

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-258154

(P2008-258154A)

(43) 公開日 平成20年10月23日 (2008. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/02 (2006.01)	H01M 4/02 101	5H017
H01M 4/04 (2006.01)	H01M 4/02 108	5H050
H01M 4/48 (2006.01)	H01M 4/48 101	
H01M 4/70 (2006.01)	H01M 4/70 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-63778 (P2008-63778)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成20年3月13日 (2008. 3. 13)		松下電器産業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-63939 (P2007-63939)		大阪府門真市大字門真1006番地
(32) 優先日	平成19年3月13日 (2007. 3. 13)	(74) 代理人	100101683
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 奥田 誠司
		(72) 発明者	山本 泰右
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	岩本 和也
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	古結 康隆
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工
			業株式会社内
		Fターム (参考)	5H017 AA03 AS10 CC03 DD01 EE01
			最終頁に続く

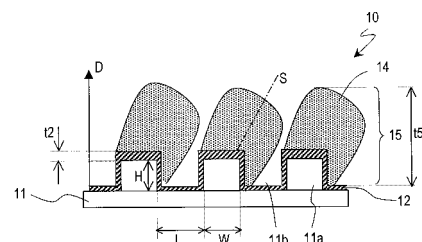
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極およびその製造方法、ならびにリチウム二次電池用負極を備えたリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 負極活物質の膨張応力による負極の変形を抑えるとともに、負極活物質の集電体からの剥離を抑制し、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用負極10は、表面に複数の凸部11aを有する集電体11と、集電体11の上に形成された第1活物質層12と、第1活物質層12の上に位置し、複数の活物質粒子14を含む第2活物質層15とを有し、複数の活物質粒子14のそれぞれは、集電体11における対応する凸部11aの上に位置し、第1活物質層12および複数の活物質粒子14は、それぞれ、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に複数の凸部を有する集電体と、
前記集電体上に形成された第 1 活物質層と、
前記第 1 活物質層上に形成され、複数の活物質粒子を含む第 2 活物質層と
を有し、
前記複数の活物質粒子のそれぞれは、前記集電体における対応する凸部の上に位置し、
前記第 1 活物質層および前記複数の活物質粒子は、それぞれ、 SiO_x ($0 < x < 1$)
で表される化学組成を有するリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】

前記複数の凸部は前記集電体の表面に規則的に配列されている請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】

前記第 1 活物質層の厚さは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】

前記複数の活物質粒子の成長方向は、前記集電体の法線方向に対して傾斜している請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、
請求項 1 から 4 のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極と、
前記正極と前記リチウム二次電池用負極との間に配置されたセパレータと、
リチウムイオン伝導性を有する電解質と
を含むリチウム二次電池。

【請求項 6】

(A) 表面に複数の凸部を有する集電体を用意する工程と、
(B) 前記集電体の表面に、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有する第 1 活物質層を形成する工程と、
(C) 前記集電体における各凸部の上に、前記第 1 活物質層を介して、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有する活物質粒子を形成することにより、複数の活物質粒子を含む第 2 活物質層を形成する工程と
を包含するリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 7】

前記工程 (B) は、前記集電体の法線方向に対して $\pm 20^\circ$ 以内の角度をなす方向から前記集電体にケイ素を供給する工程を含み、

前記工程 (C) は、前記集電体の法線方向に対して 20° 以上 90° 以下の角度をなす方向から前記集電体にケイ素を供給する工程を含む請求項 6 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極およびその製造方法、ならびにリチウム二次電池用負極を備えたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が増大している。上記のような用途に用いられる電池には、高いエネルギー密度が要求される。このような要求に対して、リチウム二次電池が注目され、その正極および負極のそれぞれにおいて、従来よりも高容量の活物質の開発が行われている。なかでも、非常に高い容量が得られる負極活物質として、ケイ素 (Si) もしくは錫 (

10

20

30

40

50

Sn)の単体、酸化物または合金が有望視されている。

【0003】

しかし、これらの負極活物質を用いてリチウム二次電池用の負極を構成すると、充放電の繰り返しに伴って負極に変形が生じるという問題がある。上記のような負極活物質は、リチウムイオンと反応する際に大きな体積変化を生じるため、充放電の際の負極活物質に対するリチウムイオンの挿入および脱離の反応によって、負極活物質が大きく膨張・収縮する。そのため、充放電を繰り返すと、負極に大きな応力が発生して歪みが生じ、しわや切れ等を引き起こすおそれがある。また、負極に歪みが生じて変形すると、負極とセパレータとの間に空間が生じて、充放電反応が不均一になり、電池の特性を局部的に低下させるおそれがある。従って、上記の負極活物質を用いて、十分な充放電サイクル特性を有するリチウム二次電池を得ることは困難であった。

10

【0004】

このような問題を解決するために、特許文献1は、集電体上に、ケイ素からなる複数の柱状の活物質粒子を形成することを提案している。この構成によると、活物質粒子間にケイ素の膨張応力を緩和する空間を確保できるので、負極の変形を抑えることができ、サイクル特性の劣化を抑制できる。また、特許文献2は、集電体上に、リチウムと合金を形成する活物質からなる複数の柱状体を規則的に配列させた電極構造を提案している。この電極構造でも、柱状体間の空隙を埋めるように柱状体が膨張するので、膨張応力による電極特性の低下を抑えることができる。

20

【0005】

特許文献1および2に提案された負極では、集電体表面に選択的に複数の柱状の活物質粒子または活物質体が形成されており、これらの活物質粒子または活物質体は、集電体の法線方向に沿って直立している。しかし、このような負極を備えたリチウム二次電池では、正極活物質層の大部分が、負極活物質からなる活物質粒子や活物質体と対向せず、集電体表面のうち活物質で覆われていない部分(「集電体の露出部」とする)と対向してしまう。そのため、充電時に正極活物質層から供給されるリチウムは、負極活物質に吸蔵されずに、負極集電体の露出部に析出しやすくなる。よって、放電時に負極からリチウムを効率良く放出され難くなるので、充放電効率が低下するおそれがある。

【0006】

これに対して、本出願人による特許文献3および特許文献4や、集電体上に、負極活物質からなる複数の柱状の活物質粒子が形成された負極において、活物質粒子の長軸方向を、集電体表面の法線方向に対して傾斜させることを提案している。この構成によれば、正極活物質層のうち集電体の露出部と対向する部分の割合を小さくできるので、正極活物質と負極活物質とを十分に活用でき、特許文献1および特許文献2よりも高い容量維持率を得ることができる。

30

【特許文献1】特開2003-303586号公報

【特許文献2】特開2004-127561号公報

【特許文献3】特開2005-196970号公報

【特許文献4】国際公開第2007/015419号パンフレット

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献3や特許文献4に提案された構成では、集電体表面に柱状の活物質粒子が形成されているため、各活物質粒子と集電体表面との接触面積が小さく、各活物質粒子と集電体との密着性を十分に確保できないおそれがある。従って、充放電を繰り返すと、活物質粒子および集電体の膨張率の違いによって、活物質粒子が集電体から剥離または脱落し、充放電特性を低下させる要因となり得る。

【0008】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、その目的は、負極活物質の膨張応力による負極の変形を抑えるとともに、負極活物質の集電体からの剥離または脱落を抑制し

50

、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のリチウム二次電池用負極は、表面に複数の凸部を有する集電体と、集電体上に形成された第1活物質層と、第1活物質層上に形成され、複数の活物質粒子を含む第2活物質層とを有する。複数の活物質粒子のそれぞれは、集電体における対応する凸部の上に位置し、第1活物質層および複数の活物質粒子は、それぞれ、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有する。

【0010】

本発明のリチウム二次電池用負極によると、活物質粒子と集電体との間に第1活物質層が形成されているので、集電体上に活物質粒子のみが形成された場合と比べて、活物質粒子と集電体との密着性を大幅に改善できる。従って、活物質粒子の集電体表面からの剥離を抑制できる。

【0011】

また、集電体表面の複数の凸部によって活物質粒子間の間隔や第2活物質層に占める空隙の体積率（空隙率）を制御できるため、充電の際、活物質粒子や第1活物質層がリチウムイオンを吸蔵して膨張しても、その膨張空間を活物質粒子間に確保できる。よって、集電体にかかる膨張応力が緩和されるため、充放電の繰り返しによる負極の変形を抑制できる。

【0012】

上述したように、充放電の繰り返しに伴う負極の変形や活物質粒子の集電体からの剥離を抑制できるので、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上できる。また、活物質粒子の剥離に起因するリチウム二次電池の不可逆容量の増加を抑えることができる。

【0013】

さらに、第1活物質層および活物質粒子は SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有するので、十分な充放電容量を確保できる。また、集電体表面に第1活物質層を設けることにより、集電体上に活物質粒子のみが形成された場合に比べて、集電体表面のうち活物質で覆われていない部分（露出部）の割合を減らすことができる。従って、本発明の負極を用いてリチウム二次電池を構成することにより、正極活物質層と集電体の露出部の対向面でリチウムが析出し、充放電効率が低下することを抑制できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、集電体と活物質粒子との間に第1活物質層を設けることにより、活物質粒子と集電体との密着性を向上できるので、活物質粒子の集電体からの剥離を抑制できる。また、各活物質粒子を集電体表面の対応する凸部の上に位置させることによって、活物質粒子間に、活物質粒子や第1活物質層が膨張するための空間を確保できるので、膨張応力を緩和でき、膨張応力に起因する負極の変形を抑制できる。従って、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、図面を参照しながら、本発明によるリチウム二次電池用負極のある好ましい実施形態を説明する。

【0016】

まず、図1を参照する。図1は、本実施形態のリチウム二次電池用負極（以下、「負極」ともいう）の模式的な断面図である。

【0017】

負極10は、集電体11と、集電体11の表面に形成された第1活物質層12と、第1活物質層12の上に形成され、複数の活物質粒子14を含む第2活物質層15とを備える。集電体11の表面には複数の凸部11aが規則的に配列されている。これらの凸部11aは、集電体11の表面に形成された溝11bによって規定されている。第1活物質層1

10

20

30

40

50

2は、集電体11の表面を覆うように形成されており、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有している。複数の活物質粒子14は、集電体11の対応する凸部11aの上に、第1活物質層12を介して設けられており、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有している。また、各活物質粒子14の成長方向Sは、集電体11の法線方向Dに対して傾斜している。なお、集電体11の法線方向Dは、集電体11の表面における凹凸を平均化して得られる仮想的な平面に対して垂直な方向をいうものとする。

【0018】

本明細書では、活物質粒子14および第1活物質層12の化学組成における上記xは、それぞれ、活物質粒子14および第1活物質層12のケイ素量に対する酸素量のモル比（以下、単に「酸素比率」ともいう）の平均値を意味する。なお、活物質粒子14および第1活物質層12の化学組成は、活物質粒子14や第1活物質層12に補填または吸蔵されたりチウムを除いた組成である。また、活物質粒子14および第1活物質層12は、実質的に上記化学組成を有していればよく、Fe、Al、Ca、Mn、Tiなどの不純物を含んでいてもよい。

【0019】

本実施形態の負極10では、集電体11の表面の略全体が第1活物質層12で覆われており、第1活物質層12と集電体11との接触面積が大きいので、第1活物質層12と集電体11との密着性が極めて高い。また、活物質粒子14は第1活物質層12と接しているので、活物質粒子14が集電体11に接する構成と比べて、充放電の繰り返しによって剥離し難い。第1活物質層12および活物質粒子14は、何れも SiO_x ($0 < x < 1$) で表される化学組成を有し、充放電に伴う体積膨張率の差が小さいからである。従って、第1活物質層12および活物質粒子14が集電体11から剥離することを抑制できる。

【0020】

さらに、複数の活物質粒子14は、集電体11の表面に所定の間隔を空けて配置された凸部11aの上に第1活物質層12を介して形成されており、溝11bの上には形成されない。従って、活物質粒子14の間に活物質粒子14の膨張のための空間を確保できるので、電池の充放電に伴う活物質粒子14の膨張および収縮によって生じる応力を緩和し、負極の変形を抑制することができる。

【0021】

このように、本実施形態によると、充放電の繰り返しによる活物質の集電体11からの剥離や負極の変形を抑制できるので、充放電サイクル特性および信頼性に優れた二次電池を提供することができる。

【0022】

第1活物質層12および活物質粒子14の化学組成は、 SiO_x ($0 < x < 1$) で表される。上記xは、上述したように、ケイ素量に対する酸素量のモル比（酸素比率）の平均値である。一般に、ケイ素を含む負極活物質では、その酸素比率が高くなるほど、理論容量は減少するが、充電による体積膨張率が小さくなる。本実施形態では、xが0より大きいので、ケイ素 ($x = 0$) に比べて充放電に伴う膨張および収縮が抑えられており、従って、第1活物質層12および活物質粒子14の膨張応力に起因する充放電サイクル特性の低下を抑制できる。一方、xの値が大きくなりすぎると、電子伝導性が減少し、極板抵抗が増加するために出力特性が低下してしまう。本実施形態では、xは1未満であるため、極板抵抗を低く抑えることができる。

【0023】

第1活物質層12の化学組成におけるxの値は、0.5以上1.0未満であることが好ましい。xが0.5以上であれば、充放電に伴う膨張および収縮をより効果的に抑えることができ、また、xが1.0以下であれば、極板抵抗をより低く抑えるとともに、高い理論容量を確保できる。

【0024】

また、活物質粒子14の化学組成におけるxの値は0.05以上0.7以下であることが好ましい。活物質の容量を確保するためにはxの値を小さくする必要があるが、xの値

を0.7以下であれば、高容量化を達成することが可能になる。なお、第1活物質層12および活物質粒子14におけるxの値は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0025】

本実施形態では、第1活物質層12および活物質粒子14における酸素濃度プロファイルは、厚さ方向に変化していてもよい。そのような場合でも、第1活物質層12および活物質粒子14におけるケイ素量に対する酸素量のモル比（酸素比率）の平均値xが上述した範囲内であればよい。

【0026】

図1に示す構成では、第1活物質層12は、集電体11の表面全体を覆うように形成されており、その厚さt2は、集電体4の表面に亘って略均一である。ここでいう「集電体11の表面全体」は、集電体11の表面に形成された凸部11aの上面および側面も含む。このように、集電体11の表面全体に第1活物質層12が形成されていると、集電体11と第1活物質層12との接触面積が増大するだけでなく、活物質粒子14をより確実に第1活物質層12の上の配置できるので有利である。さらに、集電体11の表面において、第1活物質層12が形成されていない部分が存在すると、その部分の近傍で第1活物質層12が剥離しやすくなると考えられるが、図示する構成によると、第1活物質層12が集電体11の表面全体を覆っているため、第1活物質層12の剥離を効果的に抑制できる。

【0027】

なお、本実施形態における第1活物質層12は、集電体11と活物質粒子14とが直接接することがないように、集電体11と活物質粒子14との間に配置されていればよく、集電体11の表面全体を覆っていなくてもよい。例えば、集電用リード部などを設けるために、必要に応じて、部分的に除去されていてもよい。また、第1活物質層12の厚さt2も略均一でなくてもよい。そのような場合でも、集電体11と第1活物質層12との接触面積が、活物質粒子14と第1活物質層12との接触面積よりも十分に大きければ、活物質粒子14が集電体11から剥離することを効果的に抑制できる。

【0028】

第1活物質層12の厚さt2は、0.01 μm 以上3 μm 以下であることが好ましい。第1活物質層12の厚さt2が0.01 μm 未満であれば、第1活物質層12の強度が小さくなるため、充放電の繰り返しによって第1活物質層12に破損が生じるおそれがあり、その結果、第1活物質層12と集電体11との接着強度を十分に向上できない場合があるからである。一方、第1活物質層12の厚さt2が3 μm を超えると、充放電時の第1活物質層12の膨張応力が大きくなるので、負極10にしわ、切れなどを発生させるおそれがある。厚さt2は、より好ましくは0.01 μm 以上1 μm 以下、さらに好ましくは0.01 μm 以上0.7 μm 以下、であり、これにより、第1活物質層12の膨張応力をより小さく抑えつつ、第1活物質層12と集電体11との接着強度を確保できる。第1活物質層12の厚さt2は、集電体11の表面全体に亘って略均一でなくてもよく、例えば、凸部11aの側面で薄く、上面で厚くてもよい。その場合には、例えば、第1活物質層12のうち凸部11aの上面に位置する部分の厚さが上記厚さt2の範囲内であることが好ましい。

【0029】

第1活物質層12の厚さt2は、例えば電子顕微鏡観察を用いて簡便に測定することができる。なお、第1活物質層12と活物質粒子14との化学組成が略等しいために、これらの界面が特定できない場合には、第1活物質層12の厚さt2として、第1活物質層12のうち集電体11の溝11bの上に位置する部分の厚さを測定してもよい。

【0030】

活物質粒子14は、図1に示すように、集電体11の法線方向Dに対して傾斜した成長方向Sを有することが好ましい。このような構成により、リチウム二次電池において、正極活物質層のうち活物質粒子14と対向する部分の面積を増加させることができるので、充放電効率を高めることができる。このような活物質粒子14は、例えば、酸素ガスが導

10

20

30

40

50

入されたチャンバー内で、集電体 3 の表面に、集電体 3 の法線方向に対して傾斜した方向からケイ素を入射することによって形成できる（斜め蒸着）。

【0031】

活物質粒子 14 の成長方向 S と集電体 3 の法線方向 D とのなす角度は、 10° 以上であることが好ましい。上記角度が 10° 以上であれば、正極活物質層のうち活物質粒子 14 と対向する部分の面積を十分に増加させることができるので、充放電効率をより確実に高めることができる。一方、上記角度は 90° 未満であればよいが、 90° に近づくほど活物質粒子 14 を形成することが困難となるため、 80° 未満であることが好ましい。

【0032】

なお、本実施形態の活物質粒子 14 は、集電体 11 の法線方向 D に沿って成長しているもよい。前述したように、特許文献 1 に開示された負極では、活物質粒子が集電体の法線方向に沿って直立しており、リチウム二次電池を構成した場合に、正極活物質層の一部が集電体の露出部（集電体表面のうち活物質で覆われていない部分）と対向するために、充放電効率が低下するという問題があった。これに対し、本実施形態によると、集電体 11 の表面が第 1 活物質層 12 で覆われており、露出していないため、活物質粒子 14 が法線方向 D に対して傾斜していない場合であっても、正極活物質層と集電体の露出部とが対向することによる充放電効率の低下を防止できる。

【0033】

また、図 1 に示す構成では、集電体 11 の各凸部 11a の表面に、第 1 活物質層 12 を介して、1 個ずつ活物質粒子 14 が設けられているが、1 個の凸部 11a の表面に複数の活物質粒子 14 が設けられていてもよい。その場合でも、集電体 11 の溝 11b には活物質粒子 14 が存在しないので、溝 11b の上に活物質粒子 14 の膨張空間を確保できる。

【0034】

第 2 活物質層 15 の厚さ t_5 は、活物質粒子 14 の厚さと等しく、特に限定しないが、電池のエネルギー密度、生産性、信頼性などの観点から、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。第 2 活物質層 15 の厚さ t_5 が $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であれば、より高い電池エネルギーを得ることができる。また、厚さ t_5 が $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であれば、活物質粒子 14 を形成する際に生じるクラックを低減できるので、負極 10 の信頼性を高めることができる。

【0035】

第 1 活物質層 12 および活物質粒子 14 に含まれる活物質は、単結晶、多結晶、微結晶などの結晶質であってもよいし、アモルファスであってもよい。ここでいう「多結晶の活物質」とは、サイズが 100nm より大きい複数の結晶子（結晶粒：crystallite）を含み、「微結晶の活物質」とは、サイズが 100nm 以下の複数の結晶子を含む。第 1 活物質層 12 または活物質粒子 14 に含まれる活物質が非晶質であるか、または微結晶であるかは、例えば X 線回折（XRD）、透過型電子顕微鏡（TEM）などを用いて確認することができる。例えば、第 1 活物質層 12 または活物質粒子 14 の XRD 測定で得られる回折パターンにおいて、シャープなピークが見られず、ブロードなハローパターンだけが観測される場合、その第 1 活物質層 12 または活物質粒子 14 は実質的に非晶質であると判断できる。

【0036】

本実施形態における集電体 11 は、特に限定しないが、銅、銅合金、チタン、ニッケル、ステンレスなどの金属箔の表面に、溝 11b および複数の凸部 11a を含む規則的な凹凸パターンを形成することによって得られる。金属箔としては、例えば圧延銅箔、圧延銅合金箔、電解銅箔、電解銅合金箔などの金属箔が好適に用いられる。凹凸パターンが形成される前の金属箔の厚さは、特に限定されないが、例えば $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $50\mu\text{m}$ 以下であれば、体積効率を確保でき、また、 $1\mu\text{m}$ 以上であれば、集電体 11 の取り扱いが容易となるからである。また、凹凸パターンの形成方法も特に限定されず、切削法、メッキ法、転写法などを用いることができる。

【0037】

集電体11の表面にこのような規則的な凹凸パターンが形成されていると、第1活物質層12の表面もこれを反映したパターンを有する。このような第1活物質層12の上に、上述した斜め蒸着によってケイ素酸化物を成長させると、シャドウイング効果を利用して、凸部11aの上にのみ選択的に活物質粒子14を形成できる。シャドウイング効果については、後で詳述する。従って、凹凸パターンにおける凸部11aや溝11bの形状やサイズ、配列ピッチなどを適宜選択することにより、活物質粒子14の配置や間隔を調整することができ、第2活物質層15に占める空隙の体積率（空隙率）を制御できるので、活物質粒子14の膨張による負極10の変形を効果的に抑えることができる。なお、凹凸パターンの構成や形成方法は、本願の出願人による未公開の特許出願（特願2006-284918号）にも例示されている。

10

【0038】

本実施形態における凸部11aは、図1に示すような柱状体に限定されない。集電体11の法線方向Dから見た凸部11aの正投影像は、正方形、長方形、台形、菱形および平行四辺形などの多角形、円形、楕円形などであってもよい。また、集電体11の表面に対して垂直な断面における凸部11aの形状は、例えば多角形、半円形、弓形などである。凸部11aの高さHは、例えば2 μ m以上20 μ m以下である。

【0039】

凸部11aの上面における幅Wは50 μ m以下が好ましく、これにより、活物質粒子14の膨張応力による負極10の変形をより効果的に抑制できる。より好ましくは20 μ m以下である。一方、凸部11aの上面の幅Wが小さすぎると、活物質粒子14と第1活物質層12との接触面積を十分に確保できないおそれがあるため、幅Wは1 μ m以上であることが好ましい。さらに、凸部11aが、集電体11の表面に垂直な側面を有する柱状体である場合には、隣接する凸部11aの間の距離L、すなわち溝11bの幅は、好ましくは凸部11aの幅Wの30%以上、より好ましくは50%以上であり、これにより、活物質粒子14の間に十分な空隙を確保して膨張応力を大幅に緩和できる。一方、隣接する凸部11aの間の距離Lが大きすぎると、容量を確保するために活物質粒子14の厚さが増大してしまうため、距離Lは凸部11aの幅Wの250%以下であることが好ましく、より好ましくは200%以下である。なお、凸部11aの上面の幅Wおよび隣接する凸部11aの距離Lは、それぞれ、集電体11の表面に垂直で、かつ、活物質粒子14の成長方向を含む断面における幅および距離を指すものとする。

20

30

【0040】

また、各凸部11aの上面は平坦であってもよいが、凹凸を有することが好ましく、その表面粗さRaは0.3 μ m以上5.0 μ m以下であることが好ましい。ここでいう「表面粗さRa」とは、日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められた「算術平均粗さRa」を指し、例えば表面粗さ計などを用いて測定できる。凸部11aの上面が、表面粗さRaが0.3 μ m以上の凹凸を有していれば、その上に形成される第1活物質層12も同様の表面凹凸を有し、凸部11aの上に活物質粒子14が成長しやすく、その結果、活物質粒子14の間に十分な空隙を確実に形成できる。一方、表面粗さRaが大きすぎると集電体11が厚くなってしまうため、表面粗さRaは5.0 μ m以下であることが好ましい。さらに、集電体11の表面粗さRaが上記範囲内（0.3 μ m以上5.0 μ m以下）であれば、集電体11と第1活物質層12との付着力を十分に確保できるので、第1活物質層12の剥離を防止できる。

40

【0041】

本実施形態の負極は、図1に示す構成に限定されない。例えば、各活物質粒子14は一方向に成長した粒子でなくてもよく、成長方向Sの異なる複数の部分を有していてもよい。以下、本実施形態の負極の他の構成の一例を説明する。

【0042】

図2は、本実施形態の負極の他の構成を例示する模式的な断面図である。図2に示す例では、活物質粒子14は、成長方向Sによって7つの部分p1～p7に分けられる。この

50

ような活物質粒子 1 4 は、蒸着方向を変化させて複数段階の蒸着を行うことによって得られる。各活物質粒子 1 4 における複数の部分 p 1 ~ p 7 の成長方向は、全て異なっているもよい。また、複数の部分 p 1 ~ p 7 の成長方向は、活物質粒子ごとに同じであってもよいし、異なっているもよい。さらに、集電体 1 1 の両面に、それぞれ、第 1 活物質層 1 2 および活物質粒子 1 4 が形成された負極を作製する場合には、それぞれの面に形成された活物質粒子 1 4 の構造（成長方向や厚さなど）は同じであってもよいし、異なっているもよい。

【0043】

次に、本実施形態の負極の製造方法を説明する。本実施形態の製造方法は、集電体の表面に第 1 活物質層を形成する工程と、第 1 活物質層の上に複数の活物質粒子を形成することにより、第 2 活物質層を得る工程とを含む。第 1 活物質層の形成は、スパッタ法または蒸着法などの真空プロセスによって行うことが好ましい。また、第 2 活物質層の形成には、真空プロセスの中でも成膜速度の大きい蒸着法が好適に用いられる。電池容量を確保するために第 2 活物質層の厚さを大きくする必要があるからである。

【0044】

以下、図面を参照しながら、図 1 に示す負極 1 0 を製造する方法を具体的に説明する。図 3 (a) ~ (e) は、負極 1 0 の製造方法を説明するための工程断面図である。

【0045】

まず、図 3 (a) に示すように、表面に複数の凸部 1 1 a を有する集電体 1 1 を作製する。このような集電体 1 1 は、例えば金属箔 (Cu 箔) の表面に、切削法を用いて所定のパターンの溝 1 1 b を設けることによって作製してもよいし、メッキ法または転写法により、金属箔の表面に複数の凸部 1 1 a を形成することによって作製してもよい。

【0046】

次に、図 3 (b) に示すように、集電体 1 1 を真空チャンバー内に設置し、集電体 1 1 の表面の法線方向 D に沿ってケイ素を入射させる。このとき、真空チャンバー内に酸素ガスを導入して、酸素を共存させた状態でケイ素を入射すると、集電体 1 1 の表面にケイ素酸化物を堆積させることができる（反応性スパッタまたは反応性蒸着）。

【0047】

このようにして、図 3 (c) に示すように、集電体 1 1 の表面全体を覆う第 1 活物質層 1 2 が得られる。第 1 活物質層 1 2 は SiO_x ($0 < x < 1$) の化学組成を有する。第 1 活物質層 1 2 の化学組成における x の値や第 1 活物質層 1 2 の厚さは、成膜時の出力、時間、上記真空チャンバー内に導入する酸素ガス量（すなわち雰囲気酸素濃度）などを調整することにより制御される。

【0048】

続いて、第 1 活物質層 1 2 が形成された集電体 1 1 を真空チャンバーに設置し、図 3 (d) に示すように、集電体 1 1 の法線方向 D に対して角度（入射角度） θ をなす方向 E から、集電体 1 1 の表面にケイ素を入射させる。ここでも、真空チャンバー内に酸素ガスを導入して、酸素を共存させた状態でケイ素を入射させると、ケイ素を酸素と反応させながら集電体 1 1 の表面に蒸着させることができる（反応性蒸着）。

【0049】

このとき、Si 原子は、特定の方向 E から集電体 1 1 の表面に入射するために、集電体 1 1 の表面における凸部 1 1 a の上に蒸着しやすく、従って、ケイ素酸化物は凸部 1 1 a の上で柱状に成長する。そのため、集電体 3 の表面には、凸部 1 1 a や柱状に成長していくケイ素酸化物の影となり、Si 原子が入射せずにケイ素酸化物が蒸着しない領域が形成される（陰影効果またはシャドウイング効果）。図示する例では、このようなシャドウイング効果により、隣接する凸部 1 1 a の間の溝 1 1 b の上には Si 原子は付着せず、ケイ素酸化物は成長しない。

【0050】

従って、図 3 (e) に示すように、集電体 1 1 の凸部 1 1 a の上に、第 1 活物質層 1 2 を介して、選択的に活物質粒子 1 4 を成長させることができ、複数の活物質粒子 1 4 から

10

20

30

40

50

構成される第2活物質層15を得る。活物質粒子14の成長方向 α は、ケイ素原子の入射角度 θ によって決まる。具体的には、成長方向 α と入射角度 θ とは $2 \tan \alpha = \tan \theta$ の関係を満たす。得られた活物質粒子14は、 SiO_x ($0 < x < 1$)の化学組成を有する。活物質粒子14の化学組成における x の値や第2活物質層15の厚さは、蒸着時の出力、時間、上記真空チャンバー内に導入する酸素ガス量（すなわち雰囲気酸素濃度）などを調整することにより制御される。

【0051】

上記方法において、シャドウイング効果を利用して、凸部11aの上に選択的に活物質粒子を成長させるためには、集電体11の法線方向Dに対するSi原子の入射角度 θ と、集電体11の表面に形成された凸部11aの高さHおよび隣接する凸部11aの距離Lとの関係は、 $L < H \cdot \tan \theta$ を満足することが好ましい。上記関係を満足するような角度 θ でSi原子を入射させると、溝11bの底面全体が凸部11aの影となるため、溝11bの上にはSi原子が入射しない。よって、凸部11aの上のみ、第1活物質層12を介して、ケイ素酸化物を蒸着させることができる。

【0052】

一方、 $L \geq H \cdot \tan \theta$ となる場合には、溝11bの一部は凸部11aの影とならないために、溝11bの上にもケイ素酸化物が蒸着される可能性がある。しかしながら、凸部11aの上では、溝11bの上よりもケイ素酸化物が蒸着しやすいため、ケイ素酸化物は速く成長する。上述したように、ケイ素酸化物の成長方向 α は入射角度 θ と $2 \tan \alpha = \tan \theta$ の関係を満たすために、ケイ素酸化物が成長するにつれて、Si原子の入射方向Eに対して影となる領域が増加していく。溝11bの全体が影となると、溝11bに蒸着されたケイ素酸化物は、シャドウイング効果によってそれ以上成長しなくなる。従って、凸部11aの高さHおよび間隔Lとケイ素の入射角度 θ との関係が $L \geq H \cdot \tan \theta$ となる場合であっても、各凸部11aに形成された活物質粒子14の間に、空隙を確保することが可能である。

【0053】

上記方法の第1活物質層を形成する工程では、図3(b)を参照しながら説明したように、集電体11の法線方向Dに沿ってケイ素を集電体11の表面に供給しているが、ケイ素を供給する方向（入射方向）は法線方向Dと略同じでなくてもよい。好ましくは、ケイ素の入射方向と集電体11の法線方向Dとのなす角度（入射角度）が十分小さく、例えば $\pm 20^\circ$ 以内である。ケイ素原子の入射角度が $\pm 20^\circ$ 以下であれば、前述したようなシャドウイング効果がほとんど生じないので、集電体11の表面全体、すなわち凸部11aの上面のみでなく、凸部11aの側面および溝11bの上にも、より均一に第1活物質層12を形成することができる。

【0054】

第2活物質層を形成する工程では、図3(d)を参照しながら説明したように、集電体11の法線方向Dに対して 60° の角度をなす方向Eから集電体11の表面にケイ素を入射させているが、ケイ素の入射角度 θ はこれに限定されない。入射角度 θ の好適な範囲は、集電体11の表面に形成された凹凸パターンによって異なるが、例えば 20° 以上 90° 以下であり、これにより、所望の成長方向を有する活物質粒子を形成できる。

【0055】

第1活物質層12の形成および第2活物質層15の形成は、同一の真空チャンバー内で行ってもよい。あるいは、真空チャンバー内で第1活物質層12を形成した後、その真空チャンバーから取り出し、続いて、再度同一のまたは異なる真空チャンバーに設置して第2活物質層15の形成を行ってもよい。

【0056】

また、第1活物質層12や第2活物質層15の形成は、集電体11を真空チャンバー内に固定した状態で行ってもよいし、ローラーを用いて真空チャンバー内で集電体11を走行させて、ローラー（基板冷却ロール）の上で第1活物質層12や第2活物質層15を形成することもできる。ローラーの代わりに無終端ベルトを用い、無終端ベルトが直線状と

なる部分上を走行している集電体 1 1 に対して第 1 活物質層 1 2 や第 2 活物質層 1 5 を形成してもよい。なお、集電体 1 1 を真空チャンバー内に固定する場合であっても走行させる場合であっても、第 1 活物質層の形成工程では、集電体 1 1 の表面と蒸発源（例えばケイ素）からのケイ素原子の入射方向とが略垂直になるように、集電体 1 1 および蒸発源を配置する必要がある。第 2 活物質層の形成工程では、集電体 1 1 の表面と蒸発源からのケイ素原子の入射方向 E とが所定の角度 θ をなすように、集電体 1 1 および蒸発源を配置する必要がある。

【0057】

次に、図面を参照しながら、本実施形態の負極 1 0 を適用して得られたリチウムイオン二次電池の構成の一例を説明する。

【0058】

図 4 は、本実施形態の負極を用いたコイン型のリチウムイオン二次電池を例示する模式的な断面図である。リチウムイオン二次電池 5 0 は、負極 4 0 と、正極 3 9 と、負極 1 0 および正極 3 9 の間に設けられた微多孔性フィルムなどからなるセパレータ 3 4 とを備えている。正極 3 9 は、正極集電体 3 2 と、正極活物質を含む正極合剤層 3 3 とを有している。負極 4 0 は、負極集電体 3 7 と、 SiO_x を含む負極活物質層 3 6 とを有している。負極 4 0 および正極 3 9 は、セパレータ 3 4 を介して、負極活物質層 3 6 と正極合剤層 3 3 とが対向するように配置されている。セパレータ 3 4 は正極 3 9 の上に配置され、必要に応じて電解質溶液を含んでいる。負極 4 0、正極 3 9 およびセパレータ 3 4 は、リチウムイオン伝導性を有する電解質とともに、ガスケット 3 8 を有する封口板 3 5 によって、ケース 3 1 の内部に収納されている。また、図示しないが、ケース 3 1 の内部には、ケース 3 1 における空間（ケース内高さの不足分）を埋めるためのステンレス製スペーサが配置されている。ケース 3 1 は、封口板 3 5 の周縁部をガスケット 3 8 を介してかしめることにより密封されている。

【0059】

負極 4 0 は、図 1 を参照しながら前述したような構成を有している。すなわち、負極集電体 3 7 における正極合剤層 3 3 と対向する側の表面は、図 1 を参照しながら前述したような凹凸パターンを有している。また、負極活物質層 3 6 は、負極集電体 3 7 の表面を覆う第 1 活物質層と、第 1 活物質層の上に形成され、複数の活物質粒子を含む第 2 活物質層とを有している。

【0060】

本実施形態では、リチウム二次電池 5 0 における負極 4 0 以外の構成要素は特に限定されない。例えば、正極合剤層 3 3 には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などのリチウム含有遷移金属酸化物を用いることができるが、これに限定されない。また、正極合剤層 3 3 は、正極活物質のみで構成してもよいし、正極活物質と結着剤と導電剤とを含む合剤で構成してもよい。また、正極合剤層 3 3 は、負極活物質層 3 6 における第 2 活物質層のように、複数の活物質粒子から構成されていてもよい。なお、正極集電体 3 2 には、Al、Al 合金、Ti などの金属を用いることが好ましい。

【0061】

リチウムイオン伝導性の電解質には、様々なリチウムイオン伝導性の固体電解質や非水電解液が用いられる。非水電解液には、非水溶媒にリチウム塩を溶解したものが好ましく用いられる。非水電解液の組成は特に限定されない。セパレータや外装ケースも特に限定されず、様々な形態のリチウム二次電池に用いられている材料を、特に限定なく、用いることができる。

【0062】

なお、本実施形態の負極は、図 4 に示すようなコイン型のリチウムイオン二次電池 5 0 に限定されず、円筒型、扁平型、角形等の様々な形状のリチウム二次電池に適用可能である。また、リチウム二次電池の封止形態や電池を構成する各要素の材料も特に限定されない。さらに、リチウム二次電池以外の非水電解質二次電池にも適用できる。

10

20

30

40

50

【0063】

(実施例および比較例)

以下、本発明による実施例および比較例を説明する。ここでは、実施例として、第1活物質層の厚さおよび酸素比率のそれぞれ異なる8個の負極No. 1～No. 8を作製し、比較例として、第1活物質層を有さない負極(負極A)を作製したので、その方法および構造を説明する。また、実施例および比較例の負極およびこれらの負極を用いた電池の特性を評価し、比較を行ったので、評価方法および評価結果を説明する。

【0064】

(i) 実施例の負極の作製

<集電体の作製>

本実施例における集電体を次のような方法で作製した。まず、厚さが $18\mu\text{m}$ の圧延銅箔の上にネガ型フォトリソグレイ(厚さ：例えば $10\mu\text{m}$)を塗布する。次いで、菱形のパターンのネガ型マスクを用いて、銅箔上のレジストフィルムを露光、現像し、レジストフィルムに集電体の表面を露出させる複数の開口部を形成した。続いて、開口部によって露出させた集電体の表面に電解法により銅粒子を析出させて、上面が菱形の四角柱構造を有する凸部を形成した。この後、レジストフィルムを除去した。このようにして、表面に複数の四角柱状の凸部が規則的に配列された集電体を得た。

【0065】

図5(a)および(b)は、上記方法で得られた集電体の構造を説明するための図であり、(a)は、集電体の表面に垂直で、後のプロセスで活物質粒子を成長させようとする方向を含む断面図であり、(b)は、集電体の表面を法線方向からみた平面図である。

【0066】

本実施例における集電体11の表面には、図5(b)に示すように、複数の凸部11aが規則的に配列されており、各凸部11aの上面は、集電体11の法線方向から見て菱形であり、菱形の対角線の長さは $12\mu\text{m}\times 28\mu\text{m}$ であった。隣接する凸部11aの中心間の最短距離P1は $22\mu\text{m}$ 、菱形の各辺に平行な方向における配列ピッチP2は $31\mu\text{m}$ であった。また、図5(a)に示す断面における隣接する凸部11aの間の距離Lは、 $10\mu\text{m}$ であった。各凸部11aの高さHは $10\mu\text{m}$ であり、凸部11aの上面の十点平均高さRzは $0.9\mu\text{m}$ であった。なお、ここでいう十点平均高さRzは日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められた十点平均粗さRzを指す。

【0067】

<第1活物質層の形成>

上記方法により8個の集電体を作製した後、これらの集電体に第1活物質層を形成して、サンプルNo. 1～No. 8を得た。

【0068】

第1活物質層の作製は、ターゲットとしてケイ素、反応性ガスとして酸素ガスを用い、反応性スパッタ法で、集電体の表面全体を覆う酸化ケイ素膜を形成することにより行った。形成条件を以下に示す。ただし、サンプルによって、酸素ガスの導入量や成膜時間を変化させて、第1活物質層の酸素比率および厚さのそれぞれ異なる第1活物質層を形成した。各サンプルにおける第1活物質層の厚さおよび酸素比率xを表1に示す。第1活物質層の酸素比率xは、各サンプルのSi量をICP発光分析、酸素量を燃焼分析法で測定し、得られたSi量および酸素量に基づいて算出した。

【0069】

・RFスパッタ条件

集電体のサイズ： $10\text{cm}\times 10\text{cm}$

集電体-ターゲット間距離： 7cm

導入ガス：Ar(25sccm)、酸素($0\text{sccm}\sim 5\text{sccm}$)

出力： 1.3kW

成膜レート： $1\text{nm}/\text{秒}$

【0070】

【表 1】

サンプル	厚さ[μm]	酸素比率 x
No. 1	0.02	0.1
No. 2	0.05	0.1
No. 3	0.50	0.1
No. 4	0.02	0.3
No. 5	0.05	0.3
No. 6	0.50	0.3
No. 7	0.50	0.5
No. 8	0.50	0.7

10

【0071】

図6は、上記サンプルのうちサンプルNo. 3を電子顕微鏡で観察した結果を示す図であり、(a)は、集電体の表面に垂直な断面図、(b)は集電体の表面に形成された凸部の拡大断面図である。これらの図から、集電体11の表面には凸部11aが配列されており、凸部11aの上面および側面を含む集電体11の表面全体を覆うように、厚さが0.5 μm 程度の第1活物質層12が形成されていることがわかった。

20

【0072】

なお、図6(a)に示すサンプルNo. 3では、集電体11の両面に複数の凸部11aが形成されているが、これは、例えば円筒型のリチウム二次電池のように、正極および負極を、両者の間にセパレータを挟持しながら積層させる構造の電池に適用するためであり、例えばコイン型のリチウム二次電池に適用する場合には、集電体11の少なくとも一方の表面が凸部11aを有し、第1活物質層12で覆われていればよい。

【0073】

<第2活物質層の形成>

次いで、上記のサンプルNo. 1～No. 8のそれぞれに第2活物質層を形成することにより、実施例の負極No. 1～No. 8を作製した。

30

【0074】

第2活物質層の形成には、電子ビームを加熱手段(図示せず)として具備する蒸着装置((株)アルバック製)を用いた。図7(a)および(b)は、本実施例で用いた蒸着装置の構成を説明するための図であり、互いに90°異なる方向から見た模式的な断面図である。

【0075】

図7に示す蒸着装置60は、チャンバー62と、チャンバー62を排気するための排気ポンプ(図示せず)とを備えている。チャンバー62の内部には、第1活物質層が形成された集電体(上記の各サンプル)67を固定するための固定台63と、チャンバー62に酸素ガスを導入するための配管65と、配管65に接続され、酸素ガスを出射するためのノズル64と、サンプル67の表面にケイ素を供給するための蒸発源66とが設置されている。また、図示しないが、蒸発源66の材料を蒸発させるための電子ビーム加熱手段を備えている。配管65は、マスフローコントローラを経由して、酸素ボンベと接続されている。ノズル64は、ノズル64から出射する酸素ガスが集電体67の表面に供給されるように位置付けられている。蒸発源66は、固定台63の鉛直下方に配置されている。本実施例では、蒸発源66として、純度99.9999%のケイ素((株)高純度化学研究所製)を用いた。

40

【0076】

まず、上記の各サンプルを、第1活物質層が形成された側が上面になるように固定台6

50

3に設置し、固定台63を回転させて、図7(b)に示すように、水平面69に対する固定台43の角度 θ' が 60° ($\theta' = 60^\circ$)となる位置で固定した。なお、図7(b)は、集電体表面に垂直で、かつ、蒸着方向を含む断面図であり、「水平面」とは、蒸発源66の材料(ケイ素)が気化されて固定台63に向う方向に対して垂直な面69をいう。従って、固定台63の傾斜角度 θ' は、固定台63に設置されたサンプル67に対するケイ素の入射角度 θ と等しく、これを調整することにより、サンプル67における第1活物質層の表面に成長させる活物質粒子の成長方向を制御できる。

【0077】

この状態で、酸素ガスをノズル64から導入しながら、サンプル67における第1活物質層の表面に対してケイ素を入射させた。本実施例では、蒸発源66に照射する電子ビームの加速電圧を -9 kV 、エミッションを 400 mA にそれぞれ設定した。蒸発源66からのケイ素単体の蒸気は、チャンバー62に導入された酸素(酸素ガスの流量: 10 sccm)とともに、固定台63に設置されたサンプル67の表面に供給され、その結果、サンプル67の表面に、ケイ素と酸素とを含む化合物(ケイ素酸化物)からなる活物質粒子が成長した。このようにして、第1活物質層の上に、複数の活物質粒子から構成される第2活物質層が得られた。蒸着時間は、第2活物質層の厚さが $22\text{ }\mu\text{m}$ となるように調整した。

【0078】

上記方法で得られた実施例の負極No. 1~No. 8のSi量をICP発光分析(ICP Atomic Emission Spectrometer)、酸素量を燃焼分析法でそれぞれ測定し、Si量および酸素量の測定値から、第2活物質層における酸素比率の平均値 x を算出した。その結果、表2に示すように、何れの負極でも酸素比率 x は0.3であり、第2活物質層は $\text{SiO}_{0.3}$ で表わされる化学組成を有することがわかった。

【0079】

なお、これらの負極は、第2活物質層(活物質粒子)の他に第1活物質層も含んでいるので、上記測定で得られたSi量および酸素量には第1活物質層のSi量や酸素量も含まれてしまう。しかし、第1活物質層の厚さは、第2活物質層の厚さよりも極めて小さく、第1活物質層のSi量や酸素量が第2活物質層の酸素比率に与える影響は非常に小さいため、本実施例では、上記の負極に含まれる活物質全体の酸素比率を、第2活物質層の酸素比率(x)とした。

【0080】

図8は、上記負極のうち負極No. 3を電子顕微鏡で観察した結果を示す図であり、集電体11の表面に垂直で、かつ、活物質粒子を形成する際のケイ素の入射方向を含む断面図である。図8からわかるように、集電体11の表面に複数の凸部11aが形成されており、この表面全体(凸部11aの側面も含む)を覆うように、厚さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の第1活物質層12が形成されていた。さらに、集電体11の表面の各凸部11aの上には、第1活物質層12を介して、活物質粒子14が成長していることを確認した。

【0081】

(ii) 比較例の負極の作製

比較例として、実施例と同様の方法で表面に複数の凸部を有する集電体を作製し、第1活物質層を形成せずに、集電体表面の凸部の上に直接活物質粒子を成長させることにより第2活物質層を形成した。比較例における第2活物質層は、図7に示す蒸着装置を用いて、実施例の第2活物質層の形成方法と同様の方法および条件で形成した。このようにして、比較例の負極Aを得た。

【0082】

負極Aにおける酸素比率を、実施例と同様の方法で測定したところ、実施例の各負極と同じ値($x = 0.3$)が得られた。

【0083】

図9は、負極Aを電子顕微鏡で観察した結果を示す図であり、集電体11の表面に垂直であり、かつ、ケイ素の入射方向を含む断面図である。図9から、集電体11の凸部11

10

20

30

40

50

aの上に直接活物質粒子14が形成されていることを確認した。また、集電体11の表面のうちケイ素の入射方向に対して影となる領域、すなわち入射方向に対して反対側に位置する凸部11aの側面や溝11bの上は活物質で被覆されていないことを確認した。

【0084】

(iii) 負極の評価

<密着強度の測定>

上記(i)(ii)の方法で作製した実施例および比較例の各負極について、タッキング試験機(株式会社レスカ製 TAC-11)を用いて、集電体11に対する活物質の密着強度を測定したので、測定方法および結果を説明する。

【0085】

まず、各負極から2cm×3cmの密着強度測定用サンプルを切り出した。次いで、タッキング試験機の測定子(先端直径2mm)の先端に両面テープ(日東電工製 No. 515)を取り付け、密着強度測定用サンプルの表面のうち測定子に対向する位置に、測定子を両面テープで貼付した。測定では、押し込み速度を30mm/min、押し込み時間を10秒、荷重を400gf、引き上げ速度を600mm/minにそれぞれ設定した。測定の結果、得られた各負極の剥離強度を表2に示す。

【0086】

【表2】

負極		第1活物質層		第2活物質層	剥離強度 [kgf/cm ²]
		厚さ [μm]	酸素比率	酸素比率	
実施例	No. 1	0.02	0.1	0.3	26.3
	No. 2	0.05	0.1	0.3	26.8
	No. 3	0.50	0.1	0.3	28.3
	No. 4	0.02	0.3	0.3	26.8
	No. 5	0.05	0.3	0.3	26.9
	No. 6	0.50	0.3	0.3	28.7
	No. 7	0.50	0.5	0.3	29.3
	No. 8	0.50	0.7	0.3	28.4
比較例	A	—	—	0.3	20.2

【0087】

表2に示す結果から、第1活物質層を有する実施例の負極No.1～No.8では、第1活物質層を有していない負極Aよりも剥離強度が高くなることがわかった。よって、活物質粒子と集電体との間に第1活物質層を設ける構成により、活物質と集電体表面との密着性を向上できることが確認できた。

【0088】

<電池の充放電試験>

表2に示す負極No.1～No.8および比較例の負極Aを用いて、リチウム金属を対極とするコイン型電池No.1～No.8および電池Aを作製し、充放電試験を行った。なお、これらの電池では、実施例および比較例の各負極を用いて作製したコイン型電池用電極が正極となり、金属リチウムが負極となるが、上記コイン型電池用電極を負極とする電池を作製して充放電試験を行っても、以下と同様の結果が得られる。

【0089】

まず、上記の各負極(負極No.1～No.8および負極A)を直径が12.5mmの円形状に成型し、コイン型電池用電極を作製した。次いで、直径15mmの円形状に打ち

抜いた金属リチウム（厚さ：300 μm）を封口板に貼り付けた。この後、厚さが20 μmの旭化成製のポリエチレンからなる微多孔性セパレータを円形状の金属リチウムの上に配置し、その上にコイン型電池用電極を配置した。続いて、1.2 M LiPF₆、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート／ジエチルカーボネート＝3／5／2（体積比）となるように調整した電解液を滴下した。厚さを調整する為に厚さが100 μmのステンレス板を配置し、その上にケースを置いた後、かしめ機を用いて封口した。このようにして、電池No. 1～No. 8および電池Aが得られた。

【0090】

得られた各電池について、充放電装置を用いて、以下の条件で充放電試験を行った。

充電：定電流充電 0.1 mA、 終止電圧 0 V、 休止時間 30 分

放電：定電流放電 0.1 mA、 終止電圧 1.5 V

10

【0091】

上記充放電試験における1サイクル目の不可逆容量を求めたところ、表3に示すような結果が得られた。なお、不可逆容量は以下の式で与えられる。

$$\text{不可逆容量}(\%) = 100 - \{ (\text{放電容量}) / (\text{充電容量}) \} \times 100$$

さらに、充放電試験後、これらの電池を分解して観察し、活物質の集電体からの剥離の有無を確認したので、この結果も表3に示す。

【0092】

【表3】

電池		不可逆容量[%]	活物質剥離
実施例	No. 1	45	なし
	No. 2	40	なし
	No. 3	31	なし
	No. 4	38	なし
	No. 5	35	なし
	No. 6	30	なし
	No. 7	32	なし
	No. 8	33	なし
比較例	A	74	あり

20

30

【0093】

表3に示すように、比較例の電池Aでは、不可逆容量が74%と非常に高くなった。これは、電池充放電後に電池Aを分解して観察した結果からわかるように、集電体表面から活物質粒子が剥離したためと考えられる。一方、実施例の電池No. 1～No. 8の不可逆容量は、何れも、比較例の電池Aの不可逆容量よりも大幅に低く抑えられていた。活物質粒子と集電体との間に第1活物質層を設けることにより活物質の剥離が抑えられ、その結果、不可逆容量の低下が抑制されたためと考えられる。

40

【0094】

さらに、本願発明者らの行った研究により、上記負極の第2活物質層と同じ化学組成（SiO_{0.3}）を有する負極活物質層では、30～35%程度の不可逆容量（参照値）が生じることが確認されている。なお、この参照値は、負極活物質層の形状に関係なく、酸素導入量と成膜時間とによって決定される材料固有の値である。電池No. 3～No. 8の不可逆容量は上記参照値と同程度であり、このことから、電池No. 3～No. 8では、第2活物質層を構成する活物質を有効に利用できていることがわかった。一方、電池No. 1およびNo. 2の不可逆容量は、比較例である電池Aよりも低減されているものの、上記参照値より大きくなった。これは、第1活物質層における酸素比率が小さく（x = 0

50

． 1)、第1活物質層が膨張しやすい上に、第1活物質層が比較的薄いため、電池No. 3～No. 8と比べて、第1活物質層と集電体表面との密着性が低くなったためと考えられる。

【0095】

以上の評価結果から、集電体と活物質粒子との間に第1活物質層を形成することにより、第2活物質層と集電体との密着性を改善でき、その結果、活物質の剥離に起因する不可逆容量の増加を抑制できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明の負極は、様々な形態のリチウム二次電池に適用することができるが、特に、高容量と良好なサイクル特性が要求されるリチウム二次電池に適用すると有利である。本発明の負極を適用可能なリチウム二次電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などの何れの形状でもよい。正極、負極およびセパレータからなる極板群の形態は、捲回型でも積層型でもよい。電池の大きさは、小型携帯機器などに用いる小型でも、電気自動車等に用いる大型でもよい。

【0097】

本発明のリチウム二次電池は、例えば携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源に用いることができるが、それらの装置の用途は特に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明による実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を示す模式的な断面図である。

【図2】本発明による他の実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を例示する模式的な断面図である。

【図3】(a)～(e)は、本発明による実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の作製方法を説明するための模式的な工程断面図である。

【図4】本発明による実施形態のリチウムイオン二次電池を示す模式的な断面図である。

【図5】(a)および(b)は、それぞれ、本発明による実施例の集電体の構造を説明するための断面図および平面図である。

【図6】(a)は、本発明による実施例の第1活物質層が形成された集電体における集電体表面に垂直な断面形状を示す電子顕微鏡写真であり、(b)は、(a)の拡大写真である。

【図7】(a)および(b)は、実施例で用いる蒸着装置の構成を説明するための図であり、互いに90°異なる方向から見た模式図である。

【図8】本発明による実施例の負極における集電体表面に垂直で、かつ、ケイ素の蒸着方向を含む断面形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図9】比較例の負極における集電体表面に垂直で、かつ、ケイ素の蒸着方向を含む断面形状を示す電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0099】

- | | |
|-----|-------------|
| 10 | 負極 |
| 11 | 集電体 |
| 11a | 凸部 |
| H | 凸部の高さ |
| W | 凸部の上面の幅 |
| L | 隣接する凸部の間の距離 |
| 12 | 第1活物質層 |
| 14 | 活物質粒子 |
| 15 | 第2活物質層 |

10

20

30

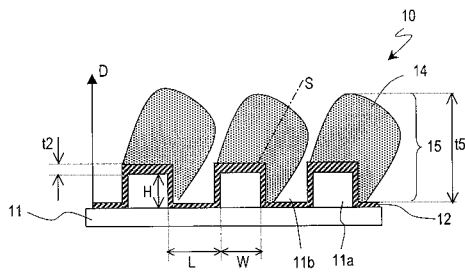
40

50

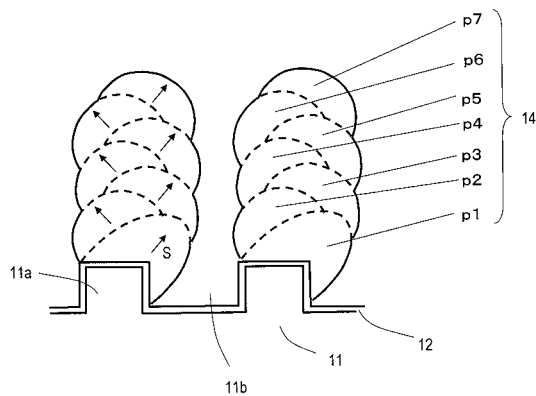
- 5 0 コイン型電池
 3 1 ケース
 3 2 正極集電体
 3 3 正極合剤層
 3 4 セパレータ
 3 5 封口板
 3 6 負極活物質層
 3 7 負極集電体
 3 8 ガスケット
 3 9 正極
 4 0 負極
 6 0 蒸着装置
 6 2 チャンバー
 6 3 固定台
 6 4 ノズル
 6 5 配管
 6 6 蒸着源
 6 7 第 1 活物質層が形成された集電体 (サンプル)

10

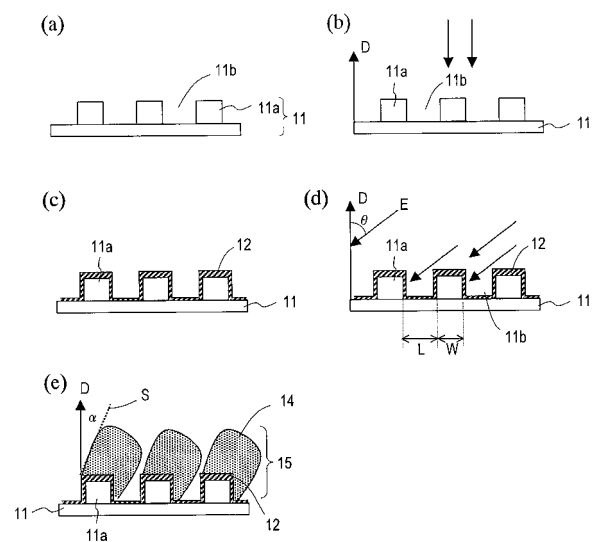
【図 1】



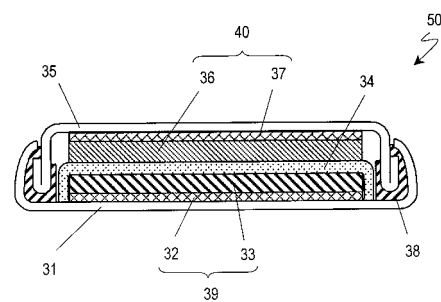
【図 2】



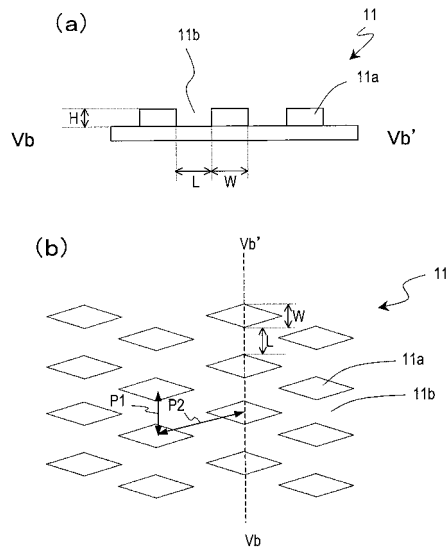
【図 3】



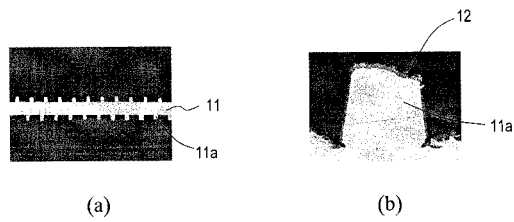
【図 4】



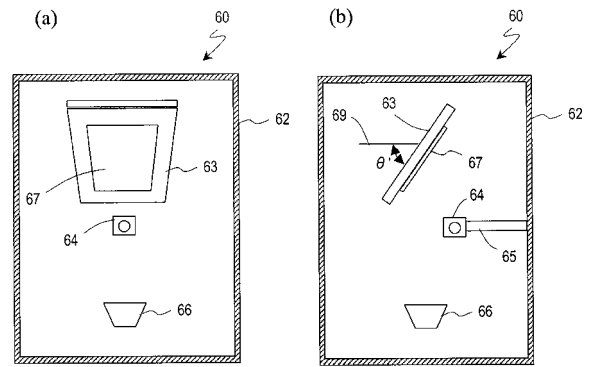
【図 5】



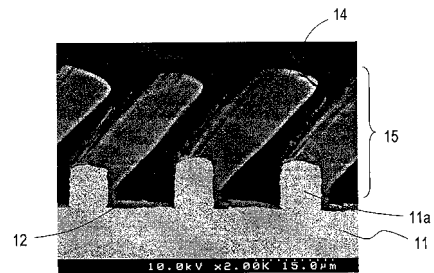
【図 6】



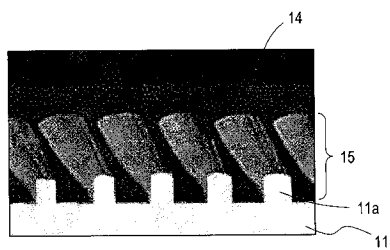
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA14 BA17 CA08 CA09 CB02 CB29 DA03 DA04 DA07
FA02 FA15 GA24 HA00 HA02 HA04