

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

H01M 10/38

H01M 10/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410104461.X

[43] 公开日 2005年7月13日

[11] 公开号 CN 1638172A

[22] 申请日 2004.12.27

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

[21] 申请号 200410104461.X

代理人 陈建全

[30] 优先权

[32] 2003.12.26 [33] JP [31] 434838/2003

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

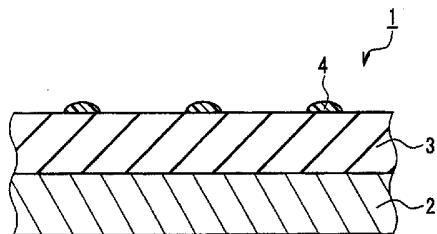
[72] 发明人 中井美有纪 井垣惠美子 庄司昌史

权利要求书3页 说明书24页 附图5页

[54] 发明名称 锂二次电池用负极及其制造方法以及锂二次电池

[57] 摘要

本发明提供能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极(1)，其包含集电体(2)和配置在集电体(2)上的负极材料层(3)，其中负极材料层(3)含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料，在负极材料层(3)的表面以及内部之中的至少之一上配置有由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部(4)。由此提供可以抑制伴随着充放电的变形的锂二次电池用负极。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极，其包含：集电体和配置在该集电体上的负极材料层，所述负极材料层包含能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料，在所述负极材料层的表面以及内部之中的至少之一上配置有由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部。
2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中所述锂非吸藏部配置在所述负极材料层的表面上。
3. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中所述锂非吸藏部配置在所述集电体上，所述负极材料层配置在所述集电体上以及所述锂非吸藏部上。
4. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中从与所述负极材料层的正面垂直的方向看时，所述锂非吸藏部的面积是在所述正面的面积的 1%~15% 的范围内。
5. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中从与所述负极材料层的正面垂直的方向看时，所述锂非吸藏部的形状是从岛状、条纹状以及格子状之中选择的至少一种形状。
6. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中从与所述负极材料层的正面垂直的方向看时，所述锂非吸藏部是分散地配置，且各个所述锂非吸藏部的面积是在 $0.001\text{mm}^2 \sim 3\text{mm}^2$ 的范围内。
7. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中所述锂非吸藏性材料含有从金属、金属氧化物、有机低分子化合物以及有机高分子化合物之中选择的至少一种。
8. 根据权利要求 7 所述的锂二次电池用负极，其中所述有机低分子化合物是偶合剂。
9. 根据权利要求 7 所述的锂二次电池用负极，其中所述有机高分子化合物是从橡胶、氟树脂、热固化性树脂、感光性树脂以及硅氧烷树脂之中选择的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中所述锂非吸藏性材料是对含有锂的非水溶液具有排斥性的材料。

11. 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用负极，其中所述对含有锂的非水溶液具有排斥性的材料是其末端具有氟原子的偶合剂。

12. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中所述所述负极材料含有从 C、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、Cd 以及 Bi 之中选择的至少一种元素。

13. 一种锂二次电池，其包含权利要求 1 所述的锂二次电池用负极、能够可逆地吸藏和放出锂的正极、和具有锂传导性的电解质。

14. 一种能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：

(i) 在集电体上配置含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料层的工序，和

(ii) 在所述负极材料层的表面上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序。

15. 根据权利要求 14 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中所述负极材料含有从 C、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、Cd 以及 Bi 之中选择的至少一种元素，所述工序 (i) 是通过从物理气相成长法、化学气相成长法、溅射法、溶胶凝胶法以及真空蒸镀法之中选择的至少一种方法进行的。

16. 根据权利要求 14 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中所述工序 (ii) 是通过从涂布以及印刷之中选择的至少一种方法进行的。

17. 根据权利要求 14 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中在所述工序 (ii) 中，所述锂非吸藏部被配置成下列形状：以从与所述负极材料层的正面垂直的方向看时为从岛状、条纹状以及格子状之中选择的至少一种形状。

18. 一种能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：

(I)在集电体上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序，和
(II)在所述集电体上以及所述锂非吸藏部上配置含有能够可逆地吸藏
和放出锂的薄膜状的负极材料层的工序。

19. 根据权利要求 18 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中所
述工序 (I) 是通过从涂布以及印刷之中选择的至少一种方法进行的。

20. 根据权利要求 18 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中在
所述工序 (I) 中，所述锂非吸藏部被配置成下列形状：以从与所述负
极材料层的正面垂直的方向看时为从岛状、条纹状以及格子状之中选择
的至少一种形状。

21. 根据权利要求 18 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其中所
述负极材料包含从 C、Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、Cd 以及 Bi 之中
选择的至少一种元素，所述工序 (II) 是通过从物理气相成长法、化学
气相成长法、溅射法、溶胶凝胶法以及真空蒸镀法之中选择的至少一种
方法进行的。

锂二次电池用负极及其制造方法以及锂二次电池

技术领域

本发明涉及锂二次电池用负极及其制造方法、以及使用该负极的二次电池。

背景技术

锂二次电池因为具有输出电压高、高能量密度等特长，所以近年来相关的研究和开发正在盛行。其中特别需求内部电阻低、由充放电引起的电池容量的降低少（充放电循环特性高）的锂二次电池。

为了实现这样的锂二次电池，已知有使用薄膜状的非晶质硅或微结晶硅作为负极材料（负极活性物质）的技术（例如特开 2002—83594 号公报等中记载）。特开 2002—83594 号公报中，提出了在集电体上形成由硅薄膜构成的负极材料层的锂二次电池用负极（以下也简单地称为负极）。对于硅薄膜的形成，采用的是化学气相成长法（以下也称之为 CVD 法）和溅射法等薄膜形成手法。

一般地，对于在集电体上层叠薄膜状的负极材料而成的负极，与将粒子状的负极材料同粘接剂等一起层叠在集电体上的负极相比，可以使内部电阻降低。即通过使用这样的负极，可以制得发电特性高的锂二次电池（以下也简称为电池）。

据认为，硅等材料伴随着锂的吸藏以及放出而重复地进行膨胀以及收缩。对于在集电体上形成硅薄膜的负极，因为集电体和负极材料层的粘附性高，所以伴随着负极材料的膨胀以及收缩频繁地进行集电体的伸长 / 收缩。因此，存在伴随着充放电而在负极材料层以及集电体上发生起皱等不可逆的变形的可能性。特别是在集电体使用铜箔等富有延展性的金属箔的场合，变形的程度有变大的倾向。当负极变形时，由于电极

的体积增加，电化学反应变得不均一等理由，电池的能量密度有降低的可能性。而且，伴随着充放电而重复进行膨胀 / 收缩的期间，也有可能使得负极材料微粉化而从集电体脱离、或者在某些场合以薄膜状直接脱离，可以成为引起电池的充放电循环特性劣化的要因。

为了抑制负极的变形，考虑了将机械强度（例如拉伸强度、拉伸模量等）高的材料用作集电体的方法。但是，在由这样的材料构成的集电体上形成薄膜状的由负极材料构成的负极材料层的场合，负极材料层同集电体的粘附性变得不充分，有不能得到充分的充放电循环特性的可能性。

另外，在特开 2002—83594 号公报中公开了，通过将由同负极材料合金化的材料构成的中间层配置在集电体和负极材料层之间，使用比中间层机械强度高的集电体，同时抑制在充放电时负极材料的脱离，抑制起皱等的产生的技术。作为具体的例子，已公开了使用铜层作为中间层，使用镍箔作为集电体的例子。

但是，对于在特开 2002—83594 号公报中提出的负极，因为不能抑制伴随着充放电的负极材料的膨胀 / 收缩，所以在重复进行充放电时有降低负极材料层和集电体之间的粘附性之虞。

发明内容

本发明提供可以抑制与充放电相伴的变形的锂二次电池用负极及其制造方法，以及使用该负极的锂二次电池。

本发明的锂二次电池用负极是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极，其包含：集电体和配置在该集电体上的负极材料层，所述负极材料层包含能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料，在所述负极材料层的表面以及内部之中的至少之一上配置有由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部。

本发明的锂二次电池包含上述的锂二次电池用负极、能够可逆地吸藏和放出锂的正极、和具有锂传导性的电解质。

本发明的锂二次电池用负极的第一种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：

- (i)在集电体上配置含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层的工序，和
- (ii)在所述负极材料层的表面上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序。

本发明的锂二次电池用负极的第二种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：

- (I)在集电体上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序，和
- (II)在所述集电体上以及所述锂非吸藏部上配置含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层。

附图说明

图 1 是表示本发明的锂二次电池用负极的一个例子的示意图。

图 2 是表示图 1 中所示的锂二次电池用负极中的锂浓度分布的一个例子的示意图。

图 3 是表示本发明的锂二次电池用负极的另一个例子的示意图。

图 4 是表示图 3 中所示的锂二次电池用负极中的锂浓度分布的一个例子的示意图。

图 5 是表示本发明的锂二次电池用负极的再一个例子的示意图。

图 6 是表示图 5 中所示的锂二次电池用负极中的锂浓度分布的一个例子的示意图。

图 7 是表示本发明的锂二次电池用负极中的锂非吸藏部的配置的一个例子的示意图。

图 8 是表示本发明的锂二次电池用负极中的锂非吸藏部的配置的另一个例子的示意图。

图 9 是表示本发明的锂二次电池用负极中的锂非吸藏部的配置的再一个例子的示意图。

图 10 是表示本发明的锂二次电池的一个例子的示意图。

图 11A 和 11B 是用于说明本发明的锂二次电池用负极的制造方法的一个例子的剖面图。

图 12A 和 12B 是用于说明本发明的锂二次电池用负极的制造方法的另一个例子的剖面图。

具体实施方式

本发明的锂二次电池用负极是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极，其包含集电体和配置在集电体上的负极材料层。另外，所谓“锂”，是指锂离子 (Li^+) 和 / 或锂原子的意思。而所谓“吸藏”，是指可逆地内包锂，或者与锂可逆地形成合金、固溶体等，或者与锂可逆地形成化学键合的意思。

集电体只要是具有导电性就行，并不特别限定其的材料、结构等。例如，可以使用在一般的锂二次电池中所用的集电体。其中，同负极材料层的粘附性良好的材料、结构是特别优选的。而且，优选同锂不合金化的材料。具体地说，可以使用含有从例如铜、镍、不锈钢、钼、钨、钛以及钽之中选择的至少一种元素的材料。而且，可以是例如金属箔、无纺布、具有三维结构的金属集电体等结构。其中优选使用金属箔，具体地说，优选使用铜箔等。在集电体和负极材料层之间，负极材料层上可以配置含有分散有集电体元素的材料的中间层。另外，集电体的厚度是不特别限定的，例如在使用了金属箔的情况下，集电体的厚度是 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围。

负极材料层只要是含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的层就行，其组成、结构等并不特别限定。负极材料层可以是仅仅由负极材料构成的层（在这种情况下，负极材料就等于是负极材料层），必要时可以含有负极材料以外的材料、或者含有由负极材料以外的材料构成的层等。

负极材料只要是可以形成薄膜、能够可逆地吸藏和放出锂的就行，

并不特别地限定。可以使用含有从例如碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、铝(Al)、铟(In)、锌(Zn)、镉(Cd)以及铋(Bi)之中选择的至少一种元素的材料。其中，特别优选使用硅、锗、或者硅和锗的合金。在负极材料中，可以掺杂有上述元素以外的元素，也可以含有例如磷、铝、砷、锑、硼、镓、氧、氮等。

负极材料层可以是含有上述的材料的单层，也可以是层叠有多个层的层叠体。在层叠的各层中，它们的组成、结晶性、掺杂元素的浓度等可以是不同的。

负极材料层的厚度是不特别限定的，例如是 $1\mu\text{m}$ 或以上。其中特别优选 $3\mu\text{m}\sim25\mu\text{m}$ 的范围。在比这些范围更薄的场合，作为锂二次电池，有变得不能得到十分的充放电容量的可能性。

而且，本发明的锂二次电池用负极是在上述的负极材料层的表面以及内部之中选择的至少之一上，配置有由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部。由于本构成，电池充电时（以下简称为“充电时”。对于“放电时”“充放电时”也是同样的。），在负极材料层之中配置有锂非吸藏部的部位的附近可以抑制锂的吸藏。由此，可以抑制充放电时的负极材料的膨胀/收缩，从而防止负极的变形。

配置锂非吸藏部的部位只要是负极材料层的表面以及内部之中选择的至少一方即可，没有特别的限定。例如，锂非吸藏部可以配置在负极材料层的表面上。而且，锂非吸藏部也可以配置在集电体上，负极材料层也可以配置在集电体上以及锂非吸藏部上。另外，锂非吸藏部的形状是不特别限定的。例如，在从相对于负极材料层的主面垂直的方向看时，可以是岛状、条纹状以及格子状之中选择的至少一种形状。

而且，本发明的锂二次电池用负极是，在从相对于负极材料层的主面垂直的方向看时，锂非吸藏部的面积可以是前述主面的面积的 $1\%\sim15\%$ 的范围的锂二次电池用负极。若锂非吸藏部的面积不足前述主面的面积的 1% 时，有变得不能有效地防止负极的变形之虞。另一方面，若锂非吸藏部的面积超过前述主面的面积的 15% ，则在负极材料层中可以

进行充放电反应的部位减少，因此充放电时在前述部位中集中地进行充放电反应，有引起负极材料劣化之虞。另外，在负极材料层的厚度方向配置多个锂非吸藏部の場合，各个锂非吸藏部的面积是，从与负极材料层的主面垂直的方向看，进行二维投影的锂非吸藏部的面积。换言之，对于从与负极材料层的主面垂直的方向看，锂非吸藏部有部分重叠的情况而言，从锂非吸藏部的面积除去其重复部分即可。这也适用于以下的描述。

而且，对于本发明的锂二次电池用负极也可以是，在从相对于负极材料层的主面垂直的方向看时，锂非吸藏部分散地配置，且各个锂非吸藏部的面积是 $0.001\text{mm}^2 \sim 3\text{mm}^2$ 的范围。若前述面积不足 0.001mm^2 时，有变得不能有效地防止负极的变形之虞。另一方面，若前述面积超过 3mm^2 时，在负极材料层中，能够进行充放电反应的部位和不能够进行充放电反应的部位之间的边界变得不清楚，在充放电时在前述边界附近有发生例如龟裂等、负极材料劣化之虞。

构成锂非吸藏部的锂非吸藏性材料只要是在锂二次电池内部中在负极可以得到的电位的范围内具有锂非吸藏性（即不吸藏锂）的材料就行，并不特别限定。上述电位的范围例如是以锂为基准的 $0.05\text{V} \sim 4\text{V}$ 的范围。另外，锂非吸藏性材料不要求完全是锂非吸藏性的材料，也可以吸藏一些（例如是伴随充放电，使锂非吸藏部的形状不变化，而且锂的吸藏量对电池容量不造成影响的程度的比率（例如、全电池容量的 $10^{-4}\%$ 左右以下））锂的材料。而且，只要是从最初几次的初期充电时，可以同锂不可逆地结合的材料。

具体地说，作为锂非吸藏性材料，可以含有从金属、金属氧化物、有机低分子化合物以及有机高分子化合物之中选择的至少一种。而且，除了这些材料以外，根据需要还可以含有任意的材料。

用于锂非吸藏性材料的金属可以使用例如铜、镍、不锈钢、钼、钨、钛以及钽之中选择的至少一种。用于锂非吸藏性材料的金属氧化物可以使用例如上述金属的氧化物。这些金属和 / 或金属氧化物因为不同锂形

成合金等，所以可以用作锂非吸藏性材料。另外，铜等金属用于锂非吸藏性材料的场合，可以使得其成分的一部分在负极材料层的内部扩散。在这些金属扩散的区域，因为锂的吸藏被抑制，所以伴随着充放电反应而在负极材料层中产生的应力可以进一步缓和。而且，伴随着金属的扩散而可以使得负极材料层和锂非吸藏部的粘接性提高，可以制成更稳定的负极。

用于锂非吸藏性材料的有机低分子化合物可以使用例如硅烷偶合剂、铝酸盐系偶合剂、钛酸盐系偶合剂等偶合剂等。当使用偶合剂作为锂非吸藏性材料时，提高了锂非吸藏部同负极材料层以及 / 或集电体的粘附性，所以是优选的。

用于锂非吸藏性材料的有机高分子化合物可以使用例如从橡胶、氟树脂、热固化性树脂、感光性树脂以及硅氧烷树脂之中选择的至少一种。作为热固化性树脂，可以使用例如环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂、聚邻苯二甲酸苯二酯树脂等。其中特别地，当使用硅氧烷树脂作为锂非吸藏性材料时，提高了锂非吸藏部同负极材料层以及 / 或集电体的粘附性，所以是优选的。

而且，一般的一次电池、二次电池的正极或者负极中所使用的粘接剂也可以用作锂非吸藏性材料。例如，氢化丁腈橡胶(HNBR)、氢化丁苯橡胶(HSBR)、丁苯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯(PE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚三氟乙烯(PTFE)等也可以用作锂非吸藏性材料。

这些有机低分子化合物和有机高分子化合物可以采用例如一般的印刷、涂布工序进行配置。更具体地说，可以采用例如丝网印刷、喷涂涂布、喷墨印刷、半导体等的制作中所采用的光刻蚀法技术的图案形成法等进行配置。如果采用这些手法，可以比较容易地制作以任意的形状配置了锂非吸藏部的负极。而且，在印刷或涂布时，采用有机低分子化合物和 / 或有机高分子化合物的溶液、浆液等的情况下，通过选择使有机低分子化合物和 / 或有机高分子化合物溶解、分散的溶剂，也可能使有

机低分子化合物和 / 或有机高分子化合物的一部分浸透至负极材料层的内部。在这种情况下，可以得到与使金属在负极材料层的内部扩散的情况同样的效果。作为有机低分子化合物和 / 或有机高分子化合物与溶剂的组合，考虑了例如聚偏二氟乙烯（PVDF）和 N—甲基吡咯烷酮（NMP）的组合、或者含有氟系硅烷化合物和氟溶剂的溶液的组合等。另外，在锂非吸藏性材料含有有机高分子化合物的场合，配置锂非吸藏部时采用的溶液、浆液等中的有机高分子化合物的含量从作业性的观点来看，可以是在例如 3 重量%～30 重量% 的范围内。

在本发明的负极中，锂非吸藏性材料对含有锂的非水溶液具有排斥性，即锂非吸藏性材料也可以是避开含有锂的非水溶液的材料。对于使用液体作为电解质的类型的锂二次电池，一般地，作为含有锂的非水溶液的锂传导性的非水电解质溶液常常与负极接触，在上述非水电解质溶液和负极材料之间进行锂的授受。在锂非吸藏性材料对非水电解质溶液具有排斥性的场合，在锂非吸藏部的附近，可以阻碍非水电解质—负极材料层间的锂的授受，因此在锂非吸藏部的附近可以进一步抑制锂的吸藏。作为这样的锂非吸藏性材料，可以使用对含有锂的非水溶液的接触角度为 20° 或以上的材料，更优选 30° 或以上的材料。另外，作为锂非吸藏性材料，在使用对含有锂的非水溶液具有排斥性的材料的场合，当将锂非吸藏部配置在负极材料层的表面上时，可以更有效地发挥上述效果。

作为对含有锂的非水溶液具有排斥性的合适材料，可以列举出在其末端具有氟原子的偶合剂（例如氟系硅烷偶合剂）。上述偶合剂对上述非水溶液的排斥性高，而且对负极材料层和/或集电体的粘附性高，因此是优选的。在这种情况下，锂非吸藏部即使是由上述偶合剂构成的单分子膜，也可以充分发挥上述效果。

另外，锂非吸藏性材料也可以含有疏油剂。这是因为可以作为具有疏油性的锂非吸藏部。疏油剂可以使用例如氟系硅烷化合物、氟系涂布剂（例如 DAIKIN 工業株式会社制 DAIFREE A441）、聚丁二烯、沥青、

聚丙烯酸的全氟烷基酯等。

本发明的锂二次电池包含上述的本发明的锂二次电池用负极、能够可逆地吸藏和放出锂的正极、和具有锂传导性的电解质。由此，可以抑制与充放电相伴的负极的变形，因此可以提供充放电循环特性等特性高的锂二次电池。

正极只要是能够可逆地吸藏和放出锂的就行，没有特别的限定，可以使用例如在锂二次电池一般使用的正极。更具体地说，例如，可以使用具有含有正极集电体和被层叠在该正极集电体上的正极材料的正极材料层的正极。在这种情况下，作为正极集电体，可以使用含有例如铝等元素的材料。而且其结构可以是与在上述的负极中使用的集电体同样的。

正极材料层只要是含有能够可逆地吸藏和放出锂的正极材料就行，其结构等并不特别限定。例如，可以是含有正极材料、导电剂以及粘接剂的正极材料层。这样的正极材料层可以通过使正极材料、导电剂以及粘接剂分散在分散溶剂中分散而形成浆液状，涂布在正极集电体上后，使之进行干燥而形成。上述干燥后可以进行压延。压延优选是将压延辊加热至40℃～90℃而实施。如果一边加热一边进行压延，则通过加热而软化粘接剂，可以实现比在室温下直接压延的场合提高正极材料层的填充密度。而且，可以以更少的压延次数使正极材料层达到所期望的填充密度，也可以抑制压延后的正极材料层的厚度的回复。另外，伴随着加热发生的粘接剂的软化使得粘接有效面积变大，可以提高正极材料间和集电体同正极活性物质层之间的粘附性，可以使得正极的容量增大。

正极集电体的厚度是在例如10μm～30μm的范围。正极材料层的厚度是不特别限定的，可以根据电池设计容量等而任意地设定。

正极材料可以是与在锂二次电池中一般使用的正极材料同样的。例如，可以使用含有锂和过渡元素的氧化物。更具体地说，例如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂等。也可将多种的正极材料混合进行使用。此外，只要是可以电化学地插入和脱离锂的物质，就可

以不受特别限制地使用。导电剂只要是具有电传导性的材料就行，不受特别的限定，例如，可以使用乙炔黑、碳黑、石墨粉末等。粘接剂只要是在形成正极后可以保持正极材料层的形状就行，不受特别的限制，例如，可以使用氢化丁腈橡胶（HNBR）、氢化丁苯橡胶（HSBR）、丁苯橡胶（SBR）、丁腈橡胶（NBR）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯（PE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚三氟乙烯（PTrFE）等。也可以将多种的粘接剂混合进行使用。正极材料和粘接剂的配合比率是，例如相对于正极材料 100 重量份，粘接剂为 2 重量份～10 重量份的范围。

本发明的锂二次电池也可以具有配置在负极和正极之间的隔膜。隔膜只要是能够保持具有锂传导性的电解质、能够保持负极和正极之间的电绝缘就行，其材料、结构等不特别地限定。例如、可以使用多孔质性的树脂薄膜（例如多孔质聚丙烯薄膜、多孔质聚乙烯薄膜）、或含有聚烯烃等的树脂制无纺布之类的在锂二次电池中一般使用的隔膜。隔膜的厚度是在例如 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内。另外，在电解质是固体电解质的场合等，隔膜不总是必需的。

电解质只要具有锂传导性就行，并不特别限定。例如、可以使用将含有锂的电解质溶解在非水溶剂中而得到的非水电解质溶液。含有锂的电解质可以使用例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等锂盐。非水溶剂可以使用例如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷等、或者这些非水溶剂的混合溶剂。非水电解质溶液的浓度是例如 0.5mol / 升或以上的范围。另外，作为电解质，可以使用其它的所谓的聚合物电解质、固体电解质等。

下面对本发明的锂二次电池用负极的制造方法进行说明。

本发明的锂二次电池用负极的第一种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：(i)在集电体上配置含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层的工序、

和(ii)在负极材料层的表面上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序。

而且，本发明的锂二次电池用负极的第二种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：(I)在集电体上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部的工序、和(ii)在集电体上以及锂非吸藏部上配置含有能够可逆地吸藏以及放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层的工序。

通过这样的制造方法，可以得到充放电循环特性等特性高的本发明的锂二次电池用负极。

在上述(i)或者上述(ii)的工序中，配置负极材料层的方法并不特别限定。可以使用一般的薄膜形成方法。例如，可以使用从物理气相成长法(PVD法)、CVD法、溅射法、溶胶凝胶法以及真空蒸镀法之中选择的至少一种方法。其中，特别优选从CVD法、溅射法以及真空蒸镀法之中选择的至少一种方法。这些薄膜形成方法的具体条件是，只要是根据所需的负极材料层的特性等而任意地设定即可。在配置的负极材料层中含有的元素以及材料、负极材料层的结构等可以是与上述的负极同样的。用作集电体的材料、集电体的结构等可以与上述的负极所用的集电体同样的。

在上述(ii)或者上述(I)的工序中在负极材料层或者集电体的表面上配置锂非吸藏部的方法并不特别限定。构成锂非吸藏部的锂非吸藏性材料可以根据电池的特性等而任意地选择。锂非吸藏性材料是金属或者金属氧化物的场合，可以使用例如CVD法、溅射法、真空蒸镀法等手法而配置锂非吸藏部。锂非吸藏性材料是有机低分子化合物或者有机高分子化合物的场合，可以使用例如一般的印刷、涂布工序配置锂非吸藏部。更具体地说，可以使用通过例如丝网印刷、喷涂涂布、喷墨印刷、半导体等的制作中所用的光刻蚀法技术的图案形成法等配置锂非吸藏部。根据这些手法，可以比较自由地设定锂非吸藏部的形状等。而且，可以抑制配置的成本。在进行涂布、印刷时，根据需要，也可以将有机

低分子化合物或者有机高分子化合物溶解在溶剂中，或者分散在分散溶剂中。另外，锂非吸藏性材料的具体种类，锂非吸藏部的形状、位置等是与上述所说明的同样的。

以下参照附图对本发明的实施方案进行详细地说明。首先，对本发明的锂二次电池用负极进行说明。

图 1 是表示本发明中的负极的一个例子的示意图。图 1 中所示的负极 1 包含集电体 2、配置在集电体 2 上的负极材料层 3。负极材料层 3 是包含能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的层。在负极材料层 3 的表面上配置有锂非吸藏部。通过设定这样的负极，可以制成充放电循环特性等特性高的锂二次电池用负极。

图 2 是表示图 1 中所示的负极 1 的充电时的状态（即负极材料层 3 吸藏有锂的状态）的一个例子的示意图。如图 2 所示，对于负极材料层 3 之中配置锂非吸藏部 4 的部位的附近 5b，与其它区域 5a 相比，可以使吸藏的锂的量降低。根据构成锂非吸藏部 4 的锂非吸藏性材料的种类、和锂非吸藏部 4 的形状等，在区域 5b 中的锂的吸藏量也有可能变成几乎为 0。即，对于负极材料层 3 的区域 5b，与锂的吸藏 / 放出相伴的膨胀 / 收缩被抑制，可以抑制区域 5b 中的充放电时的应力的增大。与此相对，对于区域 5a，由于可以几乎不受锂非吸藏部 4 影响地吸藏 / 放出锂，所以可以将负极 1 的容量的降低控制在最小限度。

其中，如果将锂非吸藏部 4 于负极材料层 3 的表面上以分散的方式进行配置，则可以将伴随着充放电的负极材料层 3 的膨胀 / 收缩被抑制的区域 5b（在区域 5b 中的锂的吸藏量可以几乎为 0 的场合，负极材料层 3 的膨胀 / 收缩几乎不发生的区域 5b）在负极材料层 3 中分散地形成。结果，变得有可能使得伴随着电池的充放电而发生的负极材料层 3 内的应力缓和，可以抑制在负极材料层 3 和 / 或集电体 2 中的起皱等的变形的发生。而且，可以抑制负极材料层 3 的龟裂和从集电体 2 剥离。

即，图 1 中所示的负极 1 通过含有薄膜状的负极材料而可以减低内部电阻，而且通过在负极材料层 3 的表面上配置锂非吸藏部 4，可以使

得充放电循环特性提高。

另外，在图 2 中，为了便于理解以说明清楚，明确地标示了区域 5a 和区域 5b 之间的边界，而对于实际的负极，并不限于上述两区域的边界是明确的情况。据认为，在多数情况下，在上述边界中，负极材料层 3 吸藏的锂的浓度是阶段性地或者连续地变化。换言之，锂的阶段性的或者连续的浓度梯度在负极材料层 3 的内部产生。从抑制负极材料层 3 中的龟裂的发生的观点来看，据认为，在上述边界中锂的浓度连续地变化是优选的。这是因为在负极材料层 3 中所产生的应力可以更缓和的缘故。而且，对于图 2 中所示的负极 1，与锂的吸藏相伴的区域 5a 的表面是隆起的，但在实际的负极 1 中并不限于是图 2 所示的形状。

图 3 是表示本发明的负极的另一个例子的示意图。

对于图 3 所示的负极 1，与图 1 中所示的负极 1 不同，锂非吸藏部 4 是配置在集电体 2 上，负极材料层 3 是配置在集电体 2 上以及锂非吸藏部 4 上。图 4 是表示图 3 中所示的负极 1 的充电时的状态（即负极材料层 3 是吸藏了锂的状态）的一个例子的示意图。如图 4 所示，对于在负极材料层 3 之中配置有锂非吸藏部 4 的部位的附近 5b，因为阻碍了负极材料和集电体 2 之间的电子的授受，所以与其它的区域 5a 相比，可以使得吸藏的锂的量降低。根据构成锂非吸藏部 4 的锂非吸藏性材料的种类和锂非吸藏部 4 的形状等，区域 5b 中的锂的吸藏量也可能几乎为 0。因此，对于图 3 中所示的负极 1，可以得到与图 1 中所示的负极 1 同样的效果。

图 5 是表示本发明的负极的再一个例子的示意图。

对于图 5 中所示的负极 1，与图 1 以及图 3 中所示的负极 1 不同，锂非吸藏部 4 分别配置在集电体 2 上以及负极材料层 3 上。图 6 是表示图 5 中所示的负极 1 的充电时的状态的一个例子的示意图。如图 6 所示，对于在负极材料层 3 之中配置有锂非吸藏部 4 的部位的附近 5b，与其它区域 5a 相比，可以使得吸藏的锂的量降低。根据构成锂非吸藏部 4 的锂非吸藏性材料的种类和锂非吸藏部 4 的形状等，区域 5b 中的锂的吸

藏量也可能几乎为 0。因此，在图 5 中所示的负极 1 中，也可以得到与图 1 以及图 3 中所示的负极 1 同样的效果。

这样，对于本发明的负极而言，可以将锂非吸藏部 4 配置在负极材料层 3 的表面以及内部之中选择的至少之一中。未必总是需要像图 1、图 3 以及图 5 所示那样配置锂非吸藏部 4。例如，也可以在负极材料层 3 的厚度方向的中央部附近（即使得不与集电体 2 接触，也不与负极材料层 3 的表面接触）配置锂非吸藏部 4。

另外，如图 5 所示，在集电体 2 和负极材料层 3 两者上配置锂非吸藏部 4 的场合（即在负极材料层 3 的厚度方向配置多个锂非吸藏部 4 的场合），两者的锂非吸藏部 4 优选被配置成，从与负极材料层 3 的主面垂直的方向看时两者的锂非吸藏部 4 相重叠。这是因为可以抑制电池的容量的降低。而且，在锂非吸藏部 4 和集电体 2 之间，或者在锂非吸藏部 4 和负极材料层 3 之间也可以根据需要而进一步配置另外的层。

锂非吸藏部 4 的高度（与负极材料层的主面垂直的方向的厚度）是在例如 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。在上述范围内，高度特别优选是负极材料层 3 的厚度的 1.5%—40% 左右。另外，如图 3 所示，在集电体 2 的表面上配置锂非吸藏部 4 的场合，锂非吸藏部 4 的高度优选是比负极材料层 3 的厚度小。

锂非吸藏部 4 的配置部位只要是配置在负极材料层 3 的表面以及内部之中选择的至少之一上就行，没有特别的限定。锂非吸藏部 4 也可以被配置成，从与负极材料层 3 的主面垂直的方向看时是分散存在的。锂非吸藏部 4 也可以被配置成，从与负极材料层 3 的主面垂直的方向看时是均等地配置，或者根据某些特定的图案进行配置。图 7～图 9 中示出了锂非吸藏部 4 的配置例。图 7～图 9 是表示在负极材料层 3 的表面上配置锂非吸藏部 4 的场合的配置例的图，是从与负极材料层 3 的主面（负极 1 的主面）垂直的方向看时的示意图。

对于图 7 所示的负极 1，从与负极材料层 3 的主面垂直的方向看时，锂非吸藏部 4 以岛状配置。将这样的负极 1 以图 7 中所示的 I—I 线切断

的剖面图就是图 1。对于图 8 所示的负极 1，从与负极材料层 3 的正面垂直的方向看时，锂非吸藏部 4 以条纹状配置。另外，对于图 9 所示的负极 1，从与负极材料层 3 的正面垂直的方向看时，锂非吸藏部 4 以格子状配置。

在如图 7 所示以岛状配置锂非吸藏部 4 的场合，各个锂非吸藏部 4 的大小按照其平均直径计，为例如 $50\mu\text{m} \sim 1500\mu\text{m}$ 的范围。各岛的高度是例如 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。岛和岛之间的平均间隔是例如 $50\mu\text{m} \sim 1500\mu\text{m}$ 的范围。岛的形状并不特别限定，可以是例如大致圆形状、大致椭圆形状、大致矩形状、大致方形状、大致多边形状等。

在如图 8 所示以条纹状配置锂非吸藏部 4 的场合，各个锂非吸藏部 4 的宽度是例如 $5\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 的范围，各个条纹的高度例如可以是与上述岛状的场合同样的。条纹和条纹之间的平均间隔是例如 $30\mu\text{m} \sim 1500\mu\text{m}$ 的范围。各个条纹的长度并不受限制，可以任意地设定。

在如图 9 所示以格子状配置锂非吸藏部 4 的场合，各个锂非吸藏部 4 的宽度、高度可以是例如与上述条纹状的场合同样的。格子的平均间隔例如是 $30\mu\text{m} \sim 1500\mu\text{m}$ 的范围。

锂非吸藏部 4 的配置状态不限于图 7~图 9 所示的例子。例如，可以是混合存在岛状和条纹状配置、或者岛状和格子状配置。

其次，参照附图对本发明的锂二次电池进行详细地说明。

本发明的锂二次电池的一个例子示于图 10 中。图 10 中所示的锂二次电池 11 包含上述的锂二次电池用负极 1、能够可逆地吸藏和放出锂的正极 12、和具有锂传导性的电解质。电解质通过隔膜 15 加以保持，以由隔膜 15 保持的状态同负极材料层 3 以及正极材料层 13 接触，从而可以交换锂。正极 12 含有正极集电体 14 和正极材料层 13，正极材料层 13 是层叠在正极集电体 14 上。正极集电体 14 与兼作正极的收容壳体 17 进行电连接，而负极 1 的集电体 2 同兼作负极的封口板 16 进行电连接。收容壳体 17 和封口板 16 是由绝缘密封垫 18 固定，而含有负极 1、正极 12 以及电解质的发电元件被密闭在收容壳体 17 的内部中。封口板

16、收容壳体 17、绝缘密封垫 18 等使用在锂二次电池中一般使用的那些即可。通过设定这样的锂二次电池，可以得到内部电阻降低、充放电循环特性等特性高的锂二次电池。

另外，本发明的锂二次电池不限于上如图 10 所示那样的硬币型的电池。只要是使用上述的本发明的负极作为负极，可以制成圆筒形、方形、或者平板形的电池等各种形状的锂二次电池。而且其容量也不特别限定，本发明是可能适用于从精密机器等所用的小型的电池到混合动力型汽车等所用的大型电池。

其次，参照附图对本发明的锂二次电池用负极的制造方法进行详细地说明。

本发明的锂二次电池用负极的第一种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：如图 11A 所示，(i) 在集电体 2 上配置含有能够可逆地吸藏和放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层 3 的工序，和如图 11B 所示，(ii) 在负极材料层 3 的表面上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部 4 的工序。

另外，本发明的锂二次电池用负极的第二种制造方法是能够可逆地吸藏和放出锂的锂二次电池用负极的制造方法，其包括：如图 12A 所示，(I) 在集电体 2 上配置由锂非吸藏性材料构成的锂非吸藏部 4 的工序，和如图 12B 所示，(II) 在集电体 2 上以及锂非吸藏部 4 上配置含有能够可逆地吸藏以及放出锂的薄膜状的负极材料的负极材料层 3 的工序。

通过选定这样的制造方法，通过与充放电相伴的负极材料的剥离和裂开被抑制，内部电阻降低，由此可以得到充放电循环特性等特性高的锂二次电池用负极。另外，可以组合上述工序 (i) 以及 (ii)、上述工序 (I) 以及 (II)，也可以按照例如工序 (I)、工序 (II)、工序 (ii) 的顺序进行。在这种情况下，可以形成图 5 中所示的负极 1。

(实施例)

以下使用实施例更详细地说明本发明。另外，本发明不限于以下的

实施例。

本实施例中，制作试样 A～试样 N 的 14 种负极并组装至锂二次电池中，并对电池特性（充放电循环特性）进行评价。而且，制作试样 O 的负极作为比较例，进行同样的评价。首先，对各负极试样的制造方法进行说明。

（试样 A）

首先，采用使用 Ar 气等离子体的射频(RF)溅射法，使作为负极材料的硅薄膜（厚度：10μm）层叠在集电体（铜箔、厚度：10μm）上。对于试样 A，将硅薄膜直接作为负极材料层（在以后的试样中也是同样的）。

然后，在形成的硅薄膜（负极材料层）的表面上通过丝网印刷堆积含有聚偏二氟乙烯（PVDF）的锂非吸藏性材料（厚度 1.5μm），形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用将 PVDF 溶解在 N—甲基—2—吡咯烷酮（NMP）而成的溶液（浓度：3wt%）。而且，在硅薄膜的表面每 1cm² 上如图 7 所示均匀地形成 150 个平均直径为约 200μm（面积：约 0.031mm²）的大致圆形状的锂非吸藏部。

（试样 B）

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液，以平均线宽度 100μm、平均线间隔 1mm 的条纹状配置锂非吸藏部。

（试样 C）

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏

性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，采用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液，以平均线宽 50μm、平均线间隔 1mm 的格子状配置锂非吸藏部。

(试样 D)

首先，在集电体（铜箔、厚度 10μm）的表面上采用含有感光性树脂的锂非吸藏性材料通过光刻蚀法技术形成图案，形成锂非吸藏部。感光性树脂使用感光性聚酰亚胺树脂。配置的锂非吸藏部的形状是与试样 A 同样的大致圆形状（平均直径：约 200μm、面积：约 0.031mm²），在集电体的表面每 1cm² 上以厚度 1μm 均匀地形成约 150 个。

然后，采用使用 Ar 气体等离子体的 RF 溅射法，在集电体以及锂非吸藏部上层叠硅薄膜（厚度：10μm）作为负极材料。

(试样 E)

首先，在集电体（铜箔、厚度 10μm）的表面上，通过丝网印刷堆积含有 PVDF 的锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用在由 PVDF 溶解在 NMP 中而成的溶液（浓度：3wt%）中混合分散（浓度：3wt%）含氟涂布剂（DAIKIN 工業制 DAIFREE A441）而得到的溶液。而且，以平均线宽 100μm、平均线间隔 1mm 的条纹状形成锂非吸藏部（厚度：1.5μm）。

其次，与试样 D 同样地，在集电体以及锂非吸藏部上配置硅薄膜（厚度：10μm）作为负极材料。

(试样 F)

首先，与试样 D 同样地，在集电体的表面通过光刻蚀法形成含有感光性树脂的大致圆形状的锂非吸藏部，进一步形成负极材料层。然后，在负极材料层的表面上，与试样 A 同样地，进一步形成含有 PVDF 的大致圆形状的锂非吸藏部。在形成在负极材料层的表面上配置的锂非吸

藏部时，进行定位以使得与配置在集电体的表面上的锂非吸藏部的位置基本上对应（从与负极材料层的正面垂直的方向看时，与配置在集电体的表面上的大致圆形状的锂非吸藏部大体上重叠）。

(试样 G)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 130 个平均直径为约 $100\mu\text{m}$ （面积：约 0.0079mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 H)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 180 个平均直径为约 $250\mu\text{m}$ （面积：约 0.049mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 I)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 245 个平均直径为约 $250\mu\text{m}$ （面积：约 0.049mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 J)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 300 个平均直径为约 $250\mu\text{m}$ （面积：约 0.049mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 K)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 370 个平均直径为约 $250\mu\text{m}$ （面积：约 0.049mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 L)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过喷墨印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料（厚度 $1.5\mu\text{m}$ ），形成锂非吸藏部。在进行喷墨印刷时，使用与试样 A 同样的 PVDF — NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 28500 个平均直径为约 $20\mu\text{m}$ （面积：约 0.00031mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 M)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过丝网印刷堆积 PVDF 作为锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行丝网印刷时，使用与试样 A 同样的

PVDF—NMP 溶液。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 3 个平均直径为约 2mm（面积：约 3.1mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 N)

首先，与试样 A 同样地形成集电体和负极材料层的层叠体。其次，在形成的负极材料层的表面上，通过喷墨印刷堆积在其末端具有氟原子的氟系硅烷偶合剂 $\text{C}_n\text{F}_{n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ($n=6\sim 12$ 的混合物) 作为避开非水溶液的锂非吸藏性材料，形成锂非吸藏部。在进行喷墨印刷时，使用将氟系硅烷偶合剂溶解在异丙醇 (IPA) 中而得到的溶液 (浓度：1wt%)。而且，在硅薄膜的表面每 1cm^2 上如图 7 所示那样均匀地形成约 150 个平均直径为约 $200\mu\text{m}$ （面积：约 0.031mm^2 ）的大致圆形状的锂非吸藏部。

(试样 O、比较例)

与试样 A 同样地，采用使用 Ar 气体等离子体的 RF 溅射法，在集电体（铜箔、厚度： $10\mu\text{m}$ ）上层叠硅薄膜（厚度： $10\mu\text{m}$ ）作为负极材料。没有进行锂非吸藏部的配置。

其次，使用上述各负极试样制作如图 10 所示那样的锂二次电池，进行电池特性的评价。表示评价中所用的锂二次电池的制作方法。

按照如下所示制作锂二次电池中所用的正极。正极集电体使用铝箔（厚度： $15\mu\text{m}$ ）。正极材料使用钴酸锂 (LiCoO_2)。首先，使用亨舍尔混合机混合正极材料的粉末 100 重量份，作为导电剂的乙炔黑 2.5 重量份以及石墨 2.5 重量份。其次，将所得的混合物混合并分散至由作为粘接剂的 PVDF 溶解在 NMP 中而成的溶液 (浓度：3wt%) 中，制作正极材料糊剂。然后，将制作的正极材料糊剂涂布在正极集电体上，并使之干燥。然后，通过压延，得到正极材料层的厚度为 $70\mu\text{m}$ 、填充密度为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极。

将这样制作的负极以及正极、和由聚乙烯制多孔质薄膜构成的隔膜（厚度 20 μm ）进行层叠以使得通过负极以及正极挟持隔膜。另一方面，将 1 摩尔的六氟化磷酸锂（LiPF₆）溶解在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的混合溶剂（混合体积比=1: 2）中，制成非水电解质溶液。而且，将负极、正极以及隔膜的层叠体，和非水电解质溶液收容在不锈钢制的收容壳体中，并通过封口板以及绝缘密封垫进行封口，从而制作如图 10 所示的硬币型的锂二次电池。制作的锂二次电池的设计容量设定为 9.0mAh。

其次，就电池的评价方法进行说明。将上述那样制作的电池在温度为 20°C 下、以恒定电池（9.0mA）进行充电直至电池电压达到 4.2V 之后，以恒定电池（9.0mA）进行放电直至电池电压变成 3.0V，重复进行上述的充放电循环。而且，测定在第 1、10、50、200 以及 500 次循环下的电池的放电容量，由此评价电池的充放电循环特性。将结果示于表 1 中。另外，在表 1 中，也一并记录了上述各电池中所含有的在从与负极材料层的主面垂直的方向看时，负极材料层的主面上的上述锂非吸藏部所占有的比率（以下称之为面积被覆率）。

(表 1)

试样	放电容量 (mAh/电池)					面 积 被 覆 率 (%)	第 500 次循环的容量维 持率 (%)
	第 1 次循 环	第 10 次 循环	第 50 次 循环	第 200 次 循环	第 500 次循 环		
A	9.0	8.7	8.4	7.3	6.2	5	67
B	8.9	8.6	8.3	7.5	6.4	9	72
C	8.8	8.6	8.3	7.7	6.6	9	75
D	9.0	8.7	8.4	7.2	6.1	5	68
E	8.9	8.6	8.3	7.4	6.3	9	71
F	8.8	8.5	8.2	7.1	6.0	5	68
G	9.1	9.0	8.4	7.2	6.1	1	67
H	8.8	8.5	8.3	7.4	6.3	9	71
I	8.7	8.4	8.1	7.1	5.9	12	68
J	8.6	8.3	7.9	7.0	5.9	15	68
K	8.3	8.0	7.6	6.7	5.1	18	62
L	9.2	8.8	8.4	6.5	4.5	9	49
M	8.9	8.5	7.5	6.1	3.9	9	44
N	9.0	8.7	8.4	7.3	6.3	5	70
O(比较例)	9.3	9.0	8.6	6.5	3.9	0	42

如表 1 中所示可知，对于作为实施例的使用试样 A~N 的负极的电池，与作为比较例的使用试样 O 的负极的电池相比，初期的放电容量稍微变差，但是从第 500 循环的放电容量与第 1 循环的放电容量的比率算出的容量维持率大幅度改善。从该结果可知，通过配置锂非吸藏部，可以得到充放电循环特性提高的电池。

而且，采用面积被覆率为 1~15% 的试样 A~J、N 的负极的电池与采用面积被覆率为 18% 的试样 K 的负极的电池相比，放电容量以及容

量维持率得以提高。至于试样 K，面积被覆率超过 15%，在负极材料层中能够进行充放电反应的部位与试样 A~J、N 负极相比减少。因此认为，通过充放电时在前述部位集中地进行充放电反应，负极材料劣化，结果采用试样 K 的负极的电池的充放电循环特性与采用试样 A~J、N 的负极的电池相比劣化。

而且，采用各个锂非吸藏部的面积为 $0.001\text{mm}^2 \sim 3\text{mm}^2$ 的范围的试样 A, D, F~J, N 的负极的电池，与采用前述面积为约 0.00031mm^2 的试样 L 以及前述面积为约 3.1mm^2 的试样 M 的负极的电池相比，放电容量以及容量维持率提高。至于试样 L，可以认为，因为前述面积不足 0.001mm^2 ，不能有效地防止负极的变形，结果采用试样 L 的负极的电池的充放电循环特性与采用试样 A, D, F~J, N 的负极的电池相比劣化。另一方面，至于试样 M，可以认为，因为前述面积超过 3mm^2 ，在负极材料层中能够进行充放电反应的部位和不能够进行充放电反应的部位之间的边界变得清楚，在充放电时在前述边界附近的负极材料劣化，其结果采用试样 M 的负极的电池的充放电循环特性与采用试样 A, D, F~J, N 的负极的电池相比劣化。

另外，若在面积被覆率为 9% 的试样 B、试样 C、试样 H 的各试样间进行比较的话，可以知道锂非吸藏部的形状按照岛状、条纹状、格子状的顺序进行 500 次循环后的容量维持率提高。而且，若在试样 A、D、F 的各试样间进行比较的话，将锂非吸藏部配置在集电体的表面上的场合、配置在负极材料层的表面上的场合、和配置在集电体的表面以及负极材料层的表面两者上的场合之间没有看到实质的差别。

如以上所说明，根据本发明，可以提供充放电循环特性等特性高的锂二次电池。而且，可以提供可以实现这样的锂二次电池的锂二次电池用负极及其制造方法。

本发明的锂二次电池的用途是不特别限定的，例如从用于便携设备等的小型电池至用于混合动力汽车等的大型电池，不管容量如何，可以用于各种用途。

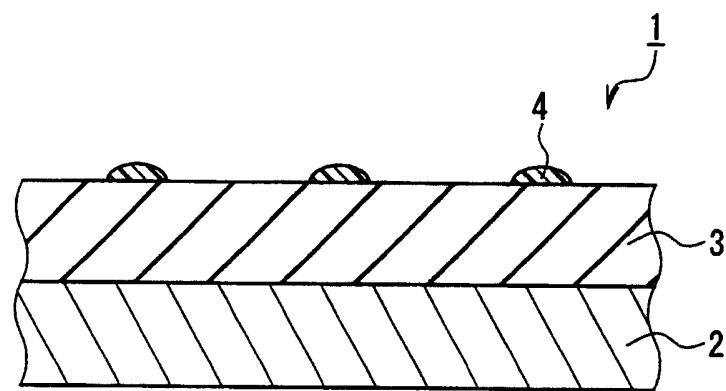


图 1

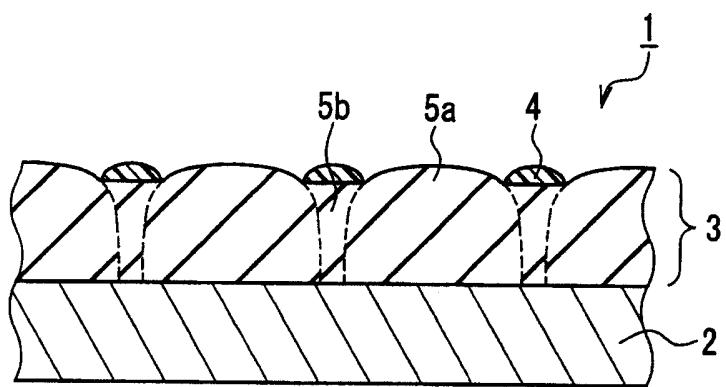


图 2

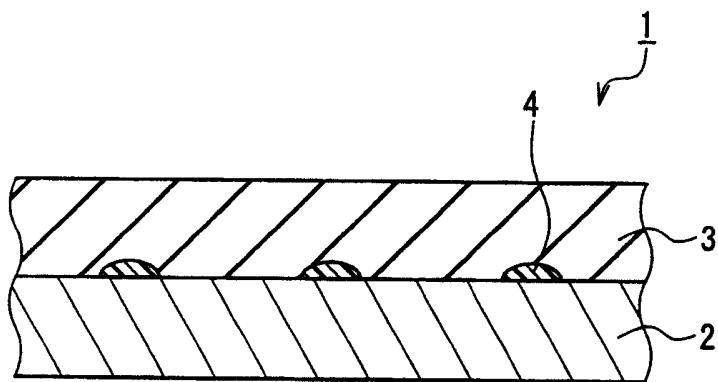


图 3

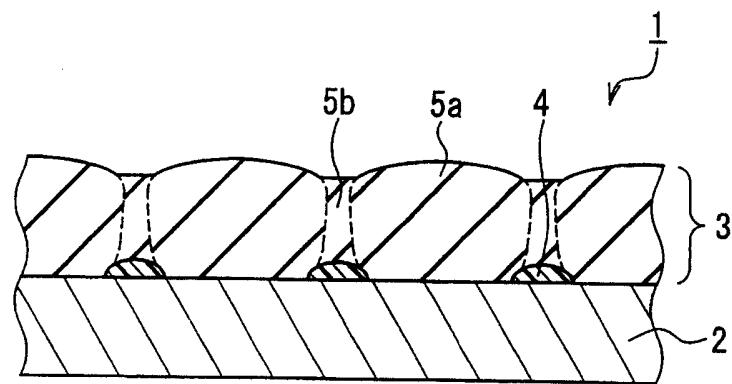


图4

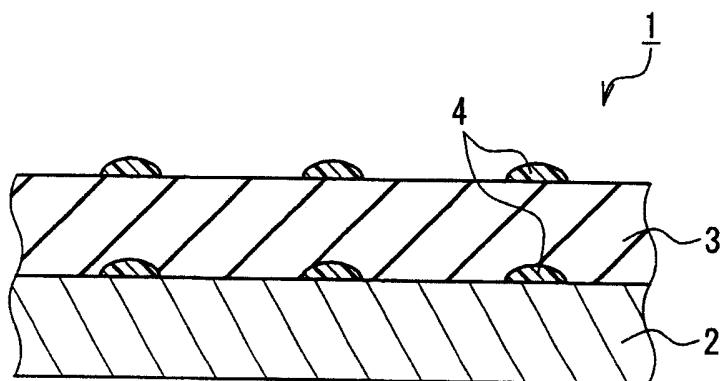


图5

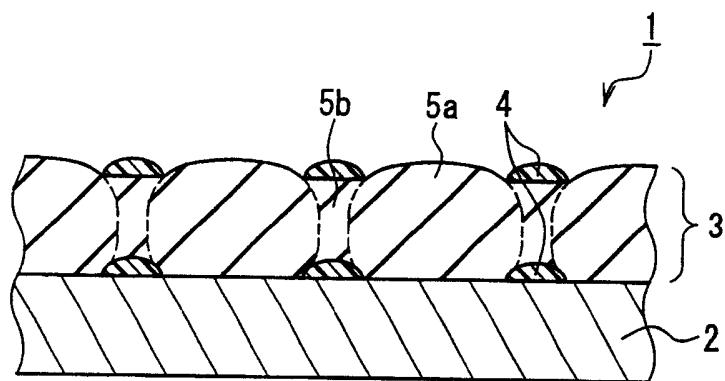


图6

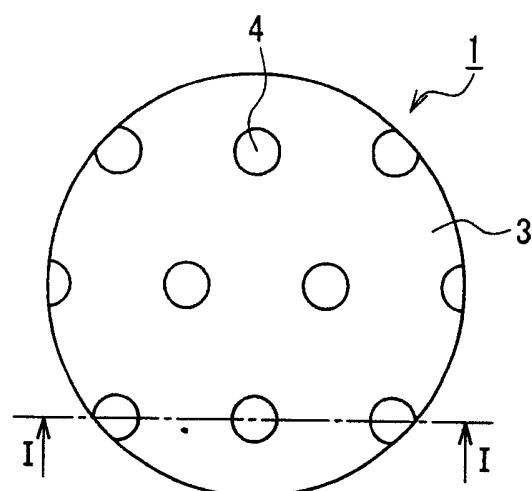


图7

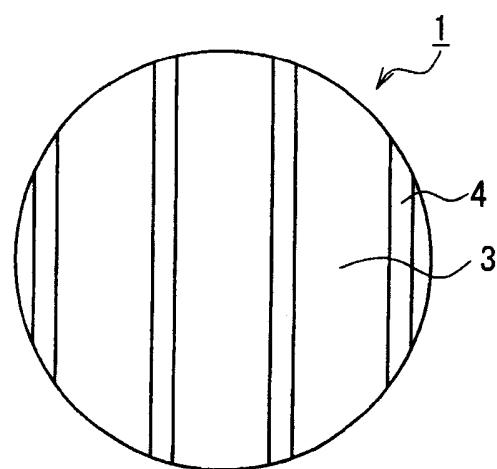


图8

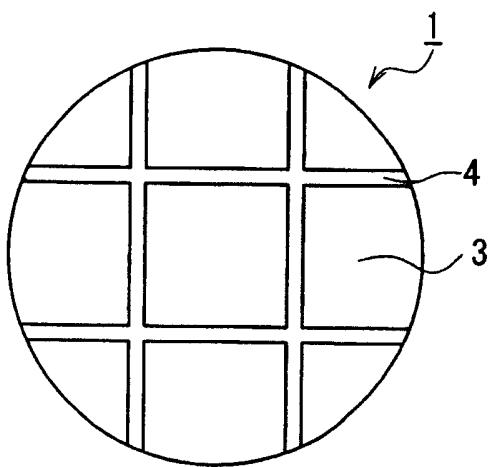


图9

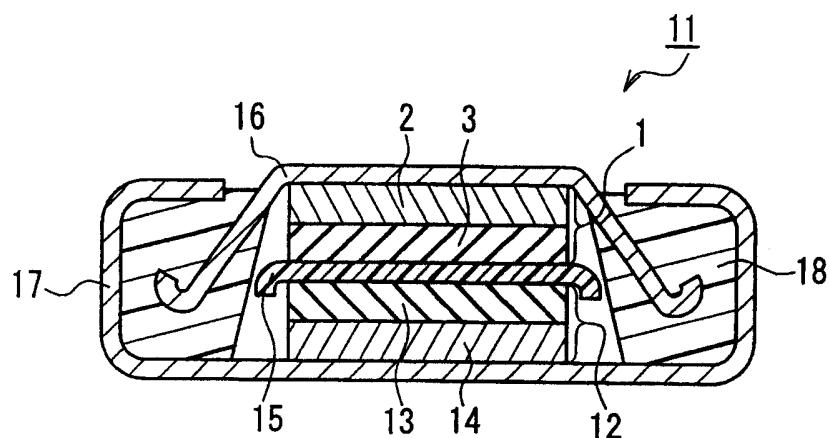


图10

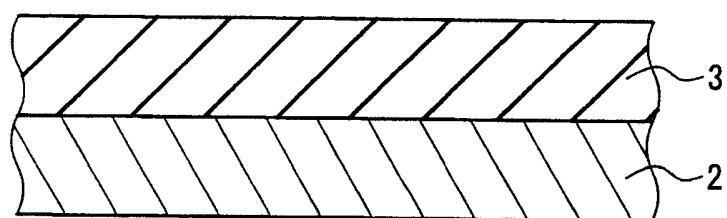


图11A

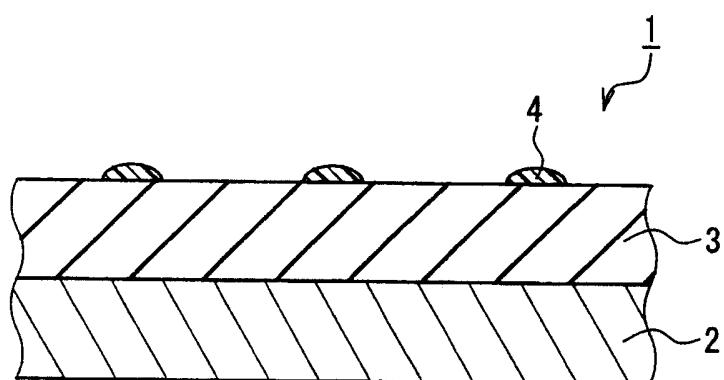


图11B

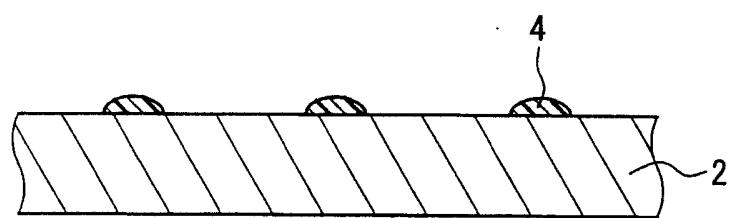


图12A

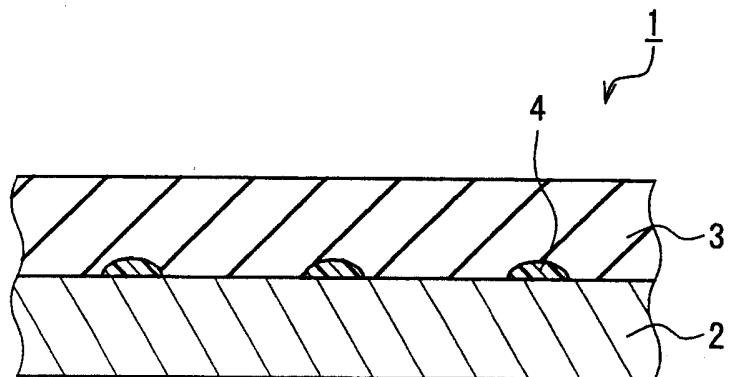


图12B