

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月2日(02.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/098043 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000975
- (22) 国際出願日: 2010年2月17日(17.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-046228 2009年2月27日(27.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社 (Panasonic Corporation) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本泰右 (YAMAMOTO, Taisuke). 宇賀治正弥 (UGAJI, Masaya). 木下昌洋 (KINOSHITA, Masahiro).
- (74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

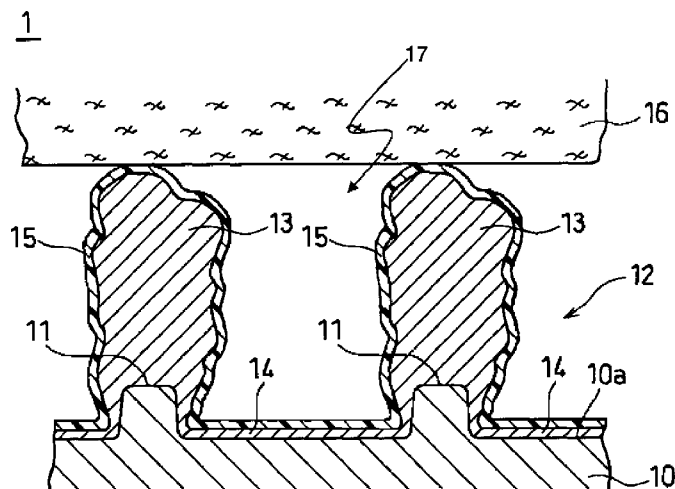
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode (1) for a nonaqueous electrolyte secondary battery, which comprises: a negative electrode collector (10); a negative electrode active material layer (12) that contains a plurality of columnar alloy-based active materials (13) that are so supported as to extend outward from the surface of the negative electrode collector (10) and capable of absorbing and desorbing lithium ions; and a polymer layer (15) that is formed on the outer surfaces of the columnar alloy-based active materials (13) and contains a lithium ion-transmitting resin. In the negative electrode (1) for a nonaqueous electrolyte secondary battery, the polymer layer (15) is formed to have such a thickness that the gaps (17) each formed between adjacent columnar alloy-based active materials (13) are not filled up with the polymer layer (15). Also disclosed is a nonaqueous electrolyte secondary battery which comprises the negative electrode (1) for a nonaqueous electrolyte secondary battery.

(57) 要約:

[続葉有]



負極集電体 10 と、負極集電体 10 の表面から外方に延びるように支持されて、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な複数の柱状の合金系活物質 13 とを含む負極活物質層 12 と、柱状の合金系活物質 13 の外表面に形成されて、リチウムイオン透過性樹脂を有するポリマー層 15 と、を備え、ポリマー層 15 は、隣り合う柱状の合金系活物質 13 同士の間形成される間隙 17 を埋めないような厚みで形成されている非水電解質二次電池用負極 1 及び非水電解質二次電池用負極 1 を備える非水電解質二次電池を提供する。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池に関する。
より詳しくは、本発明は主に、合金系活物質を含有する非水電解質二次電池用負極の改良に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、容量及びエネルギー密度が高く、小型化及び軽量化が容易なことから、電子機器、電気機器、輸送機器、工作機器、電力貯蔵機器等の電源として広く使用されている。代表的な非水電解質二次電池として、リチウムコバルト複合酸化物を含有する正極、黒鉛を含有する負極及びセパレータを備えるリチウムイオン二次電池が挙げられる。

[0003] また、黒鉛以外の負極活物質として、珪素、錫、これらの酸化物や合金等からなる合金系活物質が知られている。合金系活物質は、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵し、リチウムを可逆的に吸蔵及び放出する。合金系活物質は、高い放電容量を有している。例えば、珪素の理論放電容量は、黒鉛の理論放電容量の約 11 倍である。従って、負極活物質として合金系活物質を用いた非水電解質二次電池は、高容量である。

[0004] 負極活物質として合金系活物質を用いた非水電解質二次電池（以下「合金系二次電池」とする場合がある）は、使用初期には高性能を発揮する。しかし、合金系二次電池には、充放電回数の増加に伴い、電池自体の変形や膨れ、電極の劣化等が起り易くなり、電池性能が急激に低下するという問題があった。このような問題を解決するために、次のような方法が提案されている。

[0005] 特許文献 1 は、リチウム合金粒子を含有する負極活物質層の表面に、高分子支持体と架橋性モノマーとから形成された高分子フィルム層が形成された負極を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-197258号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、合金系活物質を含有する負極を備えた非水電解質二次電池において、サイクル特性及び高出力特性に優れ、充放電サイクル回数の増加に伴う、電池性能の急激な劣化が抑制された非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の非水電解質二次電池用負極は、負極集電体と、負極集電体の表面から外方に延びるように支持された、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な複数の柱状の合金系活物質とを含み、柱状の合金系活物質は、隣り合う柱状の合金系活物質同士が所定の間隔を保持するように負極集電体の表面に支持されており、柱状の合金系活物質の外表面は、リチウムイオン透過性樹脂を有するポリマー層で被覆されており、ポリマー層は、隣り合う柱状の合金系活物質同士の間に形成される間隙を埋めないような厚みで形成されていることを特徴とする。

[0009] また、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、正極と負極との間に介在するように配置されたリチウムイオン透過性絶縁層と、リチウムイオン伝導性非水電解質と、を備え、負極として前記非水電解質二次電池用負極を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明の非水電解質二次電池用負極を用いることにより、容量が高く、充放電サイクル回数が増加しても、劣化が起りにくい非水電解質二次電池が得られる。

[0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成及び内容の両方に関し、本願の他の目的及び特徴と併せ、図面を参照した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 本発明の第1実施形態である非水電解質二次電池用負極の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図2] 負極集電体の構成を模式的に示す上面図である。

[図3] 負極活物質層の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図4] 図3に示す負極活物質層を形成するための電子ビーム式真空蒸着装置の構成を模式的に示す側面透視図である。

[図5] 本発明の第2実施形態である非水電解質二次電池用負極の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図6] 本発明の第3実施形態である非水電解質二次電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図7] 負極集電体の製造方法を説明する工程図である。

[図8] 図7に示す製造方法により得られる負極集電体の要部の構成を模式的に示す上面図である。

[図9] 実施例1で得られた非水電解質二次電池用負極の断面を示す電子顕微鏡写真である。

[図10] 比較例2で得られた非水電解質二次電池用負極の断面を示す電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明者らは、合金系二次電池において、電池性能が急激に低下する原因について検討した。その結果、次の知見を得た。

合金系活物質は、リチウムの吸蔵及び放出に伴って膨張及び収縮し、比較的大きな応力を発生させる。このため、充放電回数が増加すると、合金系活物質からなる負極活物質層の表面及びその内部にクラックが発生する。クラックが発生した場合、もともと非水電解質に直接触れていなかった面（以下

「新生面」とする）が現れる。生成した直後の新生面は、高い反応性を有している。

[0014] そして、生成した直後の新生面と非水電解質とが接触した場合、新生面においてガスの発生を伴う副反応が起こることにより、副生物が生成する。この副生物は、電極表面に充放電反応を妨げる被膜を形成するために、電極の劣化の原因になる。また、発生したガスは、電池の膨れの原因になる。また、非水電解質が新生面での副反応によって消費されることにより、電池内の非水電解質の量が不足して、その結果、サイクル特性や高出力特性が急激に低下する。

[0015] これらの知見から、本発明者らは、負極集電体の表面に、複数の柱状合金系活物質（以下単に「柱状体」とも呼ぶ）を含む負極活物質層を形成し、柱状体間の間隙を維持しながら、柱状体の外表面にポリマー層を形成した非水電解質二次電池用負極を想到するに至った。

[0016] 合金系活物質からなる柱状体には、充放電サイクル回数の増加に伴って、新生面が生成する場合がある。この場合、柱状体の外表面にポリマー層が形成されていることにより、生成した直後の新生面と非水電解質との接触が顕著に抑制される。その結果、ガスや副生物の発生が抑制される。

[0017] [第1実施形態]

図1は、本発明の第1実施形態である非水電解質二次電池用負極1（以下単に「負極1」と呼ぶ）の構成を模式的に示す縦断面図である。図2は、図1に示す負極1に含まれる負極集電体10の構成を模式的に示す上面図である。図3は、図1に示す負極1に含まれる負極活物質層12の構成を模式的に示す縦断面図である。図4は、図3に示す負極活物質層12を形成するための電子ビーム式蒸着装置20の構成を模式的に示す側面透視図である。

[0018] 負極1は、負極集電体10、負極活物質層12及びポリマー層15を含む。

図2に示すように、負極集電体10の表面10aには、複数の凸部11が設けられている。なお、負極集電体10の両方の表面に複数の凸部11を設

けてもよい。また、負極集電体 10 の凸部 11 が形成されていないシート部分の厚みは特に制限はないが、通常は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、負極集電体 10 は、例えば、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、銅合金等の金属材料からなる。

[0019] 凸部 11 は、負極集電体 10 の厚み方向の表面 10a（以下単に「表面 10a」とする）から、負極集電体 10 の外方に向けて延びる突起である。本実施形態では、凸部 11 は、負極集電体 10 の表面 10a に千鳥配置されているが、それに限定されず、格子状配置、最密充填配置等でもよい。また、凸部 11 は、不規則的に配置されていてもよい。

[0020] 凸部 11 の高さは、平均高さとして好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。凸部 11 の高さは、負極集電体 10 の厚み方向の断面において定義される。負極集電体 10 の断面は、凸部 11 の延びる方向における最先端点を含む断面とする。負極集電体 10 の断面において、前記最先端点から表面 10a に降ろした垂線の長さが、凸部 11 の高さである。凸部 11 の平均高さは、例えば、負極集電体 10 の断面を走査型電子顕微鏡で観察して所定個数（例えば 10 個 $\sim$ 100 個）の凸部 11 の高さを測定し、得られる測定値の平均値として求められる。

[0021] 凸部 11 の幅は、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。凸部 11 の幅は、負極集電体 10 の断面において、表面 10a に平行な方向における凸部 11 の最大長さである。凸部 11 の幅も、凸部 11 の高さと同様に、所定個数の凸部 11 の最大長さを測定し、測定値の平均値として求められる。

なお、全ての凸部 11 を同じ高さ及び／又は同じ幅に形成する必要はない。

[0022] 凸部 11 の形状は、本実施形態では菱形であるが、それに限定されず、円形、多角形、楕円形、平行四辺形、台形等でもよい。凸部 11 の形状は、表面 10a を水平面に一致させた状態での、凸部 11 の鉛直方向上方からの正投影図における形状である。

[0023] 凸部 11 は、本実施形態では頂部（凸部 11 の成長方向の先端部）が平面

であり、この平面は表面 10a にほぼ平行である。この平面には、ミクロンサイズ又はナノサイズの凹凸があってもよい。凸部 11 の頂部が平面であることにより、凸部 11 と柱状体 13 との接合強度が高まる。この平面が表面 10a にほぼ平行であることにより、前記接合強度がさらに高まる。

[0024] 凸部 11 の個数及び凸部 11 の軸線間距離は、凸部 11 の寸法（高さ、幅等）、凸部 11 表面に形成される柱状体 13 の寸法等に応じて適宜選択される。凸部 11 の個数は、好ましくは 1 万個/cm²～1000 万個/cm²である。凸部 11 の軸線間距離は、好ましくは 2～100 μm である。なお、負極集電体 10 が帯状の長尺物である場合、負極集電体 10 の幅方向における凸部 11 の軸線間距離は 4～30 μm、負極集電体 10 の長手方向における凸部 11 の軸線間距離は 4～40 μm であることが好ましい。

[0025] 凸部 11 の軸線は、凸部 11 の形状が円形である場合は、その円を内包できる最小の真円の中心を通り、表面 10a に垂直な方向に延びる仮想線である。凸部 11 の形状が楕円形である場合は、凸部 11 の軸線は、前記楕円形の長軸と短軸との交点を通り、表面 10a に垂直な方向に延びる仮想線である。凸部 11 の形状が菱形、多角形、平行四辺形又は台形である場合は、凸部 11 の軸線は、前記各図形の対角線の交点を通り、表面 10a に垂直な方向に延びる仮想線である。

[0026] 凸部 11 は、その表面（頂部及び側面）に少なくとも 1 つの突起を有していてもよい。これにより、凸部 11 と柱状体 13 との接合強度がさらに高まり、柱状体 13 の凸部 11 からの剥離が一層顕著に抑制される。突起は、凸部 11 表面から外方に延び、凸部 11 よりも寸法が小さい。突起の立体形状には、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状、針状、襞状（一方向に延びる山脈状）等がある。凸部 11 の側面に形成される襞状の突起は、凸部 11 の周方向及び成長方向のいずれに延びていてもよい。

[0027] 負極集電体 10 は、金属板に凹凸を形成する技術を利用して製造できる。金属板には、金属箔、金属シート、金属フィルム等を使用できる。金属板の材質は、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、銅、銅合金等の金属材料である。

。金属板に凹凸を形成する技術には、ローラ加工法がある。

[0028] ローラ加工法では、複数の凹部が表面に形成されたローラ（以下「凸部用ローラ」とする）を用いて、金属板を機械的にプレス加工する。これにより、金属板の表面に、凹部の寸法、その内部空間の形状、個数及び配置に対応する凸部１１が形成された負極集電体１０が得られる。

[0029] ２つの凸部用ローラをそれぞれの軸線が平行になるように圧接させ、金属板をその圧接部に通過させて加圧すると、厚み方向の両方の表面に凸部１１が形成された負極集電体１０が得られる。凸部用ローラと表面が平滑のローラとをそれぞれの軸線が平行になるように圧接させ、金属板をその圧接部に通過させて加圧すると、厚み方向の片方の表面に凸部１１が形成された負極集電体１０が得られる。ローラの圧接圧は金属板の材質及び厚み、凸部１１の形状及び寸法、負極集電体１０の厚みの設定値等に応じて適宜選択される。

[0030] ローラ加工を行う前又は後に、金属板に粗面化処理を施しても良い。これにより、凸部１１の頂部に粗面を形成できる。その結果、凸部１１と柱状体１３との接合強度が一層向上する。粗面化処理の具体例としては、粗化めっき、エッチング等が挙げられる。

[0031] 凸部用ローラは、表面に凹部が形成されたセラミックローラである。セラミックローラは、芯用ローラと溶射層とを含む。芯用ローラには、鉄製ローラ、ステンレス鋼製ローラ等を使用できる。溶射層は、芯用ローラ表面に、酸化クロム等のセラミック材料を均一に溶射することにより形成できる。溶射層に凹部が形成される。凹部の形成には、セラミック材料等の成形加工用レーザを使用できる。

[0032] 別形態の凸部用ローラは、芯用ローラ、下地層及び溶射層を含む。芯用ローラはセラミックローラの芯用ローラと同じものである。下地層は芯用ローラ表面に形成される樹脂層である。下地層表面に凹部が形成される。下地層は、樹脂シート的一方の表面に凹部を形成した後、この樹脂シートの凹部が形成されていない面と芯用ローラ表面とが接触するように、この樹脂シート

を芯用ローラに巻き付けて接着することにより形成される。

[0033] 下地層の材料としては、機械的強度の高い合成樹脂を使用する。このような合成樹脂の具体例としては、例えば、不飽和ポリエステル、熱硬化性ポリイミド、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

[0034] 溶射層は、酸化クロム等のセラミック材料を下地層表面の凹凸に沿うように溶射することにより形成される。従って、下地層に形成される凹部は、凸部 11 の設計寸法よりも溶射層の層厚分だけ大きめに形成するのが好ましい。

[0035] 別形態の凸部用ローラは、芯用ローラ及び超硬合金層を含む。芯用ローラはセラミックローラの芯用ローラと同じものである。超硬合金層は芯用ローラの表面に形成され、炭化タングステン等の超硬合金を含む。超硬合金層は、焼き嵌め又は冷やし嵌めにより形成できる。焼き嵌めは、円筒状の超硬合金を暖めて膨張させ、芯用ローラに嵌めることである。冷やし嵌めは、芯用ローラを冷却して収縮させ、円筒状の超硬合金に挿入することである。超硬合金層の表面には、レーザ加工によって凹部が形成される。

[0036] 別形態の凸部用ローラは、凹部が表面に形成された硬質鉄系ローラである。硬質鉄系ローラは、少なくとも表層部がハイス鋼、鍛鋼等からなるローラである。ハイス鋼は、鉄にモリブデン、タングステン、バナジウム等の金属を添加し、熱処理して硬度を高めた鉄系材料である。鍛鋼は、鋼塊又は鋼片を加熱し、鍛造又は圧延及び鍛造して鍛錬成形し、さらに熱処理することにより製造される鉄系材料である。鋼塊は、溶鋼を鋳型に鋳込むことにより製造される。鋼片は、鋼塊から製造される。鍛造は、プレス及びハンマーにより行われる。凹部は、レーザ加工により形成される。

[0037] 本実施形態では、凸部 11 が規則的に形成された負極集電体 10 を使用するが、それに限定されず、凸部 11 が不規則に形成された負極集電体を用いることもできる。このような負極集電体は、例えば、金属板に粗化めっき、

エッチング等を施すことにより作製できる。ここで、金属板は、ローラ加工法で用いるものと同じものを使用できる。

[0038] 負極 1 において、負極活物質層 1 2 は、図 1 及び図 3 に示すように、複数の柱状体 1 3 と複数の薄膜状の合金系活物質（以下単に「薄膜部」とも呼ぶ） 1 4 とを含む。複数の柱状体 1 3 及び薄膜部 1 4 は、例えば、気相法により同時に形成できる。具体的な形成方法については、柱状体 1 3 及び薄膜部 1 4 の構成を説明した後に、詳述する。

[0039] 柱状体 1 3 は、合金系活物質からなり、凸部 1 1 表面に支持され、凸部 1 1 表面から負極集電体 1 0 の外方に向けて延びる。柱状体 1 3 は、負極集電体 1 0 の表面 1 0 a に対して垂直な方向又は前記垂直な方向に対して傾斜した方向に延びる。柱状体 1 3 の外表面には、ポリマー層 1 5 が形成されている。

[0040] 柱状体 1 3 の高さは、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ である。柱状体 1 3 の高さは、柱状体 1 3 の頂部の最先端点から凸部 1 1 の頂部表面に降ろした垂線の長さである。柱状体 1 3 の高さは、負極 1 の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡、レーザ顕微鏡等で観察し、所定個数（例えば 10 個 $\sim$ 100 個）の柱状体 1 3 の高さを測定し、得られた測定値の平均値として求められる。

[0041] 柱状体 1 3 が低すぎる場合には、柱状体 1 3 のリチウム吸蔵能力が不十分になり、柱状体 1 3 による電池の容量及び出力を向上させる効果が低下するおそれがある。柱状体 1 3 が高すぎる場合には、柱状体 1 3 に含まれる合金系活物質の膨張時に発生する応力が大きくなりすぎ、負極集電体 1 0 及び負極 1 の変形、柱状体 1 3 の凸部 1 1 からの剥離等が起こるおそれがある。

[0042] 柱状体 1 3 は気相法により形成されるので、柱状体 1 3 の外表面は適度な表面粗度を有している。これにより、柱状体 1 3 とポリマー層 1 5 との密着性が高まる。そして、柱状体 1 3 に含有される合金系活物質が体積変化を繰り返しても、ポリマー層 1 5 の柱状体 1 3 からの剥離が抑制される。その結果、ポリマー層 1 5 による、新生面の保護効果が長期にわたって持続する。

[0043] ポリマー層 15 が外表面に形成された、隣り合う一対の柱状体 13 の間には間隙 17 が存在している。この間隙 17 が、合金系活物質の体積変化による応力を緩和する。その結果、柱状体 13 の凸部 11 からの剥離、負極集電体 10 及び負極 1 の変形等が抑制される。間隙 17 は、非水電解質を保持する機能をも有している。これにより、電池性能の高水準での安定化を図ることができる。

[0044] また、ポリマー層 15 が外表面に形成された柱状体 13 間の間隙 17 は、寸法が $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の微細な空間であるため、この部分に非水電解質が貯留され易い。間隙 17 に貯留された非水電解質は、ポリマー層 15 を介して柱状体 13 及び薄膜部 14 に接触するとともに、セパレータ 16 とも接触している。このため、柱状体 13 及び薄膜部 14 に含有される合金系活物質と非水電解質とが十分に接触する。これにより、電池の高出力特性等を、高水準で安定させることが可能になる。

[0045] これらのことにより、生成した直後の新生面と非水電解質との副反応が抑制され、負極 1 の寿命短縮、負極 1 及び電池の変形、電池性能の急激な低下等の原因になる副生物及びガスの生成量が顕著に少なくなる。その結果、合金系活物質の長所（高容量）が十分に発揮され、高容量及び高出力で、サイクル特性や高出力特性に優れ、耐用寿命の長い非水電解質二次電池が得られる。

[0046] 柱状体 13 は、複数層の合金系活物質の塊（以下、単に「塊」とも呼ぶ）が積層されてなる積層体であることが好ましい。具体的には、例えば、図 3 に示すような、合金系活物質の塊 13a、13b、13c、13d、13e、13f、13g、13h の積層体である柱状体 13 が挙げられる。なお、柱状体 13 は 8 層からなるが、塊の層数は特に限定されない。

[0047] このような積層体である柱状体 13 は、次のようにして形成される。まず、凸部 11 の頂部及びそれに続く側面の一部を被覆するように塊 13a を形成する。次に、凸部 11 の残りの側面及び塊 13a の頂部表面の一部を被覆するように塊 13b を形成する。すなわち、図 3 において、塊 13a は凸部

11の頂部を含む一方の端部に形成される。一方、塊13bは部分的には塊13aに重なるが、塊13aに重ならない部分は凸部11の他方の端部に形成される。

[0048] さらに、塊13aの頂部表面の残り及び塊13bの頂部表面の一部を被覆するように塊13cを形成する。すなわち、塊13cを主に塊13aに接するように形成する。さらに、塊13dを主に塊13bに接するように形成する。以下同様にして、塊13e、13f、13g、13hを交互に積層することによって、柱状体13が形成される。なお、このような製造方法によれば、隣り合う柱状体13同士の間には薄膜部14を同時に形成することもできる。このような薄膜部14は、電池容量の向上に寄与する。

[0049] 薄膜部14は、柱状体13と同じ合金系活物質からなり、柱状体13が形成されていない負極集電体10の表面10aに形成されている。より具体的には、薄膜部14は、凸部11間の表面10aに形成されている。負極1の厚み方向において、薄膜部14の一方の表面は負極集電体10に密着しているが、他方の表面（外表面）は柱状体13間の間隙17に面している。薄膜部14の間隙17に面する外表面には、ポリマー層15が形成されている。

[0050] すなわち、薄膜部14の外表面もポリマー層15により覆われている。また、薄膜部14は、気相法により形成されるので、その外表面は適度な表面粗度を有している。これにより、薄膜部14に含有される合金系活物質が体積変化を繰り返しても、ポリマー層15の薄膜部14からの剥離が抑制される。また、薄膜部14は、ポリマー層15を介して、柱状体13間の間隙17に面しているので、合金系活物質の体積変化に伴って発生する応力が緩和される。

[0051] これらのことにより、充放電サイクル回数の増加に伴って、薄膜部14に新生面が生成しても、生成した直後の新生面と非水電解質との接触による副反応が抑制される。そして、負極1の寿命短縮、負極1及び電池の変形、電池の膨れ、電池性能の低下等の原因になる副生物やガスの生成量が顕著に少なくなる。その結果、合金系活物質の長所（高容量）が十分に発揮され、高

容量及び高出力で、サイクル特性や高出力特性に優れ、耐用寿命の長い非水電解質二次電池が得られる。

[0052] 薄膜部 14 の厚みは、通常、柱状体 13 の高さよりも小さく、 $0.01\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。薄膜部 14 の厚みが小さすぎると、薄膜部 14 のリチウム吸蔵能力が不十分になり、薄膜部 14 による電池の容量及び出力を向上させる効果が低下するおそれがある。また、薄膜部 14 の厚みが小さすぎることにより、表面 10a への Li 析出等が起る可能性が生じる。薄膜部 14 の厚みが大きすぎると、薄膜部 14 に含まれる合金系活物質の膨張時に発生する応力が大きくなり、負極集電体 10 及び負極 1 の変形等が起こるおそれがある。

[0053] 柱状体 13 及び薄膜部 14 に含有される合金系活物質は、負極電位下で、充電時にリチウムと合金化してリチウムイオンを吸蔵し、かつ放電時にリチウムイオンを放出する物質である。合金系活物質は、非晶質又は低結晶性であることが好ましい。合金系活物質としては、珪素系活物質、錫系活物質等が挙げられる。合金系活物質は、1 種を単独で使用でき又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

[0054] 珪素系活物質としては、珪素、珪素化合物、これらの部分置換体、前記した珪素化合物や部分置換体の固溶体等が挙げられる。

珪素酸化物としては、式 SiO_a ($0.05 < a < 1.95$) で表される珪素酸化物、式 SiC_b ($0 < b < 1$) で表される珪素炭化物、式 SiN_c ($0 < c < 4/3$) で表される珪素窒化物、珪素と異種元素 (A) との合金等が挙げられる。異種元素 (A) としては、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Zn、Ge、In、Sn、Ti 等が挙げられる。部分置換体は、珪素及び珪素化合物に含まれる珪素原子の一部が、異種元素 (B) で置換された化合物である。異種元素 (B) としては、B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn 等が挙げられる。これらの中では、珪素及び珪素化合物が好ましく、珪素及び珪素酸化物が更に好ましい。

[0055] 錫系活物質としては、錫、式 SnO_d ($0 < d < 2$) で表される錫酸化物、二酸化錫 (SnO_2)、錫窒化物、 Ni-Sn 合金、 Mg-Sn 合金、 Fe-Sn 合金、 Cu-Sn 合金、 Ti-Sn 合金等の錫含有合金、 SnSiO_3 、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 等の錫化合物、前記した錫酸化物、錫窒化物や錫化合物の固溶体等が挙げられる。錫系活物質の中では、錫酸化物、錫含有合金、錫化合物等が好ましい。

[0056] 柱状体 13 及び薄膜部 14 は、気相法により形成される。気相法の具体例としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザアブレーション法、化学気相成長法、プラズマ化学気相成長法、溶射法等が挙げられる。これらの中でも、真空蒸着法が好ましい。以下に、真空蒸着法による柱状体 13 及び薄膜部 14 の形成を、さらに具体的に説明する。

[0057] 柱状体 13 及び薄膜部 14 は、例えば、図 4 に示す電子ビーム式真空蒸着装置 20 (以下単に「蒸着装置 20」とする) によって形成できる。

蒸着装置 20 は、チャンバ 21、第 1 配管 22、固定台 23、ノズル 24、ターゲット 25、電源 26、電子ビーム発生装置 30、及び第 2 配管 (不図示) を含む。

[0058] チャンバ 21 は耐圧性容器であり、その内部空間に第 1 配管 22、固定台 23、ノズル 24、ターゲット 25 及び電子ビーム発生装置 30 を収容する。

第 1 配管 22 は、一端がノズル 24 に接続され、他端がチャンバ 21 の外方に延びてマスフローコントローラ (不図示) を介して原料ガスボンベ又は原料ガス製造装置 (いずれも不図示) に接続される。第 1 配管 22 は、ノズル 24 に原料ガスを供給する。原料ガスには、酸素、窒素等を使用する。

[0059] 固定台 23 は、回転自在に支持される板状部材であり、その厚み方向の一方の表面に負極集電体 10 を固定できる。固定台 23 は、図 4 における実線で示す位置と一点鎖線で示す位置との間を回転する。実線で示す位置では、固定台 23 と水平線 28 との成す角の角度が $(90 - \omega)^\circ = \theta^\circ$ である。一点鎖線で示す位置では、固定台 23 と水平線 28 との成す角の角度が (1

80-θ)°である。鉛直線27と垂直線29との成す角の角度 ω° は合金系活物質原料の蒸気の入射角である。垂直線29は、鉛直線27と固定台23との交点を通り、固定台23表面に垂直な直線である。角度 ω° は凸部11及び柱状体13の寸法等に応じて適宜選択できる。

[0060] ノズル24は、固定台23とターゲット25との間に設けられ、第1配管22の一端が接続され、原料ガスをチャンバ21内に放出する。ターゲット25は合金系活物質の原料を収容する。電子ビーム発生装置30は、ターゲット25に収容される合金系活物質の原料に電子ビームを照射して加熱する。これにより、合金系活物質の原料の蒸気が発生する。この蒸気は、負極集電体10に向けて上昇し、ノズル24から放出されるガスと混合される。

[0061] 電源26はチャンバ21の外部に設けられ、電子ビーム発生装置30に電圧を印加する。第2配管は、チャンバ21内の雰囲気になるガスを導入する。なお、蒸着装置20と同じ構成を有する電子ビーム式真空蒸着装置が、例えば、アルバック（株）から市販されている。

[0062] 負極集電体10の表面10aに、珪素酸化物からなる柱状体13及び薄膜部14を形成する場合を例に採り、蒸着装置20の動作を説明する。

蒸着装置20によれば、まず、負極集電体10を固定台23に固定し、チャンバ21内部に酸素（原料ガス）を導入する。次に、ターゲット25に電子ビームを照射し、珪素（合金系活物質原料）の蒸気が発生させる。蒸気は鉛直方向上方に上昇し、ノズル24周辺で酸素と混合される。蒸気と酸素との混合物はさらに上昇し、固定台23に固定された負極集電体10の表面10aに供給される。これにより、凸部11の表面に、珪素酸化物からなる柱状体13が形成され、負極集電体10の凸部11が形成されていない表面10aに、珪素酸化物からなる薄膜部14が形成される。

[0063] このとき、固定台23を実線の位置に配置することにより、凸部11表面に図3に示す塊13aを形成する。次に、固定台23を一点鎖線の位置に回転させ、図3に示す塊13bを形成する。このように固定台23の位置を交互に回転させることにより、図3に示す8つの塊13a、13b、13c、

13 d、13 e、13 f、13 g、13 hの積層体である柱状体13が、複数の凸部11の表面に同時に形成される。それとともに、負極集電体10の凸部11が形成されていない表面10aには、薄膜部14が形成される。これにより、負極活物質層12が形成され、負極1が得られる。

[0064] 合金系活物質が、例えば SiO_a ($0.05 < a < 1.95$) で表される珪素酸化物である場合、柱状体13の成長方向に酸素の濃度勾配が出来るように、柱状体13を形成してもよい。具体的には、負極集電体10に近い部分で酸素含有割合を高くし、負極集電体10から遠ざかるに従って、酸素含有割合を減らせばよい。これにより、凸部11と柱状体13との接合強度及び表面10aと薄膜部14との接合強度をさらに高めることができる。ノズル24から原料ガスを供給しない場合は、例えば、珪素又は錫からなる柱状体13及び薄膜部14が形成される。

[0065] なお、柱状体13及び薄膜部14の外表面にポリマー層15を形成する前に、柱状体13及び薄膜部14に不可逆容量に相当する量のリチウムを蒸着させてもよい。

[0066] ポリマー層15は、柱状体13の外表面及び薄膜部14の外表面のほぼ全面に形成されている。ポリマー層15は、隣り合う柱状体13同士の間にある間隙17を埋めないような厚みに形成されている。さらに、ポリマー層15は、負極集電体10の凸部11及び薄膜部14が形成されていない表面10a（以下「非形成面」とする）にも形成することができる。非形成面のポリマー層15は、特に設ける必要はないが、例えば、リチウムイオンが非形成面に金属リチウムとして析出し、電池容量が低下するのを防止するのに有効である。

[0067] ポリマー層15の厚みは、ポリマー層15を形成する部位に応じて適宜選択できる。例えば、柱状体13頂部表面では、ポリマー層15を比較的厚く形成するのが好ましい。これは、次のような理由による。柱状体13が延びる方向を縦方向、それに垂直な方向を横方向とする。横方向における柱状体13の膨張は、柱状体13間の間隙17により緩和される。一方、縦方向に

おいては柱状体 13 の頂部はセパレータ 16 に当接し、柱状体 13 の縦方向の膨張を緩和する空間が少ない。従って、ポリマー層 15 を比較的厚めに形成することにより、ポリマー層 15 の弾性により、柱状体 13 の縦方向の膨張を緩和できる。

[0068] 柱状体 13 側面では、ポリマー層 15 の厚みが、最も小さな間隙幅の 1/2 未満になるように形成されるのが好ましい。これにより、ポリマー層 15 が外表面に形成された柱状体 13 が膨張した場合でも、柱状体 13 同士の接触による応力が緩和され、ポリマー層 15 の柱状体 13 からの剥離及び柱状体 13 の凸部 11 からの剥離が抑制される。さらに、非水電解質が、柱状体 13 間の間隙 17 に流入し易くなる。

[0069] 間隙幅とは、負極 1 の厚み方向の断面において、負極集電体 10 の表面 10a に平行な方向における間隙 17 の長さである。間隙幅は、好ましくは $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ である。

[0070] 間隙幅が小さすぎると、柱状体 13 が膨張した場合に、柱状体 13 同士の接触による応力が大きくなりすぎ、ポリマー層 15 の柱状体 13 からの剥離及び柱状体 13 の凸部 11 からの剥離が起こるおそれがある。また、柱状体 13 間の間隙 17 への非水電解質の流入が抑制されるおそれがある。その結果、電池性能が低下するおそれがある。間隙幅が大きすぎると、間隙 17 の非水電解質の保持性の低下、柱状体 13 の個数の減少等から、電池性能が低下するおそれがある。

[0071] また、薄膜部 14 外表面では、ポリマー層 15 は比較的薄く形成するのが好ましい。薄膜 14 は、その厚みが比較的薄いので、その膨張応力は柱状体 13 の膨張応力よりも小さい。さらに、薄膜部 14 の上部には、膨張応力を緩和する間隙 17 が存在する。従って、ポリマー層 15 を薄くしても、ポリマー層 15 を形成する効果が十分に発揮される。

[0072] ポリマー層 15 の厚みは、ポリマー層 15 の形成部位に応じて適宜選択されるが、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲から選択するのが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲から選択するのがさらに好ましい。例えば、柱状体 1

3側面及び薄膜部14外表面に形成されるポリマー層15の厚みを、好ましくは0.01~10 μ m、さらに好ましくは0.1~5 μ mとし、柱状体13頂部に形成されるポリマー層15の厚みを、好ましくは3~20 μ m、さらに好ましくは5~20 μ mとすればよい。柱状体13頂部に形成されるポリマー層15は、柱状体13側面及び薄膜部14外表面に形成されるポリマー層15よりも厚くするのがよい。また、負極集電体10の非形成面のポリマー層15も、0.01~10 μ m程度の厚みを有していればよい。

[0073] ポリマー層15が薄すぎると、合金系活物質の体積膨張に対するポリマー層15の追従性が低下し、ポリマー層15と柱状体13及び薄膜部14との密着性が低下するおそれがある。その結果、ポリマー層15による、新生面の保護効果が低下するおそれがある。また、ポリマー層15が厚すぎると、ポリマー層15のイオン透過性が低下し、電池の出力特性、サイクル特性、保存特性等が低下するおそれがある。

[0074] ポリマー層15は主成分が合成樹脂であるため、適度な機械的強度と柔軟性とを併せ持っている。従って、ポリマー層15は、合金系活物質の体積膨張に追従しながらも、変形等を起こし難い。このため、柱状体13及び薄膜部14とポリマー層15との密着が、電池の使用可能期間の全般にわたって維持される。その結果、充放電回数の増加に伴って新生面が生成した場合でも、生成した直後の新生面と非水電解質との接触を抑制できる。

[0075] ポリマー層15の空孔率は、好ましくは10%~70%、より好ましくは15%~60%、さらに好ましくは20%~35%である。空孔率が小さすぎると、ポリマー層15のイオン伝導抵抗が大きくなり、高出力特性等が低下する恐れがある。一方、空孔率が大きすぎると、ポリマー層15の機械的強度が低くなり、ポリマー層15の柱状体13及び薄膜部14からの剥離が起こり易くなるおそれがある。

[0076] 空孔率は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察により求めることができる。より具体的には、まず、SEM観察により画像処理を行って、負極活物質層12の厚さ方向の断面の画像を得る。この画像から、間隙17の合計

面積（A）、及び柱状体 13 の表面を被覆するポリマー層 15 の合計面積（B）を測定する。空孔率は、得られた測定値を用い、下記式から算出される。

$$\text{空孔率（\%）} = \{ (A - B) / (A) \} \times 100$$

[0077] また、空孔率は、水銀ポロシメータを用いて測定することが出来る。水銀ポロシメータを用いた空孔率の測定においては、水銀がポリマー層 15 内部の空隙に侵入する。その際、空孔率（%）は、 $100 \times \{ \text{空隙に侵入した水銀の体積} / (\text{ポリマー層 15 の真体積} + \text{空隙に侵入した水銀の体積}) \}$ として計算される。ポリマー層 15 の真体積は、ポリマー層 15 の質量とポリマー層 15 を構成する合成樹脂の比重から計算できる。

[0078] ポリマー層 15 は、リチウムイオン透過性を有し、さらにリチウムイオン伝導性を有することができる。例えば、ポリマー層 15 の主成分であるリチウムイオン透過性樹脂が、非水電解質との接触により膨潤してリチウムイオン伝導性を示す場合は、ポリマー層 15 は、リチウムイオン伝導性を示す。また、ポリマー層 15 が主成分であるリチウムイオン透過性樹脂と共にリチウム塩を含有する場合も、ポリマー層 15 はリチウムイオン伝導性を示す。リチウムイオン伝導性のポリマー層 15 を形成すれば、ポリマー層 15 による電池反応の障害が抑制される。

[0079] ポリマー層 15 は、リチウムイオン透過性樹脂を含有し、必要に応じてリチウム塩を含有してもよい。リチウムイオン透過性樹脂とは、例えば、フィルム形状に成形した場合に、リチウムイオンの透過が可能な細孔を有する多孔質体になる合成樹脂である。リチウムイオン透過性樹脂の中でも、非水電解質との接触により膨潤してリチウムイオン伝導性を示す樹脂（以下「リチウムイオン伝導性樹脂」とすることがある）がさらに好ましい。電池の組立時に、リチウムイオン伝導性樹脂を含有するポリマー層と非水電解質とが接触することにより、リチウムイオン伝導性を有するポリマー層 15 が得られる。

[0080] このような合成樹脂としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリ

ル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、柱状体 1 3 及び薄膜部 1 4 とポリマー層 1 5 との密着性を考慮すると、フッ素樹脂が好ましい。合成樹脂は 1 種を単独で使用でき又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

[0081] フッ素樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（以下「PVDF」とする）、フッ化ビニリデン（VDF）とオレフィン系モノマーとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。オレフィン系モノマーには、例えば、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン（HFP）、エチレン等がある。フッ素樹脂の中でも、PVDF 及びフッ化ビニリデンとオレフィン系モノマーとの共重合体が好ましく、PVDF、及びHFPとVDFとの共重合体がさらに好ましく、PVDFが特に好ましい。

[0082] ポリマー層 1 5 に添加されるリチウム塩には、非水電解質二次電池の分野で常用されているリチウム塩を使用できる。このようなリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiBCl_4 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。リチウム塩は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

[0083] ポリマー層 1 5 の主成分であるリチウムイオン透過性樹脂が、リチウムイオン伝導性樹脂ではない場合でも、ポリマー層 1 5 にリチウム塩を添加することにより、リチウムイオン伝導性を有するポリマー層 1 5 が得られる。

[0084] ポリマー層 1 5 は、例えば、ポリマー溶液を柱状体 1 3 及び薄膜部 1 4 の外表面に塗布し、形成された塗膜を乾燥させることにより形成できる。ポリマー溶液は、合成樹脂及び有機溶媒を含有し、必要に応じてリチウム塩、添加剤等を含有する事ができる。ポリマー溶液は、例えば、合成樹脂、リチウム塩、添加剤等を有機溶媒に溶解又は分散させることにより調製できる。

[0085] 有機溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチ

ルアミン、アセトン、シクロヘキサノン等を使用できる。ポリマー溶液における合成樹脂の含有割合は、合成樹脂の種類、得ようとするポリマー層 15 の空孔率、厚み等に応じて適宜選択できるが、好ましくは 0.1 質量%~25 質量%、より好ましくは 1 質量%~10 質量%である。合成樹脂の含有割合が前記範囲であれば、全体的に均一な組織を有するポリマー層 15 を形成できる。また、ポリマー層 15 の柱状体 13 及び薄膜部 14 の外表面への密着性が良好になる。

[0086] ポリマー溶液における樹脂濃度は、更に好ましくは 2 質量%~7.5 質量%であり、特に好ましくは 2.5 質量%~7 質量%である。これにより、柱状体 13 間の間隙 17 が確実に残るとともに、柱状体 13 及び薄膜部 14 の外表面にポリマー層 15 を形成する作業性がより一層向上する。

[0087] ポリマー溶液の柱状体 13 及び薄膜部 14 の外表面への塗布は、公知の方法により実施できる。その具体例としては、例えば、スクリーン印刷、ダイコート、コンマコート、ローラコート、バーコート、グラビアコート、カーテンコート、スプレーコート、エアーナイフコート、リバースコート、ディップスクイズコート、浸漬法等が挙げられる。これらの中でも、浸漬法が好ましい。

[0088] なお、ポリマー層 15 の厚みは、例えば、ポリマー溶液の粘度、塗布量、浸漬法における浸漬時間や浸漬温度等を変更することにより調整できる。さらに、ポリマー溶液の粘度は、ポリマー溶液における合成樹脂の含有量、ポリマー溶液の液温等を変更することにより適宜調整できる。

[0089] ポリマー溶液からなる塗膜の乾燥温度は、ポリマー溶液に含有される合成樹脂や有機溶媒の種類等に応じて、通常 20℃~300℃の範囲から適宜選択される。

例えば、ポリマー溶液が P V D F の 1~10 質量% NMP 溶液であり、該溶液の液温が 15~85℃である場合は、浸漬法によれば、負極活物質層 12 を該溶液に浸漬させた後、60~100℃程度で 5~30 分程度真空乾燥させればよい。これにより、厚み 0.01~10 μ m 程度のポリマー層 15

が形成される。

[0090] [第2実施形態]

図5は、本発明の第2実施形態である非水電解質二次電池用負極2（以下単に「負極2」とする）の構成を模式的に示す縦断面図である。負極2は、負極1に類似し、構成部材が負極1と同じである場合は、同じ参照符号を付して説明を省略する。

[0091] 負極2は、負極活物質層12aが、複数の紡錘状柱状体13aを有し、かつ薄膜部14を有していないことを特徴とする。負極2では、紡錘状柱状体13a外表面のほぼ全面及び負極集電体10の凸部11が形成されていない表面10aにポリマー層15が形成されている。それ以外の構成は負極1と同様である。紡錘状柱状体13aも、柱状体13と同様に、蒸着装置20における入射角 ω 及び合金系活物質の塊の層数を選択することにより作製できる。このような負極2を用いても、負極1と同様の効果が得られる。

[0092] [第3実施形態]

図6は、本発明の第3実施形態である非水電解質二次電池3の構成を模式的に示す縦断面図である。非水電解質二次電池3は、正極31及び図1に示す負極1をこれらの間にセパレータ34を介在させて積層した積層型電極群と、正極31に接続された正極リード35と、負極1に接続された負極リード36と、外装ケース38の開口38a、38bを封口するガスケット37と、前記積層型電極群及び非水電解質（不図示）を収容する外装ケース38と、を備えた扁平型電池である。

[0093] 正極リード35は、一端が正極集電体31aに接続され、他端が外装ケース38の開口38aから非水電解質二次電池3の外部に導出されている。負極リード36は、一端が負極集電体10に接続され、他端が外装ケース38の開口38bから非水電解質二次電池3の外部に導出されている。正極リード35及び負極リード36には、非水電解質二次電池の分野で常用されるものを使用できる。例えば、正極リード35にはアルミニウム製リード、負極リード36にはニッケル製リードをそれぞれ使用できる。

[0094] 外装ケース 38 の開口 38 a、38 b はガスケット 37 によって封止されている。ガスケット 37 には、各種樹脂材料やゴム材料からなるものを使用できる。外装ケース 38 の材料には、金属材料、合成樹脂、ラミネートフィルム等がある。ガスケット 37 を使用せずに、外装ケース 38 の開口 38 a、38 b を溶着等によって直接封止してもよい。

[0095] 非水電解質二次電池 3 は、次のようにして作製される。正極リード 35 の一端を電極群の正極集電体 31 a に接続する。負極リード 36 の一端を電極群の負極集電体 10 に接続する。電極群を外装ケース 38 内に挿入し、非水電解質を注液し、正極リード 35 及び負極リード 36 の他端を外装ケース 38 の外部に導出する。次に、外装ケース 38 の内部を真空減圧しながら開口 38 a、38 b を、ガスケット 37 を介して溶着して封口することにより、非水電解質二次電池 3 が得られる。

[0096] 正極 31 は、正極集電体 31 a と、正極集電体 31 a の表面に支持された正極活物質層 31 b とを含む。

正極集電体 31 a としては、導電性基板が用いられる。導電性基板の材質の具体例としては、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、アルミニウム合金等の金属材料、導電性樹脂等が挙げられる。導電性基板としては、平板や多孔板等が用いられる。平板としては、箔、シート、フィルム等が挙げられる。多孔板としては、メッシュ体、ネット体、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、不織布等がある。導電性基板の厚みは特に限定されないが、例えば、通常 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0097] 正極活物質層 31 b は、リチウムイオンを吸蔵及び放出する正極活物質を含み、正極集電体 31 a の片面又は両面に形成される。

正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる各種正極活物質を使用できる。その具体例としては、リチウム含有複合酸化物、オリビン型リン酸リチウム等が挙げられる。

[0098] リチウム含有複合酸化物は、リチウムと遷移金属元素とを含む金属酸化物、又は前記金属酸化物中の遷移金属元素の一部が異種元素により置換された

金属酸化物である。

遷移金属元素としては、S c、Y、M n、F e、C o、N i、C u、C r等が挙げられる。遷移金属元素の中では、M n、C o、N i等が好ましい。

また、異種元素としては、N a、M g、Z n、A l、P b、S b、B等が挙げられる。異種元素の中では、M g、A l等が好ましい。遷移金属元素及び異種元素は、それぞれ1種を単独で使用でき、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0099] リチウム含有複合酸化物の具体例としては、例えば、 Li_lCoO_2 、 $\text{Li}_l\text{Ni}_i\text{O}_2$ 、 Li_lMnO_2 、 $\text{Li}_l\text{Co}_m\text{Ni}_{1-m}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_l\text{Co}_m\text{M}_{1-m}\text{O}_n$ 、 $\text{Li}_l\text{Ni}_{1-m}\text{M}_m\text{O}_n$ 、 $\text{Li}_l\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_l\text{Mn}_{2-m}\text{M}_m\text{O}_4$ （前記各式中、MはN a、M g、S c、Y、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、A l、C r、P b、S b及びBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。 $0 < l \leq 1.2$ 、 $0 \leq m \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq n \leq 2.3$ である。）等が挙げられる。これらの中では、 $\text{Li}_l\text{Co}_m\text{M}_{1-m}\text{O}_n$ が好ましい。

[0100] オリビン型リン酸リチウムの具体例としては、例えば、 LiXPO_4 、 $\text{Li}_2\text{XPO}_4\text{F}$ （式中、XはC o、N i、M n及びF eよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す）等が挙げられる。

[0101] なお、リチウム含有複合酸化物及びオリビン型リン酸リチウムを示す前記各式において、リチウムのモル数は正極活物質作製直後の値であり、充放電により増減する。また、正極活物質は1種を単独で使用でき又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0102] 正極活物質層31bは、例えば、正極活物質、結着剤、導電剤等を有機溶媒に溶解又は分散させて得られる正極合剤スラリーを正極集電体31aの表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥及び圧延することにより形成される。

[0103] 結着剤としては、樹脂材料、ゴム材料、水溶性高分子材料等を使用できる。樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリ

ル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ヘキシル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ポリヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。ゴム材料としては、スチレンブタジエンゴム、変性アクリルゴム等が挙げられる。水溶性高分子材料としては、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

[0104] また、樹脂材料として、2種類以上のモノマー化合物を含有する共重合体を使用できる。モノマー化合物の具体例としては、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエン等が挙げられる。

結着剤は1種を単独で使用でき、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0105] 導電剤としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、ウィスカ、チタン酸カリウムウィスカ等の導電性ウィスカ類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、フェニレン誘導体等の有機導電性材料、フッ化カーボン等が挙げられる。導電剤は1種を単独で使用でき、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0106] また、有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアミン、アセトン、シクロヘキサノン等を使用できる。

[0107] セパレータ34は、正極31と負極1との間に介在するように配置されるイオン透過性絶縁層である。セパレータ34は、負極1側では、その表面の

少なくとも一部がポリマー層 15 の表面と接触していてもよい。

[0108] セパレータ 34 には、所定のイオン透過度、機械的強度、絶縁性等を併せ持ち、細孔を有する多孔質シートを使用できる。多孔質シートには、微多孔膜、織布、不織布等がある。微多孔膜は単層膜及び多層膜のいずれでもよい。単層膜は 1 種の材料からなる。多層膜は、複数の単層膜の積層体である。多層膜には、同じ材料からなる複数の単層膜の積層体、2 種以上の異なる材料からなる単層膜の積層体等がある。また、微多孔膜、織布、不織布等を 2 層以上積層してもよい。

[0109] セパレータ 34 の材料には各種樹脂材料を使用できるが、耐久性、シャットダウン機能、電池の安全性等を考慮すると、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましい。セパレータ 34 の厚みは、通常 5 ~ 300 μm 、好ましくは 10 ~ 40 μm である。セパレータ 34 の空孔率は、好ましくは 30 ~ 70 %、より好ましくは 35 ~ 60 % である。空孔率は、セパレータ 34 の体積に対する、セパレータ 34 が有する細孔の総容積の百分率である。空孔率は、水銀ポロシメータ等により測定できる。

[0110] セパレータ 34 には、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質が含浸される。ここでの非水電解質は液状非水電解質である。液状非水電解質は、溶質（支持塩）と非水溶媒とを含み、さらに必要に応じて各種添加剤を含む。

[0111] 溶質としては、非水電解質二次電池の分野で常用されるものを使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiBCl_4 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。

[0112] ホウ酸塩類には、ビス（1，2-ベンゼンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，3-ナフタレンジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（2，2'-ビフェニルジオレート（2-）-O，O'）ホウ酸リチウム、ビス（5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O，O'）ホウ酸リチウム等がある。イミド塩類には、（C

$\text{F}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等がある。溶質は１種を単独で又は２種以上を組み合わせで使用できる。非水溶媒１リットルにおける溶質の濃度は、好ましくは０．５～２モルである。

[0113] 非水溶媒の具体例としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル等が挙げられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。非水溶媒は１種を単独で使用でき、又は２種以上を組み合わせで使用できる。

[0114] 添加剤には、例えば、充放電効率を向上させる添加剤Ａ、電池を不活性化させる添加剤Ｂ等がある。添加剤Ａには、ビニレンカーボネート、４-メチルビニレンカーボネート、４，５-ジメチルビニレンカーボネート、４-エチルビニレンカーボネート、４，５-ジエチルビニレンカーボネート、４-プロピルビニレンカーボネート、４，５-ジプロピルビニレンカーボネート、４-フェニルビニレンカーボネート、４，５-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート等がある。これらの化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。添加剤Ａは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせで使用できる。

[0115] 添加剤Ｂには、ベンゼン誘導体がある。ベンゼン誘導体には、フェニル基と、フェニル基に隣接する環状化合物基とを含むベンゼン化合物がある。環状化合物基には、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、フェノキシ基等がある。ベンゼン化合物には、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル等がある。添加剤Ｂは１種を単独で又は２種以上を組み合わせで使用できる。添加剤Ｂの液状非水電解質における含有割合は、非水溶媒１００体積部に対して１０体積部以下で

あることが好ましい。

[0116] 液状非水電解質に代えてゲル状非水電解質を用いることもできる。ゲル状非水電解質は、液状非水電解質と樹脂材料とを含有する。樹脂材料の具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート等が挙げられる。

[0117] 本実施形態では、リチウムイオン透過性絶縁層としてセパレータ 3 4 を使用するが、それに限定されず、無機酸化物粒子層を用いてもよい。また、セパレータ 3 4 と無機酸化物粒子層とを併用してもよい。無機酸化物粒子層は、リチウムイオン透過性絶縁層として機能するとともに、短絡発生時における非水電解質二次電池 3 の安全性を向上させる。また、無機酸化物粒子層とセパレータ 3 4 とを併用すると、セパレータ 3 4 の耐用性が顕著に向上する。無機酸化物粒子層は、正極活物質層 3 1 b 及び負極活物質層 1 2 の少なくとも一方の表面に形成できるが、正極活物質層 3 1 b の表面に形成するのが好ましい。

[0118] 無機酸化物粒子層は、無機酸化物粒子及び結着剤を含有する。無機酸化物には、アルミナ、チタニア、シリカ、マグネシア、カルシア等がある。結着剤には、正極活物質層 3 1 b の形成に用いるのと同じ結着剤を使用できる。無機酸化物粒子及び結着剤は、それぞれ、1 種を単独で使用してもよく、又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。無機酸化物粒子層における無機酸化物粒子の含有割合は、好ましくは無機酸化物粒子層全量の 90～99.5 質量%、さらに好ましくは 95～99 質量%であり、残部が結着剤である。

[0119] 無機酸化物粒子層は、正極活物質層 3 1 b と同様に形成できる。例えば、無機酸化物粒子及び結着剤を有機溶媒に溶解又は分散させてスラリーを調製し、このスラリーを正極活物質層 3 1 b 又は負極活物質層 1 2 の表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥させることにより、無機酸化物粒子層を形成できる。有機溶媒には、正極合剤スラリーに含有されるのと同じ有機溶媒を使用できる。無機酸化物粒子層の厚みは、好ましくは 1～10 μm である。

- [0120] また、本実施形態ではリチウムイオン透過性絶縁層としてセパレータ 34 を使用するが、セパレータ 34 に代えて固体電解質層を用いても良い。固体電解質層は、固体電解質を含有する。固体電解質には、無機固体電解質及び有機固体電解質がある。
- [0121] 無機固体電解質としては、 $(\text{Li}_3\text{PO}_4)_x - (\text{Li}_2\text{S})_y - (\text{SiS}_2)_z$ ガラス、 $(\text{Li}_2\text{S})_x - (\text{SiS}_2)_y$ 、 $(\text{Li}_2\text{S})_x - (\text{P}_2\text{S}_5)_y$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 thio-LISICON 等の硫化物系、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{La}_{0.5+x}\text{Li}_{0.5-3x})\text{TiO}_3$ 等の酸化物系、 LiPON 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_3PO_4 、 $\text{LiPO}_{4-x}\text{N}_x$ (x は $0 < x \leq 1$)、 LiN 、 LiI 、 LISICON 等がある。無機固体電解質からなる固体電解質層は、蒸着、スパッタリング、レーザアブレーション、ガスデポジション、エアロゾルデポジション等により形成できる。
- [0122] 有機固体電解質としては、イオン伝導性ポリマー類、ポリマー電解質等が挙げられる。イオン伝導性ポリマー類としては、低相転移温度 (T_g) のポリエーテル、無定形フッ化ビニリデンコポリマー、異種ポリマーのブレンド物等が挙げられる。ポリマー電解質は、マトリックスポリマーとリチウム塩とを含む。マトリックスポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体、ポリカーボネート等が挙げられる。リチウム塩としては、液状非水電解質に含有されるのと同じリチウム塩を使用できる。
- [0123] 本実施形態では、積層型電極群を含む非水電解質二次電池 3 を例に挙げて説明したが、それに限定されず、本発明の非水電解質二次電池は、捲回型電極群又は扁平型電極群を含んでいてもよい。捲回型電極群は、正極と負極との間にリチウムイオン透過性絶縁層を介在させて、これらを捲回した電極群である。扁平型電極群は、例えば、捲回型電極群を扁平形状に成形した電極群である。扁平型電極群は、正極と負極との間にリチウムイオン透過性絶縁層を介在させて、これらを板に巻き付けることによっても作製できる。
- [0124] 本発明の非水電解質二次電池の形状には、円筒型、角型、扁平型、コイン

型、ラミネートフィルム製パック型等がある。

実施例

[0125] 以下に実施例及び比較例ならびに試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(実施例 1)

(1) 正極活物質の作製

硫酸ニッケル水溶液に、 $\text{Ni} : \text{Co} = 8.5 : 1.5$ (モル比) になるように硫酸コバルトを加えて金属イオン濃度 2 mol/L の水溶液を調製した。この水溶液に攪拌下、 2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下して中和することにより、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ で示される組成を有する二元系の沈殿物を共沈法により生成させた。この沈殿物をろ過により分離し、水洗し、 80°C で乾燥し、複合水酸化物を得た。

[0126] この複合水酸化物を大気中にて 900°C で 10 時間加熱し、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ で示される組成を有する複合酸化物を得た。次に、得られた複合酸化物に、 Ni 及び Co の原子数の和と Li の原子数とが等しくなるように水酸化リチウム 1 水和物を加え、大気中にて 800°C で 10 時間加熱することにより、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ で示される組成を有し、二次粒子の体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ であるリチウムニッケル含有複合酸化物を、正極活物質として得た。

[0127] (2) 正極の作製

上記で得られた正極活物質の粉末 93 g 、アセチレンブラック (導電剤) 3 g 、ポリフッ化ビニリデン粉末 (結着剤) 4 g 及び N -メチル-2-ピロリドン 50 ml を十分に混合して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを厚み $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (正極集電体) の両面に塗布し、乾燥し、圧延して、厚み $120 \mu\text{m}$ の正極活物質層を形成した。得られた正極を $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ の寸法に切り出し、その上部に $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ のリード取り付け部を設け、この領域の正極活物質層を除去し、正極板を作製した。

[0128] (3) 負極の作製

[負極集電体の作製]

まず、負極集電体の作製方法を説明する。図7は、負極集電体43の製造方法を説明する工程図である。図8は、図7に示す負極集電体43の製造方法により得られる負極集電体43の要部の構成を模式的に示す上面図である。

[0129] 図7に示す負極集電体43の製造方法は、(a)工程及び(b)工程を含む。図7では、(a)及び(b)工程を縦断面図で示している。

(a)工程では、厚み $27\mu\text{m}$ の銅箔(商品名: HCL-02Z、日立電線(株)製)の片面に電解めっきにより粗面化処理を施し、複数の銅粒子(粒径 $1\mu\text{m}$)を付着させた。これにより、表面粗さ R_z が $1.5\mu\text{m}$ の粗化銅箔40を得た。なお、表面粗さ R_z は日本工業規格(JISB 0601—1994)に定められた十点平均粗さ R_z を指す。なお、代わりに、プリント配線基板用に市販されている粗面化銅箔を用いてもよい。

[0130] (b)工程では、レーザ彫刻により、セラミックローラ41の表面に複数の凹部42を形成した。複数の凹部42は、セラミックローラ41の表面に垂直な方向から見た形状を菱形とした。菱形の対角線のうち、短い対角線の長さを $10\mu\text{m}$ 及び長い対角線の長さを $20\mu\text{m}$ とした。また、隣接する凹部42の短い対角線に沿う間隔を $18\mu\text{m}$ 、長い対角線に沿う間隔を $20\mu\text{m}$ とした。また、各凹部42の深さは $10\mu\text{m}$ とした。このセラミックローラ41と、表面の平滑なステンレス鋼製ローラとを、それぞれの軸線が平行になるように圧接させた。2つのローラの圧接部分に粗化銅箔40を線圧 1t/cm で通過させることにより、圧延処理を行った。即ち、粗面化銅箔40の粗面化された面を、セラミックローラ41により矢符45の方向に加圧した。

[0131] このようにして、図7(c)に示すように、表面に複数の凸部44を有する負極集電体43を得た。このとき、ローラ間を通過した粗化銅箔40のうち、セラミックローラ41の凹部42以外の部分でプレスされた領域は、図示するように平坦化された。一方、粗化銅箔40のうち凹部42に対応する

領域は、平坦化されずに凹部 4 2 の内部空間に入り込み、凸部 4 4 が形成された。凸部 4 4 の高さは、セラミックローラ 4 1 の凹部 4 2 の深さより小さく、約 $8\ \mu\text{m}$ であった。

[0132] 図 8 に示すように、負極集電体 4 3 では、ほぼ菱形の形状を有する凸部 4 4 が、千鳥格子状に配置されていた。また、凸部 4 4 の対角線のうち、短い対角線 a の長さは約 $10\ \mu\text{m}$ 、長い対角線 b の長さは約 $20\ \mu\text{m}$ であった。また、隣接する凸部 4 4 の、短い対角線 a に沿う間隔 e は $18\ \mu\text{m}$ 、長い対角線 b に沿う間隔 d は $20\ \mu\text{m}$ であった。

[0133] [負極活物質層の形成]

上記で得られた負極集電体 4 3 を、 $2\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ に裁断し、図 4 に示す電子ビーム式蒸着装置 2 0 の真空チャンバ 2 1 の内部に配置された固定台 2 3 に固定した。そして、純度 99.7% の酸素ガスを真空チャンバ 2 1 に供給しながら、蒸着ユニット（ターゲット 2 5、電子ビーム発生装置 3 0 及び偏向ヨークをユニット化したもの）を用いて珪素を蒸発源とする電子ビーム蒸着を行った。蒸発源の珪素を蒸発させるために、電子ビーム発生装置 3 0 により発生させた電子ビームを偏向ヨークにより偏向させて蒸発源に照射した。蒸発源には、半導体ウェハを形成する際に生じる端材（スクラップシリコン、純度：99.999%）を用いた。

[0134] 蒸着にあたり、蒸着角（入射角） ω が 70° となるように固定台 2 3 を傾斜させ、成膜速度約 $8\ \text{nm/s}$ 、酸素流量 $5\ \text{sccm}$ で第 1 段目の蒸着工程を行い、高さ $2.5\ \mu\text{m}$ の 1 段目の塊を形成した。続いて、固定台 2 3 を中心軸のまわりに時計回りに回転させ、上記第 1 段目の蒸着工程における固定台 2 3 の傾斜方向と反対の方向に傾斜させて、蒸着角度 ω を -70° とした。この状態で、2 段目の塊を形成した。

[0135] この後、固定台 2 3 の傾斜方向を再び第 1 段目の蒸着工程と同じ方向に変えて、蒸着角度 ω を 70° とし、3 段目の塊を形成した。次に、第 4 段目から第 20 段目までは蒸着角度 ω を -70° 及び 70° の間で交互に切り替えて蒸着を行い、塊の積層体である複数の柱状体を形成した。柱状体の平均高

さは $22\ \mu\text{m}$ であった。間隙幅は、 $4\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ であった。また、負極集電体 43 の柱状体が形成されていない表面には、厚み約 $2\ \mu\text{m}$ の薄膜部が形成されていた。このようにして負極活物質層を形成し、負極を作製した。得られた負極活物質層における珪素量に対する酸素量のモル比の平均値は 0.5 であった。

[0136] 上記で得られた負極にリチウム蒸着を行った。蒸着量は不可逆容量に相当する $9\ \mu\text{m}$ とした。この負極を $16\text{mm} \times 16\text{mm}$ の寸法に切り出し、その上部に $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ のリード取り付け部を設け、この領域の負極活物質層を除去し、負極板を作製した。

[0137] (4) ポリマー層の形成

PVDF (分子量 400000) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、PVDF 濃度が 4 質量% である溶液を調製した。この溶液を 80°C に加熱し、上記で得られた負極板を 1 分間浸漬して引き上げた。その後、 85°C で 10 分間真空乾燥処理を行い、負極板を作製した。この負極板の厚み方向の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。図 9 は、実施例 1 で得られた負極の断面の電子顕微鏡写真である。図 9 から、各柱状体の外表面及び柱状体が形成されていない負極集電体表面に形成された薄膜部外表面にポリマー層が形成されていることが明らかである。ポリマー層の厚みは約 $2\ \mu\text{m}$ 、空孔率は 30% であった。

[0138] (5) 積層型電池の作製

上記で得られた正極板及びポリマー層形成後の負極板を、これらの間にポリエチレン微多孔膜 (セパレータ、商品名: ハイポア、厚み $20\ \mu\text{m}$ 、旭化成 (株) 製) を介在させて積層し、積層型電極群を作製した。次に、アルミニウム製正極リードの一端を正極板のリード取り付け部に溶接し、ニッケル製負極リードの一端を負極板のリード取り付け部に溶接した。

[0139] 得られた電極群をアルミニウムラミネートシートからなる外装ケースに挿入し、さらに非水電解質を外装ケースに注液した。非水電解質には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 1 : 1 の割合で含む

混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解させた非水電解質を用いた。次に、正極リード及び負極リードを外装ケースの開口部から外装ケースの外部に導出し、外装ケース内部を真空減圧しながら、外装ケースの開口部を溶着させて、ラミネートフィルム製パック型の非水電解質二次電池を作製した。

[0140] (実施例 2)

ポリマー層形成用の合成樹脂として、PVDFに代えてヘキサフルオロプロピレン(HFP)含有量が3質量%のVDF(フッ化ビニリデン)－HFP共重合体を用いる以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。得られた負極を走査型電子顕微鏡で観察したところ、柱状体側面及び薄膜部外表面にポリマー層が形成されていることが確認された。また、側面にポリマー層が形成された柱状体間に、間隙が存在することが確認された。ポリマー層の厚みは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は32%であった。

[0141] (実施例 3)

ポリマー層形成用の合成樹脂として、PVDFに代えてHFP含有量が12質量%のVDF－HFP共重合体を用いる以外は、実施例1と同様にして負極及び非水電解質二次電池を作製した。得られた負極を走査型電子顕微鏡で観察したところ、柱状体側面及び薄膜部外表面にポリマー層が形成されていることが確認された。また、側面にポリマー層が形成された柱状体間に、間隙が存在することが確認された。ポリマー層の厚みは約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は28%であった。

[0142] (実施例 4)

ポリマー溶液を調製する時に、溶媒としてジメチルカーボネートを用い、ポリマー材料として、HFP含有量が12質量%のVDF－HFP共重合体を用いた。さらに、プロピレンカーボネートをポリマー溶液全量の15質量%になるように添加した。ポリマー溶液におけるVDF－HFP共重合体の濃度は、4質量%であった。このポリマー溶液(80℃)に負極板を浸漬して引き上げ、室温で10分間乾燥させた。この負極板を用いる以外は、実施

例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

[0143] 得られた負極を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果、柱状体側面の一部及び薄膜部外表面に、厚み約 $0.5 \mu\text{m}$ のポリマー層が形成されているだけでなく、柱状体頂部表面に厚み約 $6 \mu\text{m}$ のポリマー層が形成されていた。これらのポリマー層の空孔率は、 21% であった。

[0144] ポリマー溶液の溶媒として高沸点溶媒であるプロピレンカーボネートを添加したため、柱状体側面だけでなく、柱状体頂部にもポリマー層が形成されたものと考えられる。このように、ポリマー溶液の組成を適宜変更することにより、ポリマー層の形成部位を制御することが可能である。

[0145] (比較例 1)

ポリマー層を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、非水電解質二次電池を作製した。

[0146] (比較例 2)

ポリマー溶液における P V D F 濃度を 8 質量%に変更する以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、非水電解質二次電池を作製した。得られた負極を走査型電子顕微鏡で観察した。図 10 は、比較例 2 で得られた負極の断面の電子顕微鏡写真である。図 10 から、ポリマー層が柱状体間の間隙に入り込み、間隙の大部分が消滅していることが明らかである。なお、得られたポリマー層の空孔率は 2% であった。

[0147] (試験例 1)

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 2 で得られた非水電解質二次電池について、下記の評価試験を実施した。評価試験は、いずれも、 20°C 環境下で実施した。結果を表 1 に示す。

[0148] [電池容量評価]

各電池について、以下の充放電条件で充電（定電流充電及びそれに続く定電圧充電）及び放電（定電流放電）の充放電を 3 サイクル繰返し、3 回目の放電容量（ 0.2C 容量）を求めた。

定電流充電： 0.7C 、充電終止電圧 4.2V 。

定電圧充電：4.2 V、充電終止電流0.05 C、休止時間20分。

定電流放電：0.2 C、放電終止電圧2.5 V、休止時間20分。

[0149] [高出力特性評価]

各電池について、定電流放電の電流値を0.2 Cから1 Cに変更する以外は、電池容量評価と同じ充放電条件で1サイクルの充放電を行い、1 C容量を求めた。そして、電池容量評価で求められた0.2 C容量に対する1 C容量の百分率として、高出力特性（レート特性、%）を求めた。

[0150] [サイクル特性評価]

各電池について、電池容量評価と同じ充放電条件で1サイクルの充放電を行い、1サイクル放電容量を求めた。その後、定電流放電の電流値を0.2 Cから1 Cに変更する以外は、1サイクル目と同じ充放電条件で98サイクルの充放電を行った。次に、1サイクル目と同じ充放電条件で充放電を行い、100サイクル放電容量を求めた。1サイクル放電容量に対する100サイクル放電容量の百分率として、サイクル容量維持率（%）を求めた。

[0151] [電池の膨れ]

サイクル特性評価において、評価前の電極群厚み及び100サイクル後の電極群厚みを測定し、100サイクル後の電極群厚み（Y）に対する評価前の電極群厚み（X）の変化率として、電池の膨れ（%）を求めた。

$$\text{電池の膨れ（\%）} = \left[\left(Y - X \right) / X \right] \times 100$$

[0152] [表1]

	高出力特性 (%)	サイクル特性 (%)	電池の膨れ (%)
実施例 1	90	95	6
実施例 2	92	94	7
実施例 3	94	94	6
実施例 4	94	93	3
比較例 1	94	89	10
比較例 2	20	—	—

[0153] 表 1 から、比較例 2 のように、柱状体間の間隙をポリマー層で充填した場合には、電池の出力特性が著しく低下することが確認された。わずか 100 サイクル経過後でも、実施例の電池と比較例の電池とでは、サイクル特性に 3～6%の差が付くことが判る。実際に電池を使用する場合には、少なくとも数百回の充放電サイクルが実施されるので、その場合には十数%以上の顕著な差が生じることは明らかである。

[0154] また、電池の膨れについても、本発明による効果が確認された。このことから、本発明の非水電解質二次電池は、サイクル特性の向上と高出力特性の確保とを達成する事が可能であり、かつ電池の膨れ等が抑制されることが明らかである。

[0155] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

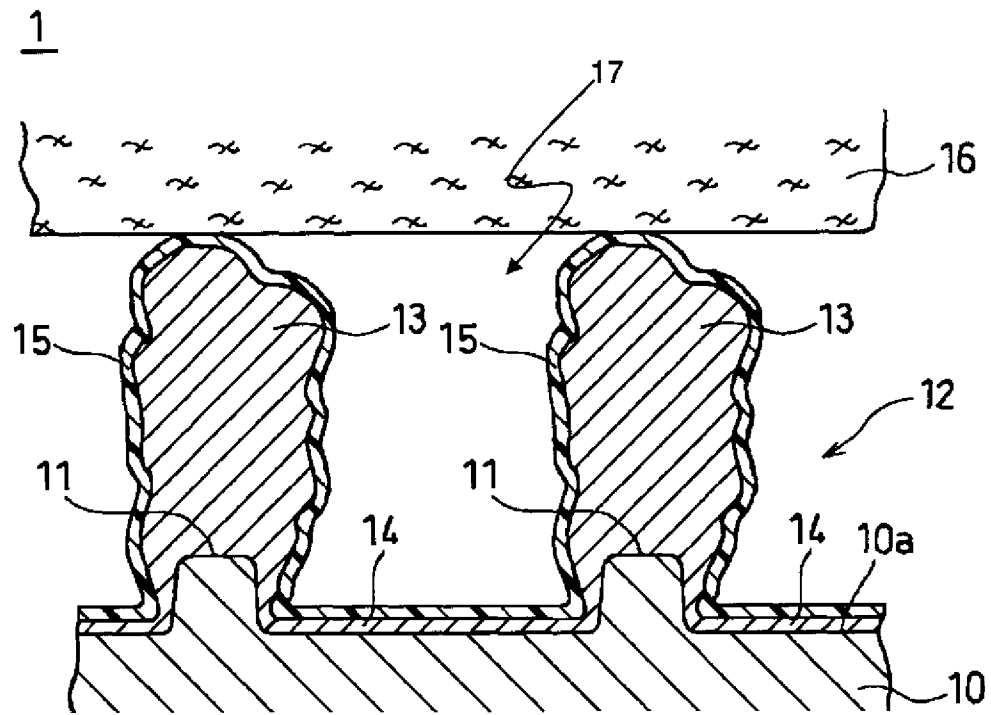
[0156] 本発明の非水電解質二次電池は、従来の非水電解質二次電池と同様の用途に使用でき、特に、電子機器、電気機器、工作機器、輸送機器、電力貯蔵機器等の主電源又は補助電源として有用である。電子機器には、パーソナルコンピュータ、携帯電話、モバイル機器、携帯情報端末、携帯用ゲーム機器等がある。電気機器には、掃除機、ビデオカメラ等がある。工作機器には、電動工具、ロボット等がある。輸送機器には、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、プラグインHEV、燃料電池自動車等がある。電力貯蔵機器には、無停電電源等がある。

請求の範囲

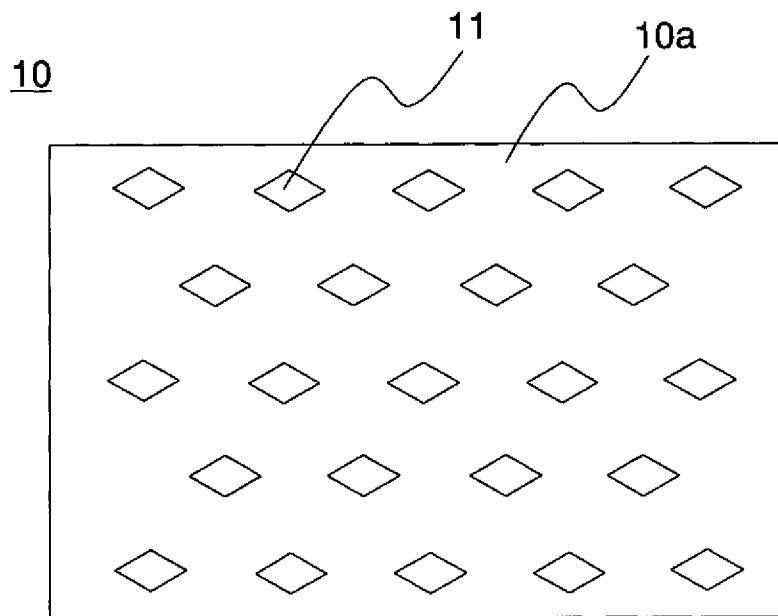
- [請求項1] 負極集電体と、前記負極集電体の表面から外方に延びるように支持された、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な複数の柱状の合金系活物質とを含み、
- 前記柱状の合金系活物質は、隣り合う前記柱状の合金系活物質同士が所定の間隔を保持するように前記負極集電体の表面に支持されており、
- 前記柱状の合金系活物質の外表面は、リチウムイオン透過性樹脂を有するポリマー層で被覆されており、
- 前記ポリマー層は、隣り合う前記柱状の合金系活物質同士の間に形成される間隙を埋めないような厚みで形成されている非水電解質二次電池用負極。
- [請求項2] 前記ポリマー層の空孔率が、10%～70%である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項3] 前記ポリマー層は、フッ素樹脂とリチウム塩とを含有する層である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項4] 前記ポリマー層が、0.01 μm ～20 μm の厚みを有する請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項5] 前記柱状の合金系活物質の平均高さが1 μm ～30 μm の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項6] 前記間隙の幅が、0.5 μm ～30 μm の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項7] 前記負極集電体の表面に複数の凸部が形成されており、複数の前記柱状の合金系活物質が、前記凸部の表面に支持されている請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項8] 前記負極は、前記負極集電体の前記柱状の合金系活物質を支持していない表面に、さらに、複数の薄膜状の合金系活物質を含む請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

- [請求項9] 前記薄膜状の合金系活物質の外表面が前記ポリマー層で被覆されている請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項10] 前記負極集電体は、前記柱状の合金系活物質及び前記薄膜状の合金系活物質を支持していない表面を有し、前記表面が前記ポリマー層で被覆されている請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項11] 前記合金系活物質が、珪素系活物質及び錫系活物質から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。
- [請求項12] リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、前記正極と前記負極との間に介在するように配置されたリチウムイオン透過性絶縁層と、リチウムイオン伝導性非水電解質と、を備え、
前記負極が、請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極である非水電解質二次電池。

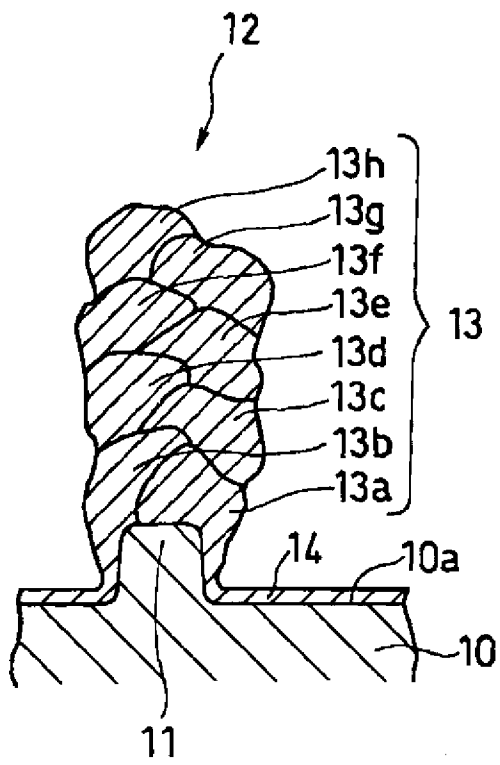
[図1]



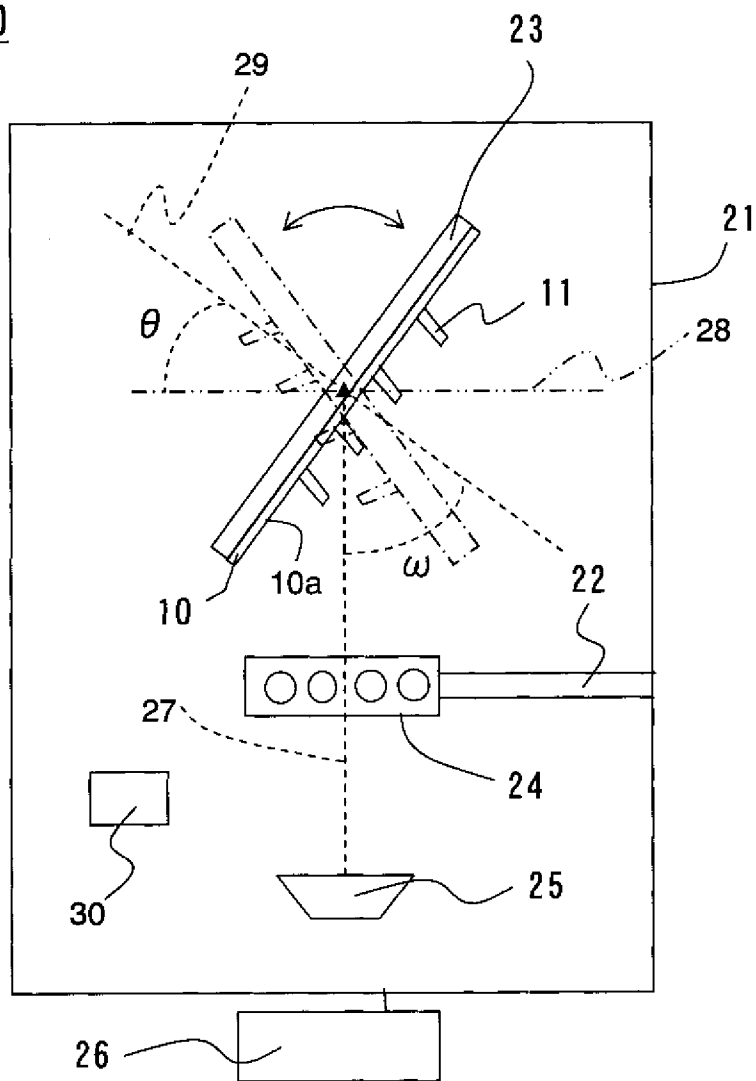
[図2]



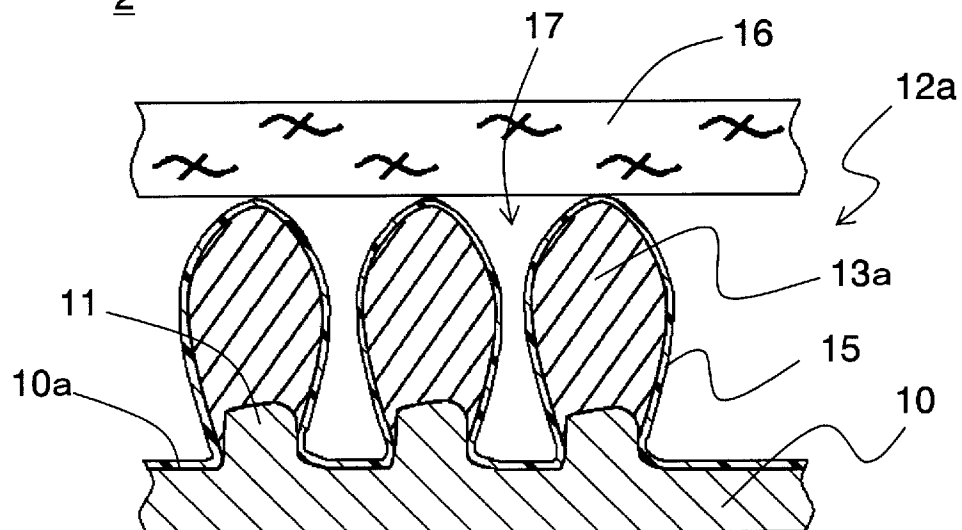
[図3]



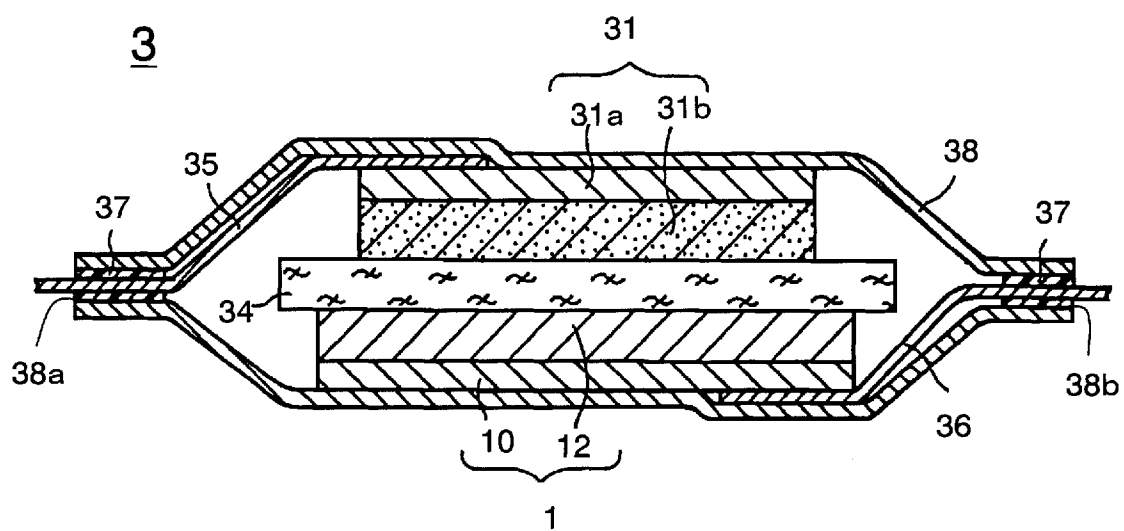
[図4]

20

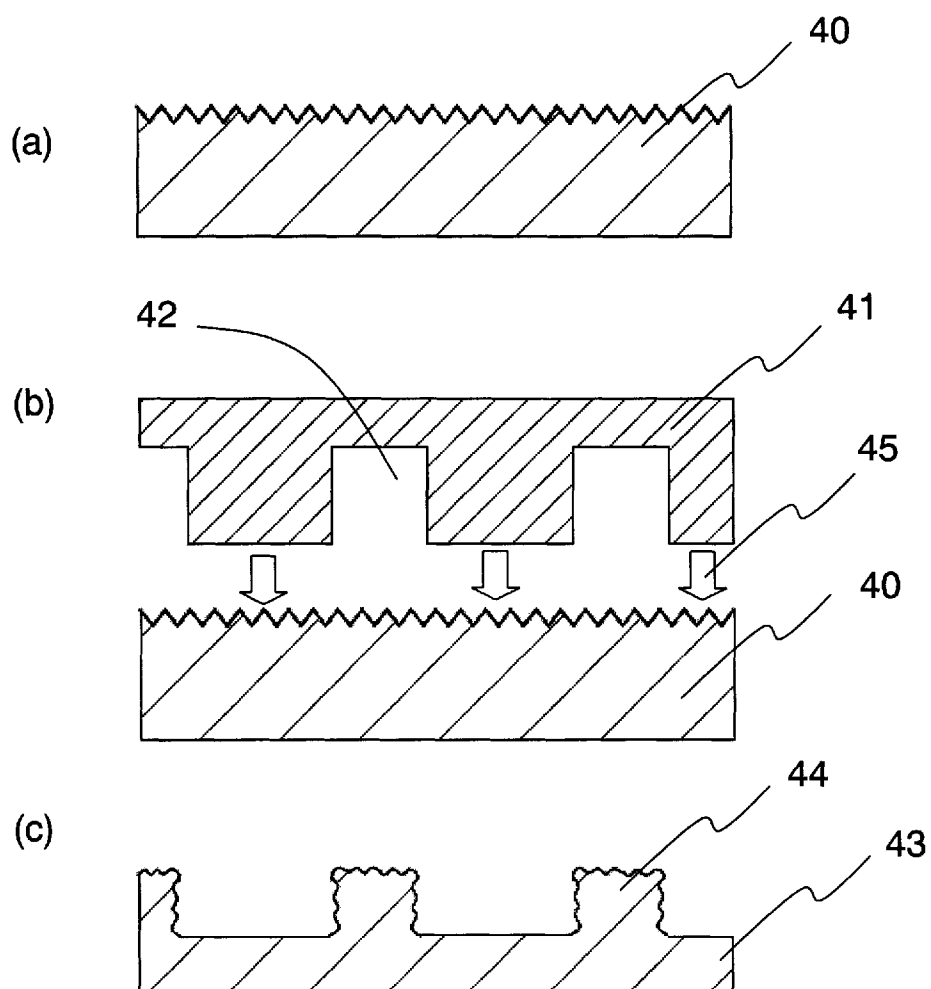
[図5]

2

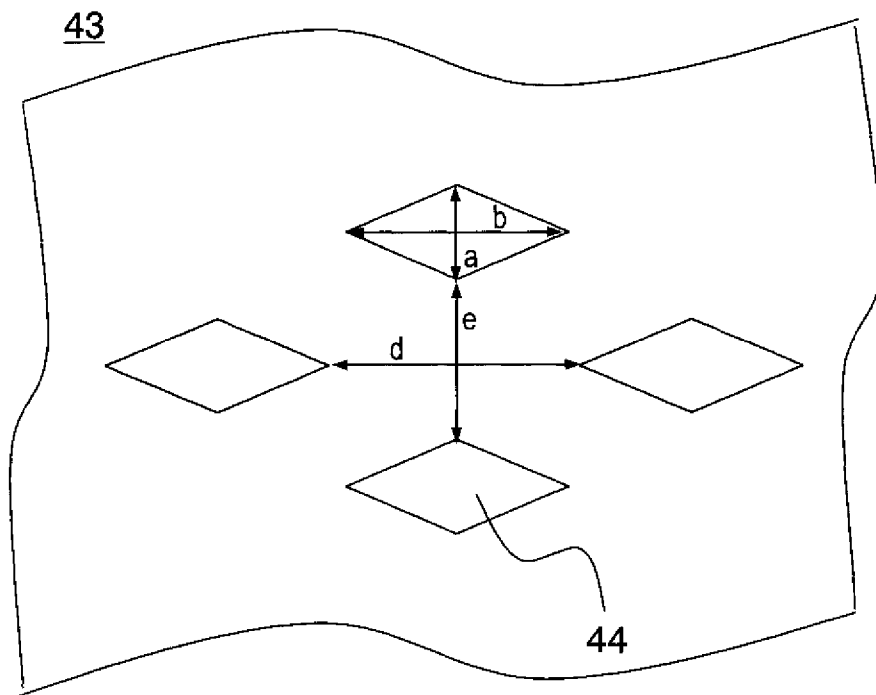
[図6]



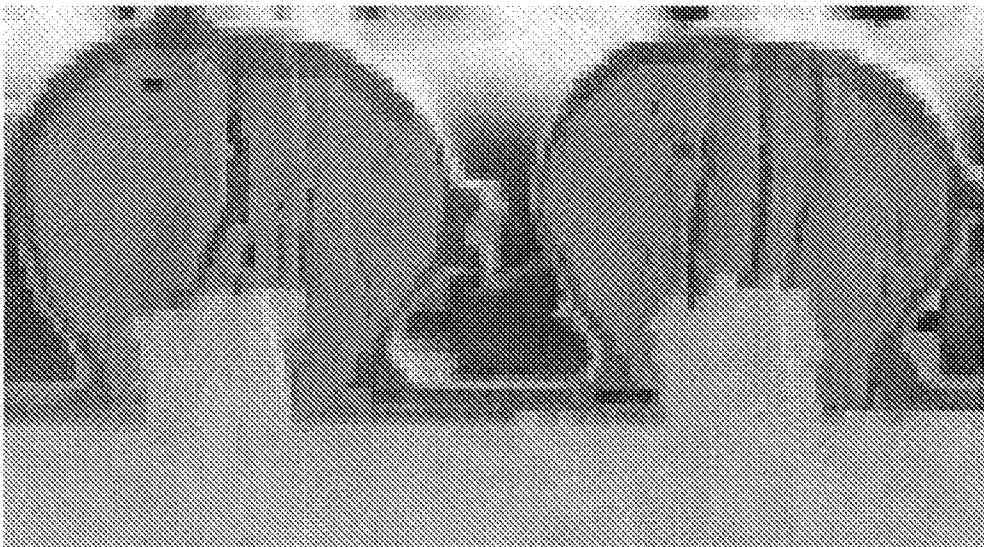
[図7]



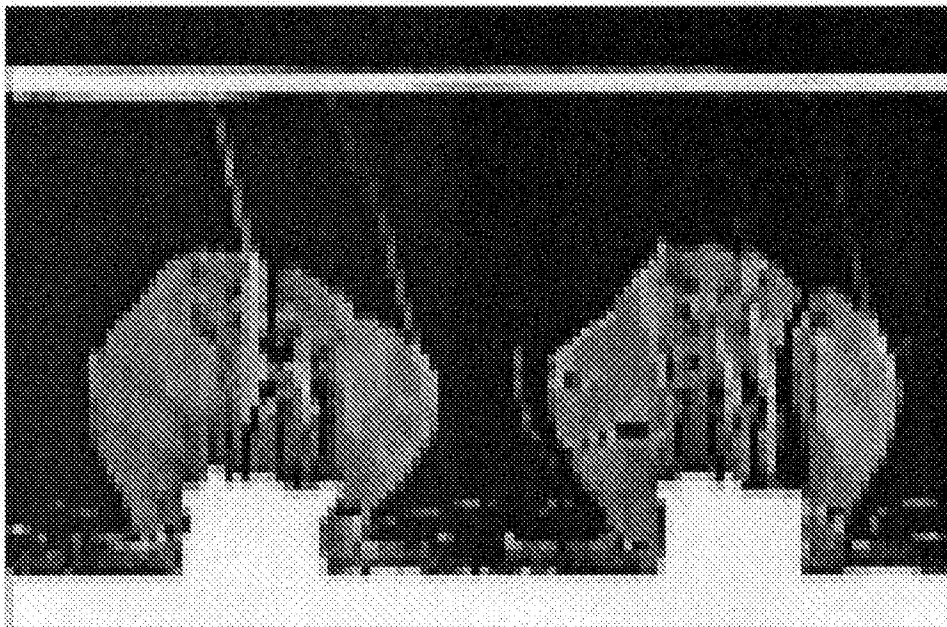
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01) i, H01M4/134(2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-300255 A (Panasonic Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; fig. 2 & WO 2008/149492 A1	1-12
A	JP 2007-280781 A (Sony Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 1, 11 (Family: none)	1-12
A	JP 2008-103148 A (Sony Corp.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraph [0021] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2010 (21.04.10)Date of mailing of the international search report
11 May, 2010 (11.05.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2009-104892 A (Panasonic Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims 1, 3 & US 2009/0104515 A1 & CN 101373846 A & KR 10-2009-0041329 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-300255 A（パナソニック株式会社）2008.12.11, 特許請求の範囲、図2 & WO 2008/149492 A1	1-12
A	JP 2007-280781 A（ソニー株式会社）2007.10.25, 請求項1, 11（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2008-103148 A（ソニー株式会社）2008.05.01, 特許請求の範囲、0021段落（ファミリーなし）	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 徹

4 X

3 3 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2009-104892 A (パナソニック株式会社) 2009.05.14, 請求項 1, 3 & US 2009/0104515 A1 & CN 101373846 A & KR 10-2009-0041329 A	1-12