(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2008-124003
(P2008-124003A)
(43)公開日　平成20年5月29日(2008.5.29)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01M	***4/02***	***(2006.01)***	H01M	4/02	101	5H017
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	H01M	4/38	Z	5H050
H01M	***4/48***	***(2006.01)***	H01M	4/48	101	
H01M	***4/58***	***(2006.01)***	H01M	4/58	101	
H01M	***4/70***	***(2006.01)***	H01M	4/70	A	

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　（全 34 頁）

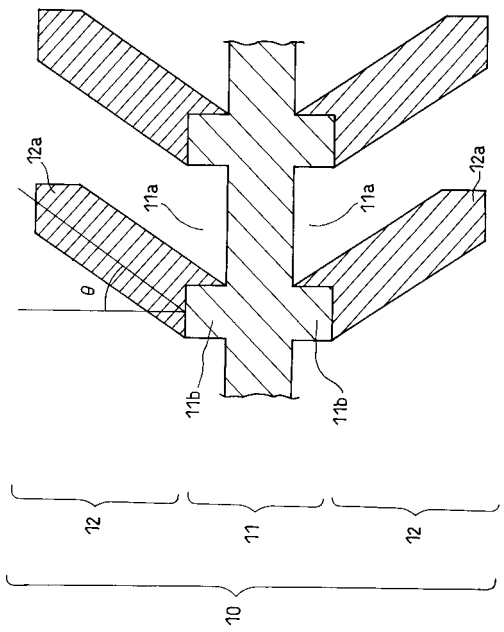
(21)出願番号　特願2007-258931 (P2007-258931)
(22)出願日　平成19年10月2日 (2007.10.2)
(31)優先権主張番号　特願2006-284918 (P2006-284918)
(32)優先日　平成18年10月19日 (2006.10.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100072431
弁理士　石井　和郎
(74)代理人　100117972
弁理士　河崎　眞一
(74)代理人　100103344
弁理士　齋藤　進
(72)発明者　宇賀治　正弥
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　長谷川　正樹
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

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れを含むリチウム二次電池

(57)【要約】
【課題】主としてサイクル特性に優れた高容量のリチウム二次電池用負極およびそれを用いるリチウム二次電池を提供する。
【解決手段】本発明のリチウム二次電池用負極は、集電体と、その上に担持された負極活物質層とを具備する。負極活物質層は、複数の柱状粒子を含む。集電体の表面は、凹部と、前記凹部で区画された複数の突出した領域とを含む。前記突出領域は、柱状粒子を担持している。また、本発明は、前記負極を用いるリチウム二次電池に関する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
集電体と、負極活物質層とを具備するリチウム二次電池用負極であって、
前記負極活物質層が、複数の柱状粒子を含み、
前記集電体の表面は、凹部と、前記凹部で区画された複数の突出領域とを含み、
前記突出領域は、前記柱状粒子を担持している、リチウム二次電池用負極。
【請求項２】
前記突出領域の面積と前記凹部の面積との合計に占める前記突出領域の面積の割合が、１０～３０％である、請求項１記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項３】
前記集電体の表面上に、前記突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も大きくなるように描かれた線分において、前記合計長さが、前記線分の全長の３５～６０％である、請求項１または２記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項４】
前記突出領域の最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する前記突出領域間の距離Ｌと、前記突出領域の高さＨとが、以下の関係式：

$$2 \leqq (L/H) \leqq 6$$

を満たす、請求項１～３のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項５】
前記突出領域の最大径W_aと、最大径W_aに垂直な方向の最大径W_bとが、以下の関係式：

$$1 \leqq (W_a/W_b) \leqq 4$$

を満たす、請求項１～４のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項６】
前記複数の突出領域が、互いに交差しない複数の第１の線および互いに交差しない複数の第２の線に沿って配置されており、前記第１の線と前記第２の線とは、交差しており、
前記第１の線と前記最大径W_bの方向とがなす角度αが、４５°≦α＜９０°を満たし、
前記第２の線と前記最大径W_bの方向とがなす角度βが、４５°≦β＜９０°を満たす、請求項１～５のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項７】
前記突出領域の形状が、多角形、円形、または楕円形である、請求項１～６のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項８】
多角形の角に丸みが付けられている、請求項７記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項９】
前記柱状粒子が、ケイ素の単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、およびケイ素と窒素とを含む化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１～８のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１０】
前記ケイ素合金が、ケイ素と金属元素Ｍとの合金であり、前記金属元素Ｍが、リチウムと合金を形成しない元素である、請求項９記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１１】
前記金属元素Ｍが、チタン、銅およびニッケルよりなる群から選択される少なくとも１種である、請求項１０記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１２】
前記ケイ素と酸素とを含む化合物が、以下の一般式（１）：

$$SiO_x \qquad (1)$$

（式中、０＜ｘ＜２）
で表される、請求項９記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項１３】
前記柱状粒子が、前記集電体の表面の法線方向に対して、傾斜している、請求項１～１２のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１４】
前記柱状粒子が、前記集電体の表面の法線方向に対して傾斜して成長した複数の粒層の積層体を含む、請求項１～１３のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１５】
前記複数の粒層が、それぞれ異なる方向に成長している、請求項１４記載のリチウム二次電池用負極。
【請求項１６】
請求項１～１５のいずれかに記載の負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオン伝導性の電解質と、を備えたリチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、リチウム二次電池に関し、特に負極の集電体と活物質層の構造に関する。
【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、常温使用が求められると同時に、高いエネルギー密度と優れたサイクル特性が要望されている。
【０００３】
この要望に対し、高容量の正極活物質および負極活物質が新たに開発されている。中でも、非常に高い容量が得られるケイ素（Ｓｉ）もしくは錫（Ｓｎ）の単体、その酸化物またはその合金を負極活物質として用いる電池が有望視されている。
【０００４】
一方で、例えば、ケイ素を含む材料を負極活物質として用いる電池の場合、充放電の繰り返しによる負極の変形が問題となる。すなわち、充放電時には、リチウム（Ｌｉ）が挿入および脱離することで、負極活物質が大きく膨張および収縮する。よって、充放電を繰り返すことにより、負極が大きく歪み、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりする。また、負極とセパレータとの間に空間が生じ、充放電反応が不均一になる。このため、電池特性が低下する。
【０００５】
上記のような問題に対し、従来、活物質の膨張応力を緩和するために、負極活物質層に空間を設けることが提案されている。この提案は、負極の歪み、うねりを抑制し、サイクル特性の劣化を抑えることを意図している。
【０００６】
例えば、特許文献１は、集電体上に、ケイ素の柱状粒子を形成することを提案している。
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を、所定のパターンで規則的に配列させることを提案している。
特許文献３は、ケイ素、錫などの薄膜電極を凹凸のある集電体上に形成した後、凹凸を平坦化することで、薄膜に網目状のクラックを形成することを提案している。
特許文献４は、負極活物質を形成する柱状粒子を、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。
【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２００５－１０８５２２号公報
【特許文献４】特開２００５－１９６９７０号公報
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
特許文献１～３においては、集電体上にその法線方向に直立した柱状粒子からなる負極活物質層が形成されている。このような負極において、正極活物質層に対向する負極集電体の露出部の面積の割合は、正極活物質層に対向する負極活物質の面積の割合よりも大きい。このため、正極活物質の多くは、負極活物質と対向せず、負極集電体の露出部に対向する。よって、充電時に正極活物質から負極に供給されるリチウムが、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。その結果、放電時には、リチウムが負極から効率良く放出されず、充放電効率が低下する。
【０００８】
特許文献４の負極は、傾斜した柱状粒子を有するため、正極活物質と負極活物質との利用率が高められている。このため、特許文献４の負極は、容量維持率に関しては、特許文献１～３の負極と比較して優れている。しかし、柱状粒子を傾斜させたとしても、柱状粒子の粒径を増加させていくと、粒子同士がつながり、充電時の活物質の膨張の際に、負極が大きく歪み、集電体にしわが生じたり、集電体が切断されたりすることがある。この場合、充放電サイクルを少し繰り返しただけでも、負極が劣化することがある。
【０００９】
そこで、本発明は、主としてサイクル特性に優れた高容量のリチウム二次電池用負極およびそれを用いるリチウム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】
【００１０】
本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、集電体と、負極活物質層とを含み、前記負極活物質層が、複数の柱状粒子を含む。集電体は、凹部もしくは溝部（以下、単に「凹部という」）と、前記凹部で区画された複数の突出領域とを含む。前記突出領域は、柱状粒子を担持している。集電体の表面は、上記のように凹部および複数の突出領域を有するが、目視によれば、平坦に見えるため、集電体の法線方向は一義的に定められる。
【００１１】
集電体の活物質層を担持する領域において、突出領域の面積と凹部の面積との合計に占める突出領域の面積の割合は、１０～３０％であることが好ましい。ここで、「面積」とは、集電体を上から見たとき（あるいは、上面図）の面積である。
【００１２】
前記集電体の表面上に、突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も大きくなるように描かれた線分において、前記合計長さは、前記線分の全長の３５～６０％であることが好ましい。
【００１３】
前記突出領域の最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌと、突出領域の高さＨとは、以下の関係式：

$$2 \leqq (L/H) \leqq 6$$

を満たすことが好ましい。
【００１４】
突出領域の最大径W_aと、最大径W_aに垂直な方向の最大径W_bとは、以下の関係式：

$$1 \leqq (W_a/W_b) \leqq 4$$

を満たすことが好ましい。
【００１５】
本発明の一実施形態において、前記複数の突出領域が、互いに交差しない複数の第１の線および互いに交差しない複数の第２の線に沿って配置されており、前記第１の線と前記第２の線とは、交差しており、前記第１の線と前記最大径W_bの方向とがなす角度αが、４５°≦α＜９０°を満たし、前記第２の線と前記最大径W_bの方向とがなす角度βが、４５°≦β＜９０°を満たすことが好ましい。
【００１６】

前記突出領域の形状は、多角形、円形、または楕円形であることが好ましい。前記多角形の角には、丸みが付けられていることがさらに好ましい。

【００１７】

前記柱状粒子は、ケイ素の単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、およびケイ素と窒素とを含む化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。ケイ素合金がケイ素と金属元素Ｍとの合金である場合、金属元素Ｍは、リチウムと合金を形成しないことが好ましい。金属元素Ｍは、チタン、銅およびニッケルよりなる群から選択される少なくとも１種であることがさらに好ましい。

【００１８】

ケイ素と酸素とを含む化合物は、一般式（１）：

$$SiO_x \qquad (1)$$

（ただし、０＜ｘ＜２）

で表されることが好ましい。

【００１９】

前記柱状粒子は、集電体の表面の法線方向に対して、傾斜していることが好ましい。

【００２０】

前記柱状粒子は、集電体の表面の法線方向に対して傾斜して成長した複数の粒層の積層体を含むことが好ましい。前記複数の粒層は、それぞれ異なる方向に成長していることがさらに好ましい。

【００２１】

また、本発明は、上記負極と、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質を含む正極と、リチウムイオン伝導性の電解質と、を備えたリチウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【００２２】

本発明においては、凹部と、前記凹部で区画された突出領域とを備える集電体を用い、前記突出領域に、柱状粒子が担持されている。このため、柱状粒子同士のつながりが起こりにくくなり、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりすることが抑制される。よって、本発明により、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させることができる。

柱状粒子の成長方向が、集電体の表面の法線方向に対して傾斜している場合、正極活物質層と対向する負極集電体の露出部の面積を減少させ、負極集電体の露出部に析出するリチウムの量を低下させることができる。よって、柱状粒子の成長方向を、集電体の表面の法線方向に対して傾斜させることにより、充放電効率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】

【００２３】

以下、本発明を、図面を参照しながら説明する。

図１に、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用負極１０の断面図を示す。

負極１０は、集電体１１と、集電体１１の両面に担持された負極活物質層１２とを含む。負極活物質層１２は、集電体１１の片面のみに担持されていてもよい。

【００２４】

集電体１１は、その表面に、凹部１１ａと、凹部１１ａで区画された複数の突出領域１１ｂとを有する。負極活物質層１２は、複数の柱状粒子１２ａを含み、柱状粒子１２ａは、突出領域１１ｂに担持されている。なお、各突出領域には、１つの柱状粒子が担持されてもよいし、２つ以上の柱状粒子が担持されてもよい。

【００２５】

突出領域１１ｂの周囲が凹部１１ａで囲まれるとともに、突出領域１１ｂに柱状粒子が担持される。このため、凹部１１ａは、負極活物質層１２に空隙を与える。よって、凹部１１ａは、活物質層を形成するときに、柱状粒子同士のつながりを抑制したり、充電時における柱状粒子の膨張による応力を緩和したりする作用を有する。

【００２６】

突出領域の横断面の形状（または、上から見たときの形状）は、多角形、例えば、正方

形、長方形、平行四辺形またはひし形などの四角形、正五角形、ホームプレイト型などの五角形であってもよいし、円形または楕円形などであってもよい。

突出領域の横断面の形状が多角形の場合、その角に丸みが付けられていることが好ましい。突出領域の角に丸みがないと、上部に形成する柱状粒子が充電時に膨張したときに、突出領域の角部に応力が集中しやすくなることがある。その結果、柱状粒子が突出領域から剥離しやすくなり、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。

【００２７】

上記集電体において、突出領域の面積と凹部の面積との合計に占める突出領域の面積の割合（突出領域の面積比率）は、１０～３０％であることが好ましい。前記割合が１０％より小さい場合、柱状粒子を突出領域の上部だけに選択的に形成することが出来ず、突出領域以外の場所にも形成される。このため、隣接する柱状粒子間の空間が不足し、充電時における柱状粒子の膨張を緩和できないことがある。その結果、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりするため、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。前記割合が３０％より大きい場合、隣接する柱状粒子間の空間が不足し、充電時における柱状粒子の膨張を緩和できないことがある。その結果、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりするため、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。

【００２８】

上記突出領域の面積および凹部の面積は、例えば、集電体の表面の０．１ｍｍ角の領域について、集電体の表面の法線方向から電子顕微鏡で観察し、その画像を用いて測定することができる。また、その電子顕微鏡の画像から所定の二点間の寸法を測定することもできる。

リチウム二次電池に含まれる集電体の観察は、次のようにして行うことが出来る。リチウム二次電池を充電状態で分解し、負極板を取り出す。負極板を水に浸すと、負極中に存在するリチウムが水と急激に反応し、負極活物質が集電体から容易に剥離する。集電体を水洗し、乾燥した後に電子顕微鏡で観察する。

【００２９】

図２に概略的に示すように、集電体の表面上には、突出領域２１と重複する部分２３の合計長さの割合が最も長くなるように所定の長さの線分２２を描き、もしくは想定することができる。このとき、前記線分２２の全長に対する前記合計長さの割合（線分比率）は、３５～６０％であることが好ましく、４０～５５％であることがさらに好ましい。なお、図２は、横断面の形状が四角形の突出領域を示している。

【００３０】

前記合計長さが、前記線分の長さの３５％より小さい場合、線分方向に沿って隣接する柱状粒子間の空間が不足するため、充電状態における柱状粒子が線分方向で隣接する柱状粒子と衝突することがある。その結果、集電体の線分方向にしわが発生したり破断したりするため、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。前記合計長さが、前記線分の長さの６０％より大きい場合、柱状粒子を突出領域の上部だけに選択的に形成することが出来ず、突出領域以外の場所にも形成されることがある。このため、隣接する柱状粒子間の線分方向の空間が不足し、充電状態における柱状粒子が線分方向で隣接する柱状粒子と衝突することがある。その結果、集電体の線分方向にしわが発生したり、破断したりするため、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。

【００３１】

例えば、０．０５ｍｍ～０．２ｍｍ角の範囲の集電体の表面の電子顕微鏡写真を得、突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も長くなるように、線分を引く。その線分において、突出領域と重複する部分の合計長さが、前記線分の全長の３５～６０％であればよい。

【００３２】

図３に概略的に示すように、突出領域２１の最大径W_aに対して垂直な方向２４に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌと、突出領域２１の高さＨとは、以下の関係式：

$$2 \leqq (L/H) \leqq 6$$

を満たすことが好ましい。比（Ｌ／Ｈ）は、２～４．４であることがさらに好ましい。

突出領域２１の最大径W_aと、最大径W_aに垂直な方向の最大径W_bとは、以下の関係式：

$$1 \leqq (W_a / W_b) \leqq 4$$

を満たすことが好ましい。比（W_a／W_b）は、１．５～３であることがさらに好ましい。

なお、図３では、突出領域の横断面の形状を四角形としているが、突出領域の横断面の形状等は、上記条件を満たすならば、特に限定されない。

【００３３】

比（Ｌ／Ｈ）が、２より小さい場合には、突出領域の上部のみ柱状粒子が形成されるため、突出領域の下部がムダな空間となり、電池のエネルギー密度が低下することがある。比（Ｌ／Ｈ）が、６より大きい場合には、柱状粒子を突出領域だけに選択的に形成することが出来ず、突出領域以外の場所にも形成されるため、隣接する柱状粒子間の空間が不足し、充電時における柱状粒子の膨張を緩和できないことがある。その結果、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりするため、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。

【００３４】

突出領域の最大径W_aおよび最大径W_aに垂直な方向における最大径W_bは、それぞれ突出領域を上から見たときのその投影面において求めることができる。

突出領域の最大径W_aは、例えば、集電体の上面の電子顕微鏡写真を得、任意の２～１０個の柱状粒子について、最大径を測定し、それらの値を平均することにより求めることができる。最大径W_aに垂直な方向における最大径W_bも、前記と同様にして求めることができる。

【００３５】

突出領域の最大径W_aは、８～３０μｍであることが好ましい。最大径W_aに垂直な方向における最大径W_bは、５～２０μｍであることが好ましい。

【００３６】

突出領域の高さＨ、つまり凹部の深さは、図３に示される、凹部で区画された突出領域の上面の表面粗さ（Ｒａ）を測定するときの基準面２５と、凹部の最も深い箇所との間の距離のことをいう。凹部の深さは、例えば、任意の２～１０箇所において、深さを測定し、それらの値を平均することにより求めることができる。

【００３７】

隣接する突出領域間の距離Ｌは、突出領域の最大径W_aに垂直な方向に隣接する２つの突出領域間の最短距離のことをいう。この最短距離は、突出領域の高さの半分の高さにおける距離である。

このような二点間の距離は、例えば、集電体の断面の電子顕微鏡の画像において、前記二点間の寸法を、任意の２～１０箇所測定し、それらの値を平均することにより求めることができる。

【００３８】

突出領域の面積と凹部の面積との合計に占める突出領域の面積の割合（突出領域の面積比率）は、例えば、距離Ｌ、突出領域２１の最大径W_aに平行な方向に沿って隣接する突出領域間の距離等を調節することにより、制御することができる。また、突出領域の面積比率は、突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も大きくなるように集電体上に描かれた線分の全長に対する、突出領域と重複する部分の合計長さの割合（線分比率）を調節することによっても、制御することができる。

【００３９】

突出領域の高さＨは、１～３０μｍの範囲であればよく、１～１０μｍの範囲であることが好ましく、５～１０μｍ程度が特に好ましい。突出領域の高さは、１０μｍ程度であることが最も好ましい。突出領域の高さＨは、均一であってもよいし、不均一であってもよい。すなわち、突出領域は、場所によって、その高さが異なっていてもよい。例えば、１０個の突出領域の高さの平均が１０μｍであればよい。

【００４０】
凹部は、規則的な配列を有することが好ましい。
なかでも、集電体が長尺のシート状である場合、凹部は、互いに交差しない複数の第１凹部と、互いに交差しない複数の第２凹部とを有し、第１凹部と第２凹部とは交差していることが好ましい。複数の第１凹部は、直線状であってもよいし、略直線状であってもよいし、曲線であってもよい。また、複数の第１凹部は、平行であってもよいし、交差しなければ略平行状態であってもよい。このことは、複数の第２凹部でも同様である。
【００４１】
つまり、複数の突出領域が、互いに交差しない複数の第１の線と、互いに交差しない複数の第２の線に沿って規則的に配置されているとともに、第１の線と第２の線とは、交差していることが好ましい。複数の第１の線は、直線であってもよいし、略直線状であってもよいし、曲線であってもよい。また、複数の第１の線は、平行であってもよいし、交差しなければ略平行状態であってもよい。このことは、複数の第２の線でも同様である。
【００４２】
さらに、第１の線と最大径W_bの方向とがなす角度αは、４５°≦α＜９０°を満たすことが好ましく、第２の線と最大径W_bの方向とがなす角度βは、４５°≦β＜９０°を満たすことが好ましい。
【００４３】
図４に、集電体の表面に規則的なパターンで設けられた複数の突出領域の一例を示す。
図４において、複数の突出部４１は、複数の第１の線４２および複数の第２の線４３に沿って、規則的に配置されている。また、複数の第１の線４２はそれぞれ平行であり、同様に、複数の第２の線４３はそれぞれ平行である。
なお、図４においては、複数の突出領域は、その中心が第１の線および第２の線に沿うように配置されている。また、図４に示されるように、複数の第１の線４２がそれぞれ平行であり、複数の第２の線４３がそれぞれ平行である場合には、複数の突出領域４１は、格子状に配置される。
例えば、図４に示されるようなひし形、楕円形等において、突出領域を、その法線方向から見たときの最大径W_aと最大径W_bとの交点が、前記「中心」となる。
【００４４】
図４において、矢印D_1は、突出領域４１の最大径W_aに垂直な方向における最大径W_bと平行な方向を示している。矢印D_1と、第１の線４２とは角度αをなしている。矢印D_1と第２の線４３とは角度βをなしている。
【００４５】
上記のように、角度αおよび角度βは、それぞれ４５°以上９０°未満を満たすことが好ましい。突出領域４１に担持された柱状粒子の高さ（負極活物質層の厚み）が増加するにつれ、柱状粒子同士がつながりやすくなるが、角度αおよび角度βが、上記範囲にあることにより、柱状粒子同士のつながりを効果的に抑制することができる。これは、矢印D_1に対して垂直および平行な方向における柱状粒子間の距離が、長くなりやすいためである。また、柱状粒子同士のつながりを十分に防止する観点からは、角度αおよびβは、それぞれ４５°以上８０°以下を満たすことが好ましく、５０°以上７５°以下を満たすことがさらに好ましい。
【００４６】
角度αおよび角度βが、それぞれ４５°より小さいと、矢印D_1に平行な方向における柱状粒子間の距離が短くなりやすい。また、矢印D_1に対して垂直な方向における柱状粒子間の距離も、柱状粒子の厚みが厚くなると、柱状粒子が、矢印D_1に対して垂直な方向に広がるため、短くなりやすい。
なお、角度αおよび角度βが、それぞれ９０°である場合、第１の線４２と第２の線４３とが交差しない。
【００４７】
なお、突出領域の最大径W_aの方向は、集電体の長手軸方向に垂直であることが好まし

い。つまり、矢印D_1の方向が、集電体の長手軸方向に平行であることが好ましい。

【００４８】

第１の線に沿って隣接する突出領域間の距離W_3は、１～１００μｍの範囲であればよく、５～５０μｍの範囲であることが好ましい。同様に、第２の線に沿って隣接する突出領域間の距離W_4は１～１００μｍの範囲であればよく、５～５０μｍの範囲であることが好ましい。距離W_3およびW_4は、１５～２５μｍ程度が最も好ましい。

ここで、突出領域間の距離W_3とは、突出領域の半分の高さにおける、第１の線に沿って隣接する２つの突出領域の中心を通る直線に平行な距離のことをいう。同様に、距離W_4とは、突出領域の半分の高さにおける、第２の線に沿って隣接する２つの突出領域の中心を通る直線に平行な距離のことをいう。距離W_3およびW_4は、例えば、任意の２～１０箇所において、突出領域間の距離を測定し、それらの値を平均することにより求めることができる。

【００４９】

第１の線が曲線状である場合、矢印D_1と第１の線とがなす角度αは、突出領域の中心における第１の線の接線と矢印D_1とがなす角度のことをいう。同様に、第２の線が曲線状である場合、矢印D_1と第２の線とがなす角度βは、突出領域の中心における第２の線の接線と矢印D_1とがなす角度のことをいう。第１の線および第２の線が曲線状である場合にも、矢印D_1と第１の線の前記接線とがなす角度αが$45° \leqq \alpha < 90°$を満たし、矢印D_1と第２の線の前記接線とがなす角度βが$45° \leqq \beta < 90°$を満たせば、上記のような効果が得られる。

【００５０】

さらなる例として、図５に、突出領域の横断面の形状が楕円形である突出領域を示す。また、別のさらなる例を、図６に示す。図６においては、図４とは異なり、四角形の突出領域の各辺が、第１の線および第２の線のいずれとも平行になっていない。

なお、図５および図６において、図４と同じ構成要素には、同じ番号を付している。

【００５１】

図５および６の場合にも、突出領域の高さ、隣接する突出領域間の距離、前記距離と突出領域の幅との比などは、上記範囲にあることが好ましい。また、矢印D_1と第１の線とがなす角度α、および矢印D_1と第２の線とがなす角度βも、上記範囲であることが好ましい。

【００５２】

なお、上記突出領域の面積比率および線分比率は、例えば、隣接する突出領域間の距離Ｌ等を調節することによっても、それぞれ１０～３０％および３５～６０％に調節することができる。このとき、突出領域のサイズは、一定であることが好ましい。

【００５３】

凹部および凹部で区画された複数の突出領域を含む集電体は、所定の基材の表面に、例えば、メッキ法または転写法により、所定の形状および所定の厚みで、突出領域を形成することにより作製することができる。または、前記集電体は、所定の基材に、例えば、切削法を用いて、所定のパターンで凹部を設けることにより形成することができる。

【００５４】

上記基材の構成材料は、特に限定されない。前記材料としては、例えば、圧延法、電解法などで作製された銅、銅合金などを用いることができる。上記基材の厚みは、特に限定されないが、一般的に１～５０μｍである。

【００５５】

前記集電体を、基材に突出領域を形成することにより作製する場合、前記突出領域を構成する材料としては、例えば、Ｃｕ（銅）、Ｎｉ（ニッケル）、およびＴｉ（チタン）を用いることができる。

【００５６】

本発明において、突出領域の上面には、凹凸が存在していてもよい。この場合、柱状粒子は、凸部上に成長しやすい。突出領域の周囲に存在する凹部の内壁にも、微小な凸部が

存在してもよい。この場合、前記凹部にも、少量の活物質が担持されることとなる。

【００５７】

本発明において、突出領域の周囲に存在する凹部と、突出領域上に存在する凹部（微小凹部）とは、その形状により、区別することができる。

突出領域上に存在する凹凸は、無秩序または秩序的に配列された微小凸部と微小凹部とからなる。このような凹凸は、集電体が電解銅箔や電解銅合金箔などである場合には必然的に形成される。なお、前記凹凸は、例えば、メッキ法、転写法、切削法などを用いて、人工的に形成してもよい。

一方、突出領域の周囲に存在する凹部は、直線状または曲線状であり、その長さは、突出領域上に存在する微小凹部の長さと比較して非常に長い。また、突出領域の周囲に存在する凹部は、好ましくは所定のパターンを有している。

【００５８】

突出領域の上面に凹凸が存在する場合、互いに隣接する凸部の中心間距離は、０．１μｍ以上５０μｍ以下であることが望ましく、１μｍ以上２０μｍ以下であることがさらに望ましい。

【００５９】

突出領域の上面の表面粗さＲａは、０．１～３０μｍであることが望ましく、０．３～１０μｍであることがさらに望ましい。例えば、１つの突出領域に２つ以上の柱状粒子が形成される場合、表面粗さＲａが小さいと、互いに隣接する柱状粒子間に間隔を設けることが困難になる場合がある。表面粗さＲａが大きくなるにつれて、集電体の平均厚みも厚くなる。

表面粗さＲａは、日本工業規格（ＪＩＳ　Ｂ０６０１－１９９４）に定められており、例えば、表面粗さ計等により測定することができる。

なお、突出領域の表面粗さＲａの値は、突出領域の高さの値よりも小さいことが好ましい。

【００６０】

突出領域を所定のパターンの孔を形成したローラ等を用いる転写法で作製する場合、基材の表面粗さが、０．１～３０μｍであってもよい。

【００６１】

負極活物質層は、突出領域に担持された柱状粒子を含む。本発明において、柱状粒子は、ケイ素元素を含むことが好ましい。

柱状粒子は、例えば、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ素と酸素とを含む化合物、およびケイ素と窒素とを含む化合物よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。例えば、負極活物質層は、前記物質のうちの１種類のみから構成されてもよい。または、活物質層は、前記物質からなる粒子を２種以上含んでいてもよい。例えば、活物質層は、ケイ素単体からなる粒子とケイ素合金からなる粒子を含んでいてもよい。

【００６２】

ケイ素と窒素とを含む化合物は、さらに酸素を含んでもよい。複数種の柱状粒子が活物質層を構成する例として、ケイ素と酸素と窒素を含み、これらの元素のモル比が異なる柱状粒子を複数種含む活物質層が挙げられる。また、活物質層は、１つの粒子内に、ケイ素と酸素とのモル比が異なる複数のケイ素酸化物を含む柱状粒子を含んでいてもよい。

【００６３】

ケイ素合金に含まれる、ケイ素以外の金属元素Ｍは、リチウムと合金を形成しない金属元素であることが望ましい。金属元素Ｍは、化学的に安定な電子伝導体であればよいが、例えば、チタン（Ｔｉ）、銅（Ｃｕ）およびニッケル（Ｎｉ）よりなる群から選択される少なくとも１種であることが望ましい。金属元素Ｍは、１種が単独でケイ素合金に含まれていてもよく、複数種がケイ素合金に含まれていてもよい。ケイ素合金におけるケイ素と金属元素Ｍのモル比は、下記範囲が好ましい。

金属元素ＭがＴｉである場合、０＜Ｔｉ／Ｓｉ＜２が好ましく、０．１≦Ｔｉ／Ｓｉ≦１．０が特に好ましい。

金属元素ＭがＣｕである場合、０＜Ｃｕ／Ｓｉ＜４が好ましく、０．１≦Ｃｕ／Ｓｉ≦２．０が特に好ましい。

金属元素ＭがＮｉである場合、０＜Ｎｉ／Ｓｉ＜２が好ましく、０．１≦Ｎｉ／Ｓｉ≦１．０が特に好ましい。

【００６４】

ケイ素と酸素とを含む化合物は、一般式（１）：

$$SiO_x \qquad (1)$$

（式中、０＜ｘ＜２）

で表される組成を有することが好ましい。ケイ素に対する酸素のモル比ｘは、０．０１≦ｘ≦１であることがさらに好ましい。

【００６５】

ケイ素と窒素とを含む化合物は、一般式（２）：

$$SiN_y \qquad (2)$$

（式中、０＜ｙ＜４／３）

で表される組成を有することが好ましい。ケイ素に対する窒素のモル比ｙは、０．０１≦ｙ≦１であることがさらに好ましい。

【００６６】

柱状粒子は、単結晶粒子であってもよいし、複数の結晶子（結晶粒：crystallite）を含む多結晶粒子でもよい。あるいは、柱状粒子は、結晶子サイズが１００ｎｍ以下の微結晶からなる粒子であってもよいし、アモルファスであってもよい。

また、柱状粒子の形状や横断面の形は、特に限定されない。

【００６７】

突出領域に担持される柱状粒子は、図１に示されるように単一粒子から構成されてもよいし、図７および８に示されるように、柱状粒子は、複数の粒層の積層体から構成されてもよい。

【００６８】

さらに、柱状粒子の成長方向は、図１に示されるように集電体の表面の法線方向に対して、角度θ（以下、傾斜角度θという）だけ傾斜していてもよいし、図７および８に示されるように、集電体の表面の法線方向と平行であってもよい。

【００６９】

図７および８は、本発明の別の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極に含まれる活物質粒子を概略的に示す。図７および８において、図１と同じ構成要素には、同じ番号を付している。

【００７０】

図７の柱状粒子６０は、８個の粒層６０ａ、６０ｂ、６０ｃ、６０ｄ、６０ｅ、６０ｆ、６０ｇ、および６０ｈを含む積層体を有する。図７の柱状粒子の場合、各粒層の成長方向は、集電体の表面の法線方向から傾いているが、柱状粒子全体としての成長方向は、集電体の表面の法線方向と平行となっている。なお、柱状粒子全体としての成長方向が、集電体の表面の法線方向と平行となれば、各粒層の成長方向は、それぞれ異なる方向に傾斜していてもよい。

【００７１】

図７の柱状粒子は、例えば、以下のようにして作製することができる。まず、突出領域１１ｂの頂部およびそれに続く側面の一部を被覆するように粒層６０ａを形成する。次に、突出領域１１ｂの残りの側面および粒層６０ａの頂部表面の一部を被覆するように、粒層６０ｂを形成する。すなわち、図７において、粒層６０ａは突出領域１１ｂの頂部を含む一方の端部に形成され、粒層６０ｂは部分的には粒層６０ａに重なるが、残りの部分は突出領域１１ｂの他方の端部に形成される。さらに、粒層６０ａの頂部表面の残りおよび粒層６０ｂの頂部表面の一部を被覆するように、粒層６０ｃが形成される。すなわち、粒層６０ｃは主に粒層６０ａに接するように形成される。さらに、粒層６０ｄは主に粒層６０ｂに接するように形成される。以下同様にして、粒層６０ｅ、６０ｆ、６０ｇ、６０ｈ

を交互に積層することによって、図７に示されるような柱状粒子が形成される。

【００７２】

図８の柱状粒子７０は、複数の第１の粒層７１および複数の第２の粒層７２を有する。

図８の柱状粒子の各粒層の厚みは、図７の柱状粒子の粒層の厚みより薄い。また、図８の柱状粒子は、その輪郭が、図７の柱状粒子と比較して、滑らかとなっている。

図８の柱状粒子においても、柱状粒子全体としての平均的な成長方向が集電体の表面の法線方向と平行となれば、各粒層の成長方向は、集電体の表面の法線方向から傾斜していてもよい。なお、図８の柱状粒子において、第１の粒層７１の成長方向はＡ方向であり、第２の粒層７２の成長方向は、Ｂ方向である。

【００７３】

柱状粒子の成長方向が集電体の表面の法線方向に対して傾斜している場合において、柱状粒子は、１つ以上の屈曲部を有していてもよい。

【００７４】

図１のような柱状粒子の場合、柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影した方向は、突出領域の最大径W_bの方向と平行であることが好ましい。また、図７および８のような柱状粒子の場合、各粒層の成長方向を集電体の表面に投影した方向が、突出領域の最大径W_bの方向と平行であることが好ましい。

【００７５】

互いに隣接する柱状粒子の中心間距離は、柱状粒子と集電体との接触部の中心間の距離（以下、ピッチという）を意味する。ピッチは、例えば、突出領域間のW_a方向および／またはW_b方向の距離に依存し、ほぼ突出領域間の距離と見なすことができる。

ピッチは、例えば、任意の２～１０組の互いに隣接する柱状粒子の中心間距離を測定し、それらの値を平均することにより求められる。

【００７６】

柱状粒子の直径は、突出領域の幅に依存する。充電時の膨張で柱状粒子が割れたり、集電体から離脱したりすることを防止する観点から、柱状粒子の直径は１００μｍ以下であることが好ましく、１～５０μｍであることが特に好ましい。ここで、柱状粒子の直径とは、柱状粒子の中心高さにおける、柱状粒子の成長方向に対して垂直な方向の粒径である。中心高さとは、集電体の法線方向における柱状粒子の最も高い位置と、突出領域の柱状粒子が接する上面との間の中間点の高さのことをいう。柱状粒子の直径は、例えば、任意の２～１０個の柱状粒子において、中心高さでの、成長方向に垂直な方向の粒径を測定し、それらの値を平均することにより求められる。

なお、柱状粒子において、成長方向に対して垂直な方向の粒径は、柱状粒子の成長方向に沿って、同じであってもよいし、異なってもよい。

【００７７】

互いに隣接する複数の柱状粒子は、成長途中で合体する場合がある。ただし、個々の柱状粒子は、成長の始点が異なる。よって、成長途中で合体した柱状粒子は、集電体の表面付近では分離しており、結晶の成長状態も異なる。よって、個々の柱状粒子の直径を求めることは可能である。

【００７８】

上記のように、比（W_a／W_b）は、１～４であることが好ましい。比（W_a／W_b）が、４より大きい場合には、柱状粒子が充電時に膨張する歪み量が、最大径W_bの方向で大きいため、柱状粒子が割れたり、集電体にしわが生じたりする。その結果、リチウム二次電池のサイクル特性が低下することがある。

【００７９】

負極活物質層の厚みは、０．１μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上５０μｍ以下であることが特に好ましい。活物質層の厚みが０．１μｍ以上であれば、ある程度のエネルギー密度を確保できる。活物質層の厚みが１００μｍ以下であれば、各柱状粒子が他の柱状粒子で遮蔽される割合を低く抑え、柱状粒子からの集電抵抗も低く抑制できる。よって、大電流での充放電（ハイレート充放電）に有利である。

ここで、負極活物質層の厚みとは、集電体の法線方向における柱状粒子の最も高い位置と、突出領域の柱状粒子が接する上面との間の距離（高さｈ）のことをいう。負極活物質層の厚みは、例えば、任意の２～１０個の柱状粒子において、前記高さｈを測定し、それらの値を平均することにより求められる。

【００８０】

負極活物質層の厚みおよび柱状粒子の直径は、負極活物質が不可逆容量に相当するリチウムを含むが可逆容量に相当するリチウムを含まない状態（可逆容量が０である状態）で測定することが望ましい。可逆容量が０である状態は、完成した電池内における負極活物質層の体積が最小の状態に相当する。充電により、リチウムが柱状粒子に吸蔵されると、柱状粒子は膨張し、負極活物質層の体積は増加する。

【００８１】

電解質と柱状粒子との接触面積を十分に確保するとともに、柱状粒子の膨張による応力を十分に緩和する観点から、負極活物質層の空隙率Ｐは、１０％～７０％であることが望ましく、３０％～６０％であることがさらに望ましい。負極活物質層の空隙率Ｐが１０％以上であれば、柱状粒子の膨張および収縮による応力を緩和するのに十分と考えられる。よって、粒状粒子と接触する電解質の量も十分に確保できる。空隙率Ｐが７０％を超えると、負極のエネルギー密度が小さくなる。なお、負極活物質層の空隙率が７０％より大きい場合でも、電池の用途によっては、好適に負極として用いることができる。

【００８２】

活物質層の空隙率Ｐは、例えば、水銀ポロシメータを用いる方法、または一定面積の活物質層の重量と厚みと活物質の密度から計算する方法により測定することができる。

空隙率の測定に用いる負極試料には、一様（均一）に活物質層を担持している集電体部分だけを切り出した試料を用いることが好ましい。その際、両面に活物質層を担持した集電体部分を試料に用いてもよいし、片面に活物質層を担持した集電体部分を試料に用いてもよい。

【００８３】

水銀ポロシメータを用いた測定において、試料の空隙に侵入した水銀の体積をＶＨとし、活物質層の真体積（活物質層に含まれる柱状粒子の合計の真体積）をＶＴとすると、空隙率Ｐ（％）は、式：１００｛ＶＨ／（ＶＴ＋ＶＨ）｝より求められる。なお、試料の集電体部分が表面に凹凸を有する場合には、集電体部分の凹凸に侵入した水銀の体積もＶＨに含めて、空隙率を計算する。

【００８４】

水銀ポロシメータを用いた空隙率Ｐの測定は、活物質層がリチウムを全く含まない状態で行うことが好ましい。可逆容量が０である状態における活物質層の空隙率Ｐ’は、空隙率Ｐを補正することにより求めることができる。可逆容量が０である状態の活物質層の真体積をＶａとし、リチウムを全く含まない状態との活物質層の体積をＶ０とする。そのとき、空隙率Ｐと空隙率Ｐ’とは、Ｐ’＝１００－Ｖａ（１００－Ｐ）／Ｖ０の関係を満たす。

【００８５】

空隙率ＰまたはＰ’は、一定面積の活物質層の重量と厚みと、活物質の密度から計算することもできる。試料における一定面積Ｓの活物質層の厚みをＴとし、その活物質層の重量をＷとし、活物質の密度をＤとすると、空隙率Ｐ（％）は、式：１００〔｛ＳＴ－（Ｗ／Ｄ）｝／ＳＴ〕により求められる。

【００８６】

柱状粒子の成長方向が、集電体の表面の法線方向に対して傾斜しており、かつ集電体の両面に活物質層が担持されている場合、集電体の一方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向と、他方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向は、互いに異なっていてもよいし、同じであってもよい。例えば、図１においては、集電体の一方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向と他方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向とが同じになっている。つまり、集電体の一方の面に担持された柱状粒子の傾斜角度と、集電体の他方の面に担持された柱状粒

子の傾斜角とは、集電体を対称軸とした線対称となっている。また、例えば、集電体の一方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向と、他方の面に担持された柱状粒子の傾斜方向とは、互いに反対方向であってもよい。さらに、集電体の一方の面に担持された柱状粒子の傾斜角度と、集電体の他方の面に担持された柱状粒子の傾斜角度は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【００８７】

柱状粒子の傾斜角度θは、柱状粒子の高さとともに変化してもよい。なお、図１には、柱状粒子の傾斜角度θが、高さに対して一定である場合を示している。

【００８８】

柱状粒子が傾斜している場合、柱状粒子の傾斜角度θは、１０°以上９０°未満であることが望ましく、１０°以上８０°以下であることがより望ましい。傾斜角度θが９０°に近くなると、柱状粒子を集電体に担持することが困難となる。また、所定の柱状粒子において、他の柱状粒子で遮蔽される部分が多くなる。このため、電池のハイレート特性が低下する場合がある。角度θが１０°未満となると、正極活物質層に対向する負極集電体の露出部の面積が増加するため、電池の充放電効率が低下する。

傾斜角度θは、例えば、集電体の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度を、任意の２～１０個の柱状粒子について測定し、それらの値を平均することにより求めることができる。

【００８９】

柱状粒子の成長方向が、集電体の表面の法線方向に対して傾斜している場合、例えば、正極活物質層と対向する負極集電体の露出部の面積が減少するとともに、負極集電体の露出部にリチウムが析出する可能性を低減することができる。よって、集電体の柱状粒子が凹部に囲まれた突出領域に担持され、かつ柱状粒子の成長方向を集電体の表面の法線方向から傾けることにより、充放電効率および充放電サイクル特性を向上させることができる。特に、大電流で充放電を行う場合に見られる急激なサイクル特性の低下を、顕著に抑制することができる。

【００９０】

図４、５または６に示されるような長尺のシート状の集電体が用いられる場合、柱状粒子の成長方法を集電体の表面に投影したときの方向は、集電体の長尺方向、つまり矢印D_1に平行であることが好ましく、矢印D_1と一致することがさらに好ましい。これにより、例えば、柱状粒子同士のつながりを顕著に抑制することができる。

【００９１】

図１に示されるような負極活物質層は、例えば、図９に示すような蒸着装置８０を用いて作製することができる。図９は、蒸着装置８０の構成を模式的に示す側面図である。

蒸着装置８０は、真空雰囲気を実現するためのチャンバー８１と、加熱手段である電子ビーム（図示せず）と、ガスをチャンバー８１内に導入するガス導入配管８２と、集電体８６を固定する固定台８３と具備する。ガス導入配管８２は、チャンバー８１内にガスを放出するノズル８４を具備する。集電体を固定する固定台８３は、ノズル８４の上方に設置されている。固定台８３の鉛直下方には、集電体の表面に堆積して柱状粒子を形成するターゲット８５が設置されている。

【００９２】

例えば、集電体の表面にケイ素酸化物からなる柱状粒子を成長させる場合、ターゲット８５にケイ素単体を用い、ノズル８４からは、高純度の酸素ガスを放出する。電子ビームをターゲット８５に照射すると、ターゲットが加熱され、気化する。気化したケイ素は、酸素雰囲気を通過して、ケイ素酸化物が集電体の表面に堆積する。このとき、集電体１１の突出領域上に、ケイ素酸化物からなる柱状粒子１２ａが形成される。

【００９３】

蒸着装置８０では、固定台８３の角度により、集電体とターゲット８５との位置関係を変更可能である。すなわち、柱状粒子の傾斜角度θは、集電体の表面の法線方向と水平方向とがなす角度θ２を調節することにより制御することができる。

【００９４】
図７に示されるような柱状粒子を含む負極活物質層は、例えば、図１０に示されるような蒸着装置９０を用いて作製することができる。図１０は、蒸着装置９０の構成を模式的に示す側面図である。図１０において、図９と同様の構成要素には同じ番号を付すとともに、それらの説明は省略する。
【００９５】
板状部材である固定台９１は、角変位または回転自在にチャンバー８１内に支持され、その厚み方向の一方の面に負極集電体１１が固定される。固定台９１の角変位は、図１０における実線で示される位置と一点破線で示される位置との間で行われる。実線で示される位置は、固定台９１の負極集電体１１を固定する側の面が鉛直方向下方のターゲット８５を臨み、固定台９１と水平方向の直線とがなす角の角度がγ°である位置（位置Ａ）である。一点破線で示される位置は、固定台９１の負極集電体１１を固定する側の面が鉛直方向下方のターゲット８５を臨み、固定台９１と水平方向の直線とが成す角の角度が（１８０－γ）°である位置（位置Ｂ）である。角度γ°は、形成しようとする負極活物質層の寸法などに応じて適宜選択できる。
【００９６】
蒸着装置９０を用いる負極活物質層の作製方法においては、まず、負極集電体１１を固定台９１に固定し、チャンバー８１内部に酸素ガスを導入する。この状態で、ターゲット８５に電子ビームを照射して加熱し、その蒸気を発生させる。例えば、ターゲットとしてケイ素を用いた場合、気化したケイ素は、酸素雰囲気を通過して、ケイ素酸化物が集電体の表面に堆積する。このとき、固定台９１を実線の位置に配置することによって、突出領域に図６に示す粒層６０ａが形成される。次に、固定台９１を一点破線の位置に角変位させることによって、図７に示す粒層６０ｂが形成される。このように固定台９１の位置を交互に角変位させることによって、図７に示す８つの粒層を有する柱状粒子６０が形成される。
【００９７】
図８に示される柱状粒子も、基本的には、図１０の蒸着装置を用いて作製することができる。図８の柱状粒子は、例えば、位置Ａおよび位置Ｂにおける蒸着時間を、図７の柱状粒子の場合より短くし、粒層の積層数を多くすることにより作製することができる。
【００９８】
上記のような負極は、リチウムイオン二次電池の負極として用いられる。図１１に、本発明の一実施形態にかかるリチウムイオン二次電池を示す。
図１１の電池１００は、電池ケース１０４に収容された積層型の極板群およびリチウムイオン伝導性を有する電解質（図示せず）を含む。極板群は、正極１０１、負極１０２および正極１０１と負極１０２との間に配置されたセパレータ１０３を含む。電解質は、セパレータ１０３に含浸されている。
【００９９】
負極１０２は、上記で説明したような負極集電体１０２ａおよび負極活物質層１０２ｂを具備する。すなわち、負極活物質層１０２ｂは、集電体の突出領域上に担持された柱状の負極活物質粒子を含む。なお、図１１の電池において、負極活物質層は、負極集電体の片面にのみ設けられている。
正極１０１は、正極集電体１０１ａおよびその片面に担持された正極活物質層１０１ｂを具備する。
【０１００】
負極集電体１０２ａの負極活物質層が形成されていない面には、負極リード１０６の一端が接続されており、正極集電体１０１ａの正極活物質層が形成されていない面には、正極リード１０５の一端が接続されている。
電池ケース１０４は、互いに反対方向の位置に開口部を有しており、電池ケース１０４の一方の開口部から、正極リード１０５の他端が外部に延ばされており、電池ケース１０４の他方の開口部から、負極リード１０６の他端が外部に延ばされている。電池ケース１

０４の開口部は、樹脂材料１０７を用いて密封されている。

【０１０１】

正極活物質層１０１ｂは、充電時にリチウムを放出し、放電時にリチウムを吸蔵する。負極活物質層１０２ｂは、充電時にリチウムを吸蔵し、放電時にリチウムを放出する。

【０１０２】

図１１では、積層型リチウム二次電池の一例を示したが、本発明のリチウム二次電池用負極は、スパイラル型（捲回型）の極板群を有する円筒型電池や角型電池などにも用いることができる。

【０１０３】

なお、積層型電池では、正極と負極との合計が３層以上になるように電極を積層してもよい。この場合、全ての正極活物質層が負極活物質層と対向し、かつ、全ての負極活物質層が正極活物質層と対向するように、集電体の両面または片面に正極活物質層を有する正極と、集電体の両面または片面に負極活物質層を有する負極とを用いる。

【０１０４】

柱状粒子の傾斜状態は、全ての負極活物質層で、同じでもよいし、負極活物質層ごとに異なってもよい。例えば、柱状粒子は、全ての負極活物質層において、集電体の表面の法線方向に対して傾斜していなくてもよいし、傾斜していてもよい。また、集電体の両面に負極活物質層を有する負極において、集電体の一方の面に形成された柱状粒子の傾斜状態と、集電体の他方の面に形成された柱状粒子の傾斜状態とは同じでもよいし、異なってもよい。さらに、同じ負極内の異なる場所において、柱状粒子の傾斜状態が異なってもよい。

【０１０５】

本発明のリチウム二次電池においては、負極以外の構成要素は、特に限定されない。

正極活物質としては、当該分野で公知の材料を用いることができる。このような材料としては、例えば、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が挙げられる。

【０１０６】

正極活物質層は、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を含む合剤で構成してもよい。正極活物質層を負極活物質層と同様に、複数の柱状粒子で構成してもよい。

【０１０７】

正極集電体を構成する材料としては、当該分野公知の材料を用いることができる。このような材料としては、Ａｌ、Ａｌ合金、Ｎｉ、Ｔｉなどが挙げられる。

【０１０８】

リチウムイオン伝導性の電解質としては、当該分野で公知の様々なリチウムイオン伝導性の固体電解質および非水電解質が挙げられる。例えば、非水電解質は、非水溶媒と、それに溶解したリチウム塩を含む。本発明においても、従来よりリチウム二次電池で用いられている非水溶媒およびリチウム塩を用いることができる。また、非水電解質の組成は、特に限定されない。

【０１０９】

セパレータや電池ケースを構成する材料としては、従来からリチウム二次電池に用いられている、様々な形態の材料を用いることができる。

【０１１０】

なお、本発明においては、セパレータの代わりに、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質をよいし、上記電解質を含むゲル電解質を用いてもよい。

【０１１１】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例】

【０１１２】
《実施例１》
図１１に示すような積層型リチウム二次電池を作製した。
（ｉ）正極の作製
正極活物質である平均粒径１０μｍのコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）粉末を１０ｇと、導電剤であるアセチレンブラックを０．３ｇと、結着剤であるポリフッ化ビニリデン粉末を０．８ｇと、適量のＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）とを充分に混合して、正極合剤ペーストを調製した。
【０１１３】
得られたペーストを厚み２０μｍのアルミニウム箔からなる正極集電体の片面に塗布し、乾燥し、圧延して、正極活物質層を形成した。次いで、得られた正極シートを、所定形状に切断して、正極を得た。集電体の片面に担持された正極活物質層の厚みは７０μｍであり、そのサイズは１４．５ｍｍ×１４．５ｍｍであった。集電体の正極活物質層を有さない面には、アルミニウムからなる正極リードを接続した。
【０１１４】
（ｉｉ）負極の作製
まず、厚み１８μｍで、８０ｍｍ×１５ｍｍのサイズに裁断された圧延銅箔（日本製箔（株）製）の片面に、めっき法により、以下のようにして、図４に示すようなパターンで、凹部と凹部で区画された複数の突出領域を形成した。なお、圧延銅箔の表面粗さは、１μｍであり、互いに隣接する凸部の中心間距離は１μｍであった。
【０１１５】
まず、圧延銅箔（日本製箔製）上にネガ型フォトレジストを塗布し、対角線の長さが１０μｍ×３０μｍのひし形のパターンが配置された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し、現像した。形成された溝に、電解法により銅粒子を析出させた。その後、レジストを除去して、凹部および凹部で区画された突出領域（１０μｍ（W_b）×３０（W_a）μｍのひし形）を有する集電体を得た。
【０１１６】
圧延銅箔の片面に形成した突出領域の高さＨは、８μｍとした。また、第１の線に沿って隣接する突出領域間の距離W_3および第２の線に沿って隣接する突出領域間の距離W_4は、それぞれ１６μｍであった。突出領域の幅W_1および幅W_2は、それぞれ１６μｍであった。
突出領域の最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する前記突出領域間の距離Ｌは、１２μｍとした。
【０１１７】
集電体の長尺方向に平行な軸D_1と、第１の線とがなす角度αは７０°とした。前記軸D_1と、第２の線とがなす角度βは７０°とした。
【０１１８】
次いで、図９に示すような、電子ビーム加熱手段（図示せず）を具備する蒸着装置（（株）アルバック製）を用いて、集電体上に、図１に示されるような負極活物質層を形成した。負極活物質層は、集電体の表面の法線方向から、所定の角度だけ傾いた方向から活物質を蒸着させることに形成した（斜角蒸着）。
【０１１９】
蒸着装置に設けられたガス導入配管を、マスフローコントローラを経由して、酸素ボンベと接続した。ノズルからは、純度９９．７％の酸素ガス（日本酸素（株）製）を、流量８０ｓｃｃｍで放出した。
【０１２０】
ノズルの上方には、負極集電体を固定する固定台を設置した。固定台と水平面との角度θ２を６０°に設定した。固定台には、上記のようにして作製した負極集電体を固定した。ここで、集電体上に形成される柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影したときの方向が、集電体の長尺方向に平行になるように、負極集電体を固定台に固定した。

【０１２１】
固定台の鉛直下方には、負極集電体の表面に堆積させるターゲットを設置した。ターゲットには、純度９９．９９９９％のケイ素単体（（株）高純度化学研究所製）を用いた。
【０１２２】
ケイ素単体のターゲットに照射する電子ビームの加速電圧を－８ｋＶとし、エミッションを５００ｍＡに設定した。ケイ素単体の蒸気は、酸素雰囲気を通過したのち、固定台に固定された負極集電体上に堆積した。蒸着時間は３０分間に設定した。負極活物質を負極集電体上に３０分間堆積させた。こうして、柱状のケイ素と酸素を含む化合物（ケイ素酸化物）粒子からなる負極活物質層を負極集電体上に備える負極シートを得た。得られた負極シートにおいて、集電体の片面のみに活物質層を形成した。なお、形成された柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影したときの長さ（つまり、柱状粒子の集電体の長尺方向における長さ）は２０μｍであった。柱状粒子の成長方向の集電体の表面の法線方向における長さは２０μｍであった。柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影したときの方向は、突出領域の最大径W_aの方向と垂直であった。
その後、負極表面に、真空蒸着法によって、厚さ１０μｍのＬｉ金属膜を蒸着した。
【０１２３】
得られた負極シートを１５ｍｍ×１５ｍｍのサイズに切断して、負極１Ａを得た。負極１Ａの負極活物質層を有さない面には、ニッケル製の負極リードを接続した。
【０１２４】
得られた負極活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量して、形成したケイ素酸化物の組成を求めた。その結果、ケイ素酸化物の組成は、$SiO_{0.5}$であった。
【０１２５】
次に、負極１Ａの表面および断面を電子顕微鏡で観察した。
表面観察の結果、柱状粒子同士のつながりが抑制されており、柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θは４５°であった。負極活物質層の厚みは２０μｍであり、互いに隣接する柱状粒子のピッチは９μｍであった。柱状粒子の中心高さにおける直径は、５μｍであった。
【０１２６】
次いで、水銀ポロシメータ（（株）島津製作所製のオートポアIII9410）を用いて、負極１Ａの活物質層の空隙率Ｐを、以下のようにして測定した。
まず、上記負極１Ａで用いた圧延銅箔（表面粗さ：１μｍ、厚み：３５μｍ）を１５ｍｍ×１５ｍｍのサイズに切断し、その表面に、上記と同様のめっき法により、凹部および複数の突出領域を含む集電体を作製した。得られた集電体の片面に、上記と同様の条件で、$SiO_{0.5}$の組成を有する柱状粒子を形成して、試料を作製した。
【０１２７】
得られた試料の重量から、集電体の重量を差し引いて、活物質層の重量を求めた。活物質層の重量および$SiO_{0.5}$の密度（２．２９ｇ／ｃｍ^3）から、活物質層に含まれる活物質粒子の合計体積（ＶＴ）を求めた。なお、上記の計算において、Ｓｉの真密度（２．３３ｇ／ｃｍ^3）とＳｉＯの真密度（２．２４ｇ／ｃｍ^3）の平均値を、$SiO_{0.5}$の密度とした。
【０１２８】
次に、水銀ポロシメータにより、試料の活物質層の空隙に水銀を侵入させて、侵入した水銀の体積（ＶＨ）を求めた。活物質層の真体積（ＶＴ）と、活物質層の空隙に侵入した水銀の体積（ＶＨ）から、空隙率Ｐ（＝１００×｛ＶＨ／（ＶＴ＋ＶＨ）｝）を求めた。その結果、活物質層の空隙率は３４％であった。
【０１２９】
以下に、負極１Ａの物性をまとめる。
（負極集電体）
基材（圧延銅箔）の厚み：１８μｍ
基材の表面粗さ：１μｍ

基材における互いに隣接する凸部の中心間距離：１μｍ
突出領域の横断面の形状：ひし形
突出領域のW_a：３０μｍ
突出領域のW_b：１０μｍ
突出領域の高さＨ：８μｍ
突出領域間の距離Ｌ：１２μｍ
突出領域間の距離W_3：１６μｍ
突出領域間の距離W_4：１６μｍ
集電体の長尺方向に平行な軸D_1と第１の線とがなす角度α：７０°
集電体の長尺方向に平行な軸D_1と第２の線とがなす角度β：７０°

【０１３０】
突出領域の面積比率：２５％
線分比率：５０％
比（Ｌ／Ｈ）：１．５
比（W_a／W_b）：３

【０１３１】
（負極活物質層）
組成：$SiO_{0.5}$
サイズ：１５ｍｍ×１５ｍｍ
柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θ：４５°
厚みｔ：２０μｍ
柱状粒子の中心高さにおける直径：５μｍ
空隙率Ｐ：３４％
柱状粒子の成長方向における長さ：３０μｍ
柱状粒子の集電体表面の法線方向における長さ（つまり、活物質層の厚みｔ）：２０μｍ
柱状粒子の集電体の長尺方向における長さ：２０μｍ

【０１３２】
（iii）電池の組立
上記のように作製した正極と負極との間に、セパレータを配置して、積層型の極板群を得た。得られた極板群において、正極活物質層と負極活物質層とが、セパレータを介して対向するように、正極と負極を配置した。セパレータとしては、厚み２０μｍのポリエチレン製微多孔膜（旭化成（株）製）を用いた。

【０１３３】
得られた極板群を、電解質とともに、アルミニウムラミネートシートからなる電池ケースに挿入した。電解質は、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比１：１で混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１．０ｍｏｌ／Ｌの濃度で溶解することにより調製した。

【０１３４】
所定の時間放置して、電解質を、正極活物質層、負極活物質層およびセパレータにそれぞれ含浸させた。この後、正極リードと負極リードとを、電池ケースの互いに逆方向に位置する開口部からそれぞれ外部に延ばした。この状態で、電池ケース内を減圧しながら、電池ケースの両方の開口部をそれぞれ樹脂材料を用いて密封した。こうして、電池を完成させた。得られた電池を電池１Ａと称する。

【０１３５】
《比較例１》
負極集電体として、電解銅箔（古河サーキットフォイル（株）製、表面粗さ：２μｍ、厚み：１８μｍ）を用いたこと以外、実施例１と同様にして、比較負極１Ｂを作製した。なお、比較負極１Ｂにおいて、集電体には、凹部は形成しなかった。つまり、比較負極１Ｂの集電体は、凹部および突出領域を有さなかった。

【０１３６】
次に、比較負極１Ｂを切断し、その断面を電子顕微鏡で観察した。さらに、上記と同様に、水銀ポロシメータを用いて、比較負極１Ｂの活物質層の空隙率Ｐを求めた。
以下、負極１Ｂの物性をまとめる。
【０１３７】
（負極集電体（電解銅箔））
厚み：１８μｍ
表面粗さ：２μｍ
互いに隣接する凸部の中心間距離：９μｍ
【０１３８】
（負極活物質層）
組成：$SiO_{0.5}$
サイズ：１５ｍｍ×１５ｍｍ
柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θ：４５°
厚みｔ：２０μｍ
互いに隣接する柱状粒子の中心間距離：９μｍ
柱状粒子の中心高さにおける直径：５μｍ
空隙率Ｐ：３１％
【０１３９】
比較負極１Ｂを用いたこと以外、実施例１と同様にして、比較電池１Ｂを作製した。
【０１４０】
［評価方法］
（ｉ）充放電特性
電池１Ａおよび比較電池１Ｂを、それぞれ２０℃の恒温室に収容し、以下のような定電流定電圧方式で、各電池を充電した。まず、各電池を、電池電圧が４．２Ｖになるまで１Ｃレート（１Ｃとは１時間で全電池容量を使い切ることができる電流値）の定電流で充電した。電池電圧が４．２Ｖに達した後は、電流値が０．０５Ｃになるまで、各電池を定電圧で充電した。
２０分間休止した後、充電後の電池を、１Ｃレートのハイレートの定電流で、電池電圧が２．５Ｖになるまで放電した。ハイレートでの放電後、各電池を、更に０．２Ｃの定電流で、電池電圧が２．５Ｖになるまで再度放電した。再放電後、２０分間休止した。
上記のような充放電を５００サイクル繰り返した。図１２に、サイクル数と全放電容量（ハイレート放電と再放電との合計）との関係を示す。なお、図１２において、縦軸である全放電容量（％）は、１０サイクル目での全放電容量を基準としている。
【０１４１】
また、１０サイクル目における、充電容量に対する全放電容量の割合を百分率値で求めた。同様に、５００サイクル目における、充電容量に対する全放電容量の割合を百分率値で求めた。得られた値を、充放電効率として、表１に示す。
【０１４２】
また、１０サイクル目における、全放電容量に対するハイレート放電での放電容量の割合を、百分率値で求めた。同様に、５００サイクル目における、全放電容量に対するハイレート放電での放電容量の割合を、百分率値で求めた。得られた値を、ハイレート比率として、表１に示す。
【０１４３】
さらに、１０サイクル目での全放電容量を１００とし、１０サイクル目での全放電容量に対する５００サイクル目での全放電容量の割合を、百分率値で求めた。得られた値を、容量維持率として、表１に示す。
【０１４４】

【表１】

	サイクル数（回）	充放電効率（%）	ハイレート比率（%）	容量維持率（%）
電池1A	10	99.8	93	100
	500	99.8	87	80
比較電池1B	10	99.8	93	100
	500	99.2	83	48

【０１４５】
表１および図１２に示すように、電池１Ａにおいては、１０サイクル目のようなサイクル初期においても、５００サイクル後おいても、充放電効率、ハイレート比率および容量維持率は、高い値を示した。
一方、比較電池１Ｂの５００サイクル目での容量維持率は、電池１Ａと比べて、顕著に低下していた。これは、比較電池１Ｂにおいて、充電時の膨張の際に、集電体にしわが生じたり、集電体が切れたりすることが抑制されたためと考えられる。
【０１４６】
以上のように、本発明の負極を用いることにより、サイクル特性を効果的に向上できることが確認された。なお、本実施例では、凹部および突出部が図４に示されるパターンを有する集電体を用いた。図４以外のパターンで凹部および複数の突出領域が配置された集電体を用いた場合でも、例えば、角度αおよび角度βが４５°以外の角度であったとしても、上記と同様の効果が得られる。
【０１４７】
《実施例２》
次に、突出領域のサイズを変化させて、適正なサイズの範囲を求める実験を行った。集電体に設けられた突出領域のパターンを以下のように変更するとともに、負極活物質層を以下のように変更したこと以外は、実施例１と同様にして、負極２Ａ～２Ｄを作製した。負極２Ａ～２Ｄを用いたこと以外、実施例１と同様にして、電池２Ａ～２Ｄを作製した。
【０１４８】
（ｉ）負極２Ａ
突出領域の横断面の形状を、W_aが８μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とした。最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌを１８μｍとした。突出領域の高さＨを６μｍとした。これら以外は、実施例１と同様にして、負極集電体２Ａを作製した。
なお、負極２Ｂ～２Ｄでは、突出領域の最大径W_aは、柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影した方向に垂直であり、最大径W_bは、柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影した方向に平行である。負極２Ａにおいても、便宜上、柱状粒子の成長方向を集電体の表面に投影した方向に垂直な方向における突出領域の最大径をW_aとし、柱状粒子の成長方向集電体の表面に投影した方向に平行な方向における突出領域の最大径をW_bとしている。
【０１４９】
次に、図１０に示されるような蒸着装置を用い、傾斜蒸着により、集電体２Ａの上に、図７に示されるような複数の柱状粒子を含む負極活物質層を形成した。
【０１５０】
得られた負極集電体２Ａを、固定台９１に設置した。固定台９１は、水平面と６０°の角αを成すように傾斜させた。シリコン単体のターゲット８５に照射する電子ビームの加速電圧を－８ｋＶとし、エミッションを５００ｍＡに設定した。酸素ガス流量は８０ｓｃ

ｃｍに設定した。この状態で３分４５秒間の蒸着を行い、一段目の粒層を形成した。

【０１５１】

次に、固定台９１を水平面に対して１２０°の角度（１８０－α）を成すように傾斜させたこと以外、上記と同じ条件で、一段目の粒層上に、二段目の粒層を形成した。その後、固定台の角度を６０°または１２０°に交互に変えて、上記の操作を繰り返し、図７に示すような粒層が８層積層された積層体からなる柱状粒子を含む負極活物質層を形成した。

【０１５２】

負極活物質層を上記のように形成したこと以外、実施例１と同様にして、負極２Ａを作製した。活物質層の厚みｔ（積層体の高さ）は２０μｍであった。

【０１５３】

得られた負極活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量して、シリコンと酸素とを含む化合物からなる負極活物質の組成を求めた。その結果、負極活物質の組成は$SiO_{0.5}$であった。

【０１５４】

（ii）負極２Ｂ

突出領域の横断面の形状を、W_aが１０μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とし、突出領域間の距離Ｌを１８μｍとし、突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外、実施例１と同様にして、負極集電体２Ｂを作製した。

得られた負極集電体２Ｂ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極２Ｂを作製した。

【０１５５】

（iii）負極２Ｃ

突出領域の横断面の形状を、W_aが４０μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とし、突出領域間の間隔Ｌを１８μｍとし、突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外は、実施例１と同様にして、負極集電体２Ｃを作製した。

得られた負極集電体２Ｃ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極２Ｃを作製した。

【０１５６】

（iv）負極２Ｄ

突出領域の横断面の形状を、W_aが４５μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とし、突出領域間の距離Ｌを１８μｍとし、突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外は、実施例１と同様にして、負極集電体２Ｄを作製した。

得られた負極集電体２Ｄ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極２Ｄを作製した。

【０１５７】

表２に、負極２Ａ～２Ｄに用いた集電体２Ａ～２Ｄの物性値について示し、表３に、負極２Ａ～２Ｄの活物質層の物性値について示す。

【０１５８】

【表２】

	集電体 2A	集電体 2B	集電体 2C	集電体 2D
突出領域のW_a	8μm	10μm	40μm	45μm
突出領域のW_b	10μm	10μm	10μm	10μm
突出領域間の距離Ｌ	18μm	18μm	18μm	18μm
突出領域の高さＨ	6μm	6μm	6μm	6μm
突出領域間の距離W_3	13μm	14 μm	34 μm	37 μm
突出領域間の距離W_4	13μm	14 μm	34 μm	37 μm
D_1と第１の線とがなす角度α	39°	45°	76°	77°
D_1と第２の線とがなす角度β	39°	45°	76°	77°
突出領域の面積比率	17.9%	17.9%	17.9%	17.9%
線分比率	41.7%	41.7%	41.7%	41.7%
比（Ｌ／Ｈ）	3	3	3	3
比（W_a／W_b）	0.8	1	4	4.5

【０１５９】
【表３】

	負極 2A	負極 2B	負極 2C	負極 2D
負極活物質の組成	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$
負極活物質層の厚みｔ	20μm	20 μm	20 μm	20 μm
負極活物質層のサイズ	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm
柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θ	0°	0°	0°	0°
負極活物質層の空隙率Ｐ	32%	34%	45%	45%

【０１６０】
電池２Ａ～２Ｄの５００サイクル後の容量維持率を、実施例１と同様にして測定した。結果を、表４に示す。
【０１６１】
【表４】

	電池 2A	電池 2B	電池 2C	電池 2D
容量維持率	65%	75%	73%	62%

【０１６２】
電池２Ａ～２Ｄの結果から、ひし形の対角線W_aとW_bとの比（W_a／W_b）が１～４であ

れば、良好なサイクル特性が得られることがわかる。

一方、比（W_a／W_b）が１より小さいか、または４より大きい場合には、サイクル特性がやや低下した。比（W_a／W_b）が１より小さいと、活物質の空隙率が低くなり、活物質が膨張したときに隣接する活物質が衝突して、一部の活物質が集電体から剥がれるため、サイクル特性がやや低下したと考えられる。比（W_a／W_b）が４より大きいと、活物質粒子のW_aと平行な方向な径が大きくなり、活物質粒子が膨張したときに、集電体のW_aと平行な方向の歪みが大きい。このため、活物質が割れたり、集電体から剥がれたりするため、サイクル特性がやや低下したと考えられる。

【０１６３】

《実施例３》

次に、突出領域の面積比率および線分比率の適正な範囲を求める実験を行った。

突出領域の面積比率および線分比率は、最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌを変化させることにより、調節した。

【０１６４】

集電体に設けられたひし形の突出領域のパターンを、以下のように変更して、負極３Ａ～３Ｄを作製した。負極３Ａ～３Ｄを用いたこと以外、実施例１と同様にして、電池３Ａ～３Ｄを作製した。

【０１６５】

（ｉ）負極３Ａ

突出領域の横断面の形状をW_aが２０μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とし、突出領域間の距離Ｌを７μｍとし、突出領域の高さＨを３．５μｍとしたこと以外は、実施例１と同様にして、負極集電体３Ａを作製した。

得られた負極集電体上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極３Ａを作製した。

【０１６６】

（ｉｉ）負極３Ｂ

突出領域間の距離Ｌを１０μｍとし、突出領域の高さＨを５μｍとしたこと以外は、負極３Ａと同様にして、負極集電体３Ｂを作製した。

得られた負極集電体３Ｂ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極３Ｂを作製した。

【０１６７】

（ｉｉｉ）負極３Ｃ

突出領域間の距離Ｌを２７μｍとし、突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外は、負極３Ａと同様にして、負極集電体３Ｃを作製した。

得られた負極集電体３Ｃ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極３Ｃを作製した。

【０１６８】

（ｉｖ）負極３Ｄ

突出領域間の距離Ｌを３０μｍとし、突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外は、負極３Ａと同様にして、負極集電体３Ｄを作製した。

得られた負極集電体３Ｄ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極３Ｄを作製した。

【０１６９】

表５に、負極３Ａ～３Ｄに用いた集電体３Ａ～３Ｄの物性値について示し、表６に、負極３Ａ～３Ｄの活物質層の物性値について示す。

【０１７０】

【表５】

	集電体 3A	集電体 3B	集電体 3C	集電体 3D
突出領域のW_a	20μm	20μm	20μm	20μm
突出領域のW_b	10μm	10μm	10μm	10μm
突出領域間の距離Ｌ	7μm	10μm	27μm	30μm
突出領域の高さＨ	3.5μm	5μm	6μm	6μm
突出領域間の距離W_3	16μm	17μm	23μm	24μm
突出領域間の距離W_4	16μm	17μm	23μm	24μm
D_1と第１の線とがなす角度α	63°	63°	63°	63°
D_1と第２の線とがなす角度β	63°	63°	63°	63°
突出領域の面積比率	40%	30%	10%	9%
線分比率	70%	60%	35%	33%
比（Ｌ／Ｈ）	2	2	4.5	5
比（W_a／W_b）	2	2	2	2

【０１７１】
【表６】

	負極 3A	負極 3B	負極 3C	負極 3D
負極活物質の組成	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$
負極活物質のサイズ	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm
負極活物質層の厚み t	20μm	20μm	20μm	20μm
柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θ	0°	0°	0°	0°
負極活物質層の空隙率Ｐ	32%	34%	35%	32%

【０１７２】
電池３Ａ～３Ｄの５００サイクル後の容量維持率を、実施例１と同様にして測定した。結果を、表７に示す。
【０１７３】
【表７】

	電池 3A	電池 3B	電池 3C	電池 3D
容量維持率	64%	73%	75%	62%

【０１７４】
電池３Ａ～４Ｄの結果から、突出領域の面積と凹部の面積との合計に占める突出領域の面積の割合が１０～３０％の場合に、サイクル特性が、特に優れていることが分かった。また、突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も長くなるように集電体上に描かれ

た線分の全長に対する前記合計長さの割合が３５～６０％の場合に、サイクル特性が特に優れていることが分かった。

【０１７５】

一方、負極３Ａは突出領域の面積比率と線分比率が高い。この結果、突出領域の上部に形成した活物質粒子を含む活物質層の空隙率が低くなり、活物質が膨張したときに、隣接する活物質粒子同士が衝突して、活物質粒子が集電体から剥がれるため、サイクル特性がやや低下したと考えられる。

負極３Ｄは、突出領域の面積比率および線分比率が小さい。つまり、活物質の斜角蒸着において、突出領域の影となる面積が小さく、突出領域以外の部分にも活物質が形成される。このため、負極活物質層の空隙率Ｐが低下する。よって、負極３Ｄにおいても、負極３Ａと同様に、活物質が膨張したときに、隣接する活物質粒子同士が衝突し、活物質粒子が集電体から剥がれるため、サイクル特性がやや低下したと考えられる。

【０１７６】

《実施例４》

次に、突出領域の高さの適正範囲を求める実験を行った。

突出領域の形状とその高さを以下のように変更したこと以外、実施例２と同様にして、負極４Ａ～４Ｅを作製した。負極４Ａ～４Ｅを用いたこと以外、実施例１と同様にして、電池４Ａ～４Ｅを作製した。

【０１７７】

（ｉ）負極４Ａ

突出領域の横断面の形状を、W_aが２０μｍであり、W_bが１０μｍであるひし形とし、突出領域間の距離Ｌを１８μｍとし、突出領域の高さＨを１２μｍとしたこと以外は、実施例１と同様にして、負極集電体４Ａを作製した。

得られた負極集電体４Ａ上に、負極２Ａと同様にして、負極活物質層を形成して、負極４Ａを作製した。

【０１７８】

（ｉｉ）負極４Ｂ

突出領域の高さＨを９μｍとしたこと以外、負極４Ａと同様にして、負極４Ｂを作製した。

【０１７９】

（ｉｉｉ）負極４Ｃ

突出領域の高さＨを６μｍとしたこと以外、負極４Ａを同様にして、負極４Ｃを作製した。

【０１８０】

（ｉｖ）負極４Ｄ

突出領域の高さＨを３μｍとしたこと以外、負極４Ａと同様にして、負極４Ｄを作製した。

【０１８１】

（ｖ）負極４Ｅ

突出領域の高さＨを２μｍとしたこと以外、負極４Ａと同様にして、負極４Ｅを作製した。

【０１８２】

表８に、負極４Ａ～４Ｅに用いた集電体４Ａ～４Ｅの物性値について示し、表９に、負極４Ａ～４Ｅの活物質層の物性値について示す。

【０１８３】

【表８】

	集電体 4A	集電体 4B	集電体 4C	集電体 4D	集電体 4E
突出領域のW_a	20μm	20μm	20μm	20μm	20μm
突出領域のW_b	10μm	10μm	10μm	10μm	10μm
突出領域間の距離Ｌ	18μm	18μm	18μm	18μm	18μm
突出領域の高さＨ	12μm	9μm	6μm	3μm	2μm
突出領域間の距離W_3	19μm	19μm	19μm	19μm	19μm
突出領域間の距離W_4	19μm	19μm	19μm	19μm	19μm
D_1と第１の線とがなす角度α	63°	63°	63°	63°	63°
D_1と第２の線とがなす角度β	63°	63°	63°	63°	63°
突出領域の面積比率	18%	18%	18%	18%	18%
線分比率	42%	42%	42%	42%	42%
比（Ｌ／Ｈ）	1.5	2	3	6	9
比（W_a／W_b）	2	2	2	2	2

【０１８４】
【表９】

	負極 4A	負極 4B	負極 4C	負極 4D	負極 4E
負極活物質の組成	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$	$SiO_{0.5}$
負極活物質層のサイズ	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm
負極活物質層の厚みｔ	20μm	20 μm	20 μm	20 μm	20 μm
柱状粒子の成長方向と集電体の表面の法線方向とがなす角度θ	0°	0°	0°	0°	0°
負極活物質層の空隙率Ｐ	42%	42%	39%	32%	29%

【０１８５】
電池４Ａ～４Ｅの５００サイクル後の容量維持率を、実施例１と同様にして測定した。結果を、表１０に示す。
【０１８６】
【表１０】

	電池 4A	電池 4B	電池 4C	電池 4D	電池 4E
容量維持率	82%	82%	80%	72%	60%

【０１８７】

電池４Ａ～４Ｅの結果から、突出領域の高さＨに対する、突出領域の最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌの比（Ｌ／Ｈ）が６以下であれば、特にサイクル特性が優れることが分かった。

【０１８８】

一方、負極４Ｅを含む電池４Ｅでは、サイクル特性がやや低下していた。負極４Ｅの集電体において、突出領域の高さが低く、比（Ｌ／Ｈ）が大きい。このため、斜角蒸着において突出領域の影となる面積が小さく、突出領域以外の部分にも活物質が形成され、活物質層の空隙率が低下する。従って、負極４Ｅにおいては、活物質粒子が膨張したときに、隣接する活物質粒子同士が衝突して、活物質粒子が集電体から剥がれるため、サイクル特性がやや低下してと考えられる。

【０１８９】

電池４Ａと４Ｂは、同じ容量維持率を示した。これは、負極４Ａと４Ｂの空隙率Ｐが同じ値であることに起因すると考えられる。空隙率Ｐは、斜角蒸着における突出領域の影となる面積によって決定されるが、比（Ｌ／Ｈ）が２以下である場合、空隙率は同程度となる。負極集電体４Ａの突出領域を含めた厚みは４２μｍであり、負極集電体４Ｂのそれは３６μｍである。負極集電体４Ａは、負極集電体４Ｂと比較して、６μｍ厚いため、電池４Ａの単位体積あたりの電池容量は、電池４Ｂのそれと比較して小さくなる。従って、比（Ｌ／Ｈ）は２以上であることが好ましい。

【０１９０】

《実施例５》

本実施例では、負極活物質層を構成する柱状粒子に含まれる粒層の積層数を変化させて、負極５Ａ～５Ｃを得た。負極５Ａ～５Ｃを用い、実施例１と同様にして、電池５Ａ～５Ｃを作製した。

負極５Ａ～５Ｃにおいて、負極集電体としては、負極集電体４Ｃを用いた。

【０１９１】

（ｉ）負極５Ａ

基本的には、実施例２と同様にして、粒層の積層数と３０段としたこと以外、実施例２と同様にして、負極活物質層を形成した。具体的には、以下のようにして、負極活物質層を形成した。

負極集電体４Ｃを、固定台９１に設置した。固定台９１は、水平面と６０°の角αを成すように傾斜させた。シリコン単体のターゲット８５に照射する電子ビームの加速電圧を－８ｋＶとし、エミッションを５００ｍＡに設定した。酸素ガスの流量は８０ｓｃｃｍに設定した。この状態で１分間の蒸着を行い、一段目の粒層を形成した。

【０１９２】

次に、固定台９１を水平面に対して１２０°の角度（１８０－α）を成すように傾斜させたこと以外、上記と同じ条件で、一段目の粒層上に、二段目の粒層を形成した。その後、固定台の角度を６０°または１２０°に交互に変えて、上記の操作を繰り返し、図８に示すような粒層が３０層積層された積層体を含む負極活物質層を形成した。

【０１９３】

（ｉｉ）負極５Ｂ

蒸着時間を、３０秒間に変更したこと以外、負極５Ａと同様にして、負極５Ｂを作製した。負極５Ｂにおいて、積層体に含まれる粒層の積層数は、６０段とした。

【０１９４】

（ｉｉｉ）負極５Ｃ

蒸着時間を、２０秒間に変更したこと以外、負極５Ａと同様にして、負極５Ｃを作製した。負極５Ｃにおいて、積層体に含まれる粒層の積層数は、９０段とした。

【０１９５】

負極５Ａ～５Ｃについて、得られた負極活物質層に含まれる酸素量を燃焼法により定量して、シリコンと酸素とを含む化合物からなる負極活物質の組成を求めた。その結果、いずれの負極においても、負極活物質の組成は$SiO_{0.5}$であった。また、負極５Ａ～５Ｃ

の活物質層の厚み（積層体の高さ）は、いずれも２０μｍであった。

【０１９６】

電池５Ａ～５Ｃの５００サイクル後の容量維持率を、実施例１と同様にして測定した。結果を、表１１に示す。

【０１９７】

【表１１】

	電池 5A	電池 5B	電池 5C
容量維持率	80%	81%	80%

【０１９８】

電池５Ａ～５Ｃの結果から、積層体に含まれる粒層の積層数を増加させても、優れたサイクル特性が得られることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【０１９９】

本発明により、例えばサイクル特性に優れた高容量のリチウム二次電池を提供することができる。このようなリチウム二次電池は、例えば、携帯型電子機器用の電源として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【０２００】

【図１】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池用負極の、柱状粒子の成長方向に平行な縦断面を示す概略図である。

【図２】本発明の別の実施形態に係るリチウム二次電池用負極で用いられる集電体における、突出領域と重複する部分の合計長さの割合が最も大きくなるように描かれた線分を説明する図である。

【図３】（ａ）本発明のさらに別の実施形態に係るリチウム二次電池用負極で用いられる集電体における、突出領域の最大径W_a、最大径W_aに垂直な方向の最大径W_b、および突出領域の最大径W_aに対して垂直な方向に沿って隣接する突出領域間の距離Ｌを説明する図である；（ｂ）突出領域の高さＨを説明する図である。

【図４】集電体の表面に設けられる突出領域の形成パターンの一例を示す。

【図５】集電体の表面に設けられる突出領域の形成パターンの別の例を示す。

【図６】集電体の表面に設けられる突出領域の形成パターンのさらに別の例を示す。

【図７】本発明のさらに別の実施形態に係るリチウム二次電池用負極に含まれる柱状粒子を概略的に示す図である。

【図８】本発明のなおさらに別の実施形態に係るリチウム二次電池用負極に含まれる柱状粒子を概略的に示す図である。

【図９】負極活物質層の作製に用いられる蒸着装置の一例の概略図である。

【図１０】負極活物質層の作製に用いられる蒸着装置の別の例の概略図である。

【図１１】本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池の縦横断面図である。

【図１２】電池１Ａと比較電池１Ｂの充放電サイクル数と全放電容量との関係を示すグラフである。

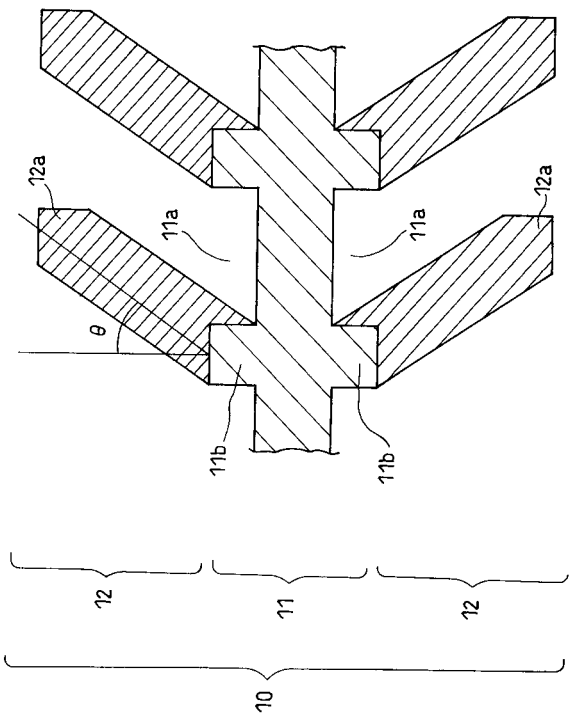
【符号の説明】

【０２０１】

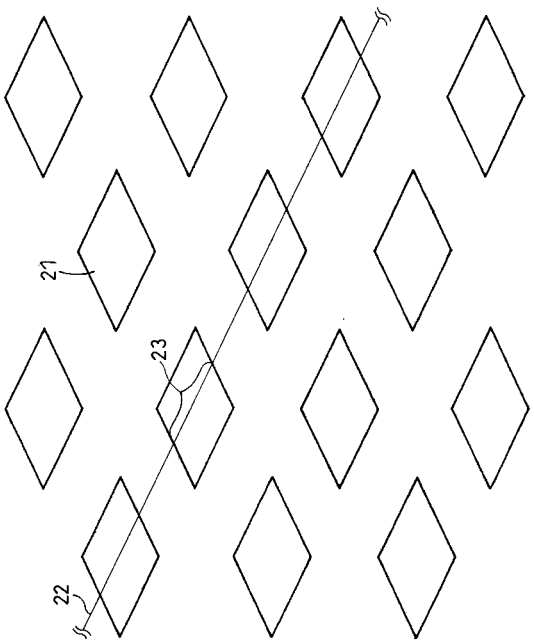
１０　負極
１１　負極集電体
１１ａ　凹部
１１ｂ、２１、４１、７３　突出領域
１２　負極活物質層
１２ａ、６０、７０　柱状粒子
４２　第１の線

４３　第２の線
６０ａ、６０ｂ、６０ｃ、６０ｄ、６０ｅ、６０ｆ、６０ｇ、６０ｈ　粒層
７１　第１の粒層
７２　第２の粒層
８０、９０　蒸着装置
８１　チャンバー
８２　ガス導入配管
８３、９１　固定台
８４　ノズル
８５　ターゲット
１００　電池
１０１　正極
１０１ａ　正極集電体
１０１ｂ　正極活物質層
１０２　負極
１０２ａ　負極集電体
１０２ｂ　負極活物質層
１０３　セパレータ
１０４　電池ケース
１０５　正極リード
１０６　負極リード
１０７　樹脂材料

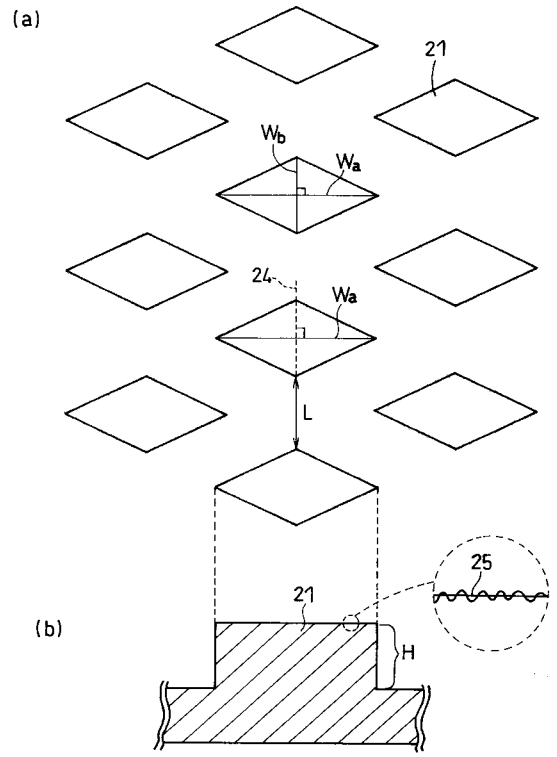
【図１】



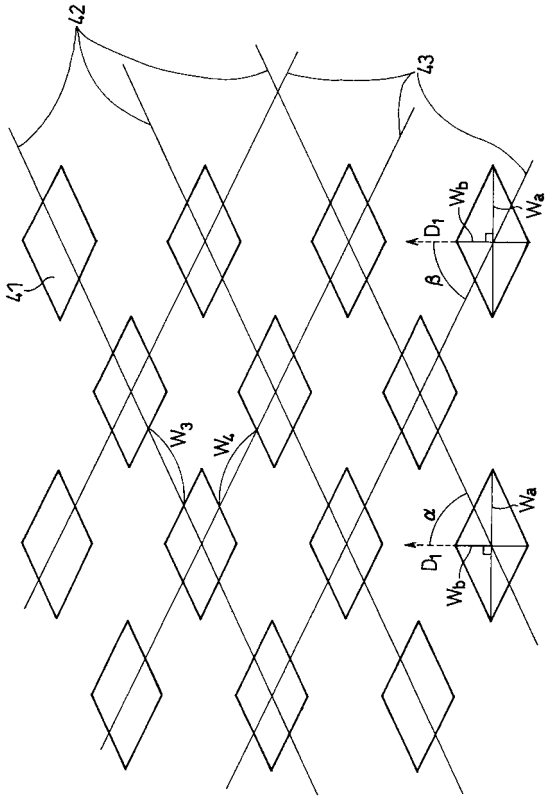
【図２】



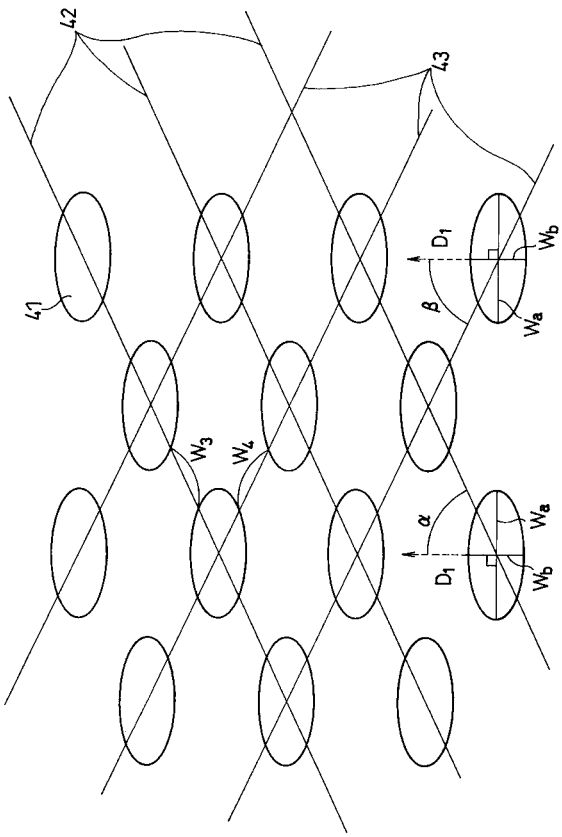
【図３】


(a)
21
Wb
Wa
24
Wa
L
25
21
(b)
H

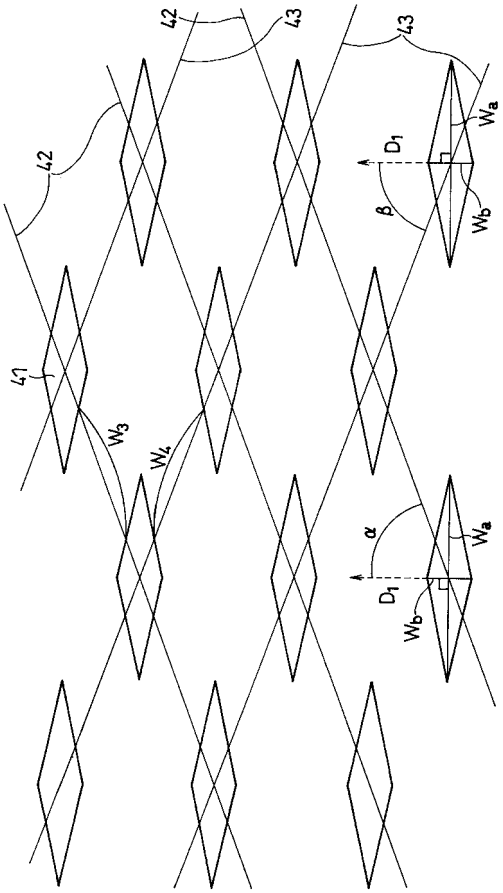
【図４】


42
43
41
Wb
Wa
D1
β
W3
W4
α
Wa
D1
Wb

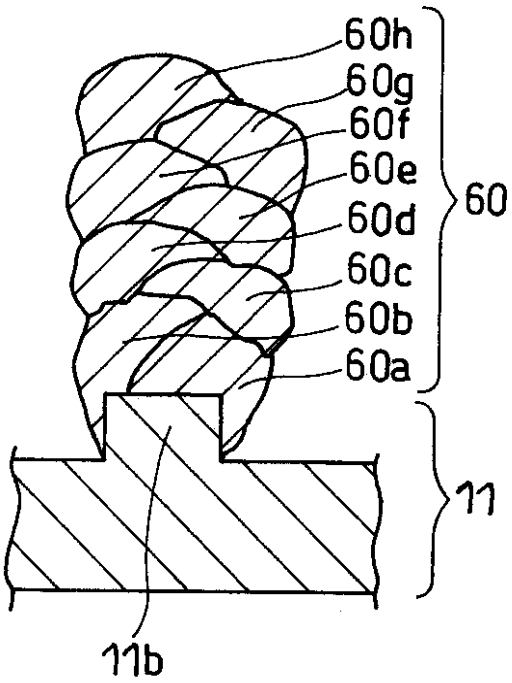
【図５】


42
43
41
D1
Wb
β
Wa
W3
W4
α
Wa
D1
Wb

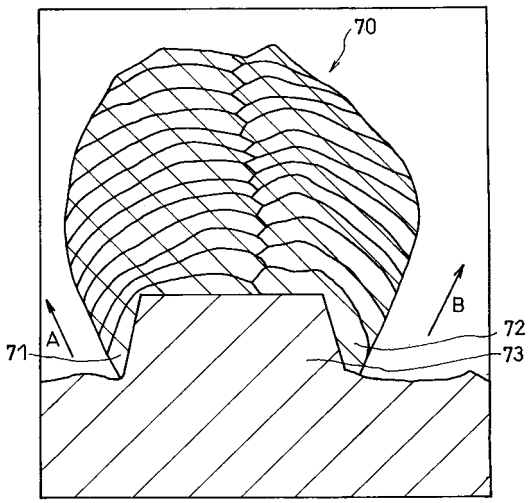
【図６】


42
43
43
42
D1
Wa
β
Wb
41
W3
W4
α
Wa
D1
Wb

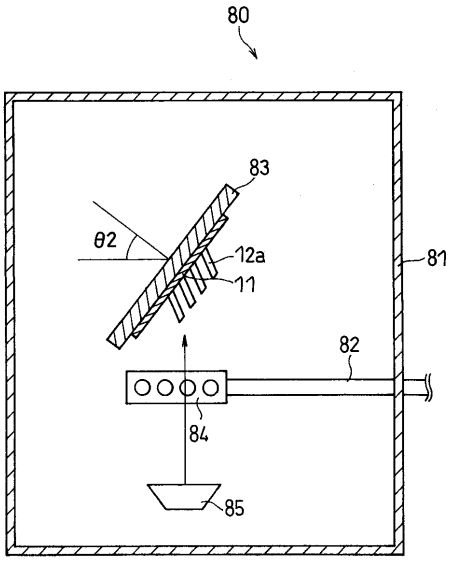
【図７】


60h
60g
60f
60e
60d
60c
60b
60a
60
11
11b

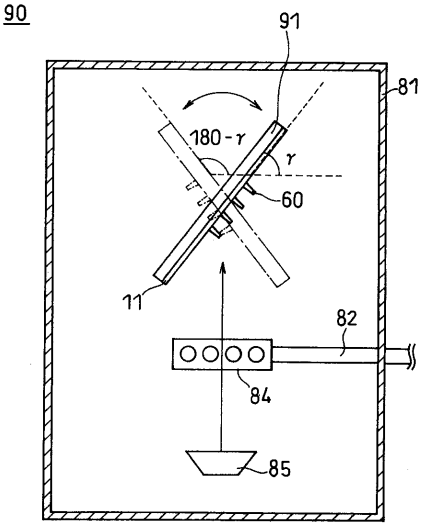
【図８】


70
A
B
71
72
73

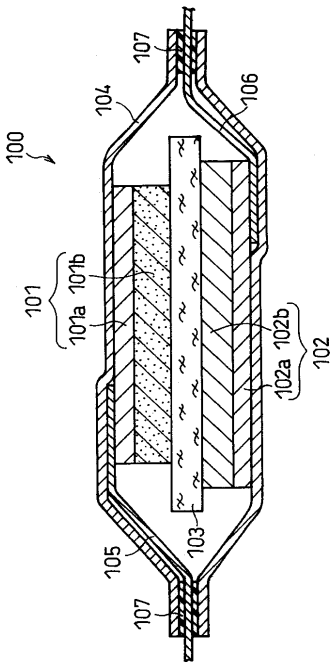
【図９】


80
83
θ2
12a
11
81
82
84
85

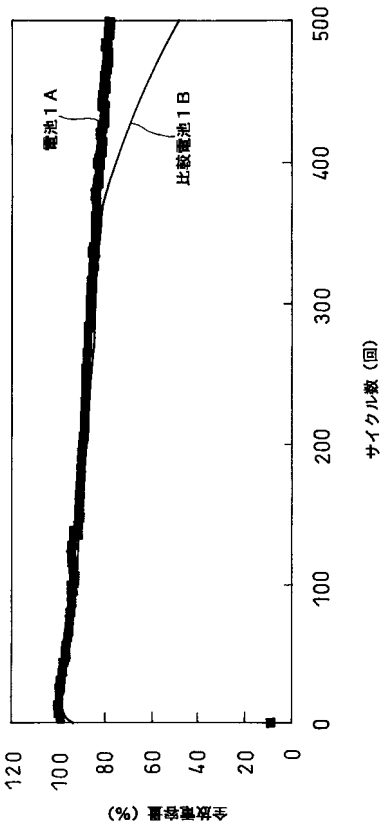
【図１０】


90
91
81
180-γ
γ
60
11
82
84
85

【図１１】


100
101
101a
101b
102
102a
102b
103
104
105
106
107
107

【図１２】


電池１Ａ
比較電池１Ｂ
0
100
200
300
400
500
サイクル数（回）
0
20
40
60
80
100
120
全放電容量（%）

フロントページの続き

(72)発明者　山本　泰右
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　大原　敬介
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(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
(72)発明者　西村　卓寛
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 EE04 EE05 HH01 HH03 HH05
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 BA18 CA08 CA09 CB01 CB02 CB11
DA07 FA02 FA15 HA02 HA04 HA07 HA12