい。

【０１４４】

また、溶媒は、スルトン（環状スルホン酸エステル）を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。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る。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。

10

【０１４５】

さらに、溶媒は、酸無水物を含んでいることが好ましい。電解液の化学的安定性がより向上するからである。酸無水物としては、例えば、例えば、カルボン酸無水物、ジスルホン酸無水物、あるいはカルボン酸とスルホン酸との無水物などが挙げられる。カルボン酸無水物は、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸あるいは無水マレイン酸などである。ジスルホン酸無水物は、例えば、無水エタンジスルホン酸あるいは無水プロパンジスルホン酸などである。カルボン酸とスルホン酸との無水物は、例えば、無水スルホ安息香酸、無水スルホプロピオン酸あるいは無水スルホ酪酸などである。これらは単独でもよいし、複数種類が混合されてもよい。溶媒中における酸無水物の含有量は、例えば、０．５重量％以上５重量％以下である。

20

【０１４６】

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種類あるいは２種類以上を含んでいる。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。

【０１４７】

リチウム塩としては、例えば、以下のものが挙げられる。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、あるいは六フッ化ヒ酸リチウムである。また、テトラフェニルホウ酸リチウム（ $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ）、メタンスルホン酸リチウム（ LiCH_3SO_3 ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、あるいはテトラクロロアルミン酸リチウム（ LiAlCl_4 ）である。さらに、六フッ化ケイ酸二リチウム（ Li_2SiF_6 ）、塩化リチウム（ LiCl ）、あるいは臭化リチウム（ LiBr ）である。

30

【０１４８】

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。

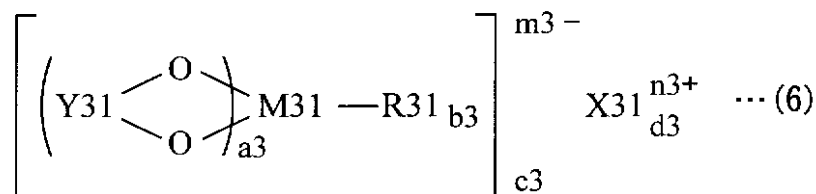
【０１４９】

特に、電解質塩は、式（６）～式（８）で表される化合物のうちの少なくとも１種を含んでいることが好ましい。より高い効果が得られるからである。なお、式（６）の R_{31} および R_{33} は、同一でもよいし、異なってもよい。このことは、式（７）中の R_{41} ～ R_{43} および式（８）中の R_{51} および R_{52} についても同様である。

40

【０１５０】

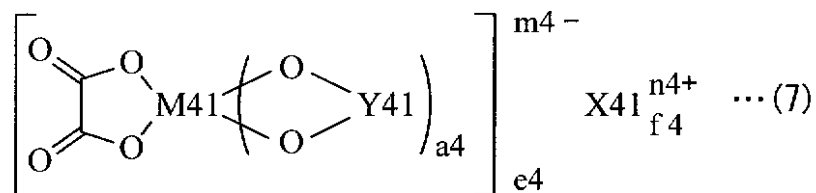
【化 8】



(X31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。M31は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。R31はハロゲン基である。Y31は-(O=)C-R32-C(=O)-、-(O=)C-C(R33)₂-あるいは-(O=)C-C(=O)-である。ただし、R32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。R33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、a3は1~4の整数であり、b3は0、2あるいは4であり、c3、d3、m3およびn3は1~3の整数である。)

【0151】

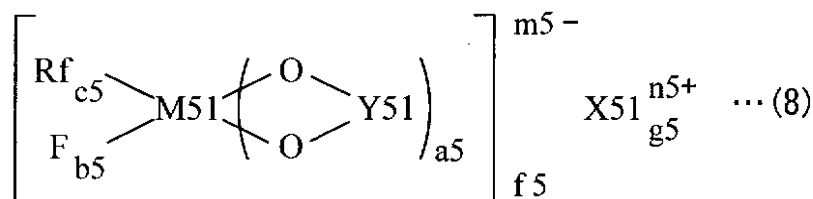
【化 9】



(X41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。M41は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Y41は-(O=)C-(C(R41)₂)_{b4}-C(=O)-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-C(=O)-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-C(R43)₂-、-(R43)₂C-(C(R42)₂)_{c4}-S(=O)₂-、-(O=)₂S-(C(R42)₂)_{d4}-S(=O)₂-あるいは-(O=)C-(C(R42)₂)_{d4}-S(=O)₂-である。ただし、R41およびR43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。R42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、a4、e4およびn4は1あるいは2であり、b4およびd4は1~4の整数であり、c4は0~4の整数であり、f4およびm4は1~3の整数である。)

【0152】

【化 10】



(X51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。M51は遷移金属元素、または長周期型周期表における13族元素、14族元素あるいは15族元素である。Rfはフッ素化アルキル基あるいはフッ素化アリール基であり、いずれの炭素数も1~10である。Y51は-(O=)C-(C(R51)₂)_{d5}-C(=O)-、-(R52

$\text{)}_2 \text{C} - (\text{C}(\text{R}51)_2)_d - \text{C}(=\text{O}) -$ 、 $-(\text{R}52)_2 \text{C} - (\text{C}(\text{R}51)_2)_d - \text{C}(\text{R}52)_2 -$ 、 $-(\text{R}52)_2 \text{C} - (\text{C}(\text{R}51)_2)_d - \text{S}(=\text{O})_2 -$ 、 $-(\text{O}=\text{O})_2 \text{S} - (\text{C}(\text{R}51)_2)_e - \text{S}(=\text{O})_2 -$ あるいは $-(\text{O}=\text{O})\text{C} - (\text{C}(\text{R}51)_2)_e - \text{S}(=\text{O})_2 -$ である。ただし、R51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。R52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、a5、f5およびn5は1あるいは2であり、b5、c5およびe5は1～4の整数であり、d5は0～4の整数であり、g5およびm5は1～3の整数である。)

【0153】

10

なお、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。13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。14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。15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。

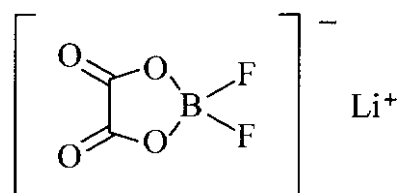
【0154】

式(6)に示した化合物としては、例えば、式(6-1)～式(6-6)で表される化合物などが挙げられる。式(7)に示した化合物としては、例えば、式(7-1)～式(7-8)で表される化合物などが挙げられる。式(8)に示した化合物としては、例えば、式(8-1)で表される化合物などが挙げられる。なお、式(6)～式(8)に示した構造を有する化合物であれば、上記した化合物に限定されないことは言うまでもない。

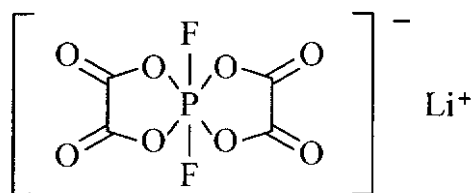
20

【0155】

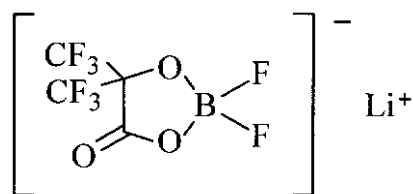
【化11】



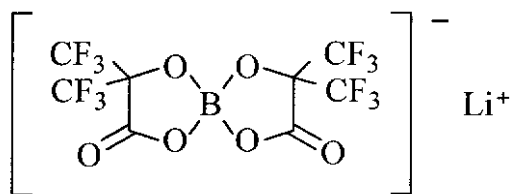
(6-1)



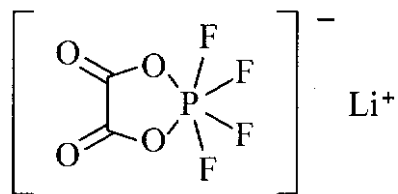
(6-2)



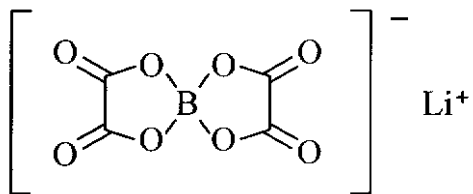
(6-3)



(6-4)



(6-5)



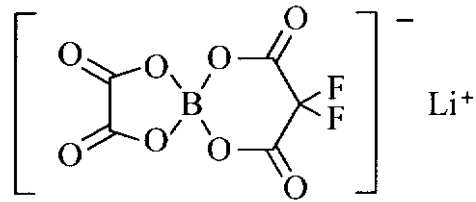
(6-6)

【0156】

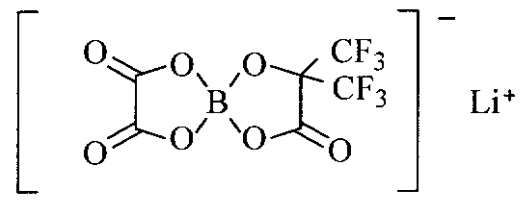
30

40

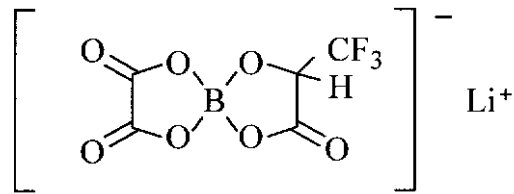
【化 1 2】



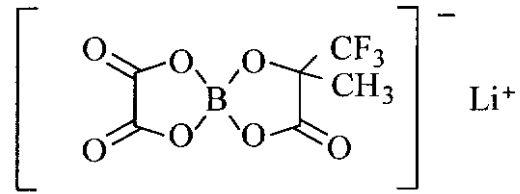
(7-1)



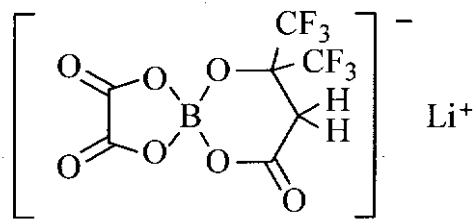
(7-2)



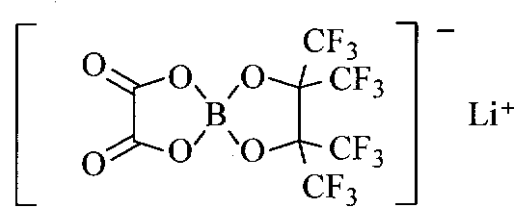
(7-3)



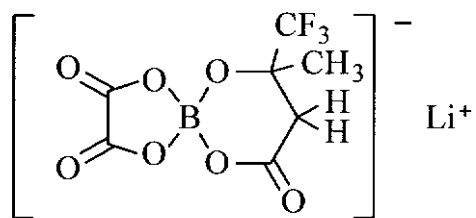
(7-4)



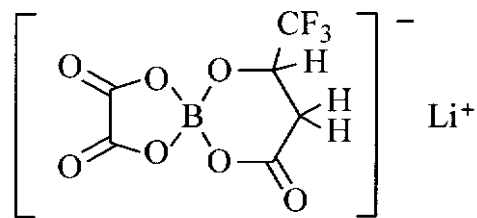
(7-5)



(7-6)



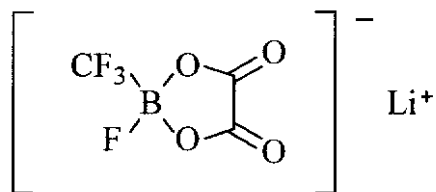
(7-7)



(7-8)

【 0 1 5 7 】

【化 1 3】



(8-1)

【 0 1 5 8 】

また、電解質塩は、式(9)～式(11)で表される化合物のうちの少なくとも1種を含んでいてもよい。より高い効果が得られるからである。なお、式(9)中のmおよびnは、同一でもよいし、異なってもよい。式(11)中のp、qおよびrについても、同様である。

【 0 1 5 9 】

$\text{Li} \text{N} (\text{C}_m \text{F}_{2m+1} \text{SO}_2) (\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{SO}_2) \dots (9)$
(mおよびnは1以上の整数である。)

10

20

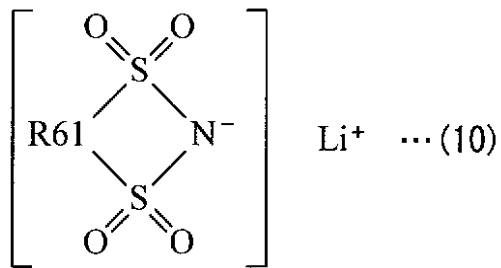
30

40

50

【 0 1 6 0 】

【 化 1 4 】



10

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

【 0 1 6 1 】

$\text{Li} \text{C} (\text{C}_p \text{F}_{2p+1} \text{SO}_2) (\text{C}_q \text{F}_{2q+1} \text{SO}_2) (\text{C}_r \text{F}_{2r+1} \text{SO}_2) \dots (1 1)$
 (p、q および r は 1 以上の整数である。)

【 0 1 6 2 】

式 (9) に示した鎖状のイミド化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li} \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2$)、あるいはビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li} \text{N} (\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2$) である。また、(トリフルオロメタンスルホニル)(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li} \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2) (\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)$) である。また、(トリフルオロメタンスルホニル)(ヘプタフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li} \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2) (\text{C}_3 \text{F}_7 \text{SO}_2)$) である。さらに(トリフルオロメタンスルホニル)(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム ($\text{Li} \text{N} (\text{CF}_3 \text{SO}_2) (\text{C}_4 \text{F}_9 \text{SO}_2)$) 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。

20

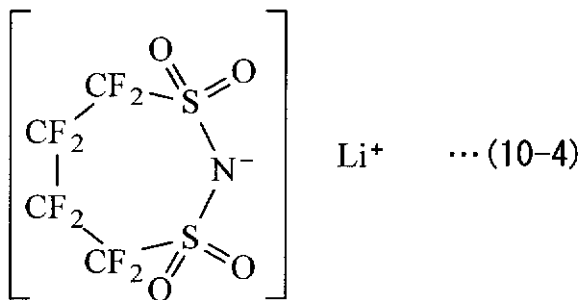
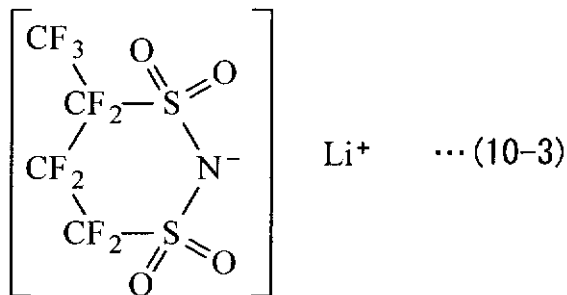
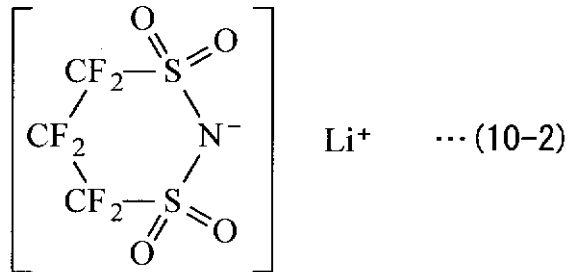
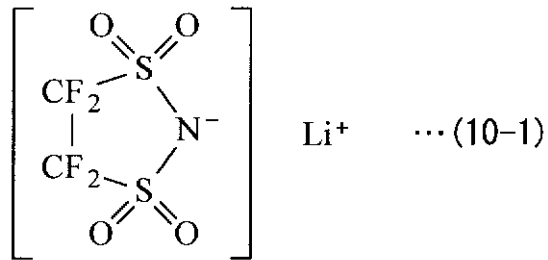
【 0 1 6 3 】

式 (1 0) に示した環状のイミド化合物としては、例えば、下記の式 (1 0 - 1) ~ 式 (1 0 - 4) で表される一連の化合物が挙げられる。これらは単独でもよいし、複数種が混合されてもよい。

【 0 1 6 4 】

30

【化 15】



【0165】

式(11)に示した鎖状のメチド化合物としては、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。

【0166】

電解質塩の含有量は、溶媒に対して0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下であることが好ましい。高いイオン伝導性が得られるからである。

【0167】

〔二次電池の動作〕

この二次電池では、充電時において、例えば、正極21からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極22からリチウムイオンが放出され、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0168】

〔二次電池の製造方法〕

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【0169】

10

20

30

40

50

まず、正極 2 1 を作製する。最初に、正極活物質、正極結着剤および正極導電剤を混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させてペースト状の正極合剤スラリーとする。続いて、ドクタブレードあるいはバーコータなどを用いて正極集電体 2 1 A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布したのちに乾燥させて、正極活物質層 2 1 B を形成する。最後に、必要に応じて加熱しながら、ロールプレス機などを用いて正極活物質層 2 1 B を圧縮成型する。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 7 0 】

次に、上記した負極の作製手順にしたがって、負極 2 2 を作製する。この場合には、負極集電体 2 2 A の両面に、複数の負極活物質粒子として球状粒子および非球状粒子を含む負極活物質層 2 2 B を形成する。

10

【 0 1 7 1 】

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り電池缶 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 7 および図 8 に示した二次電池が完成する。

【 0 1 7 2 】

この第 1 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、負極活物質粒子の物性が経時変化しにくくなると共に、充放電時に負極集電体 2 2 A が変形しにくくなる。したがって、優れたサイクル特性および膨れ特性を得ることができる。

20

【 0 1 7 3 】

特に、電解液の溶媒が、ハロゲンを含む鎖状炭酸エステル、ハロゲンを含む環状炭酸エステル、不飽和炭素結合を含む環状炭酸エステル、スルトン、あるいは酸無水物を含んでいれば、サイクル特性をより向上させることができる。

【 0 1 7 4 】

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のうちの少なくとも 1 種、あるいは式 (6) ~ 式 (1 1) に示した化合物を含んでいれば、サイクル特性をより向上させることができる。

30

【 0 1 7 5 】

< 2 - 2 . 第 2 の二次電池 (円筒型) >

図 1 0 および図 1 1 は、第 2 の二次電池の断面構成を表しており、図 1 1 では図 1 0 に示した巻回電極体 4 0 の一部を拡大示している。

【 0 1 7 6 】

この二次電池は、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り、主に、ほぼ中空円柱状の電池缶 3 1 の内部に、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。このような電池缶 3 1 を用いた電池構造は、円筒型と呼ばれている。

40

【 0 1 7 7 】

電池缶 3 1 は、例えば、第 1 の二次電池における電池缶 1 1 と同様の材料により構成されており、その一端部は開放されていると共に他端部は閉鎖されている。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 7 8 】

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て取り付けられている。このかしめ加工により、電池缶 3 1 の

50

内部は密閉されている。電池蓋 3 4 は、例えば、電池缶 3 1 と同様の材料により構成されている。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り、電流を制限して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、絶縁材料により構成されており、その表面には、例えば、アスファルトが塗布されている。

【 0 1 7 9 】

巻回電極体 4 0 は、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ものである。この巻回電極体 4 0 の中心には、例えば、センターピン 4 4 が挿入されている。この巻回電極体 4 0 では、アルミニウムなどにより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、ニッケルなどにより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 に溶接などされることにより電池蓋 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 に溶接などされることにより電氣的に接続されている。

【 0 1 8 0 】

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。正極集電体 4 1 A および正極活物質層 4 1 B の構成は、それぞれ第 1 の二次電池における正極集電体 2 1 A および正極活物質層 2 1 B の構成と同様である。

【 0 1 8 1 】

負極 4 2 は、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。負極集電体 4 2 A および負極活物質層 4 2 B の構成は、それぞれ第 1 の二次電池における負極集電体 2 2 A および負極活物質層 2 2 B の構成と同様であり、負極活物質層 4 2 B は、複数の負極活物質粒子として球状粒子および非球状粒子を含んでいる。

【 0 1 8 2 】

なお、セパレータ 4 3 の構成および電解液の組成は、それぞれ第 1 の二次電池におけるセパレータ 2 3 の構成および電解液の組成と同様である。

【 0 1 8 3 】

この二次電池では、充電時において、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、放電時において、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 8 4 】

この二次電池は、例えば、以下の手順により製造される。

【 0 1 8 5 】

まず、例えば、第 1 の二次電池における正極 2 1 および負極 2 2 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。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。この場合には、正極リード 4 5 の先端部を安全弁機構 3 5 に溶接すると共に、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、ガスケット 3 7 を介して電池蓋 3 4 、安全弁機構 3 5 および熱感抵抗素子 3 6 をかしめる。これにより、図 1 0 および図 1 1 に示した二次電池が完成する。

【 0 1 8 6 】

この第2の二次電池によれば、負極42が第1の二次電池における負極22と同様の構成を有しているので、優れたサイクル特性および膨れ特性を得ることができる。この二次電池に関する他の効果は、第1の二次電池と同様である。

【0187】

<2-3. 第3の二次電池(ラミネートフィルム型)>

図12は第3の二次電池の分解斜視構成を表しており、図13は図12に示したXII-I-XII-I線に沿った断面を拡大して示している。

【0188】

この二次電池は、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り、主に、フィルム状の外装部材60の内部に、正極リード51および負極リード52が取り付けられた巻回電極体50が収納されたものである。このような外装部材60を用いた電池構造は、ラミネートフィルム型と呼ばれている。

10

【0189】

正極リード51および負極リード52は、例えば、外装部材60の内部から外部に向かって同一方向に導出されている。ただし、巻回電極体50に対する正極リード51および負極リード52の設置位置や、それらの導出方向などは、特に限定されない。正極リード51は、例えば、アルミニウムなどにより構成されており、負極リード52は、例えば、銅、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。これらの材料は、例えば、薄板状あるいは網目状になっている。

【0190】

20

外装部材60は、例えば、融着層と、金属層と、表面保護層とがこの順に積層されたラミネートフィルムである。この場合には、例えば、融着層が巻回電極体50と対向するように、2枚のフィルムの融着層における外縁部同士が融着、あるいは接着剤などにより貼り合わされている。融着層としては、例えば、ポリエチレンあるいはポリプロピレンなどのフィルムが挙げられる。金属層としては、例えば、アルミニウム箔などが挙げられる。表面保護層としては、例えば、ナイロンあるいはポリエチレンテレフタレートなどのフィルムが挙げられる。

【0191】

中でも、外装部材60としては、ポリエチレンフィルム、アルミニウム箔およびナイロンフィルムがこの順に積層されたアルミラミネートフィルムが好ましい。ただし、外装部材60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でもよいし、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でもよい。

30

【0192】

外装部材60と正極リード51および負極リード52との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム61が挿入されている。この密着フィルム61は、正極リード51および負極リード52に対して密着性を有する材料により構成されている。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。

【0193】

40

巻回電極体50は、セパレータ55および電解質層56を介して正極53と負極54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57により保護されている。

【0194】

正極53は、例えば、一对の面を有する正極集電体53Aの両面に正極活物質層53Bが設けられたものである。正極集電体53Aおよび正極活物質層53Bの構成は、それぞれ第1の二次電池における正極集電体21Aおよび正極活物質層21Bと同様である。

【0195】

負極54は、例えば、一对の面を有する負極集電体54Aの両面に負極活物質層54Bが設けられたものである。負極集電体54Aおよび負極活物質層54Bの構成は、それぞ

50

れ第1の二次電池における負極集電体22Aおよび負極活物質層22Bの構成と同様であり、負極活物質層54Bは、複数の負極活物質粒子として球状粒子および非球状粒子を含んでいる。

【0196】

なお、セパレータ55の構成は、第1の二次電池におけるセパレータ23の構成と同様である。

【0197】

電解質層56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。ゲル状の電解質は、高いイオン伝導率（例えば、室温で 1 mS/cm 以上）が得られると共に電解液の漏液が防止されるので好ましい。

10

【0198】

高分子化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、あるいはポリフッ化ビニルである。また、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である。また、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である。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、ポリフッ化ビニリデン、あるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。電気化学的に安定だからである。

20

【0199】

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層56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。

【0200】

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層56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55に含浸される。

【0201】

30

この二次電池では、充電時において、例えば、正極53からリチウムイオンが放出され、電解質層56を介して負極54に吸蔵される。一方、放電時において、例えば、負極54からリチウムイオンが放出され、電解質層56を介して正極53に吸蔵される。

【0202】

このゲル状の電解質層56を備えた二次電池は、例えば、以下の3種類の手順により製造される。

【0203】

第1の製造方法では、最初に、例えば、第1の二次電池における正極21および負極22と同様の作製手順により、正極53および負極54を作製する。具体的には、正極集電体53Aの両面に正極活物質層53Bを形成して正極53を作製すると共に、負極集電体54Aの両面に負極活物質層54Bを形成して負極54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53および負極54に塗布したのち、溶剤を揮発させてゲル状の電解質層56を形成する。続いて、正極集電体53Aに正極リード51を溶接などすると共に、負極集電体54Aに負極リード52を溶接などする。続いて、電解質層56が形成された正極53と負極54とをセパレータ55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57を接着させて、巻回電極体50を作製する。最後に、例えば、2枚のフィルム状の外装部材60の間に巻回電極体50を挟み込んだのち、その外装部材60の外縁部同士を熱融着などで接着させて、巻回電極体50を封入する。この際、正極リード51および負極リード52と外装部材60との間に、密着フィルム61を挿入する。これにより、図12および図13に示した二次電池が完成

40

50

する。

【0204】

第2の製造方法では、最初に、正極53に正極リード51を取り付けると共に、負極54に負極リード52を取り付ける。続いて、セパレータ55を介して正極53と負極54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57を接着させて、巻回電極体50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60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60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、袋状の外装部材60の内部に注入したのち、その外装部材60の開口部を熱融着などで密封する。最後に、モノマーを熱重合させて高分子化合物とすることにより、ゲル状の電解質層56を形成する。これにより、二次電池が完成する。

10

【0205】

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

20

【0206】

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あるいは溶媒などが電解質層56中にほとんど残らず、しかも高分子化合物の形成工程が良好に制御される。このため、正極53、負極54およびセパレータ55と電解質層56との間において十分な密着性が得られる。

30

【0207】

この第3の二次電池によれば、負極54が第1の二次電池における負極22と同様の構成を有しているので、優れたサイクル特性および膨れ特性を得ることができる。この二次電池に関する他の効果は、第1の二次電池と同様である。

【実施例】

【0208】

本発明の実施例について、詳細に説明する。

40

【0209】

(実験例1-1~1-10)

以下の手順により、図12および図13に示したラミネートフィルム型のリチウムイオン二次電池を作製した。

【0210】

まず、塗布法を用いて正極集電体53A上に正極活物質層53Bを形成することにより、正極53を作製した。

【0211】

この場合には、最初に、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを0.5:1のモル比で混合したのち、空气中で900℃×5時間焼成してリチウムコ

50

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 91 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。続いて、正極合剤を N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤スラリーとした。続いて、正極集電体 53A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布したのちに乾燥させて、正極活物質層 53B を形成した。この正極集電体 53A としては、帯状のアルミニウム箔 (厚さ = $12\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。最後に、ロールプレス機を用いて正極活物質層 53B を圧縮成型した。

【0212】

次に、溶射法 (ガスフレイム溶射法) を用いて負極集電体 54A 上に負極活物質層 54B を形成することにより、負極 54 を作製した。

10

【0213】

この場合には、負極材料としてケイ素粉末 (メジアン径 = $1\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$) を溶融状態あるいは半溶融状態で負極集電体 54A の両面に噴き付けて、複数の負極活物質粒子を含む負極活物質層 54B を形成した。この負極集電体 54A としては、粗面化された電解銅箔 (厚さ = $18\text{ }\mu\text{m}$, 十点平均粗さ $R_z = 4\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。球状粒子および非球状粒子の有無については、表 1 に示したように設定した。溶射工程では、溶射ガスとして水素および酸素の混合ガス (体積比で水素 : 酸素 = 2 : 1)、材料供給ガスとして窒素ガスを用いると共に、噴き付け速度を約 $45\text{ m/秒} \sim 55\text{ m/秒}$ とした。この場合には、材料供給ガス量を調整して、単位時間当たりの材料投入量を制御した。また、負極集電体 54A が熱的ダメージを負わないようにするために、炭酸ガスで冷却しながら噴き付け処理を行った。特に、チャンバ内に酸素ガスを導入して、負極活物質粒子中の酸素含有量を 5 原子数%とした。

20

【0214】

この負極活物質層 54B を形成する場合には、負極材料のメジアン径、投入量および溶融温度、ならびに基盤の冷却温度を調整して、以下の条件を満たすようにした。第 1 に、非球状粒子が扁平粒子を含むようにした。第 2 に、X 線回折により得られる負極活物質粒子の (111) 結晶面における回折ピークの半値幅 (2θ) を 1° とし、同結晶面に起因する結晶子サイズを 40 nm とした。この場合には、リガク電機株式会社製の X 線回折装置 (官球 : $\text{CuK}\alpha$) を用いると共に、官電圧を 40 kV 、官電流を 40 mA 、スキャン方法を $\theta - 2\theta$ 法、測定範囲を $20^\circ \sim 90^\circ$ とした。第 3 に、球状粒子の有無、粒子数、粒径 (メジアン径) および円形度を表 1 に示したように設定した。なお、上記した条件については、図 9 を参照して説明した負極活物質層 54B の非対向領域 R2 において調べた。また、球状粒子の粒径および粒子数を算出する手順は、上記した負極について説明した通りである。

30

【0215】

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 (LiPF_6) を溶解させて、液状の電解質 (電解液) を調製した。この場合には、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。

40

【0216】

最後に、正極 53 および負極 54 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 53A の一端にアルミニウム製の正極リード 51 を溶接すると共に、負極集電体 54A の一端にニッケル製の負極リード 52 を溶接した。続いて、正極 53 と、セパレータ 55 と、負極 54 と、セパレータ 55 とをこの順に積層してから長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ 57 で巻き終わり部分を固定して、巻回電極体 50 の前駆体である巻回体を形成した。このセパレータ 55 としては、多孔性ポリプロピレンを主成分とするフィルムにより多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた 3 層構造体 (厚さ = $23\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。続いて、外装部材 60 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着して、袋状の外装部材 60 の内部に巻回体を収

50

納した。この外装部材 60 としては、外側から、ナイロンフィルム（厚さ = 30 μm ）と、アルミニウム箔（厚さ = 40 μm ）と、無延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ = 30 μm ）とが積層された 3 層構造のラミネートフィルム（総厚 = 100 μm ）を用いた。続いて、外装部材 60 の開口部から電解液を注入してセパレータ 55 に含浸させて、巻回電極体 50 を作製した。最後に、真空雰囲気中で外装部材 60 の開口部を熱融着して封止することにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。この二次電池を作製する場合には、正極活物質層 53B の厚さを調節して、満充電時において負極 54 にリチウム金属が析出しないようにした。

【0217】

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

10

【0218】

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。最初に、電池状態を安定化させるために 23 の雰囲気中で 1 サイクル充放電させたのち、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、同雰囲気中で 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。この場合には、3 mA / 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 mA / cm^2 に到達するまで充電した。また、3 mA / cm^2 の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に到達するまで放電した。

20

【0219】

膨れ特性を調べる際には、上記したサイクル試験時の膨れ率を求めた。すなわち、2 サイクル目および 101 サイクル目の放電後の厚さを測定したのち、膨れ率（%）= [（101 サイクル目の放電後の厚さ - 2 サイクル目の放電後の厚さ） / 2 サイクル目の放電後の厚さ] $\times$ 100 を算出した。

【0220】

なお、サイクル特性および膨れを調べる場合の手順および条件は、以降の一連の実験例においても同様である。

【0221】

【表 1】

電池構造:リネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さRz=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子			扁平粒子	結晶状態					
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)		円形度	種類	半値幅 (°)			結晶子サイズ (nm)
実験例 1-1	有	15	0.1	0.95	有	結晶	1	40	83	1
実験例 1-2			0.5						83	0.8
実験例 1-3			1						84	0.5
実験例 1-4			3						84	0.35
実験例 1-5			5						84	0.3
実験例 1-6			10						84	0.3
実験例 1-7			25						84	0.3
実験例 1-8			35						83	0.2
実験例 1-9			40						83	0.1
実験例 1-10	無	—	—	有	結晶	1	40	82	3.2	

【0222】

複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 1 - 1 ~ 1 - 9 では、それを含まない実験例 1 - 10 とは異なり、放電容量維持率が約 80 % 以上まで高くなると共に、膨れ率が約 1 % 以下まで小さくなった。特に、球状粒子を含む場合には、粒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膨れ率が減少する傾向を示した。この場合には、粒径が 0.5 μm 以上 35 μm 以下であると、放電容量維持率がより高くなると共に膨れ率がより小さくなり、十分な電池容量も得られた。これらのことから、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含むことにより、優れたサイクル特性および膨れ率が得られる。この場合には、球状粒子の粒径 (メジアン径) が 0.5 μm 以上 35 μm 以下であれば、両特性がより向上する。

【0223】

(実験例 2 - 1 ~ 2 - 8)

球状粒子の円形度を表 2 に示したように変更したことを除き、実験例 1 - 5 と同様の手順を経た。これらの実験例 2 - 1 ~ 2 - 8 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 2 および図 15 に示した結果が得られた。

【 0 2 2 4 】

【表 2】

電池構造：リニートフルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

負極活物質層										放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)
球状粒子				扁平粒子	結晶状態						
有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)				
実験例 2-1	有	15	5	0.1	結晶	1	40	80	1.2		
実験例 2-2				0.3				81	0.9		
実験例 2-3				0.5				82	0.5		
実験例 2-4				0.7				84	0.3		
実験例 2-5				0.8				84	0.3		
実験例 2-6				0.85				84	0.3		
実験例 2-7				0.9				84	0.3		
実験例 1-5				0.95				84	0.3		
実験例 2-8			1					85	0.2		
実験例 1-10	無	—	—	有	結晶	1	40	82	3.2		

【 0 2 2 5 】

円形度を変更した場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 2 - 1 ~ 2 - 8 では、それを含まない実験例 1 - 10 とは異なり、約 80 % 以上の放電容量維持率および約 1 % 以下の膨れ率が得られた。特に、球状粒子を含む場合には、円形度が大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加すると共に膨れ率が減少する傾向を示した。この場合には、円形度が 0.5 以上 1 以下であると、放電容量維持率がより高くなると共に膨れ率がより小さくなり、十分な電池容量も得られた。これらのことから、球状粒子の円形度が 0.5 以上 1 以下であれば、両特性がより向上する。

【 0 2 2 6 】

(実験例 3 - 1 ~ 3 - 11)

球状粒子の粒子数を表 3 に示したように変化させたことを除き、実験例 1 - 4 と同様の手順を経た。これらの実験例 3 - 1 ~ 3 - 11 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 3 および図 16 に示した結果が得られた。

【 0 2 2 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

電池構造: マネットフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ $R_z=4\ \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

負極活物質層										放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)
球状粒子				扁平粒子	結晶状態		結晶子サイズ (nm)				
有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)					
実験例 3-1 実験例 3-2 実験例 3-3 実験例 1-4 実験例 3-4 実験例 3-5 実験例 3-6 実験例 3-7 実験例 3-8 実験例 3-9 実験例 3-10 実験例 3-11	有	1	3	0.95	有	結晶	1	40	81	0.51	
		5							82	0.42	
		10							83	0.38	
		15							84	0.35	
		25							85	0.32	
		45							86	0.3	
		65							86	0.29	
		100							86	0.26	
		150							86	0.23	
		200							86.1	0.22	
		300							86.2	0.21	
500	86.3	0.21									
実験例 1-10	無	—	—	—	有	結晶	1	40	82	3.2	

【0228】

粒子数を変更した場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 3-1 ~ 3-11 では、それを含まない実験例 1-10 とは異なり、約 80% 以上の放電容量維持率および約 1% 以下の膨れ率が得られた。特に、球状粒子を含む場合には、粒子数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膨れ率が減少する傾向を示した。この場合には、粒子数が 10 個以上 200 個以下であると、放電容量維持率がより高くなると共に膨れ率がより小さくなり、十分な電池容量も得られた。これらのことから、球状粒子の粒子数が 10 個以上 200 個以下であれば、両特性がより向上する。

【0229】

(実験例 4-1 ~ 4-5)

半値幅および結晶子サイズを表 4 に示したように変更したことを除き、実験例 1-5 と同様の手順を経た。これらの実験例 4-1 ~ 4-5 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 4 および図 17 に示した結果が得られた。

【0230】

10

20

30

40

【表 4】

電池構造: ミニネットフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ $R_z=4\ \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態				
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)			結晶子サイズ (nm)
実験例 4-1	有	15	5	0.95	有	結晶	0.5	100	86	0.3
実験例 1-5							1	40	84	0.3
実験例 4-2							5	20	83	0.3
実験例 4-3							10	15	82	0.3
実験例 4-4							20	10	80	0.3
実験例 4-5							22	8.5	77	0.3

【0231】

負極活物質粒子が結晶性である実験例 4 - 1 ~ 4 - 5 では、半値幅が大きくなると共に結晶子サイズが小さくなるにしたがって、膨れ率は一定であったが、放電容量維持率は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 以上であると、放電容量維持率がより高くなった。これらのことから、負極活物質粒子が結晶性であることにより、優れたサイクル特性が得られる。この場合には、X 線回折により得られる負極活物質粒子の (111) 結晶面における回折ピークの半値幅が 20° 以下であると共に結晶子サイズが 10 nm 以上であれば、サイクル特性がより向上する。

【0232】

(実験例 5 - 1 ~ 5 - 4)

塗布法を用いて負極活物質層 5 4 B を形成したことを除き、実験例 1 - 1 ~ 1 - 10 と同様の手順を経た。この負極活物質層 5 4 B を形成する場合には、最初に、ケイ素粉末からなる球状粒子および非球状粒子を準備した。この場合には、ケイ素粉末を溶融後に急冷して球状粒子を得ると共に、ケイ素粉末を溶融後に冷却ガス(窒素ガス)で緩やかに冷却して非球状粒子を得た。続いて、負極活物質として上記したケイ素粉末(球状粒子および

10

20

30

40

50

非球状粒子)と、負極結着剤を形成するためのポリアミック酸溶液(溶媒はN-メチル-2-ピロリドンおよびN,N-ジメチルアセトアミド)とを乾燥重量比80:20で混合して、負極合剤とした。続いて、負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の負極合剤スラリーとした。続いて、コーティング装置を用いて負極集電体54Aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布したのちに乾燥させた。最後に、真空雰囲気中において400×1時間の条件で熱処理して、負極活物質層54Bを形成した。この場合における球状粒子の有無、粒子数、粒径および円形度は、表5に示した通りである。これらの実験例5-1~5-4の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表5に示した結果が得られた。

【0233】

【表5】

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO ₂ , 負極活物質:Si(塗布法) 負極集電体の十点平均粗さRz=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%											
負極活物質層											
球状粒子					結晶状態			放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)		
有無		粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度	扁平粒子		半値幅 (°)			結晶サイズ (nm)	
実験例 5-1	有	15	1	0.95		有	結晶	1	40	68	1.5
			3							70	1.3
			5							72	1.1
実験例 5-4	無	—	—	—	—	—	—	—	55	4.5	

【0234】

負極活物質層54Bの形成方法として塗布法を用いた実験例5-1~5-4では、溶射法を用いた実験例1-1~1-10と比較して、放電容量維持率が低くなると共に、膨れ率が大きくなった。この結果は、塗布法を用いると、溶射法を用いた場合とは異なり、球状粒子および非球状粒子が混在した理想的な系を形成することができないため、充放電時

に負極活物質層 5 4 B の膨張・収縮を十分に抑制できないことを表している。これらのことから、溶射法を用いて負極活物質層 5 4 B を形成することにより、球状粒子および非球状粒子が混在した理想的な系を形成できるため、優れたサイクル特性が得られる。

【 0 2 3 5 】

(実験例 6 - 1 ~ 6 - 3)

非球状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 - 6 , 1 - 1 0 と同様の手順を経た。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膨れ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 6 】

【表 6】

電池構造:リネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子			扁平粒子	結晶状態		結晶子サイズ (nm)			
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)		円形度	種類				半値幅 (°)
実験例 1-5	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	84	0.3
実験例 1-6			10						84	0.3
実験例 6-1			5						73	0.4
実験例 6-2			10						74	0.4
実験例 1-10	無	—	—	—	有	結晶	1	40	82	3.2
実験例 6-3									無	62

【 0 2 3 7 】

扁平粒子を含まない場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 6 - 1 , 6 - 2 では、それを含まない実験例 6 - 3 と比較して、放電容量維持率が約 7 0 % 以上まで高くなると共に、膨れ率が約 1 % 以下まで小さくなった。特に、扁平粒子を含む場合には、それを含まない場合と比較して、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。これらのことから、非球状粒子が扁平粒子を含むようにすれば、サイクル

特性および膨れ特性がより向上する。

【0238】

(実験例7-1~7-9)

負極活物質粒子中の酸素含有量を表7に示したように変更したことを除き、実験例1-5と同様の手順を経た。これらの実験例7-1~7-9の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表7および図18に示した結果が得られた。

【0239】

【表7】

電池構造:リニウム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さR_z=4 μm

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態		酸素含有量 (原子数%)			
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)				結晶子サイズ (nm)
実験例 7-1	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	0.5	78	0.3
実験例 7-2									1	79	0.3
実験例 7-3									1.5	80	0.3
実験例 7-4									2	82	0.3
実験例 1-5									5	84	0.3
実験例 7-5									10	84	0.3
実験例 7-6									20	85	0.3
実験例 7-7									30	85	0.3
実験例 7-8									40	86	0.3
実験例 7-9									45	86	0.3
実験例 1-10	無	—	—	—	有	結晶	1	40	5	82	3.2

【0240】

酸素含有量を変更した場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例7-1~7-9では、それを含まない実験例1-10と比較して、約80%以上の放電容量維持率および約1%以下の膨れ率が得られた。特に、球状粒子を含む場合には、酸素含

有量が大きくなるにしたがって、膨れ率は一定であったが、放電容量維持率は増加する傾向を示した。この場合には、酸素含有量が1.5原子数%以上40原子数%以下であると、放電容量維持率がより高くなると共に膨れ率がより小さくなり、十分な電池容量も得られた。これらのことから、負極活物質粒子中の酸素含有量が1.5原子数%以上40原子数%以下であれば、サイクル特性がより向上する。

【0241】

(実験例8-1～8-16)

負極活物質が表8および表9に示した金属元素を有するようにしたことを除き、実験例1-5と同様の手順を経た。この場合には、負極活物質層54Bを形成する際に、ケイ素と一緒に各金属を堆積させることにより、負極活物質粒子中における金属元素の含有量を5原子数%とした。これらの実験例8-1～8-16の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表8および表9に示した結果が得られた。

【0242】

【 8 】

電池構造：ラミネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層										放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態		金属元素				
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)		
実験例 1-5	有	15	5	0.95	有	1	40	—	—	84	0.3	
実験例 8-1								Fe	5	84	0.3	
実験例 8-2								Ni		84	0.3	
実験例 8-3								Mo		85	0.3	
実験例 8-4								Ti		84	0.3	
実験例 8-5								Cr		85	0.3	
実験例 8-6								Co		85	0.3	
実験例 8-7								Cu		84	0.3	
実験例 8-8								Mn		84	0.3	
実験例 8-9								Zn		85	0.3	
実験例 8-10								Ge		85	0.3	
実験例 8-11								Al		85	0.3	
実験例 8-12	Zr	84	0.3									

【 0 2 4 3 】

10

20

30

40

【表 9】

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)		
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態		金属元素				
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)			種類	含有量 (原子数%)
実験例 8-13	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	Ag	5	84	0.3
実験例 8-14									Sn		85	0.3
実験例 8-15									Sb		85	0.3
実験例 8-16									W		85	0.3
実験例 1-10	無	—	—	—	有	結晶	1	40	—	—	82	3.2

【0244】

負極活物質粒子が金属元素を有する場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 8-1～8-16では、それを含まない実験例 1-10と比較して、約80%以上の放電容量維持率および約1%以下の膨れ率が得られた。特に、金属元素を有する場合には、それを有しない場合と比較して、膨れ率は同等であったが、放電容量維持率は高くなった。これらのことから、負極活物質粒子が金属元素を有すれば、サイクル特性がより向上する。

【0245】

(実験例 9-1～9-3)

10

20

30

40

50

低酸素含有量領域により高酸素含有領域が挟まれると共にそれらが交互に積層されるように負極活物質層 54B を形成したことを除き、実験例 1 - 5 と同様の手順を経た。この場合には、高酸素含有領域の数を表 10 に示したように設定した。これらの実験例 9 - 1 ~ 9 - 3 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 10 および図 19 に示した結果が得られた。

【0246】

【表 10】

電池構造：ラミネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層								放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態		高酸素含有領域の数の数			
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)				結晶子サイズ (nm)
実験例 1-5	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	—	84	0.3
実験例 9-1									1	84.5	0.25
実験例 9-2									2	85	0.22
実験例 9-3									3	85	0.2
実験例 1-10	無	—	—	—	有	結晶	1	40	—	82	3.2

【0247】

高酸素含有領域および低酸素含有領域を有する場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 9 - 1 ~ 9 - 3 では、それを含まない実験例 1 - 10 と比較して、約 80 % 以上の放電容量維持率および約 1 % 以下の膨れ率が得られた。特に、高酸素含有領域および低酸素含有領域を有する場合には、それらを有しない場合と比較して、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。この場合には、高酸素含有領域の

10

20

30

40

50

数が多くなると、放電容量維持率がより高くなると共に、膨れ率がより小さくなった。これらのことから、負極活物質層 5 4 B が高酸素含有領域および低酸素含有領域を有すれば、サイクル特性および膨れ特性がより向上する。

【0248】

(実験例 10 - 1 ~ 10 - 13)

負極集電体 5 4 A の表面の十点平均粗さ R_z を表 1 1 に示したように変更したことを除き、実験例 1 - 5 と同様の手順を経た。これらの実験例 10 - 1 ~ 10 - 13 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 1 1 および図 2 0 に示した結果が得られた。

【0249】

【表 1 1】

	負極活物質層							負極集電体 十点平均粗さRz (μm)	放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子				扁平 粒子	結晶状態					
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)				結晶子 サイズ'(nm)
実験例 10-1	有	15	5	0.95	結晶	1	40	0.5	72	0.3	
実験例 10-2								1	74	0.3	
実験例 10-3								1.5	75	0.3	
実験例 10-4								2	77	0.3	
実験例 10-5								3	80	0.3	
実験例 1-5								4	84	0.3	
実験例 10-6								5	83	0.3	
実験例 10-7								10	84	0.3	
実験例 10-8								15	84	0.3	
実験例 10-9								20	85	0.3	
実験例 10-10								25	85	0.3	
実験例 10-11								30	84	0.3	
実験例 10-12								35	83	0.3	
実験例 10-13	40	83	0.3								
実験例 1-10	無	—	—	—	結晶	1	40	4	82	3.2	

電池構造: リチウムイオン型, 正極活物質: $LiCoO_2$, 負極活物質: Si (溶射法)
負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

10

20

30

40

50

【 0 2 5 0 】

十点平均粗さ R_z を変更した場合においても、複数の負極活物質粒子が球状粒子を含む実験例 10 - 1 ~ 10 - 13 では、それを含まない実験例 1 - 10 と比較して、約 70 % 以上の放電容量維持率および約 1 % 以下の膨れ率が得られた。特に、球状粒子を含む場合には、十点平均粗さ R_z が大きくなるにしたがって、膨れ率は一定であったが、放電容量維持率は増加したのちに減少する傾向を示した。この場合には、十点平均粗さ R_z が 1 . 5 μm 以上、さらに 3 μm 以上 30 μm 以下であると、放電容量維持率がより高くなると共に、十分な電池容量も得られた。これらのことから、負極集電体 22A の表面の十点平均粗さ R_z が 1 . 5 μm 以上、好ましくは 3 μm 以上 30 μm 以下であれば、サイクル特性がより向上する。

10

【 0 2 5 1 】

(実験例 11 - 1 ~ 11 - 8)

電解液の組成を表 12 および表 13 に示したように変更したことを除き、実験例 1 - 5 と同様の手順を経た。この場合には、溶媒として、式 (2) に示したハロゲンを含む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)、あるいは 4, 5 - ジフルオロ - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン (DFEC) を用いた。また、他の溶媒として、式 (3) に示した不飽和炭素結合を有する環状炭酸エステルである炭酸ビニレン (VC)、あるいは式 (4) に示した不飽和炭素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) を用いた。さらに、電解質塩として、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) を用いた。この他、他の溶媒として、スルトンであるプロペンスルトン (PRS) を用いた。また、酸無水物である無水スルホ安息香酸 (SBAH)、あるいは無水スルホプロピオン酸 (SPAH) を用いた。この場合には、溶媒中における他の溶媒の含有量を 1 重量%とした。これらの実施例 11 - 1 ~ 11 - 8 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 12 および表 13 に示した結果が得られた。

20

【 0 2 5 2 】

【 装 1 2 】

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μ m, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

負極活物質層								
	球状粒子				扁平 粒子	結晶状態		
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 ($^{\circ}$)	結晶子 サイズ' (nm)
実験例 11-5	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40
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 5 3 】

10

20

30

【表 13】

電池構造:リネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)負極集電体の十点平均粗さR_a=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5原子数%

	電解液					他の溶媒	放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)
	溶媒 (重量比)				電解質塩 (mol/kg)			
	EC	FEC	DFEC	DEC				
実験例 11-5	50	—	—	50	LiPF ₆ :1	—	84	0.3
実験例 11-1	—	50	—	50			85	0.3
実験例 11-2	25	—	5	70			86	0.3
実験例 11-3	—	50	—	50	LiPF ₆ :0.9 +LiBF ₄ :0.1	VC	86	0.3
実験例 11-4					LiPF ₆ :1		86	
実験例 11-5						VEC	86	0.3
実験例 11-6						PRS	85	
実験例 11-7	SBAH	85	0.25					
実験例 11-8	SPAH	85		0.23				

【0254】

溶媒および他の溶媒としてFEC等を加えると共に電解質塩としてLiBF₄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1-5と比較して、膨れ率は同等であったが、放電容量維持率が高くなった。また、PRS等を加えた実験例11-6~11-8では、それらを加えなかった実験例1-5と比較して、膨れ率が小さくなった。これらのことから、溶媒として、ハロゲンを含む鎖状炭酸エステルあるいは環状炭酸エステル、不飽和炭素結合を含む環状炭酸エステル、スルトン、または酸無水物を用いれば、サイクル特性が向上する。また、電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウムを用いれば、サイクル特性がより向上する。さらに、溶媒としてスルトンあるいは酸無水物を用いれば、膨れ特性が向上する。

【0255】

(実験例12-1~12-4)

正極活物質として表14に示したリチウムニッケル系複合酸化物を用いたことを除き、実験例1-5と同様の手順を経た。この場合には、リチウムニッケル系複合酸化物として、LiNi_{0.70}Co_{0.25}Al_{0.05}O₂、LiNi_{0.79}Co_{0.14}Al_{0.07}O₂、LiNi_{0.70}Co_{0.25}Mg_{0.05}O₂、あるいはLiNi_{0.70}Co_{0.25}Fe_{0.05}O₂を用いた。これらの実験例12-1~12-4の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表14に示した結果が得られた。

【0256】

【表 1 4】

電池構造:ラミネートフィルム型, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層							正極活物質層	放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)	
	球状粒子			扁平粒子	結晶状態						
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)		円形度	種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)			
実験例 1-5								LiCoO ₂	84	0.3	
実験例 12-1								LiNi _{0.70} Co _{0.25} Al _{0.05} O ₂	88	0.3	
実験例 12-2	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	LiNi _{0.79} Co _{0.14} Al _{0.07} O ₂	88	0.3
実験例 12-3									LiNi _{0.70} Co _{0.25} Mg _{0.05} O ₂	87	0.3
実験例 12-4									LiNi _{0.70} Co _{0.25} Fe _{0.05} O ₂	87	0.3

【0257】

正極活物質としてリチウムニッケルコバルト系複合酸化物を用いた実験例 12-1 ~ 12-4 では、リチウムコバルト複合酸化物を用いた実験例 1-5 と比較して、膨れ率は同等であったが、放電容量維持率は高くなった。これらのことから、正極活物質としてリチウムニッケルコバルト系複合酸化物を用いれば、サイクル特性がより向上する。

【0258】

(実験例 13-1, 13-2)

角型の二次電池を作製したことを除き、実験例 1-5 と同様の手順を経た。この二次電

10

20

30

40

50

池を作製する場合には、最初に、正極 2 1 および負極 2 2 を作製したのち、正極集電体 2 1 A にアルミニウム製の正極リード 2 4 を溶接すると共に、負極集電体 2 2 A にニッケル製の負極リード 2 5 を溶接した。続いて、正極 2 1 と、セパレータ 2 3 と、負極 2 2 とをこの順に積層してから長手方向において巻回させたのち、扁平状に成形して電池素子 2 0 を作製した。続いて、表 1 5 に示した材質からなる電池缶 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 を配置した。続いて、正極リード 2 4 を正極ピン 1 5 を溶接すると共に、負極リード 2 5 を電池缶 1 1 に溶接したのち、電池缶 1 1 の開放端部に電池蓋 1 3 をレーザ溶接した。最後に、注入孔 1 9 を通じて電池缶 1 1 の内部に電解液を注入したのち、その注入孔 1 9 を封止部材 1 9 A で塞ぐことにより、角型電池が完成した。これらの実験例 1 3 - 1 , 1 3 - 2 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 1 5 に示した結果が得られた。

【 0 2 5 9 】

【表 1 5 】

	負極活物質層								電池構造	放電容量維持率 (%)	膨れ率 (%)
	球状粒子				結晶状態						
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度	扁平 粒子	種類	半値幅 (°)	結晶子 サイズ (nm)			
実験例 1-5	有	15	5	0.95	有	結晶	1	40	84	0.3	
実験例 13-1									85	0.2	
実験例 13-2									87	0.1	

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さR_a=4 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5原子数%

10

20

30

40

50

【 0 2 6 0 】

電池構造が角型である実験例 1 3 - 1 , 1 3 - 2 では、ラミネートフィルム型である実験例 1 - 5 と比較して、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。また、角型の場合には、電池缶 1 1 の材質が鉄であると、放電容量維持率がより高くなると共に、膨れ率がより小さくなった。これらのことから、電池構造が角型であれば、サイクル特性および膨れ特性がより向上する。

【 0 2 6 1 】

(実験例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 1 8)

表 1 6 および表 1 7 に示したように、負極活物質粒子の組成（結晶子サイズおよび金属元素の含有量）を変更すると共に金属層を形成したことを除き、実験例 8 - 1 と同様の手順を経た。負極活物質層 5 4 B を形成する場合には、溶射法を用いて複数の負極活物質粒子を形成したのち、電解鍍金法を用いて金属層を形成する工程を複数回繰り返した。この場合には、鍍金液として日本高純度化学株式会社製の鉄鍍金液を用いると共に、電流密度を $2 \text{ A} / \text{dm}^2 \sim 5 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、鍍金速度を $5 \text{ nm} / \text{秒}$ とした。また、鍍金液の濃度および鍍金時間を調整して金属層の厚さを変化させた。これらの実験例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 8 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 1 6 および表 1 7 に示した結果が得られた。

【 0 2 6 2 】

【 表 1 6 】

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μ m, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層										放電容量維持率 (%)		
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態		金属元素		金属層			
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)		種類	厚さ (nm)
実験例 14-1	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	0.5	75
実験例 14-2												1	80
実験例 14-3												5	80.1
実験例 14-4												10	80.3
実験例 14-5												50	80.5
実験例 14-6												100	80.7
実験例 14-7												200	81
実験例 14-8												300	81.2
実験例 14-9												500	81.5

【表 17】

電池構造: マニネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)負極集電体の十点平均粗さ $R_z=5\ \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

負極活物質層													放電 容量 維持率 (%)
球状粒子				扁平 粒子	結晶状態			金属元素		金属層			
有無	粒子 数 (個)	粒径 (μ m)	円形 度		種類	半値 幅 ($^{\circ}$)	結晶子 サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類	厚さ (nm)		
実験例 14-10	有	15	5	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	1000	81.8	
実験例 14-11											5000	81.9	
実験例 14-12											10000	82	
実験例 14-13											15000	82.2	
実験例 14-14											20000	82.3	
実験例 14-15											30000	82.4	
実験例 14-16											40000	82.6	
実験例 14-17										50000	82.6		
実験例 14-18	有	15	5	有	結晶	1	35	Fe	0.3	—	—	65	

【0264】

金属層を形成した実験例 14-1 ~ 14-17 では、それを形成しなかった実験例 14-8 と比較して、放電容量維持率が高くなった。この結果は、金属層を形成すると、負極活物質粒子同士が金属層を介して結着されると共に、その金属層により電解液が負極活物質粒子から保護されることを表している。特に、金属層の厚さが大きくなるにしたがって、放電容量維持率が増加する傾向を示した。この場合には、厚さが 1 nm 以上 30000 nm 以下であると、放電容量維持率が高くなると共に十分な電池容量も得られた。これらのことから、金属層を形成すれば、サイクル特性がより向上すると共に、その金属層の厚さを 1 nm 以上 30000 nm 以下とすれば、優れた電池容量およびサイクル特性が得ら

10

20

30

40

50

れる。

【 0 2 6 5 】

(実験例 1 5 - 1 ~ 1 5 - 1 9)

表 1 8 および表 1 9 に示したように金属層の形成材料および厚さを変更したことを除き、実験例 1 4 - 1 ~ 1 4 - 1 7 と同様の手順を経た。金属層を形成する場合には、鍍金液として日本高純度化学株式会社製の銅鍍金液、ニッケル鍍金液、コバルト鍍金液、亜鉛鍍金液およびクロム鍍金液を用いると共に、鍍金速度を 5 n m / 秒とした。また、電流密度を銅鍍金液で $2 \text{ A} / \text{d m}^2 \sim 8 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、ニッケル鍍金液で $2 \text{ A} / \text{d m}^2 \sim 10 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、コバルト鍍金液で $1 \text{ A} / \text{d m}^2 \sim 8 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、亜鉛鍍金液で $1 \text{ A} / \text{d m}^2 \sim 3 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、クロム鍍金液で $2 \text{ A} / \text{d m}^2 \sim 6 \text{ A} / \text{d m}^2$ とした。これらの実験例 1 5 - 1 ~ 1 5 - 1 9 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 1 8 および表 1 9 に示した結果が得られた。

【 0 2 6 6 】

【 表 1 8 】

電池構造：リネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μ m，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層											放電容量維持率 (%)	
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態			金属元素		金属層		
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類		厚さ (nm)
実験例 15-1	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Cu	0.5	73
実験例 15-2												100	80
実験例 15-3												200	80.5
実験例 15-4												500	81
実験例 15-5												15000	81.6
実験例 15-6											Ni	0.5	74
実験例 15-7												100	80.2
実験例 15-8												200	80.6
実験例 15-9												500	81.2
実験例 15-10												15000	81.9

10

20

30

40

【 0 2 6 7 】

【表 19】

電池構造：リネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層											放電 容量 維持率 (%)	
	球状粒子				扁平 粒子	結晶状態			金属元素		金属層		
	有無	粒子 数 (個)	粒径 (μm)	円形 度		種類	半値 幅 (°)	結晶子 サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類		厚さ (nm)
実験例 15-11	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Co	0.5	74
実験例 15-12												100	80.3
実験例 15-13												200	80.5
実験例 15-14												500	81.4
実験例 15-15												15000	82.1
実験例 15-16											Zn	0.5	72
実験例 15-17												200	79
実験例 15-18												0.5	73
実験例 15-19											Cr	200	80
実験例 14-18	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3		—	65

【0268】

金属層の形成材料を変更した実験例 15 - 1 ~ 15 - 19 においても、金属層を形成しなかった実験例 14 - 18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。このことから、金属層の形成材料を変更しても、サイクル特性がより向上する。

【0269】

(実験例 16 - 1 ~ 16 - 25)

表 20 および表 21 に示したように、負極活物質粒子中に鉄を含有させず、あるいは負極活物質粒子中における鉄の含有量を変更し、または負極活物質粒子中に含有させる金属

10

20

30

40

50

元素の種類を変更したことを除き、実験例 14 - 7 と同様の手順を経た。これらの実験例 16 - 1 ~ 16 - 25 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 20 および表 21 に示した結果が得られた。

【0270】

【表20】

電池構造：リネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

負極活物質層													放電容量維持率 (%)
球状粒子				扁平粒子	結晶状態			金属元素		金属層			
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μm)		円形度	種類	半値幅 (°)	結晶サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類	厚さ (nm)	
	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	—	200	80	
										—		80.1	
										0.05		80.3	
										0.1		81	
										0.2		81	
										0.3		81.2	
										0.5		81.3	
										0.7		81.5	
										1		81.6	
										1.3		81.8	
										1.8		81.9	
										2.3		82	
										3.3		82.1	
4.8	82.1												
5.3	82.1												

【0271】

10

20

30

40

【表 2 1】

電池構造：ラミネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μm，負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層											放電容量維持率 (%)			
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態			金属元素		金属層				
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ* (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類		厚さ (nm)		
実験例 16-14	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	6.8	Fe	200	82		
実験例 16-15										8.8			81.4		
実験例 16-16									Al	0.3			Ti	0.2 +0.07 +0.03	84
実験例 16-17															
実験例 16-18									Cr						
実験例 16-19													Mg		
実験例 16-20									Mn						
実験例 16-21									Ni				80.7		
実験例 16-22									K				80.6		
実験例 16-23									Cu				80.5		
実験例 16-24									Ti				80.7		
実験例 16-25									Fe				80.8		
実験例 14-18	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	—	—	65		

【0272】

負極活物質粒子中に含有させる金属元素の組成を変更した実験例 16-1 ~ 16-25 においても、金属層を形成しなかった実験例 14-18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。このことから、負極活物質中に含有させる金属元素の組成を変更しても、サイクル特性がより向上する。

【0273】

(実験例 17-1 ~ 17-13)

10

20

30

40

50

【表 2 2】

【 0 2 7 5 】

40

1 1 1) 結晶面における回折ピークの半値幅が 2 0 ° 以下であると共に結晶子サイズが 1 0 n m 以上であれば、サイクル特性がより向上する。

【 0 2 7 6 】

(実験例 1 8 - 1 ~ 1 8 - 3)

非球状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 4 - 6 , 1 4 - 7 , 1 4 - 9 と同様の手順を経た。この実験例 1 8 - 1 ~ 1 8 - 3 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 3 に示した結果が得られた。

【 0 2 7 7 】

【表 2 3】

電池構造: リネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ $R_z=5 \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層												放電容量維持率 (%)
	球狀粒子				扁平粒子	結晶狀態		金屬元素		金屬層			
	有無	粒子數 (個)	粒徑 (μm)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶子サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類	厚さ (nm)	
実験例 18-1	有	15	5	0.95	無	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	100	74
実験例 18-2												200	75
実験例 18-3												500	76
実験例 14-7												200	81
実験例 14-18	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	—	—	65

【 0 2 7 8 】

扁平粒子を含んでいない実験例 18 - 1 ~ 18 - 3 においても、金属層を形成しなかった実験例 14 - 18 と比較して、放電容量維持率がより高くなった。このことから、金属層を形成した場合においても、扁平粒子を含んでいれば、サイクル特性がより向上する。

【 0 2 7 9 】

(実験例 19 - 1 ~ 19 - 9)

表 24 に示したように負極活物質粒子中の酸素含有量を変更したことを除き、実験例 14 - 7 と同様の手順を経た。これらの実験例 19 - 1 ~ 19 - 9 の二次電池についてサイクル特性および膨れ特性を調べたところ、表 24 に示した結果が得られた。

【 0 2 8 0 】

【表 2 4】

電池構造：ラミネートフィルム型，正極活物質：LiCoO₂，負極活物質：Si(溶射法)
負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μm

負極活物質層														放電容量維持率 (%)
球状粒子				結晶状態			金属元素		金属層		酸素含有量 (原子数%)			
有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度	扁平粒子	種類	半値幅 (°)	結晶サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類				
										厚さ (nm)				
実験例 19-1	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	200	0.5	78
実験例 19-2													1	79
実験例 19-3													1.5	80
実験例 19-4													2	80.5
実験例 14-7													5	81
実験例 19-5													10	81.2
実験例 19-6													20	81.6
実験例 19-7													30	81.7
実験例 19-8													40	81.7
実験例 19-9	45	81.7												
実験例 14-18	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	—	5	65	

【0281】

酸素含有量を変更した場合においても、金属層を形成した実験例 19 - 1 ~ 19 - 9 では、それを形成しなかった実験例 14 - 18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。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、放電容量維持率がより高くなる共に十分な電池容量も得られた。これらのことから、金属層を形成した場合においても、負極活物質粒子中の酸素含有量が 1 . 5 原子数 % 以上 40 原子数 % 以下であれば、サイクル特性がより向上する。

10

20

30

40

50

【 0 2 8 2 】

(実験例 2 0 - 1 ~ 2 0 - 3)

表 2 5 に示したように高酸素含有量領域および低酸素含有領域を含む負極活物質層 5 4 B を形成したことを除き、実験例 1 4 - 7 と同様の手順を経た。これらの実験例 2 0 - 1 ~ 2 0 - 3 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 5 に示した結果が得られた。

【 0 2 8 3 】

【 表 2 5 】

電池構造: ラミネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)														
負極集電体の十点平均粗さ $R_z=5 \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%														
負極活物質層														
	球状粒子				扁平 粒子	結晶状態			金属元素		金属層		高酸素 含有 領域 の数	放電 容量 維持率 (%)
	有無	粒子 数 (個)	粒径 (μm)	円形 度		種類	半値 幅 ($^\circ$)	結晶 サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類	厚さ (nm)		
実験例 14-7	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	200	—	81
実験例 20-1													1	81.5
実験例 20-2													2	82.1
実験例 20-3													3	82.5
実験例 14-18	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	—	—	65	

10

20

30

40

50

【 0 2 8 4 】

高酸素含有領域および低酸素含有領域を有する場合においても、金属層を形成した実験例 20 - 1 ~ 20 - 3 では、それを形成しなかった実験例 14 - 18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。このことから、金属層を形成した場合においても、負極活物質層 54B が高酸素含有領域および低酸素含有領域を有すれば、サイクル特性がより向上する。

【 0 2 8 5 】

(実験例 21 - 1 ~ 21 - 12)

表 26 に示したように負極集電体 54A の表面の十点平均粗さ R_z を変更したことを除き、実験例 14 - 7 と同様の手順を経た。これらの実験例 21 - 1 ~ 21 - 12 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 26 に示した結果が得られた。

10

【 0 2 8 6 】

【表 26】

電池構造: マネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)

負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層										負極 集電体	放電 容量 維持率 (%)	
	球状粒子				扁平 粒子	結晶状態			金属元素				金属層
	有無	粒子 数(個)	粒径 (μ m)	円形 度		種類	半値 幅(°)	結晶子 サイズ(nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類	厚さ (nm)	
実験例 21-1											0.5	77	
実験例 21-2											1	78	
実験例 21-3											1.5	80	
実験例 21-4											2	80.3	
実験例 21-5											3	80.6	
実験例 14-7											5	81	
実験例 21-6	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	200	81.2
実験例 21-7		15	81.5										
実験例 21-8		20	81.9										
実験例 21-9		25	82.2										
実験例 21-10		30	82.8										
実験例 21-11		35	82.8										
実験例 21-12		40	82.8										
実験例 14-18		有	15	5	0.95								有

【0287】

十点平均粗さRzを変更した場合においても、金属層を形成した実験例21-1~21-12では、それを形成しなかった実験例14-8と比較して、放電容量維持率が高くなった。この場合には、十点平均粗さRzが1.5 μm 以上、さらに3 μm 以上30 μm 以下であると、放電容量維持率がより高くなった。これらのことから、金属層を形成した場合においても、負極集電体54Aの表面の十点平均粗さRzが1.5 μm 以上、好ましくは3 μm 以上30 μm 以下であれば、サイクル特性がより向上する。

【 0 2 8 8 】

(実験例 2 2 - 1 ~ 2 2 - 8)

表 2 7 および表 2 8 に示したように電解液の組成を変更したことを除き、実験例 1 4 - 7 と同様の手順を経た。具体的な電解液の組成は、実験例 1 1 - 1 ~ 1 1 - 8 と同様である。これらの実施例 2 2 - 1 ~ 2 2 - 8 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 2 7 および表 2 8 に示した結果が得られた。

【 0 2 8 9 】

【表 2 7 】

負極活物質層									
	球状粒子			扁平 粒子	結晶状態			金属元素	
	有無	粒子 数 (個)	粒径 (μ m)	円形 度		種類	半 幅 ($^{\circ}$)	結晶子 サイズ (nm)	含有量 (原子数%)
電池構造: ラミネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)									
負極集電体の十点平均粗さ $R_z=5\mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%									
実験例 14-7	有	15	5	0.95	有	結晶	1	35	0.3
実験例 22-1									Fe
実験例 22-2									
実験例 22-3									
実験例 22-4									
実験例 22-5									
実験例 22-6									
実験例 22-7									
実験例 22-8									

【 0 2 9 0 】

10

20

30

40

【表 28】

電池構造: マネートフィルム型, 正極活物質: LiCoO_2 , 負極活物質: Si (溶射法)負極集電体の十点平均粗さ $R_z=5\ \mu\text{m}$, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	電解液					放電容量維持率 (%)	
	溶媒 (重量比)				電解質塩		他の溶媒
	EC	FEC	DFEC	DEC			
実験例 14-7	50	—	—	50	LiPF ₆ :1 mol/kg	81	
実験例 22-1	—	50	—	50		82.5	
実験例 22-2	25	—	5	70		82.4	
実験例 22-3					LiPF ₆ :0.9 mol/kg +LiBF ₄ :0.1 mol/kg	82.4	
					LiPF ₆ :1 mol/kg	VC	82.6
—	VEC	82.5					
	PRS	82.3					
	SBAH	82.6					
	実験例 22-8	SPAH	82.6				

【0291】

電解液の組成を変更した場合においても、金属層を形成した実験例 22-1 ~ 22-8 では、それを形成しなかった実験例 14-18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。このことから、金属層を形成した場合においても、ハロゲンを含む鎖状炭酸エステルあるいは環状炭酸エステル、不飽和炭素結合を含む環状炭酸エステル、スルトン、または酸無水物を用いれば、サイクル特性がより向上する。また、電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウムを用いれば、サイクル特性がより向上する。さらに、溶媒としてスルトンあるいは酸無水物を用いれば、サイクル特性がより向上する。

【0292】

(実験例 23-1, 23-2)

表 29 に示したように角型の二次電池を作製したことを除き、実験例 14-7 と同様の手順を経た。角型の二次電池を作製する手順は、実験例 13-1, 13-2 と同様である。これらの実験例 23-1, 23-2 の二次電池についてサイクル特性を調べたところ、表 29 に示した結果が得られた。

【0293】

10

20

30

40

【表 29】

電池構造:ラミネートフィルム型, 正極活物質:LiCoO₂, 負極活物質:Si(溶射法)
 負極集電体の十点平均粗さ Rz=5 μm, 負極活物質粒子中の酸素含有量=5 原子数%

	負極活物質層											電池構造	放電容量維持率 (%)		
	球状粒子				扁平粒子	結晶状態			金属元素		金属層				
	有無	粒子数 (個)	粒径 (μ m)	円形度		種類	半値幅 (°)	結晶サイズ (nm)	種類	含有量 (原子数%)	種類			厚さ (nm)	
実験例 14-7													ラミネートフィルム型	81	
実験例 23-1	有	15	5	0.95	有		結晶	1	35	Fe	0.3	Fe	200	角型 (Al)	82.5
実験例 23-2														角型 (Fe)	84.5

10

20

30

40

【0294】

電池構造を変更した場合においても、金属層を形成した実験例 23 - 1, 23 - 2 では、それを形成しなかった実験例 14 - 18 と比較して、放電容量維持率が高くなった。この場合には、電池構造が角型であれば、放電容量維持率がより高くなった。このことから、金属層を形成した場合においても、電池構造が角型であれば、サイクル特性がより向上する。

【0295】

50

上記した表 1 ~ 表 29 および図 14 ~ 図 20 の結果から、本発明の二次電池における負極活物質層は、ケイ素を構成元素として有する複数の結晶性の負極活物質粒子を含んでおり、その複数の負極活物質粒子は、球状粒子および非球状粒子を含んでいる。これにより、負極活物質粒子中の酸素含有量、負極活物質粒子中における金属元素の有無、電解液の組成、電池構造、あるいは金属層の有無などに依存せずに、優れたサイクル特性および膨れ特性が得られる。

【0296】

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よい。他の用途としては、例えば、キャパシタなどが挙げられる。

【0297】

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イオンの吸蔵および放出により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ない。本発明の二次電池は、負極の容量がリチウムイオンの吸蔵および放出による容量とリチウム金属の析出および溶解による容量とを含み、かつ、それらの容量の和により表される二次電池についても、同様に適用可能である。この場合には、負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な材料が用いられると共に、その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。

【0298】

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。しかしながら、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。

【0299】

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、必ずしもこれに限られない。電極反応物質は、例えば、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、マグネシウムあるいはカルシウムなどの 2 族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属でもよい。本発明の効果は、電極反応物質の種類に依存せずに得られるはずであるため、その電極反応物質の種類を変更しても、同様の効果を得ることができる。

【0300】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の二次電池に関する球状粒子の粒径について、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、粒径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、粒径が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、球状粒子の円形度、負極活物質粒子の半値幅および結晶子サイズ、負極活物質粒子中の酸素含有量、負極集電体の表面の十点平均粗さ R_z 、あるいは金属層の厚さについても、同様である。

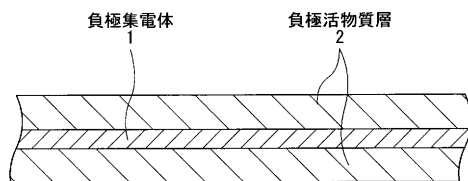
【符号の説明】

【0301】

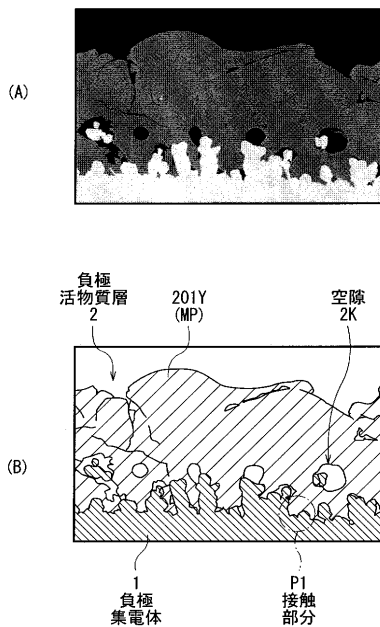
1, 22A, 42A, 54A ... 負極集電体、2, 22B, 42B, 54B ... 負極活物質層、2K ... 空隙、11, 31 ... 電池缶、12, 32, 33 ... 絶縁板、13, 34 ... 電池蓋、14 ... 端子板、15 ... 正極ピン、16 ... 絶縁ケース、17, 37 ... ガスケット、18 ... 開裂弁、19 ... 注入孔、19A ... 封止部材、20 ... 電池素子、21, 41, 53 ... 正極、21A, 41A, 53A ... 正極集電体、21B, 41B, 53B ... 正極活物質層、22, 42, 54 ... 負極、23,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

5, 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、201X ... 球状粒子、201Y ... 非球状粒子、201YP ... 扁平粒子、202 ... 金属層、P1 ... 接触部分、P2 ... 非接触部分。

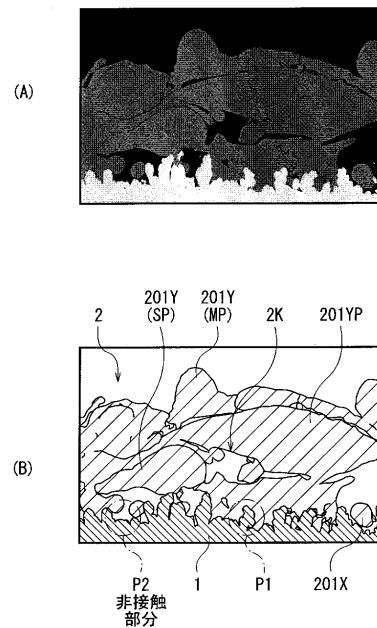
【図1】



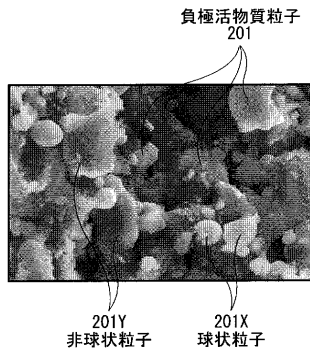
【図2】



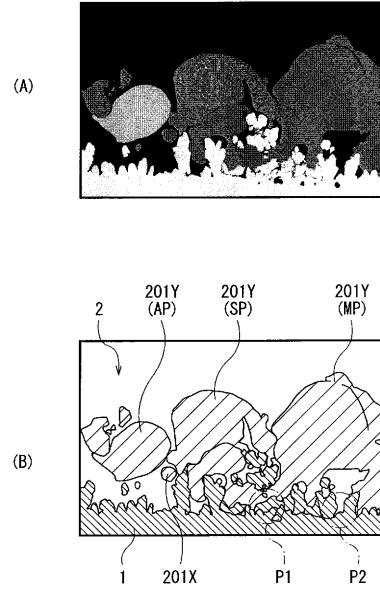
【図3】



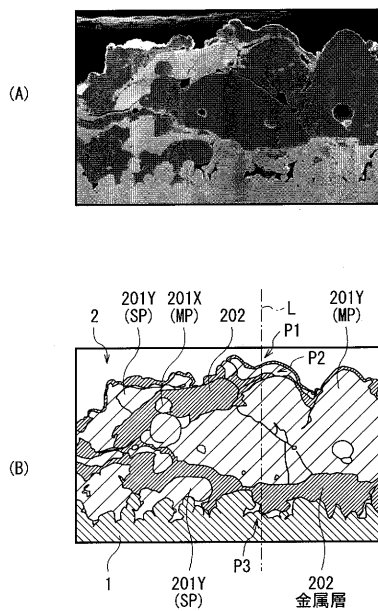
【図 4】



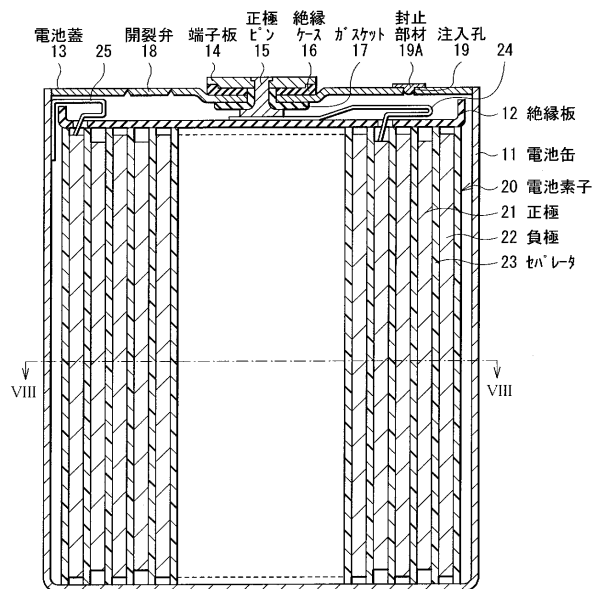
【図 5】



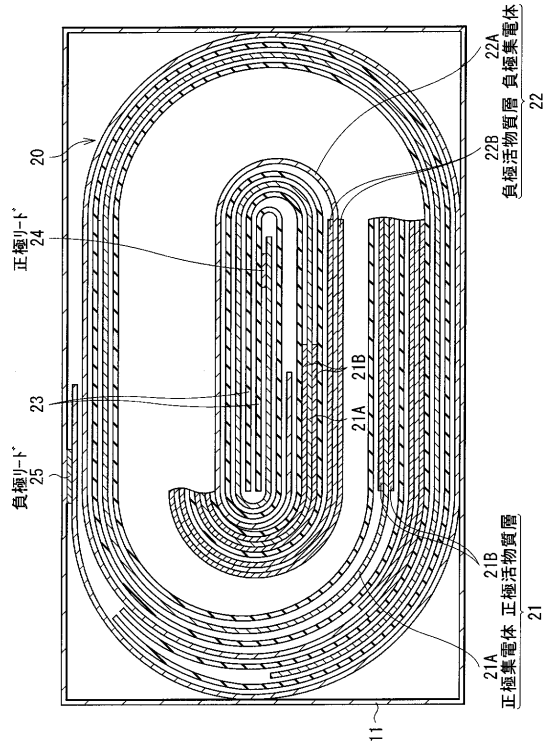
【図 6】



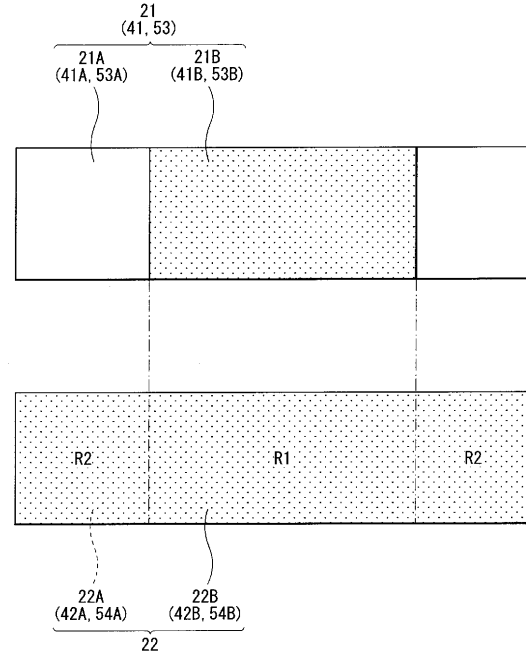
【図 7】



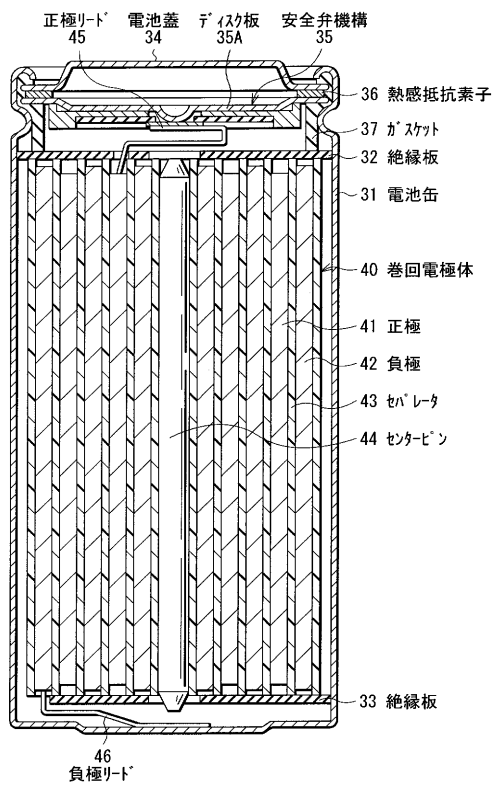
【図 8】



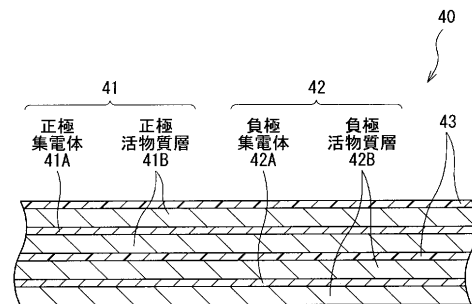
【図 9】



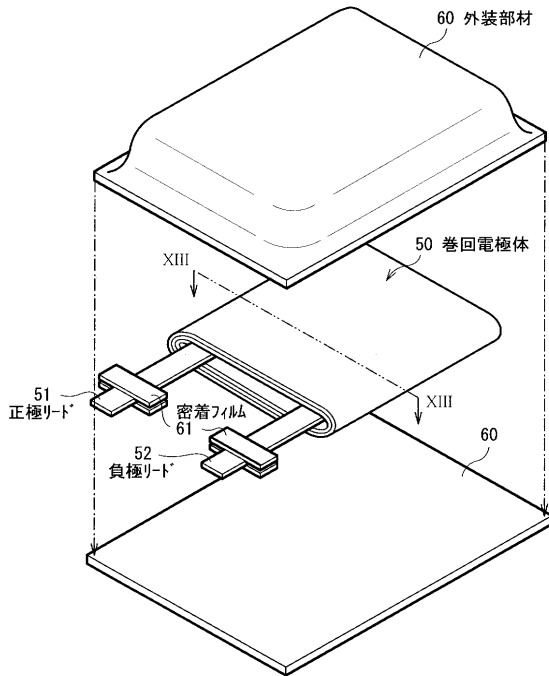
【図 10】



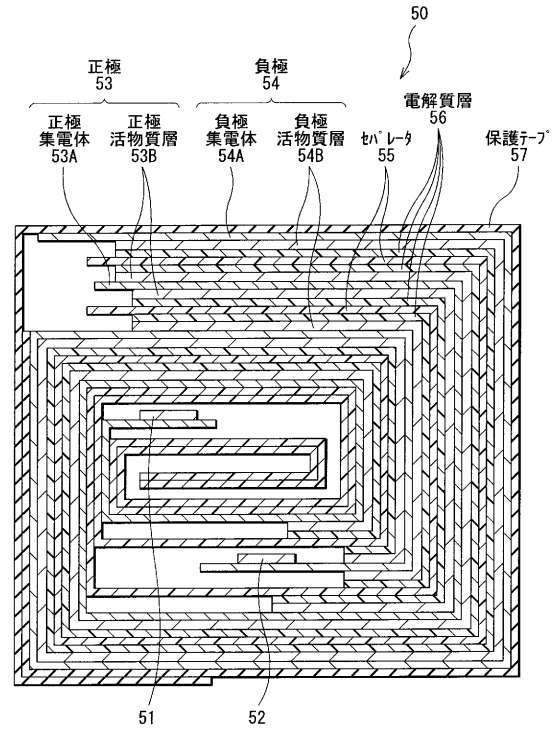
【図 11】



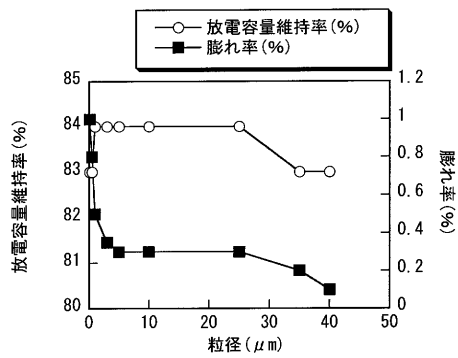
【図 12】



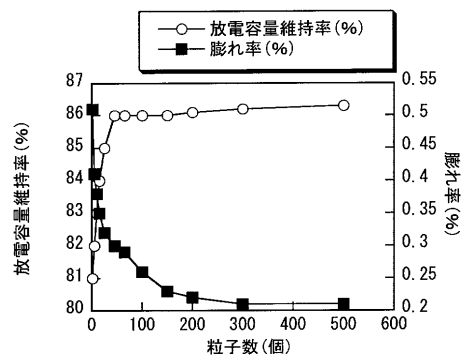
【図 13】



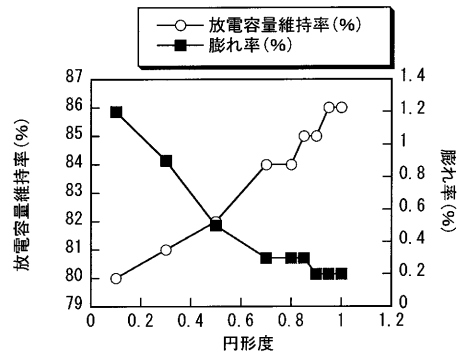
【図 14】



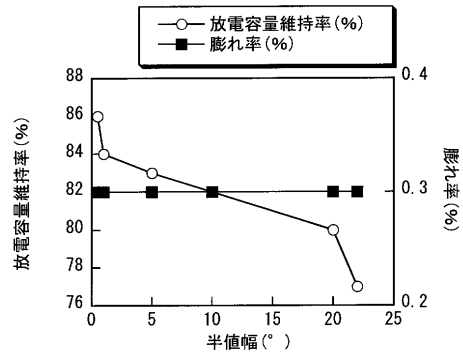
【図 16】



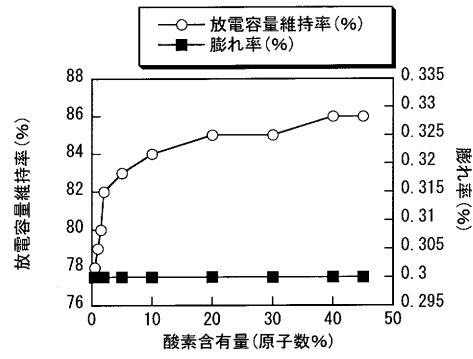
【図 15】



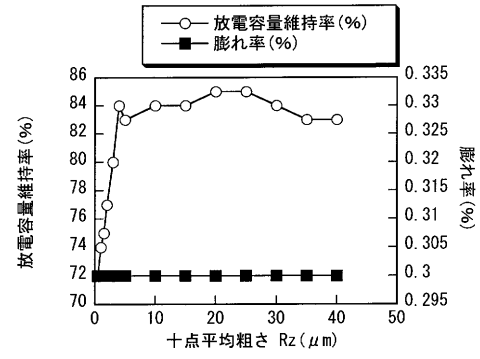
【図 17】



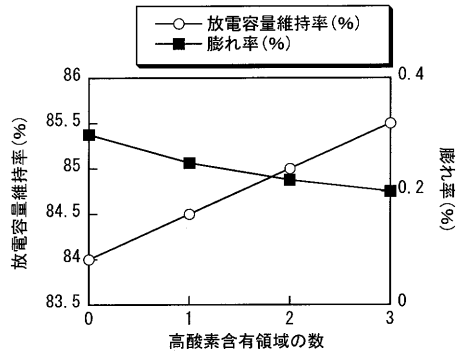
【図 18】



【図 20】



【図 19】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 M	4/48	(2010.01)	H 0 1 M	4/48 1 0 1
H 0 1 M	4/525	(2010.01)	H 0 1 M	4/52 1 0 2
H 0 1 M	4/505	(2010.01)	H 0 1 M	4/50 1 0 2
H 0 1 M	10/0569	(2010.01)	H 0 1 M	4/36 C
H 0 1 M	10/0568	(2010.01)	H 0 1 M	10/00 1 1 4
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/00 1 1 3
H 0 1 M	4/70	(2006.01)	H 0 1 M	10/00 1 0 2
C 0 1 G	53/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/70 A
			C 0 1 G	53/00 A

- (72)発明者 川瀬 賢一
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 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 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

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2009-252579(JP,A)
特開2008-270154(JP,A)
特開2008-097954(JP,A)
特開2008-135382(JP,A)
特開2002-313319(JP,A)
特開2005-347076(JP,A)
特開2007-335206(JP,A)
特開2007-005201(JP,A)
特開2004-047404(JP,A)
特開2007-095544(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2