

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5338041号  
(P5338041)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 13 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2007-149251 (P2007-149251)
(22) 出願日	平成19年6月5日(2007.6.5)
(65) 公開番号	特開2008-305572 (P2008-305572A)
(43) 公開日	平成20年12月18日(2008.12.18)

審査請求日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(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
(72) 発明者	廣瀬 貴一 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
(72) 発明者	川瀬 賢一 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二次電池用負極および二次電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極および負極と共に電解液を備え、

前記負極は、負極集電体と、それに設けられた負極活物質層とを有し、

前記負極活物質層は、複数の細孔を有すると共にケイ素(Si)および酸素(O)を構成元素として含有する負極活物質を含み、

前記負極活物質は、前記負極集電体に連結され、その負極集電体の表面から前記負極活物質層の厚さ方向に成長しており、

水銀圧入法によって測定される前記複数の細孔への水銀の浸入量の変化率は、100nm以上1000nm以下の孔径にピークを示すように分布している

二次電池。

## 【請求項 2】

前記水銀の浸入量の変化率は、120nm以上600nm以下の孔径にピークを示す、  
請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 3】

前記水銀の浸入量の変化率は、3nm以上50nm以下の孔径に他のピークを示す、  
請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 4】

前記負極活物質中における酸素の含有量は、3原子数%以上40原子数%以下である、  
請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 5】

前記負極活物質は、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、チタン(Ti)およびモリブデン(Mo)のうちの少なくとも1種の金属元素を含有する。

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 6】

前記負極活物質は、その厚さ方向において、高酸素含有領域および低酸素含有領域を有する。

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 7】

10

前記負極活物質は、複数の粒子状である、

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 8】

前記複数の粒子状の負極活物質は、多層構造を有する、

請求項7記載の二次電池。

## 【請求項 9】

前記負極活物質は、気相法によって形成されている、

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 10】

20

前記負極集電体の表面の十点平均粗さ $R_z$ は、1.5 $\mu m$ 以上6.5 $\mu m$ 以下である、

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 11】

リチウムイオン二次電池である、

請求項1記載の二次電池。

## 【請求項 12】

前記負極集電体と前記負極活物質層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記載の二次電池。

## 【請求項 13】

30

負極集電体と、それに設けられた負極活物質層とを有し、

前記負極活物質層は、複数の細孔を有すると共にケイ素および酸素を構成元素として含有する負極活物質を含み、

前記負極活物質は、前記負極集電体に連結され、その負極集電体の表面から前記負極活物質層の厚さ方向に成長しており、

水銀圧入法によって測定される前記複数の細孔への水銀の浸入量の変化率は、100nm以上1000nm以下の孔径にピークを示すように分布している

二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

40

本発明は、負極集電体とそれに設けられた負極活物質層とを有する二次電池用負極およびそれを備えた二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、カメラ一体型VTR(video tape recorder)、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が広く普及しており、その小型化、軽量化および長寿命化が強く求められている。これに伴い、ポータブル電子機器の電源として、電池、特に軽量で高エネルギー密度が得られる二次電池の開発が進められている。中でも、充放電反応にリチウムの吸蔵および放出を利用する二次電池(いわゆるリチウムイオン二次電池)は、鉛電池やニッケルカドミウム電池よりも大きなエネルギー密度が得られるため、大いに期待

50

されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、正極および負極と共に電解液を備えており、その負極は、負極活物質を含む負極活物質層が負極集電体に設けられた構成を有している。この負極活物質としては炭素材料が広く用いられているが、最近では、ポータブル電子機器の高性能化および多機能化に伴って電池容量のさらなる向上が求められていることから、炭素材料に代えてケイ素を用いることが検討されている。ケイ素の理論容量（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。

【0004】

ところが、気相法によって負極活物質としてケイ素を堆積させると、その負極活物質に多数の細孔が生じて表面積が増大する。この場合には、ケイ素が高活性で充放電時に膨張しやすいことから、二次電池の性能および製造歩留まりが負極活物質の表面積の影響を大きく受ける。具体的には、負極活物質の表面積が大きくなりすぎると、充放電時に電解液が分解し、しかもリチウムが不活性化するため、充放電を繰り返すと放電容量が低下する。これにより、二次電池の重要な特性であるサイクル特性が低下してしまう。その一方で、負極活物質の表面積が小さくなりすぎると、膨張時における負極活物質の逃げ場（空間マージン）が足りなくなるため、その膨張による応力の影響を受けて負極集電体にしわが生じる。これにより、負極全体が変形してショートするため、二次電池の製造歩留まりが低下してしまう。

10

【0005】

そこで、負極活物質としてケイ素を用いた場合においてもサイクル特性および製造歩留まりを向上させるために、さまざまな工夫がなされている。

【0006】

具体的には、気相法によってケイ素薄膜を複数回に渡って堆積させる場合に、2回目以降の堆積工程において、その堆積前にケイ素薄膜の表面ヘイオンを照射する技術（例えば、特許文献1参照。）や、発泡状金属あるいは纖維状金属焼結体などの三次元構造を有する負極集電体を用いる技術（例えば、特許文献2参照。）や、ケイ素を焼結させて負極集電体と一体形成する技術（例えば、特許文献3, 4参照。）などが提案されている。

20

【特許文献1】特開2005-293899号公報

30

【特許文献2】特開2004-071305号公報

【特許文献3】特開平11-339777号公報

【特許文献4】特開平11-339778号公報

【0007】

また、ケイ素粒子を金属酸化物などの焼成物（セラミック）で被覆する技術（例えば、特許文献5, 6参照。）や、ケイ素合金層の表面に酸化ケイ素などの酸化物層を形成する技術（例えば、特許文献7参照。）や、ケイ素粉末上に導電性金属を還元析出させる技術（例えば、特許文献8参照。）や、ケイ素化合物粒子を金属で被覆する技術（例えば、特許文献9参照。）や、ケイ素粒子中にリチウムと合金化しない金属元素を拡散させる技術（例えば、特許文献10参照。）や、ケイ素薄膜中に銅を固溶させる技術（例えば、特許文献11参照。）なども提案されている。

40

【特許文献5】特開2004-335334号公報

【特許文献6】特開2004-335335号公報

【特許文献7】特開2004-319469号公報

【特許文献8】特開平11-297311号公報

【特許文献9】特開2000-036323号公報

【特許文献10】特開2001-273892号公報

【特許文献11】特開2002-289177号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0008】

最近のポータブル電子機器は益々小型化、高性能化および多機能化しており、それに伴って二次電池の充放電が頻繁に繰り返されているため、サイクル特性が低下しやすい傾向にある。しかも、高容量化のために負極活物質としてケイ素を用いた場合には、充放電時に負極活物質が膨張しやすいため、製造歩留まりが低下しやすい傾向にある。このため、二次電池のサイクル特性および製造歩留まりに関して、より一層の向上が望まれている。

## 【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性および製造歩留まりを向上させることができ可能な二次電池用負極および二次電池を提供することにある。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明の二次電池用負極は、負極集電体とそれに設けられた負極活物質層とを有し、負極活物質層が複数の細孔を有すると共にケイ素および酸素を構成元素として含有する負極活物質を含み、負極活物質が負極集電体に連結され、その負極集電体の表面から負極活物質層の厚さ方向に成長しており、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が100 nm以上1000 nm以下の孔径にピークを示すように分布しているものである。

## 【0011】

本発明の二次電池は、正極および負極と共に電解液を備え、負極が負極集電体とそれに設けられた負極活物質層とを有し、負極活物質層が複数の細孔を有すると共にケイ素および酸素を構成元素として含有する負極活物質を含み、負極活物質が負極集電体に連結され、その負極集電体の表面から負極活物質層の厚さ方向に成長しており、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が100 nm以上1000 nm以下の孔径にピークを示すように分布しているものである。

20

## 【0012】

上記した「水銀圧入法によって測定される水銀の浸入量」とは、水銀ポロシメータを用いて測定される複数の細孔への水銀の浸入量であり、水銀の表面張力および接触角をそれぞれ485 mN/mおよび130°とし、細孔の孔径と圧力との間の関係を180/圧力=孔径と近似したときに測定される値である。これに伴い、「水銀の浸入量の変化率が80 nm以上1200 nm以下の孔径にピークを示すように分布している」とは、水銀ポロシメータの測定結果（横軸：孔径、縦軸：水銀の浸入量の変化率）中において、80 nm以上1200 nm以下の孔径に着目した場合に、水銀の浸入量の変化率が上向き凸型の曲線を描くように分布していることを意味する。

30

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の二次電池用負極によれば、複数の細孔を有すると共にケイ素および酸素を構成元素として含有する負極活物質が負極集電体に連結され、その負極集電体の表面から負極活物質層の厚さ方向に成長しており、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が100 nm以上1000 nm以下の孔径にピークを示すように分布しているので、その孔径にピークを示すように分布していない場合と比較して、負極活物質が高活性である場合においても他の物質と反応しにくくなると共に、その負極活物質が充放電時に膨張しやすい場合においても負極が変形しにくくなる。これにより、本発明の二次電池用負極を備えた二次電池によれば、サイクル特性および製造歩留まりを向上させることができる。この場合には、120 nm以上600 nm以下の孔径にピークを示すにすれば、より高い効果を得ることができる。

40

## 【0014】

また、負極活物質中における酸素の含有量が3原子数%以上40原子数%以下であり、あるいは負極活物質が鉄、コバルト、ニッケル、チタン、クロムおよびモリブデンからなる群のうちの少なくとも1種の金属元素を含有し、または負極活物質粒子がその厚さ方向

50

において酸素含有領域（酸素を有し、酸素の含有量がそれ以外の領域よりも高い領域）を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

【0015】

さらに、負極集電体の表面の十点平均粗さ  $R_z$  が  $1.5 \mu m$  以上  $6.5 \mu m$  以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

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。

【0017】

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、例えば電池などの電気化学デバイスに用いられるものであり、対向する一対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。

10

【0018】

負極集電体1は、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する金属材料により構成されているのが好ましい。この金属材料としては、例えば、銅、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。

【0019】

特に、負極集電体1を構成する金属材料は、電極反応物質と金属間化合物を形成しない1種あるいは2種以上の金属元素を含有しているのが好ましい。電極反応物質と金属間化合物を形成すると、電気化学デバイスの動作時（例えば電池の充放電時）に、負極活物質層2の膨張および収縮による応力の影響を受けて、集電性が低下したり、負極活物質層2が負極集電体1から剥離する可能性があるからである。これらの金属元素としては、例えば、銅、ニッケル、チタン、鉄あるいはクロムなどが挙げられる。

20

【0020】

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

30

【0021】

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

【0022】

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

40

【0023】

この負極集電体1の表面の十点平均粗さ  $R_z$  は、 $1.5 \mu m$  以上  $6.5 \mu m$  以下であるのが好ましい。負極集電体1と負極活物質層2との間の密着性がより高くなるからである。詳細には、十点平均粗さ  $R_z$  が  $1.5 \mu m$  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、 $6.5 \mu m$  よりも大きいと、負極活物質中に空孔が多く含まれて表面積が

50

増大する可能性があるからである。

【0024】

負極活物質層2は、電極反応物質を吸収および放出することが可能な負極活物質を含んでいる。この負極活物質は、複数の細孔を有しており、その細孔の孔径は、およそ数nmから数千nmに至る広い範囲に分布している。水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率は、80nm以上1200nm以下の孔径にピークを示すように分布している。この場合には、80nm未満あるいは1200nm超の孔径に他のピークを示してもよいし、示さなくてもよい。なお、80nm以上1200nm以下の孔径におけるピークの数は、1つでもよいし、複数(2つ以上)でもよい。80nm未満あるいは1200nm超の孔径におけるピークの数についても、同様である。

10

【0025】

水銀の浸入量の変化率が上記した孔径の範囲内にピークを示すのは、広孔径の細孔の容積が狭孔径の細孔の容積に対して相対的に大きくなり、負極活物質の表面積が小さく抑えられるため、その負極活物質が高活性である場合においても他の物質と反応しにくくなると共に、負極活物質が電極反応時に膨張しやすい場合においても負極が変形しにくくなるからである。負極が電池に用いられる場合を例に挙げれば、他の物質とは電解液などがあり、電極反応とは充放電反応などである。なお、水銀の浸入量の変化率がピークを示す範囲を規定するに当たり、80nm以上1200nm以下の孔径を基準としているのは、その孔径を有する細孔の容積が負極活物質の表面積に大きく寄与せず、しかも膨張時における負極活物質の逃げ場(空間マージン)として十分な大きさだからである。

20

【0026】

上記した水銀の浸入量の変化率は、水銀ポロシメータを用いて測定可能であり、水銀の表面張力および接触角をそれぞれ48.5mN/mおよび130°とし、細孔の孔径と圧力との間の関係を180°/圧力=孔径と近似したときに測定される値である。この水銀ポロシメータの測定結果から、水銀の浸入量の変化率が80nm以上1200nm以下の孔径にピークを示すか否かを特定可能である。

【0027】

特に、水銀の浸入量の変化率は、100nm以上1000nm以下、さらに120nm以上600nm以下の孔径にピークを示すのが好ましい。より高い効果が得られるからである。

30

【0028】

この負極活物質層2は、必要に応じて、水銀の浸入量の変化率が上記した範囲の孔径にピークを示すようにするために、その細孔内に、酸化物含有膜を有していてもよいし、電極反応物質と合金化しない金属を有していてもよい。これらの酸化物含有膜や金属が細孔内に入り込むことにより、水銀の浸入量の変化率の分布が変化するため、所望の孔径においてピークを示すように分布状態を制御可能だからである。

【0029】

酸化物含有膜は、例えば、ケイ素、ゲルマニウムおよびスズからなる群のうちの少なくとも1種の酸化物を含有している。もちろん、これら以外の他の酸化物を含有していてもよい。この酸化物含有膜は、気相法あるいは液相法のいずれによって形成されていてもよい。中でも、液相析出法、ゾルゲル法、塗布法あるいはディップコーティング法などの液相法が好ましく、液相析出法がより好ましい。細孔内に酸化物含有膜が入り込みやすくなるからである。

40

【0030】

細孔内に有する金属は、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛および銅からなる群のうちの少なくとも1種を含有している。もちろん、これら以外の他の金属元素を含有していてもよい。また、単体に限らず、合金や金属化合物であってもよい。この金属は、気相法あるいは液相法のいずれによって形成されていてもよい。中でも、電解鍍金法あるいは無電解鍍金法などの液相法が好ましく、電解鍍金法がより好ましい。細孔内に金属が入り込みやすくなると共に、鍍金時間が短くて済むからである。負極活物質層2が金属を有し

50

ていれば、その金属が結着剤として機能するため、負極活物質間の結着性が向上する。

【0031】

なお、負極活物質層2は、上記した酸化物含有膜あるいは金属のいずれか一方だけを有していてもよいし、双方を有していてもよい。ただし、いずれか一方だけを有する場合には、酸化物含有膜を有するのが好ましい。液相析出法などの液相法によって形成された酸化物含有膜は、電解鍍金法などの液相法によって形成された金属よりも細孔内に入り込みやすいからである。

【0032】

負極活物質は、ケイ素を構成元素として含有しているのが好ましい。電極反応物質を吸蔵および放出する能力が大きいため、高いエネルギー密度が得られるからである。この負極活物質は、ケイ素の単体、合金あるいは化合物のいずれであってもよいし、それらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有するものであってもよい。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。

10

【0033】

なお、本発明における合金には、2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含まれる。もちろん、本発明における合金は、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には、固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらの2種以上が共存するものもある。

【0034】

ケイ素の合金としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、スズ(Sn)、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガン(Mn)、亜鉛、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)およびクロムからなる群のうちの少なくとも1種を有するものなどが挙げられる。

20

【0035】

ケイ素の化合物としては、例えば、ケイ素以外の構成元素として、酸素および炭素(C)を有するものなどが挙げられる。なお、ケイ素の化合物は、例えば、ケイ素以外の構成元素として、ケイ素の合金について説明した一連の元素の1種あるいは2種以上を含んでいてもよい。

【0036】

この負極活物質は、負極集電体1に連結され、その負極集電体1の表面から負極活物質層2の厚さ方向に成長している。この場合には、負極活物質が気相法によって形成されており、上記したように、負極集電体1と負極活物質層2との界面の少なくとも一部において合金化しているのが好ましい。具体的には、両者の界面において、負極集電体1の構成元素が負極活物質に拡散しててもよいし、負極活物質の構成元素が負極集電体1に拡散しててもよいし、両者の構成元素が互いに拡散しあっててもよい。充放電時に負極活物質層2が膨張および収縮しても破損しにくくなると共に、負極集電体1と負極活物質層2との間ににおいて電子伝導性が向上するからである。

30

【0037】

上記した気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法、より具体的には真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱化学気相成長(chemical vapor deposition : CVD)法あるいはプラズマ化学気相成長法などが挙げられる。

40

【0038】

また、負極活物質は、複数の粒子状をなしてもよい。この負極活物質は、1回の堆積工程によって形成され、単層構造を有してもよいし、複数回の堆積工程によって形成され、粒子内に多層構造を有してもよい。ただし、堆積時に高熱を伴う蒸着法などによって負極活物質を形成する場合に、負極集電体1が熱的ダメージを受けることを抑制するためには、負極活物質が多層構造を有しているのが好ましい。負極活物質の堆積工程を複数回に分割して行う(負極活物質を順次形成して堆積させる)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

50

ある。

#### 【0039】

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

#### 【0040】

負極活物質中における酸素の含有量は、3原子数%以上40原子数%以下であるのが好ましい。より高い効果が得られるからである。詳細には、酸素の含有量が3原子数%よりも少ないと、負極活物質層2の膨張および収縮が十分に抑制されない可能性があり、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からである。なお、電気化学デバイスにおいて負極が電解液と共に用いられる場合には、その電解液の分解によって形成される被膜などは負極活物質に含めないこととする。すなわち、負極活物質中における酸素の含有量を算出する場合には、上記した被膜中の酸素は含めない。

#### 【0041】

酸素を含有する負極活物質は、例えば、気相法によって負極活物質を形成する際に、チャンバ内に連続的に酸素ガスを導入することによって形成可能である。特に、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有量が得られない場合には、チャンバ内に酸素の供給源として液体（例えば水蒸気など）を導入してもよい。

#### 【0042】

また、負極活物質は、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、クロムおよびモリブデンからなる群のうちの少なくとも1種の金属元素を構成元素として含有しているのが好ましい。負極活物質の結着性が向上し、負極活物質層2の膨張および収縮が抑制され、負極活物質の抵抗が低下するからである。負極活物質中における金属元素の含有量は、任意に設定可能である。ただし、負極が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ず、負極活物質層2が負極集電体1から剥がれたり、割れる可能性がある。

#### 【0043】

上記した金属元素を含有する負極活物質は、例えば、気相法として蒸着法によって負極活物質を形成する際に、金属元素を混合させた蒸着源を用いたり、多元系の蒸着源を用いたりすることにより形成可能である。

#### 【0044】

この負極活物質は、その厚さ方向において、酸素を有する酸素含有領域を有し、その酸素含有領域における酸素の含有量は、それ以外の領域における酸素の含有量よりも高くなっているのが好ましい。負極活物質層2の膨張および収縮が抑制されるからである。この酸素含有領域以外の領域は、酸素を有していてもよいし、有していないてもよい。もちろん、酸素含有領域以外の領域も酸素を有している場合に、その酸素の含有量が酸素含有領域における酸素の含有量よりも低くなっていることは言うまでもない。

#### 【0045】

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

#### 【0046】

第1および第2の酸素含有領域を有する負極活物質は、例えば、気相法によって負極活

10

20

30

40

50

物質を形成する際に、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可能である。もちろん、酸素ガスを導入しただけでは所望の酸素含有量が得られない場合には、チャンバ内に液体（例えば水蒸気など）を導入してもよい。

#### 【0047】

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

#### 【0048】

ここで、図2および図3を参照して、粒子状の負極活物質がその粒子内に多層構造を有する場合を例に挙げて、負極の詳細な構成を説明する。図2は負極の断面構造を拡大して表しており、(A)は走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)写真(二次電子像)であり、(B)は(A)に示したSEM像を模式的に示したものである。図3は、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率の分布を表しており、横軸は孔径(nm)、縦軸は水銀の浸入量の変化率を示している。

#### 【0049】

図2に示したように、負極活物質が複数の粒子状(負極活物質粒子201)をなしている場合には、その負極活物質が複数の細孔202を有している。詳細には、粗面化された負極集電体1の表面には、複数の突起部(例えば、電解処理によって形成された微粒子)が存在している。この場合には、気相法などによって負極集電体1の表面に複数回に渡って負極活物質が堆積されて積層されることにより、負極活物質粒子201が上記した突起部ごとに厚さ方向に段階的に成長する。この複数の負極活物質粒子201の密集構造、多層構造および表面構造に伴い、複数の細孔202が生じている。

#### 【0050】

この細孔202は、発生原因に応じて分類された3種類の細孔202A, 202B, 202Cを含んでいる。細孔202Aは、負極集電体1の表面に存在する突起部ごとに負極活物質粒子201が成長することに伴い、各負極活物質粒子201間に生じる隙間である。細孔202Bは、負極活物質粒子201の表面にひげ状の微細な突起部(図示せず)が生じることに伴い、その突起部間に生じる空隙である。この細孔202Bは、負極活物質粒子201の露出面の全体に渡って生じる場合もあれば、一部だけに生じる場合もある。細孔202Cは、負極活物質粒子201が多層構造を有することに伴い、各階層間に生じる隙間である。なお、上記したひげ状の微細な突起部は、負極活物質粒子201の形成時ごとにその表面に生じるため、細孔202Bは、負極活物質粒子201の露出面(最表面)だけでなく、各階層間にも生じている。もちろん、細孔202は、上記した発生原因以外の他の発生原因により生じた他の細孔を含んでいてもよい。

#### 【0051】

水銀ポロシメータを用いて圧力Pを段階的に増加させながら複数の細孔への水銀の浸入量Vを測定すると、その水銀の浸入量の変化率(V/P)は、図3に示したように、測定可能な約3nm以上3000nm以下の孔径において、80nm以上1200nm以下の孔径にピークを示すように分布する。詳細には、水銀の浸入量の変化率は、広孔径側(80nm以上1200nm以下の孔径)にピークP1を示すと共に、狭孔径側(3nm以上50nm以下の孔径)にピークP2を示す。広孔径側のピークP1は、主に細孔202Aの存在に起因して生じたものであり、一方、狭孔径側のピークP2は、主に細孔202B, 202Cの存在に起因して生じたものである。ここでは、例えば、ピークP1にお

10

20

30

40

50

ける孔径が 500 nm であり、ピーク P2 における孔径が 9 nm である場合を示している。なお、図 3 の縦軸に示した水銀の浸入量の変化率は、ピーク P1 における変化率を 1 として規格化した値である。ここでは、図 3 に示したように、80 nm 以上 1200 nm 以下の孔径におけるピークの数が 1 つであり、80 nm 未満の孔径におけるピークの数が 1 つである場合を例に挙げている。

#### 【0052】

粒子状の負極活物質がその粒子内に多層構造を有している場合には、ピーク P2 は、上記したように、主に細孔 202B, 202C の存在に起因して生じる。これに対して、粒子状の負極活物質がその粒子内に多層構造を有していない（単層構造を有する）場合には、ピーク P2 は、主に細孔 202B の存在に起因して生じることとなる。

10

#### 【0053】

この負極は、例えば、以下の手順により製造される。

#### 【0054】

まず、負極集電体 1 を準備したのち、その表面に必要に応じて粗面化処理を施す。続いて、気相法などによって負極集電体 1 上にケイ素を堆積させて負極活物質を形成する。この負極活物質を形成する場合には、1 回の堆積工程によって単層構造となるようにしてもよいし、複数回の堆積工程によって多層構造となるようにしてもよい。気相法によって負極活物質を多層構造となるように形成する場合には、蒸着源に対して負極集電体 1 を相対的に往復移動させながら複数回に渡ってケイ素を堆積させるようにしてもよいし、蒸着源に対して負極集電体 1 を固定させたままで、シャッターの開閉を繰り返しながら複数回に渡ってケイ素を堆積させるようにしてもよい。こののち、液相法などによって酸化物含有膜あるいは電極反応物質と合金化しない金属を形成してもよい。これにより、負極活物質層 2 が形成されるため、負極が完成する。

20

#### 【0055】

この負極活物質層 2 を形成する場合には、例えば、以下の方法によって水銀の浸入量の変化率がピーク（図 3 に示したピーク P1）を示す孔径を調整可能である。すなわち、炭酸ガスや不活性ガスなどの各種ガスをチャンバ内に導入し、その導入量を変化させれば、水銀の浸入量の変化率の分布が変化する。また、気相法によって蒸着源に対して負極集電体 1 を相対的に移動させながら負極活物質を形成する場合には、その負極集電体 1 の移動速度を変化させれば、水銀の浸入量の変化率の分布が変化する。いずれの方法によっても、ピークにおける孔径の値を増減させることができる。

30

#### 【0056】

この負極によれば、負極活物質が複数の細孔を有し、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が 80 nm 以上 1200 nm 以下の孔径にピークを示すように分布しているので、その孔径にピークを示すように分布していない場合と比較して、負極活物質が高活性である場合においても他の物質と反応しにくくなると共に、その負極活物質が電極反応時に膨張しやすい場合においても負極が変形しにくくなる。したがって、負極を用いた電気化学デバイスのサイクル特性および製造歩留まりの向上に寄与することができる。この場合には、水銀の浸入量の変化率が 100 nm 以上 1000 nm 以下、さらに 120 nm 以上 600 nm 以下の孔径にピークを示すようにすれば、より高い効果を得ることができる。

40

#### 【0057】

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

#### 【0058】

また、負極活物質層 2 と対向する負極集電体 1 の表面が電解処理で形成された微粒子によって粗面化されていれば、負極集電体 1 と負極活物質層 2 との間の密着性を高めること

50

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<sub>z</sub>が1.5μm以上6.5μm以下であれば、より高い効果を得ることができる。

【0059】

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電池を例に挙げると、負極は以下のようにして電池に用いられる。

【0060】

(第1の電池)

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

10

【0061】

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

【0062】

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

20

【0063】

この電池缶11は、例えば、鉄、アルミニウム(A1)あるいはそれらの合金を含有する金属材料によって構成されており、電極端子としての機能を有していてもよい。この場合には、充放電時に電池缶11の固さ(変形しにくさ)を利用して二次電池の膨れを抑えるために、アルミニウムよりも固い鉄が好ましい。電池缶11が鉄によって構成される場合には、例えば、ニッケル(Ni)などのめっきが施されていてもよい。

【0064】

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

30

【0065】

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

40

【0066】

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と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などに起因して電池の内圧が一定以上となった場合に、電池蓋13から切り離されて内圧を開放するようになっている。注入孔19は、例えば、ステンレス鋼球からなる封止部材19Aにより塞がれている。

【0067】

50

電池素子 20 は、セパレータ 23 を介して正極 21 および負極 22 が積層されたのちに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って構成された正極リード 24 が取り付けられており、負極 22 の端部（例えば外終端部）にはニッケルなどによって構成された負極リード 25 が取り付けられている。正極リード 24 は、正極ピン 15 の一端に溶接されて端子板 14 と電気的に接続されており、負極リード 25 は、電池缶 11 に溶接されて電気的に接続されている。

【 0068 】

正極 21 は、例えば、帯状の正極集電体 21A の両面に正極活物質層 21B が設けられたものである。この正極集電体 21A は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によって構成されている。正極活物質層 21B は、正極活物質を含んでおり、必要に応じて接着剤や導電剤などを含んでいてもよい。

10

【 0069 】

正極活物質は、電極反応物質であるリチウムを吸蔵および放出することが可能な正極材料のいずれか 1 種あるいは 2 種以上を含んでいる。この正極材料としては、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウムあるいはそれらを含む固溶体 ( $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$  ;  $x, y$  および  $z$  の値はそれぞれ  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $x + y + z = 1$  である。) や、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ) あるいはその固溶体 ( $\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$  ;  $v$  の値は  $v < 2$  である。) などのリチウム複合酸化物が挙げられる。また、正極材料としては、例えば、リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$  ) などのオリビン構造を有するリン酸化合物も挙げられる。高いエネルギー密度が得られるからである。なお、正極材料は、上記した他、例えば、酸化チタン、酸化バナジウムあるいは二酸化マンガンなどの酸化物や、二硫化鉄、二硫化チタンあるいは硫化モリブデンなどの二硫化物や、硫黄や、ポリアニリンあるいはポリチオフェンなどの導電性高分子であってもよい。

20

【 0070 】

負極 22 は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、帯状の負極集電体 22A の両面に負極活物質層 22B が設けられたものである。負極集電体 22A および負極活物質層 22B の構成は、それぞれ上記した負極における負極集電体 1 および負極活物質層 2 の構成と同様である。リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極活物質の充電容量は、正極 21 の充電容量よりも大きくなっているのが好ましい。

30

【 0071 】

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

【 0072 】

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

40

【 0073 】

溶媒は、例えば、有機溶剤などの非水溶媒の 1 種あるいは 2 種以上を含有している。この非水溶媒としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸メチルプロピルなどの炭酸エステル系溶媒などが挙げられる。優れた容量特性、保存特性およびサイクル特性が得られるからである。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、溶媒としては、炭酸エチレンあるいは炭酸プロピレンなどの高粘度溶媒と、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とを混合したものが好ましい。電解質塩の解離性およびイオンの移動度が向上するため、より高い効果が得られるからである。

50

## 【0074】

また、溶媒は、ハロゲン化炭酸エステルを含有しているのが好ましい。負極22の表面に安定な被膜が形成されて電解液の分解反応が抑制されるため、サイクル特性が向上するからである。このハロゲン化炭酸エステルとしては、フッ素化炭酸エステルが好ましく、炭酸ジフルオロエチレンがより好ましい。より高い効果が得られるからである。この炭酸ジフルオロエチレンとしては、例えば、4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられる。

## 【0075】

また、溶媒は、不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有しているのが好ましい。サイクル特性が向上するからである。この不飽和結合を有する環状炭酸エステルとしては、例えば、炭酸ビニレンあるいは炭酸ビニルエチレンなどが挙げられ、これらが混合されて用いられてもよい。

10

## 【0076】

さらに、溶媒は、スルトンを含有しているのが好ましい。サイクル特性が向上すると共に、二次電池の膨れが抑制されるからである。このスルトンとしては、例えば、1,3-プロペンスルトンなどが挙げられる。

## 【0077】

加えて、溶媒は、酸無水物を含有しているのが好ましい。サイクル特性が向上するからである。この酸無水物としては、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸無水物、スルホ安息香酸無水物、スルホプロピオン酸無水物、スルホ酪酸無水物、エタンジスルホン酸無水物、プロパンジスルホン酸無水物あるいはベンゼンジスルホン酸無水物などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、スルホ安息香酸無水物あるいはスルホプロピオン酸無水物が好ましい。十分な効果が得られるからである。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3重量%以下である。

20

## 【0078】

電解質塩は、例えば、リチウム塩などの軽金属塩の1種あるいは2種以上を含んでいる。このリチウム塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)あるいは六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)などが挙げられる。優れた容量特性、保存特性およびサイクル特性が得られるからである。これらは単独で用いられてもよいし、複数種が混合されて用いられてもよい。中でも、電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウムが好ましい。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。

30

## 【0079】

特に、電解質塩は、ホウ素およびフッ素を有する化合物を含んでいるのが好ましい。サイクル特性が向上すると共に、二次電池の膨れが抑制されるからである。このホウ素およびフッ素を有する化合物としては、例えば、四フッ化ホウ酸リチウムなどが挙げられる。

## 【0080】

溶媒中における電解質塩の含有量は、例えば、0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下である。優れた容量特性が得られるからである。

40

## 【0081】

この二次電池は、例えば、以下の手順によって製造される。

## 【0082】

最初に、正極21を作製する。まず、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合して正極合剤としたのち、有機溶剤に分散させることにより、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21Aの両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させる。その後、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圧縮成型することにより、正極活物質層21Bを形成する。この場合には、圧縮成型を複数回に渡って繰り返してもよい。

## 【0083】

50

また、上記した負極の作製手順と同様の手順によって負極集電体 22A の両面に負極活性物質層 22B を形成することにより、負極 22 を作製する。

【0084】

次に、正極 21 および負極 22 を用いて電池素子 20 を作製する。まず、溶接などによって正極集電体 21A および負極集電体 22A にそれぞれ正極リード 24 および負極リード 25 を取り付ける。続いて、セパレータ 23 を介して正極 21 および負極 22 を積層させたのち、長手方向において巻回させる。その後、扁平な形状となるように成形することにより、電池素子 20 を形成する。

【0085】

最後に、二次電池を組み立てる。すなわち、電池缶 11 の内部に電池素子 20 を収納したのち、その電池素子 20 上に絶縁板 12 を配置する。続いて、溶接などにより正極リード 24 および負極リード 25 をそれぞれ正極ピン 15 および電池缶 11 に接続させたのち、レーザ溶接などによって電池缶 11 の開放端部に電池蓋 13 を固定する。その後、注入孔 19 から電池缶 11 の内部に電解液を注入してセパレータ 23 に含浸させたのち、その注入孔 19 を封止部材 19A で塞ぐ。これにより、図 4 および図 5 に示した二次電池が完成する。

10

【0086】

この二次電池では、充電を行うと、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 に吸収される。一方、放電を行うと、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 に吸収される。

20

【0087】

この角型の二次電池によれば、負極 22 が上記した負極と同様の構成を有しているので、充放電を繰り返しても放電容量が低下しにくくなると共に、充放電時にショートしにくくなる。したがって、サイクル特性および製造歩留まりを向上させることができる。この場合には、負極 22 が高容量化に有利なケイ素を含む場合にサイクル特性が向上するため、炭素材料などの他の負極材料を含む場合よりも高い効果を得ることができる。

【0088】

特に、電池缶 11 が固い金属製であれば、柔らかいフィルム製である場合と比較して、負極活性物質層 22B が膨張および収縮した際に負極 22 が破損しにくくなる。したがって、サイクル特性をより向上させることができる。この場合には、電池缶 11 がアルミニウムよりも固い鉄製であれば、より高い効果を得ることができる。

30

【0089】

この二次電池に関する上記以外の効果は、上記した負極と同様である。

【0090】

(第 2 の電池)

図 6 および図 7 は第 2 の電池の断面構成を表しており、図 7 では図 6 に示した巻回電極体 40 の一部を拡大して示している。この電池は、例えば、上記した第 1 の電池と同様にリチウムイオン二次電池であり、ほぼ中空円柱状の電池缶 31 の内部に、正極 41 および負極 42 がセパレータ 43 を介して巻回された巻回電極体 40 と、一対の絶縁板 32, 33 とが収納されたものである。この電池缶 31 を含む電池構造は、いわゆる円筒型と呼ばれている。

40

【0091】

電池缶 31 は、例えば、上記した第 1 の電池における電池缶 11 と同様の金属材料によって構成されており、その一端部および他端部はそれぞれ閉鎖および開放されている。一対の絶縁板 32, 33 は、巻回電極体 40 を挟み、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。

【0092】

電池缶 31 の開放端部には、電池蓋 34 と、その内側に設けられた安全弁機構 35 および熱感抵抗素子 (Positive Temperature Coefficient: PTC 素子) 36 とがガスケット

50

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

## 【0093】

10

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

## 【0094】

正極41は、例えば、帯状の正極集電体41Aの両面に正極活性物質層41Bが設けられたものである。負極42は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、帯状の負極集電体42Aの両面に負極活性物質層42Bが設けられたものである。正極集電体41A、正極活性物質層41B、負極集電体42A、負極活性物質層42Bおよびセパレータ43の構成、ならびに電解液の組成は、それぞれ上記した第1の電池における正極集電体21A、正極活性物質層21B、負極集電体22A、負極活性物質層22Bおよびセパレータ23の構成、ならびに電解液の組成と同様である。

20

## 【0095】

この二次電池は、例えば、以下のようにして製造される。

## 【0096】

まず、例えば、上記した第1の電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体41Aの両面に正極活性物質層41Bが設けられた正極41を作製すると共に、負極集電体42Aの両面に負極活性物質層42Bが設けられた負極42を作製する。続いて、正極41に正極リード45を取り付けると共に、負極42に負極リード46を取り付ける。続いて、正極41および負極42をセパレータ43を介して巻回させて巻回電極体40を形成し、正極リード45の先端部を安全弁機構35に溶接すると共に負極リード46の先端部を電池缶31に溶接したのち、巻回電極体40を一対の絶縁板32、33で挟みながら電池缶31の内部に収納する。続いて、電池缶31の内部に電解液を注入してセパレータ43に含浸させる。最後に、電池缶31の開口端部に電池蓋34、安全弁機構35および熱感抵抗素子36をガスケット37を介してかしめることにより固定する。これにより、図6および図7に示した二次電池が完成する。

30

## 【0097】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極41からリチウムイオンが放出され、電解液を介して負極42に吸収される。一方、放電を行うと、例えば、負極42からリチウムイオンが放出され、電解液を介して正極41に吸収される。

40

## 【0098】

この円筒型の二次電池によれば、負極42が上記した負極と同様の構成を有しているので、サイクル特性および製造歩留まりを向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第1の電池と同様である。

## 【0099】

(第3の電池)

図8は第3の電池の分解斜視構成を表しており、図9は図8に示したIX-IX線に沿った断面を拡大して示している。この電池は、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がフィルム状の外装部材60の内部に収納されたものである

50

。この外装部材 6 0 を含む電池構造は、いわゆるラミネートフィルム型と呼ばれている。

【 0 1 0 0 】

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

【 0 1 0 1 】

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

【 0 1 0 2 】

外装部材 6 0 と正極リード 5 1 および負極リード 5 2 との間には、外気の侵入を防止するため密着フィルム 6 1 が挿入されている。この密着フィルム 6 1 は、正極リード 5 1 および負極リード 5 2 に対して密着性を有する材料によって構成されている。この種の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

なお、外装部材 6 0 は、上記したアルミラミネートフィルムに代えて、他の積層構造を有するラミネートフィルムによって構成されていてもよいし、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムによって構成されていてもよい。

【 0 1 0 4 】

巻回電極体 5 0 は、正極 5 3 および負極 5 4 がセパレータ 5 5 および電解質 5 6 を介して積層されたのちに巻回されたものであり、その最外周部は保護テープ 5 7 によって保護されている。

【 0 1 0 5 】

正極 5 3 は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体 5 3 A の両面に正極活物質層 5 3 B が設けられたものである。負極 5 4 は、上記した負極と同様の構成を有しており、例えば、帯状の負極集電体 5 4 A の両面に負極活物質層 5 4 B が設けられたものである。正極集電体 5 3 A 、正極活物質層 5 3 B 、負極集電体 5 4 A 、負極活物質層 5 4 B およびセパレータ 5 5 の構成は、それぞれ上記した第 1 の電池における正極集電体 2 1 A 、正極活物質層 2 1 B 、負極集電体 2 2 A 、負極活物質層 2 2 B およびセパレータ 2 3 の構成と同様である。

【 0 1 0 6 】

電解質 5 6 は、電解液と、それを保持する高分子化合物とを含んでおり、いわゆるゲル電解質である。ゲル電解質は、高いイオン伝導率（例えば室温で 1 mS/cm 以上）が得られると共に漏液が防止されるので好ましい。この電解質 5 6 は、例えば、正極 5 3 とセパレータ 5 5 との間および負極 5 4 とセパレータ 5 5 との間に設けられている。

【 0 1 0 7 】

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

10

20

30

40

50

ある。

**【0108】**

電解液の組成は、第1の電池における電解液の組成と同様である。ただし、この場合の溶媒とは、液状の溶媒だけでなく、電解質塩を解離させることができない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。

**【0109】**

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56に代えて、電解液がそのまま用いられてもよい。この場合には、電解液がセパレータ55に含浸される。

**【0110】**

このゲル状の電解質56を備えた二次電池は、例えば、以下のようにして製造される。

**【0111】**

まず、上記した第1の電池における正極21および負極22の作製手順と同様の手順により、正極集電体53Aの両面に正極活性質層53Bが設けられた正極53を作製すると共に、負極集電体54Aの両面に負極活性質層54Bが設けられた負極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、正極53および負極54のそれぞれに塗布したのちに溶剤を揮発させることにより、ゲル状の電解質56を形成する。続いて、正極集電体53Aに正極リード51を取り付けると共に、負極集電体54Aに負極リード52を取り付ける。続いて、電解質56が形成された正極53および負極54をセパレータ55を介して積層させたのち、長手方向に巻回させると共に最外周部に保護テープ57を接着させて巻回電極体50を形成する。続いて、例えば、外装部材60の間に巻回電極体50を挟み込み、その外装部材60の外縁部同士を熱融着などで密着させて巻回電極体50を封入する。その際、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8および図9に示した二次電池が完成する。

**【0112】**

なお、上記した二次電池は、以下のようにして製造されてもよい。まず、正極53および負極54にそれぞれ正極リード51および負極リード52を取り付けたのち、それらの正極53および負極54をセパレータ55を介して積層および巻回させると共に最外周部に保護テープ57を接着させることにより、巻回電極体50の前駆体である巻回体を形成する。続いて、外装部材60の間に巻回体を挟み込み、一辺の外周縁部を除く残りの外周縁部を熱融着などで密着させることにより、袋状の外装部材60の内部に収納する。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、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56を形成する。これにより、図8および図9に示した二次電池が完成する。

**【0113】**

このラミネートフィルム型の二次電池によれば、負極54が上記した負極と同様の構成を有しているので、サイクル特性および製造歩留まりを向上させることができる。この二次電池に関する上記以外の効果は、第1の電池と同様である。

**【実施例】**

**【0114】**

本発明の実施例について詳細に説明する。

**【0115】**

**(実験例1-1)**

以下の手順により、図8および図9に示したラミネートフィルム型の二次電池を製造した。この際、負極54の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池となるようにした。

**【0116】**

10

20

30

40

50

最初に、正極 5 3 を作製した。まず、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) と炭酸コバルト (CoCO<sub>3</sub>) とを 0.5 : 1 のモル比で混合したのち、空気中において 900 度で 5 時間焼成することにより、リチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO<sub>2</sub>) 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、導電剤としてグラファイト 6 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状の正極合剤スラリーとした。最後に、帯状のアルミニウム箔 (厚さ = 12 μm) からなる正極集電体 5 3 A の両面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型することにより、正極活物質層 5 3 B を形成した。

## 【0117】

10

次に、負極 5 4 を作製した。まず、電解銅箔からなる負極集電体 5 4 A (厚さ = 18 μm, 十点平均粗さ Rz = 3.5 μm) を準備したのち、チャンバ内に連続的に酸素ガスおよび必要に応じて水蒸気を導入しながら偏向式電子ビーム蒸着源を用いた電子ビーム蒸着法によって負極集電体 5 4 A の両面にケイ素を堆積させて複数の粒子状の負極活物質を単層構造 (厚さ = 6.5 μm) となるように形成することにより、負極活物質層 5 4 B を形成した。この際、蒸着源として純度 99% のケイ素を用い、堆積速度を 10 nm / 秒とし、負極活物質中における酸素含有量を 3 原子数% とした。また、チャンバ内に二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガスおよびアルゴン (Ar) ガスを導入し、そのガス導入量を  $8.335 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{秒}$  (= 5 sccm) 以上  $833.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{秒}$  (500 sccm) 以下で変化させることにより、水銀の浸入量の変化率がピーク (図 3 に示したピーク P1) を示す孔径 (以下、「ピークの孔径」という。) を 80 nm とした。このピークの孔径については、Micromeritics 社製の水銀ポロシメータ (オートポア 9500 シリーズ) を用いて、25 mm × 350 mm のサイズにカットした負極 5 4 について水銀の浸入量の変化率を測定したのち、その測定結果から求めた。

## 【0118】

20

次に、正極集電体 5 3 A の一端にアルミニウム製の正極リード 5 1 を溶接して取り付けたと共に、負極集電体 5 4 A の一端にニッケル製の負極リード 5 2 を溶接して取り付けた。続いて、正極 5 3 と、多孔性のポリプロピレンを主成分とするフィルムによって多孔性ポリエチレンを主成分とするフィルムが挟まれた 3 層構造のポリマーセパレータ 5 5 (厚さ = 23 μm) と、負極 5 4 と、上記したポリマーセパレータ 5 5 とをこの順に積層し、長手方向に巻回させたのち、粘着テープからなる保護テープ 5 7 で巻き終わり部分を固定することにより、巻回電極体 5 0 の前駆体である巻回体を形成した。続いて、外側から、ナイロン (厚さ = 30 μm) と、アルミニウム (厚さ = 40 μm) と、無延伸ポリプロピレン (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) からなる外装部材 6 0 の間に巻回体を挟み込んだのち、一辺を除く外縁部同士を熱融着することにより、袋状の外装部材 6 0 の内部に巻回体を収納した。続いて、外装部材 6 0 の開口部から電解液を注入してセパレータ 5 5 に含浸させることにより、巻回電極体 5 0 を形成した。

30

## 【0119】

40

この電解液を調製する際には、溶媒として炭酸エチレン (EC) と炭酸ジエチル (DEC) とを混合した混合溶媒を用い、電解質塩として六フッ化リニン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を用いた。この際、混合溶媒の組成 (EC : DEC) を重量比で 50 : 50 とし、電解質塩の濃度を 1 mol / kg とした。

## 【0120】

最後に、真空雰囲気中において外装部材 6 0 の開口部を熱融着して封止することにより、ラミネートフィルム型の二次電池が完成した。

## 【0121】

## (実験例 1-2 ~ 1-12)

ピークの孔径を 80 nm に代えて、100 nm (実験例 1-2)、120 nm (実験例 1-3)、150 nm (実験例 1-4)、200 nm (実験例 1-5)、300 nm (実

50

験例 1 - 6 ) 、 4 0 0 n m ( 実験例 1 - 7 ) 、 5 0 0 n m ( 実験例 1 - 8 ) 、 6 0 0 n m ( 実験例 1 - 9 ) 、 8 0 0 n m ( 実験例 1 - 1 0 ) 、 1 0 0 0 n m ( 実験例 1 - 1 1 ) 、あるいは 1 2 0 0 n m ( 実験例 1 - 1 2 ) としたことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【 0 1 2 2 】

( 比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 )

ピークの孔径を 4 0 n m ( 比較例 1 - 1 ) 、 5 0 n m ( 比較例 1 - 2 ) 、 6 0 n m ( 比較例 1 - 3 ) 、 7 0 n m ( 比較例 1 - 4 ) 、 1 5 0 0 n m ( 比較例 1 - 5 ) 、あるいは 2 0 0 0 n m ( 比較例 1 - 6 ) としたことを除き、実験例 1 - 1 と同様の手順を経た。

【 0 1 2 3 】

これらの実験例 1 - 1 ~ 1 - 1 2 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 6 の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表 1 および図 1 0 に示した結果が得られた。

【 0 1 2 4 】

サイクル特性を調べる際には、以下の手順でサイクル試験を行って放電容量維持率を求めた。まず、電池状態を安定化するために 2 3 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 9 9 サイクル充放電させて 1 0 1 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 ( % ) = ( 1 0 1 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量 ) × 1 0 0 を算出した。この際、充電条件としては、3 m A / c m<sup>2</sup> 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 m A / c m<sup>2</sup> に到達するまで充電した。また、放電条件としては、3 m A / c m<sup>2</sup> 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。

【 0 1 2 5 】

製造歩留まりを調べる際には、測定 n 数を 2 0 0 個として上記したサイクル試験を行ったのち、その試験中にショートが生じなかった二次電池の個数を数えることにより、良品率 ( % ) = ( ショートが生じなかった二次電池の個数 / 2 0 0 個 ) × 1 0 0 を算出した。

【 0 1 2 6 】

なお、サイクル特性および製造歩留まりを調べる際の手順および条件は、以降の一連の実験例および比較例に関する同特性の評価についても同様である。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

【表1】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ  $Rz=3.5 \mu m$ , 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

負極活物質	層数 (層)	ピークの 孔径 (nm)	放電容量 維持率 (%)	良品率 (%)
実験例 1-1	1	80	84.1	90
実験例 1-2		100	83.9	91.5
実験例 1-3		120	83.6	94.5
実験例 1-4		150	83.4	94.8
実験例 1-5		200	82.1	96
実験例 1-6		300	81.8	96.6
実験例 1-7		400	81.5	97
実験例 1-8		500	81.1	97.9
実験例 1-9		600	80.9	98.5
実験例 1-10		800	80.6	99.2
実験例 1-11		1000	80.3	100
実験例 1-12		1200	80.1	100
比較例 1-1	1	40	85	50
比較例 1-2		50	84.6	57
比較例 1-3		60	84.5	61
比較例 1-4		70	84.3	79
比較例 1-5		1500	71.2	100
比較例 1-6		2000	64.1	100

## 【0128】

表1および図10に示したように、水銀の浸入量の変化率がピークを示す孔径を変化させると、その孔径が大きくなるにしたがって、放電容量維持率は次第に低くなつたが、良品率は次第に高くなつた。この結果は、ピークの孔径が大きくなると、負極活物質の表面積が増大するため、充放電を繰り返すと放電容量が低下しやすくなると共に、膨張時における負極活物質の逃げ場が増えるため、充放電を繰り返してもショートしにくくなることを表している。この場合には、ピークの孔径が  $80 \text{ nm}$  以上  $1200 \text{ nm}$  以下である実験例 1-1 ~ 1-12において、その範囲外である比較例 1-1 ~ 1-6よりも良好な放電容量維持率および良品率が得られた。

## 【0129】

詳細には、実験例 1-1 ~ 1-12では、放電容量維持率が一律に 80 % 以上となり、良品率が一律に 90 % 以上となつた。特に、ピークの孔径が  $100 \text{ nm}$  以上  $1000 \text{ nm}$  以下であると、80 % 以上の放電強度維持率を維持したまま良品率がより高くなり、さらに  $1200 \text{ nm}$  以上  $600 \text{ nm}$  以下であると、良品率がさらに高くなつた。これに対して、比較例 1-1 ~ 1-4では、放電容量維持率は 80 % に達したが良品率が 90 % を下回り、比較例 1-5, 1-6では、良品率は 90 % に達したが放電容量維持率が 80 % を下回つた。これらのことから、本発明の二次電池では、水銀圧入法によって測定される複数の

10

20

30

40

50

細孔への水銀の浸入量の変化率が 80 nm 以上 1200 nm 以下の孔径にピークを示すように分布することによりサイクル特性および製造歩留まりが向上すると共に、100 nm 以上 1000 nm 以下、さらに 120 nm 以上 600 nm 以下の孔径にピークを示すようにはすればより高い効果が得られることが確認された。

## 【0130】

## (実験例 2-1~2-12)

負極活物質を 6 層構造となるように形成したことを除き、実験例 1-1~1-12 と同様の手順を経た。この負極活物質を形成する場合には、蒸着源に対して負極集電体 54 A を 100 nm / 秒の堆積速度で往復移動させながら、ケイ素を順次堆積させて重ねた。

## 【0131】

## (比較例 2-1~2-6)

実験例 2-1~2-12 と同様に負極活物質を 6 層構造としたことを除き、比較例 1-1~1-6 と同様の手順を経た。

## 【0132】

これらの実験例 2-1~2-12 および比較例 2-1~2-6 の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表 2 および図 11 に示した結果が得られた。

## 【0133】

## 【表 2】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ Rz=3.5 μm, 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

負極活物質	層数 (層)	ピークの 孔径 (nm)	放電容量 維持率 (%)	良品率 (%)
		80	85.3	91
実験例 2-1	6	100	85.1	92.5
実験例 2-2		120	84.8	95.8
実験例 2-3		150	84.6	96
実験例 2-4		200	83.3	96.6
実験例 2-5		300	83	97.1
実験例 2-6		400	82.7	98
実験例 2-7		500	82.3	98.8
実験例 2-8		600	82.1	99.5
実験例 2-9		800	81.8	100
実験例 2-10		1000	81.5	100
実験例 2-11		1200	81.3	100
実験例 2-12				
比較例 2-1	6	40	86.2	53
比較例 2-2		50	85.9	60
比較例 2-3		60	85.7	64
比較例 2-4		70	85.5	82
比較例 2-5		1500	72.4	100
比較例 2-6		2000	65.3	100

10

20

30

40

50

## 【0134】

表2および図11に示したように、負極活物質が6層構造である実験例2-1~2-12においても、単層構造である実験例1-1~1-12と同様の結果が得られた。すなわち、ピークの孔径が80nm以上1200nm以下である実験例2-1~2-12では、その範囲外である比較例2-1~2-6とは異なり、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質の層数を変更した場合においてもサイクル特性および製造歩留まりが向上することが確認された。

## 【0135】

ここで、上記した一連の実験例および比較例を代表して、実験例2-8の二次電池について測定した水銀の浸入量の変化率の分布は、図12に示した通りである。図12に示したように、水銀の浸入量の変化率は80nm以上1200nm以下の孔径にピークを示すように分布し、そのピークにおける孔径は500nmである。

10

## 【0136】

## (実験例3-1~3-6)

負極活物質中における酸素の含有量を3原子数%に代えて、2原子数%(実験例3-1)、10原子数%(実験例3-2)、20原子数%(実験例3-3)、30原子数%(実験例3-4)、40原子数%(実験例3-5)、あるいは45原子数%(実験例3-6)としたことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。

## 【0137】

20

これらの実験例3-1~3-6の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表3および図13に示した結果が得られた。なお、表3には、実験例2-7の結果も併せて示した。

## 【0138】

## 【表3】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ Rz=3.5μm

	負極活物質		ピークの孔径 (nm)	放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数 (層)	酸素含有量 (原子数%)			
<u>実験例3-1</u>	6	2	400	80.5	98
<u>実験例2-7</u>		3		82.7	98
<u>実験例3-2</u>		10		83.5	98
<u>実験例3-3</u>		20		84.9	98
<u>実験例3-4</u>		30		85.1	98
<u>実験例3-5</u>		40		84.6	98
<u>実験例3-6</u>		45		83.6	98

30

## 【0139】

表3に示したように、負極活物質中における酸素の含有量が異なる実験例3-1~3-6においても、実験例2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、表3および図13に示したように、酸素の含有量が多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傾向を示し、その含有量が3原子数%よりも少なくなると放電容量維持率が大幅に減少した。ただし、含有量が40原子数%よりも多くなると、十分な放電容量維持率は得られたが、電池容量が低下した。これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質中における酸素の含有量を変更し

40

50

た場合においてもサイクル特性が向上すると共に、その含有量を3原子数%以上40原子数%以下にすればより高い効果が得られることが確認された。

【0140】

(実験例4-1~4-3)

チャンバ内に連続的に酸素ガス等を導入しながらケイ素を堆積させて負極活物質に酸素を含有させる代わりに、チャンバ内に断続的に酸素ガス等を導入しながらケイ素を堆積させることにより、第1の酸素含有領域とそれよりも酸素含有量が高い第2の酸素含有領域とが交互に積層されるように負極活物質を形成したことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。この際、第2の酸素含有領域中における酸素の含有量を3原子数%とし、その数を2つ(実験例4-1)、4つ(実験例4-2)、あるいは6つ(実験例4-3)とした。

10

【0141】

これらの実験例4-1~4-3の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表4に示した結果が得られた。なお、表4には、実験例2-7の結果も併せて示した。

【0142】

【表4】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ Rz=3.5 μm

20

	負極活物質		ピークの孔径 (nm)	放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数(層)	第2の酸素含有領域の数			
実験例2-7	6	—	400	82.7	98
実験例4-1		2		83.5	98
実験例4-2		4		84.6	98
実験例4-3		6		85.9	98

30

【0143】

表4に示したように、負極活物質が第1および第2の酸素含有領域を有する実験例4-1~4-3においても、実験例2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、第2の酸素含有領域の数が多くなるにしたがつて放電容量維持率が高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、第1および第2の酸素含有領域を有するように負極活物質粒子を構成した場合においてもサイクル特性が向上すると共に、その第2の酸素含有領域の数を増やせばより高い効果が得られることが確認された。

40

【0144】

(実験例5-1~5-6)

純度99%のケイ素と共に純度99.9%の金属元素を蒸着源として用いて双方を含有する負極活物質を形成したことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。この際、金属元素として、鉄(実験例5-1)、ニッケル(実験例5-2)、モリブデン(実験例5-3)、チタン(実験例5-4)、クロム(実験例5-5)、あるいはコバルト(実験例5-6)を用いた。この際、金属元素の蒸着量を調整し、負極活物質中における金属元素の含有量を5原子数%とした。

【0145】

これらの実験例5-1~5-6の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表5に示した結果が得られた。なお、表5には、実験例2-7の結果も併

50

せて示した。

【0146】

【表5】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ  $Rz=3.5 \mu m$ , 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%,

負極活物質中の金属元素含有量=5 原子数%

	負極活物質		放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数 (層)	金属元素		
実験例 2-7	6	—	400	82.7
実験例 5-1		Fe		86.2
実験例 5-2		Ni		86.1
実験例 5-3		Mo		85.9
実験例 5-4		Ti		85.7
実験例 5-5		Cr		85.8
実験例 5-6		Co		86.3

【0147】

表5に示したように、負極活物質がケイ素と共に金属元素を有する実験例 5-1～5-6においても、実験例 2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、実験例 2-7よりも放電容量維持率が高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質に金属元素を含有させた場合においてもサイクル特性が向上すると共に、その金属元素を含有させればより高い効果が得られることが確認された。

【0148】

(実験例 6-1)

電子ビーム蒸着法に代えて、RFマグнетロンスパッタ法を用いて負極活物を形成したことを除き、実験例 2-7と同様の手順を経た。この際、純度99.99%のケイ素をターゲットとして用い、堆積速度を0.5 nm/秒とし、負極活物質の総厚を6.2 μmとした。

【0149】

(実験例 6-2)

電子ビーム蒸着法に代えて、CVD法を用いて負極活物質を形成したことを除き、実験例 2-7と同様の手順を経た。この際、原材料および励起ガスとしてそれぞれシランおよびアルゴンを用い、堆積速度および基板温度をそれぞれ1.5 nm/秒および200°Cとし、負極活物質の総厚を6.3 μmとした。

【0150】

これらの実験例 6-1, 6-2の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表6に示した結果が得られた。なお、表6には、実験例 2-7の結果も併せて示した。

【0151】

10

20

30

40

【表6】

## 負極活物質:ケイ素

十点平均粗さ  $Rz=3.5 \mu m$ , 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

	負極活物質		ピークの孔径 (nm)	放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数 (層)	形成方法			
実験例 2-7	6	電子ビーム蒸着法	400	82.7	98
実験例 6-1		スパッタ法		81.2	98
実験例 6-2		CVD 法		81.3	98

## 【0152】

表6に示したように、負極活物質の形成方法が異なる実験例 6-1, 6-2においても、実験例 2-7 と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、負極活物質の形成方法としてスパッタ法およびCVD法よりも電子ビーム蒸着法において放電容量維持率が高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、負極活物質の形成方法を変更した場合においてもサイクル特性が向上すると共に、蒸着法を用いればより高い効果が得られることが確認された。

10

## 【0153】

## (実験例 7-1 ~ 7-7)

負極集電体 54A の表面の十点平均粗さ  $Rz$  を  $3.5 \mu m$  に代えて、 $1 \mu m$  (実験例 7-1)、 $1.5 \mu m$  (実験例 7-2)、 $2.5 \mu m$  (実験例 7-3)、 $4.5 \mu m$  (実験例 7-4)、 $5.5 \mu m$  (実験例 7-5)、 $6.5 \mu m$  (実験例 7-6)、あるいは $7 \mu m$  (実験例 7-7)としたことを除き、実験例 2-7 と同様の手順を経た。

20

## 【0154】

これらの実験例 7-1 ~ 7-7 の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表7および図14に示した結果が得られた。なお、表7には、実験例 2-7 の結果も併せて示した。

30

## 【0155】

## 【表7】

## 負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

	負極活物質	負極集電体	ピークの孔径 (nm)	放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数 (層)	十点平均粗さ $Rz$ ( $\mu m$ )			
実験例 7-1	6	1	400	80	98
実験例 7-2		1.5		81.1	98
実験例 7-3		2.5		81.2	98
実験例 2-7		3.5		82.7	98
実験例 7-4		4.5		83.1	98
実験例 7-5		5.5		83	98
実験例 7-6		6.5		82.5	98
実験例 7-7		7		80	98

40

50

## 【0156】

表7に示したように、十点平均粗さR<sub>z</sub>が異なる実験例7-1~7-7においても、実験例2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、表7および図14に示したように、十点平均粗さR<sub>z</sub>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傾向を示し、十点平均粗さR<sub>z</sub>が1.5μmよりも小さくなるか、あるいは6.5μmよりも大きくなると、放電容量維持率が大幅に減少した。このことから、本発明の二次電池では、負極集電体54Aの表面の十点平均粗さR<sub>z</sub>を変更した場合においてもサイクル特性が向上すると共に、その十点平均粗さR<sub>z</sub>を1.5μm以上6.5μm以下にすればより高い効果が得られることが確認された。

10

## 【0157】

## (実験例8-1)

溶媒としてECに代えて、フッ素化炭酸エステル(炭酸モノフルオロエチレン)である4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(FEC)を用いたことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。

## 【0158】

## (実験例8-2)

溶媒としてフッ素化炭酸エステル(炭酸ジフルオロエチレン)である4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン(DFEC)を加え、混合溶媒の組成(EC:DFEC:DEC)を重量比で25:5:70としたことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。

20

## 【0159】

## (実験例8-3, 8-4)

電解液に溶媒として不飽和結合を有する環状炭酸エステルである炭酸ビニレン(VC:実験例8-3)あるいは炭酸ビニルエチレン(VEC:実験例8-4)を加えたことを除き、実験例8-1と同様の手順を経た。この際、電解液中におけるVC, VECの含有量を10重量%とした。

## 【0160】

## (実験例8-5)

電解液に溶媒としてスルトンである1,3-プロペンスルトン(PRS)を加えたことを除き、実験例8-1と同様の手順を経た。この際、電解液中におけるPRSの濃度を1重量%とした。

30

## 【0161】

## (実験例8-6)

電解液に電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を加えたことを除き、実験例8-1と同様の手順を経た。この際、電解液中におけるLiBF<sub>4</sub>の濃度を0.1mol/kgとした。

## 【0162】

## (実験例8-7, 8-8)

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

40

## 【0163】

これらの実験例8-1~8-8の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表8に示した結果が得られた。なお、表8には、実験例2-7の結果も併せて示した。

## 【0164】

この際、実験例2-7, 8-5の二次電池については、サイクル特性等だけでなく膨れ特性も調べた。この膨れ特性を調べる際には、以下の手順で二次電池を充電させて膨れ率

50

を求める。まず、電池状態を安定化するために 23 の雰囲気中で 1 サイクル充放電させて 2 サイクル目の充電前の厚さを測定した。続いて、同雰囲気中で再び充電させたのち、2 サイクル目の充電後の厚さを測定した。最後に、膨れ率(%) = [(充電後の厚さ - 充電前の厚さ) / 充電前の厚さ] × 100 を算出した。この際、充電条件としては、サイクル特性を調べた場合と同様にした。

【0165】

【表8】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)  
十点平均粗さ Rz=3.5 μm, 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

負極活物質 層数(層)	負極 角極	ピーグの 孔径 (nm)	溶媒 (重量%)			その他	放電容量 維持率 (%)	良品率 (%)	膨れ率 (%)
			EC	FEC	DFEC				
実験例 2-7		50	—	—	50	—	82.7	98	3.02
実験例 8-1		—	50	—	50	—	84.5	98	—
実験例 8-2		25	—	5	70	—	84.7	98	—
実験例 8-3		400	—	—	—	VC	85.1	98	—
実験例 8-4	6	—	—	—	—	VEC	85.2	98	—
実験例 8-5		—	—	—	—	PRS	84.6	98	0.36
実験例 8-6		—	—	—	—	LiBF <sub>4</sub>	84.5	98	—
実験例 8-7		—	—	—	—	SBAH	85.6	98	—
実験例 8-8		—	—	—	—	SPAII	85.6	98	—

【0166】

表8に示したように、溶媒の組成および電解質塩の種類が異なる実験例 8-1 ~ 8-8

10

20

30

40

50

においても、実験例2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。このことから、本発明の二次電池では、溶媒の組成や電解質塩の種類を変更した場合においてもサイクル特性が向上することが確認された。

【0167】

特に、実験例8-1、8-2では、実験例2-7よりも放電容量維持率が高くなつた。この場合には、溶媒がFECよりもDFECを含む場合において放電容量維持率がより高くなる傾向を示した。これらのことから、溶媒にフッ素化炭酸エステルを含有させればサイクル特性がより向上すると共に、フッ素化炭酸エステルとして炭酸モノフルオロエチレンよりも炭酸ジルフルオロエチレンを用いればより高い効果が得られることが確認された。

10

【0168】

また、実験例8-3～8-8では、実験例2-7よりも放電容量維持率が高くなつた。この場合には、溶媒がPRSあるいはLiBF<sub>4</sub>よりもVCあるいはVECを含む場合において放電容量維持率がより高くなり、SBAHあるいはSPAHを含む場合において放電容量維持率がさらに高くなる傾向を示した。このことから、溶媒に不飽和結合を有する環状炭酸エステル、スルトン、あるいはホウ素およびフッ素を有する電解質塩、または酸無水物を含有させればサイクル特性がより向上すると共に、不飽和結合を有する環状炭酸エステル、さらには酸無水物を用いればより高い効果が得られることが確認された。

【0169】

なお、溶媒がPRSを含む実験例8-5では、それを含まない実験例2-7よりも膨れ率が大幅に小さくなつた。このことから、本発明の二次電池では、溶媒にスルトンを含有させることにより膨れ特性が向上することが確認された。

20

【0170】

(実験例9-1)

以下の手順により、ラミネートフィルム型の二次電池に代えて、図4および図5に示した角型の二次電池を製造したことを除き、実験例2-7と同様の手順を経た。

【0171】

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

30

【0172】

(実験例9-2)

アルミニウム製の電池缶11に代えて、鉄製の電池缶11を用いたことを除き、実験例9-1と同様の手順を経た。

40

【0173】

これらの実験例9-1、9-2の二次電池についてサイクル特性および製造歩留まりを調べたところ、表9に示した結果が得られた。なお、表9には、実験例2-7の結果も併せて示した。

【0174】

## 【表9】

負極活物質:ケイ素(電子ビーム蒸着法)

十点平均粗さ  $Rz=3.5 \mu m$ , 負極活物質中の酸素含有量=3 原子数%

電池構造	負極活物質	ピーカの孔径 (nm)	放電容量維持率 (%)	良品率 (%)
	層数 (層)			
実験例 2-7	ラミネートフィルム型	6	82.7	98
実験例 9-1	角型 (アルミニウム)		85.3	98
実験例 9-2	角型 (鉄)		87.2	98

10

## 【0175】

表9に示したように、電池構造が異なる実験例9-1, 9-2においても、実験例2-7と同様に、80%以上の放電容量維持率および90%以上の良品率が得られた。この場合には、実験例2-7よりも放電容量維持率が高くなり、電池缶11がアルミニウム製よりも鉄製である場合において放電容量維持率がより高くなる傾向を示した。これらのことから、本発明の二次電池では、電池構造を変更した場合においてもサイクル特性が向上すると共に、電池構造をラミネートフィルム型よりも角型とすればサイクル特性がより向上し、鉄製の電池缶11を用いればより高い効果が得られることが確認された。なお、ここでは具体的な実験例を挙げて説明しないが、外装部材が金属材料からなる角型の二次電池においてラミネートフィルム型の二次電池よりもサイクル特性および膨れ特性が向上したことから、外装部材が金属材料からなる円筒型の二次電池においても同様の結果が得られることは明らかである。

20

## 【0176】

これらのことから、表1～表9および図10～図14に示した結果から明らかなように、負極活物質が複数の細孔を有する場合に、水銀圧入法によって測定される複数の細孔への水銀の浸入量の変化率が80nm以上1200nm以下の孔径にピーカを示すようにすることにより、負極活物質の層数や組成などの条件に依存せずに、サイクル特性および製造歩留まりが向上することが確認された。

30

## 【0177】

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、上記した実施の形態および実施例では、二次電池の種類として、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に基づいて表されるリチウムイオン二次電池について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。本発明の二次電池は、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵および放出に伴う容量とリチウムの析出および溶解に伴う容量とを含み、かつ、それらの容量の和により表される二次電池についても同様に適用可能である。

40

## 【0178】

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、円筒型およびラミネートフィルム型である場合、ならびに電池素子が巻回構造を有する場合を例に挙げて説明したが、本発明の電池は、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。

50

## 【0179】

また、上記した実施の形態および実施例では、電極反応物質としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム（Na）あるいはカリウム（K）などの他の1A族元素や、マグネシウム（Mg）あるいはカルシウム（Ca）などの2A族元素や、アルミニウムなどの他の軽金属を用いてもよい。

## 【0180】

また、上記した実施の形態および実施例では、本発明の二次電池用負極あるいは二次電池における水銀の浸入量の変化率がピークを示す孔径について、実施例の結果から導き出された数値範囲を適正範囲として説明しているが、その説明は、孔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、孔径が上記した範囲から多少外れてもよい。このことは、上記した孔径に限らず、負極活物質中における酸素の含有量や負極集電体の表面の十点平均粗さRzなどについても同様である。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0181】

【図1】本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した負極の断面構造を表すSEM写真およびその模式図である。

20

【図3】水銀の浸入量の変化率の分布を表す図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第1の電池の構成を表す断面図である。

【図5】図4に示した第1の電池のV-V線に沿った断面図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る負極を備えた第2の電池の構成を表す断面図である。

30

【図7】図6に示した巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

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

【図9】図8に示した巻回電極体のIX-IX線に沿った断面図である。

【図10】ピークの孔径と放電容量維持率との間の相関（負極活物質の層数：1層）を表す図である。

【図11】ピークの孔径と放電容量維持率との間の相関（負極活物質の層数：6層）を表す図である。

【図12】水銀の浸入量の変化率の分布（実施例2-8）を表す図である。

【図13】酸素含有量と放電容量維持率との間の相関を表す図である。

【図14】十点平均粗さと放電容量維持率との間の相関を表す図である。

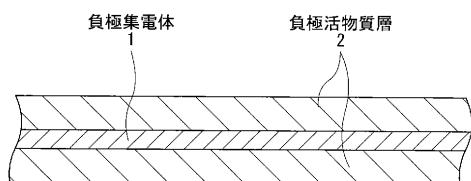
## 【符号の説明】

## 【0182】

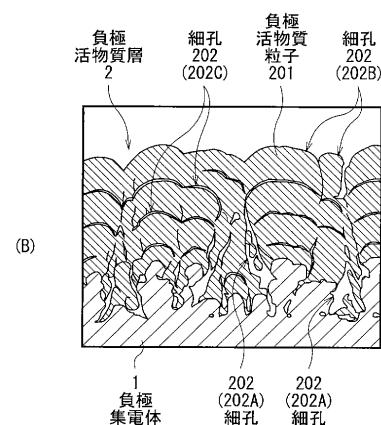
1, 22A, 42A, 54A…負極集電体、2, 22B, 42B, 54B…負極活物質層、11, 31…電池缶、12, 32, 33…絶縁板、13, 34…電池蓋、14…端子板、15…正極ピン、16…絶縁ケース、17, 37…ガスケット、18…開裂弁、19…注入孔、19A…封止部材、20…電池素子、21, 41, 53…正極、21A, 41A, 53A…正極集電体、21B, 41B, 53B…正極活物質層、22, 42, 54…負極、23, 43, 55…セパレータ、24, 45, 51…正極リード、25, 46, 52…負極リード、35…安全弁機構、35A…ディスク板、36…熱感抵抗素子、40, 50…巻回電極体、44…センターピン、56…電解質、57…保護テープ、61…密着フィルム、60…外装部材、201…負極活物質粒子、202(202A~202C)…細孔。

40

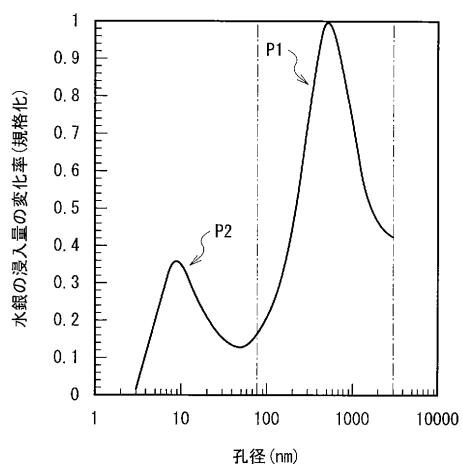
【図1】



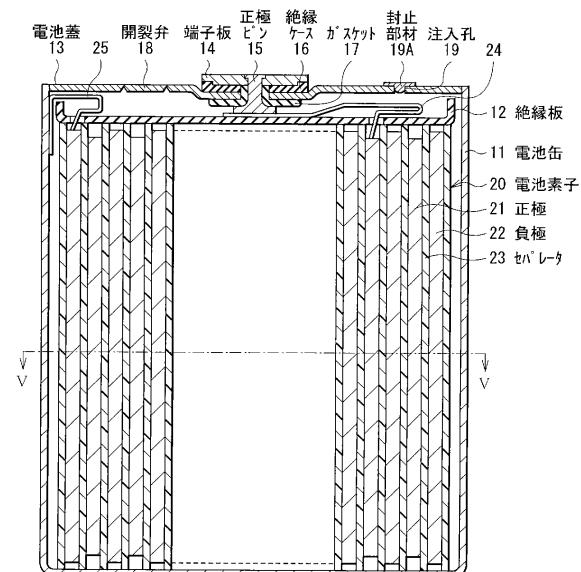
【図2】



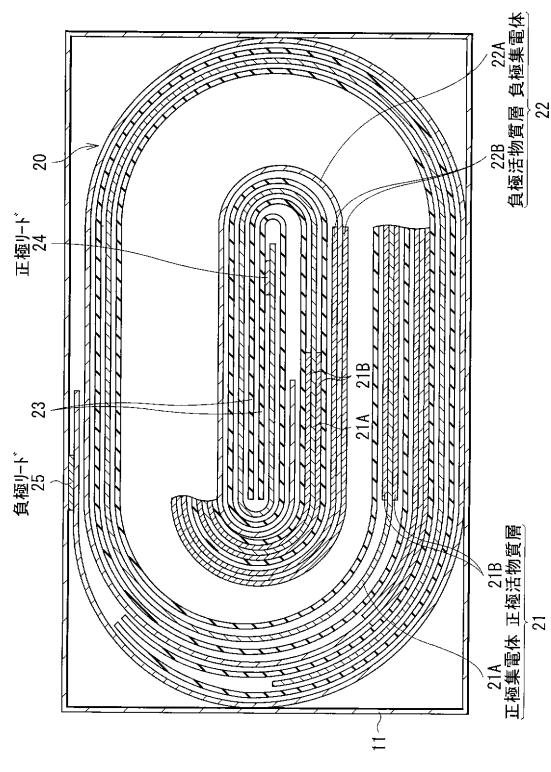
【図3】



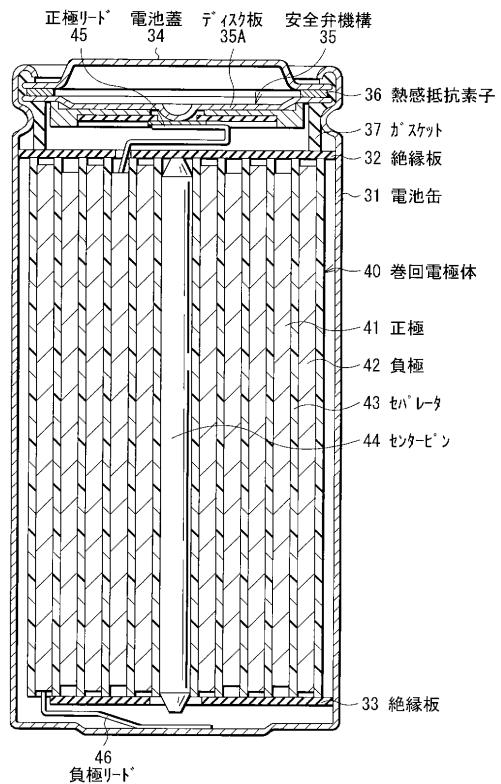
【図4】



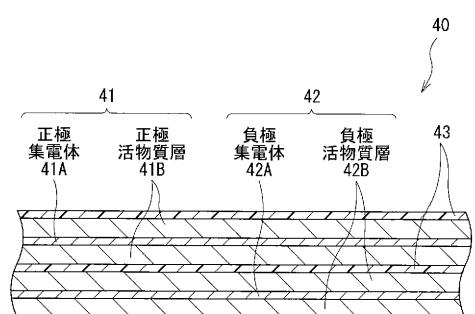
【図5】



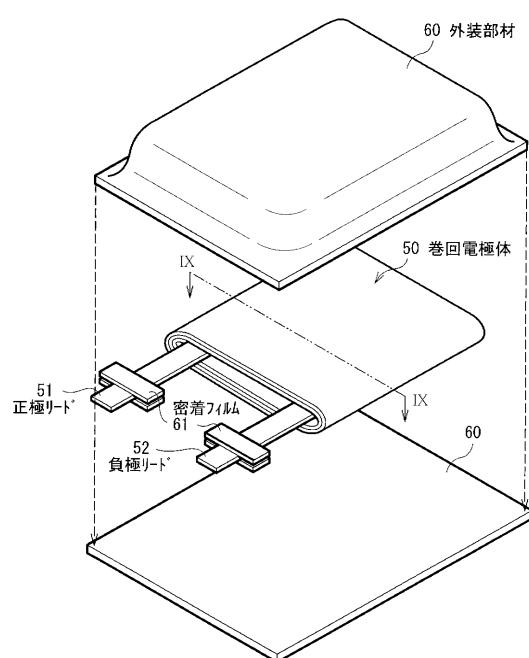
【図6】



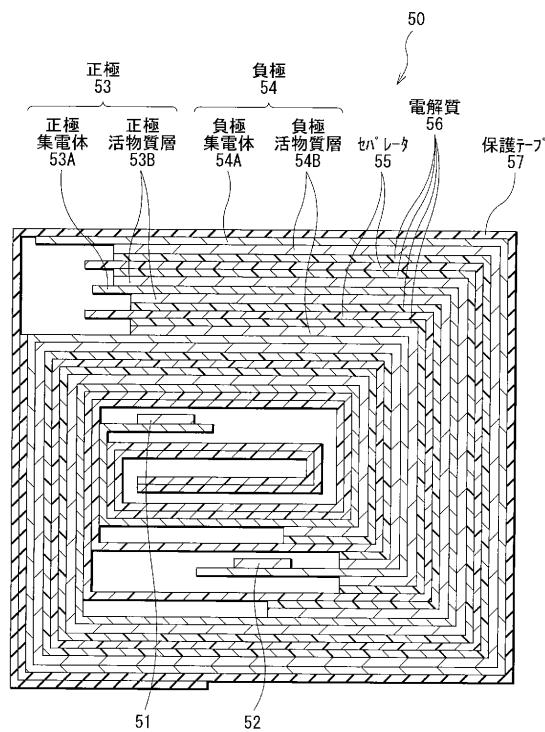
【図7】



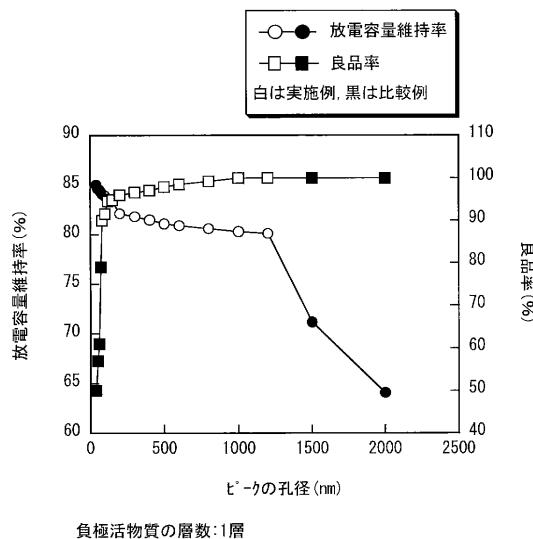
【図8】



【図9】

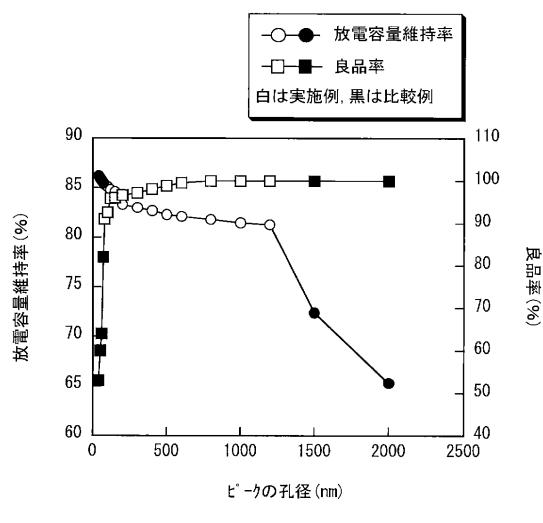


【図10】



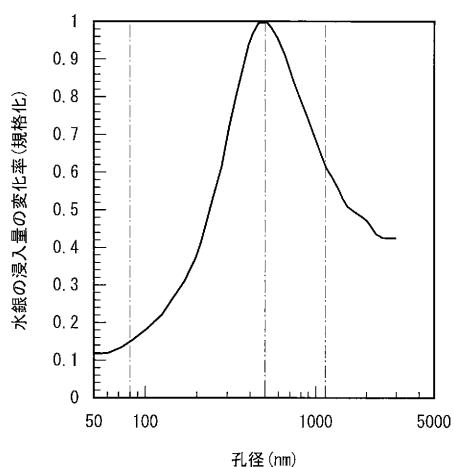
負極活性物質の層数:1層

【図11】

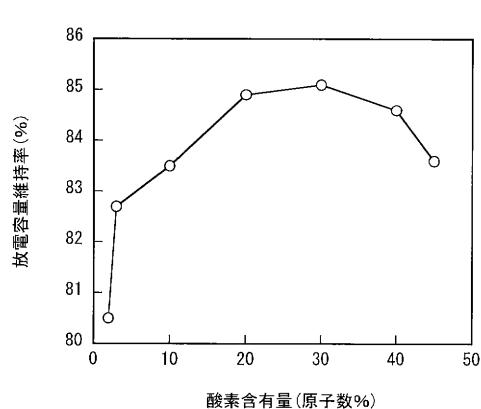


負極活性物質の層数:6層

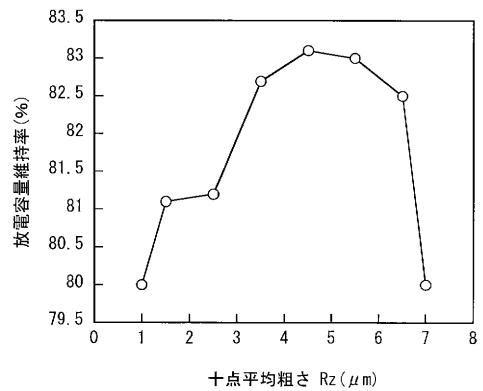
【図12】



【図13】



【図14】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小西池 勇  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

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

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

(72)発明者 松元 浩一  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 石井 徹

(56)参考文献 特開2007-018882(JP,A)  
特開2008-066278(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M	4 / 1 3
H 01 M	4 / 4 8
H 01 M	4 / 7 0
H 01 M	1 0 / 0 5 2
H 01 M	1 0 / 0 5 6 6