

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680001786.2

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 101099251A

[22] 申请日 2006.12.14

[21] 申请号 200680001786.2

[30] 优先权

[32] 2005.12.28 [33] JP [31] 377953/2005

[32] 2006.10.2 [33] JP [31] 270392/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2006/324942 2006.12.14

[87] 国际公布 WO2007/074654 日 2007.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.4

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 白根隆行 柏木克巨 井上薰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

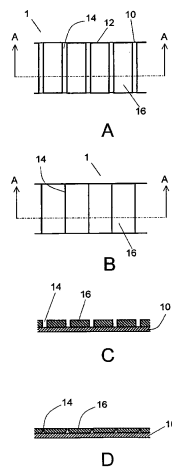
权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图 7 页
按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池

[57] 摘要

一种非水电解质二次电池，包含负极、正极、和介于其间的非水电解质。在负极的集电体的至少一个表面，设置有至少包含可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的负极合剂层。在负极合剂层的与正极合剂层相对置的地方，设置有使集电体露出的平行地设置的多个合剂层膨胀吸收沟。



1. 一种非水电解质二次电池，其包含正极、负极和介于所述正极和所述负极之间的非水电解质，其中，

所述正极包含正极合剂层；

所述负极包含含有可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的负极合剂层、和支撑所述负极合剂层的集电体；并且在所述负极合剂层的表面的与所述正极合剂层相对置的地方设置多个合剂层膨胀吸收沟，使所述集电体露出。

2、根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，所述负极合剂层被所述合剂层膨胀吸收沟划分为独立的多个区间。

3、根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，所述正极和所述负极被卷绕；所述合剂层膨胀吸收沟被设置在所述负极合剂层中的至少所述集电体的卷绕时的内周侧。

4、根据权利要求3所述的非水电解质二次电池，其中，所述合剂层膨胀吸收沟与所述负极的卷绕方向实质上是垂直设置的。

5、根据权利要求3所述的非水电解质二次电池，其中，相邻的所述负极合剂层的外表面的端部通过所述合剂层膨胀吸收沟而相互抵接。

6、根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，所述活性物质在充电状态下的体积相对于在放电状态下的体积的比值为1.2以上。

7、根据权利要求6所述的非水电解质二次电池，其中，所述负极合剂层进一步包含：附着于所述活性物质的表面的碳纳米纤维、用于促进所述碳纳米纤维的生长的选自Cu、Fe、Co、Ni、Mo以及Mn中的至少1种催化剂元素；

所述活性物质和所述碳纳米纤维和所述催化剂元素形成了复合负极活性物质。

8、根据权利要求1所述的非水电解质二次电池，其中，所述活性物质是含硅材料。

9、根据权利要求8所述的非水电解质二次电池，其中，所述含硅材料是由 SiO_x 表示的氧化硅，式中 $0.05 < x < 1.95$ 。

非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池，更加详细地说，涉及到使用了大容量的负极的充放电特性良好的非水电解质二次电池。

背景技术

随着电子设备的便携化、无绳化的进步，对于小型、轻量、并且具有高能量密度的非水电解质二次电池的期待正在日益增加。在这样的状况下，现在石墨等碳材料作为非水电解质二次电池的负极活性物质正在被实用化。然后，为了进一步达到高的能量密度，以提高电极中的活性物质的填充密度为主的研究正在进行中。

另一方面，石墨等碳材料的理论容量密度是 372 mAh/g 。在这里，为了进一步使非水电解质二次电池高能量密度化，正在研究将理论容量密度大的与锂合金化的硅（Si）、锡（Sn）、锗（Ge）或它们的氧化物以及合金等作为负极活性物质材料。这些负极活性物质材料的理论容量密度比碳材料大。尤其是由于 Si 粒子或氧化硅粒子等含硅粒子的价格便宜，所以正在被广泛地研究。

然而，这些负极活性物质材料的粒子伴随着充放电会发生体积变化。因此，尤其是在负极中的活性物质填充密度大的情况下，电解液从由正极、负极、隔膜组合并卷绕而成的电极组中被挤压出来，会出现不能够确保充放电反应所必需量的电解液的情况。并且，在使用体积变化大的材料作为活性物质的情况下，伴随着充放电反应，活性物质粒子发生微粉化，其结果是活性物质粒子间的导电性下降。因此，不能得到充分的充放电循环特性（以下，称之为“循环特性”）。

于是，例如在特开 2004-349056 号公报中提出了以含有能形成锂

合金的金属或者半金属的活性物质粒子作为核，使之结合多个的碳纤维，从而进行复合粒子化的例子。据报道，根据这种构造，即使发生了活性物质粒子的体积变化，也能够确保导电性，维持循环特性。

非水电解质二次电池用的电极（正极、负极）一般是在作为集电体的金属箔上涂布含有活性物质的合剂膏糊，并干燥制得。通常再通过对干燥后的电极进行压延从而使得高密度化，调整到所希望的厚度。像这样形成了合剂膏糊层的负极，由于充放电时的活性物质的膨胀收缩，在合剂层的表面生成凸凹和破坏。尤其是在将负极、正极与隔膜一起卷绕而构成电极组的情况下，设置在集电体的内侧的合剂层在卷绕时受到了更强的压缩应力。由于在该面上再加上充放电时的膨胀收缩的应变应力，合剂层的破坏变得更大。如此在负极的合剂层发生了显著的应变。这样的现象会引起在合剂层中的导电网络的崩溃、合剂层从集电体上剥离、正极与负极的对置状态的不均一化、电解液的枯竭等，使循环特性下降。

发明内容

本发明是缓和了由于因充放电而引起的活性物质的体积变化从而在负极的合剂层中产生的应变应力，提高了循环特性的非水电解质二次电池。本发明的非电解质二次电池具有包含正极合剂层的正极、负极、以及介于其间的非水电解质。负极包括包含可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的负极合剂层、和支持负极合剂层的集电体，在负极合剂层的面的与正极合剂层相对置的地方设置多个合剂层膨胀吸收沟，使集电体露出。根据这种构造，由于充放电时的活性物质的膨胀收缩而在合剂层中产生的体积变化能够被该合剂层膨胀吸收沟所吸收，使得循环特性的提高成为可能。

附图说明

图1是根据本发明的实施方式1的非水电解质二次电池的剖面图。

图 2A 是表示根据本发明的实施方式 1 的非水电解质二次电池的负极的构造的部分平面图。

图 2B 是表示由图 2A 所示的负极的充电完成后的状态的部分平面图。

图 2C 是在图 2A 的 A-A 线处的部分剖面图。

图 2D 是在图 2B 的 A-A 线处的部分剖面图。

图 3A 是表示根据本发明的实施方式 1 的非水电解质二次电池的负极的其它的构造的部分平面图。

图 3B 是表示由图 3A 所示的负极的充电后的状态的部分平面图。

图 3C 是在图 3A 的 A-A 线处的部分剖面图。

图 3D 是在图 3B 的 A-A 线处的部分剖面图。

图 4 是示意地表示以根据本发明的实施方式 1 的非水电解质二次电池的负极的构造的部分放大剖面图。

图 5A 是表示根据本发明的实施方式 2 的非水电解质二次电池的卷绕而成的电极组的一部分构造的剖面图。

图 5B 是将图 5A 的一部分进一步放大后的示意剖面图。

图 5C 是表示在图 5A 的负极合剂层的充电后的状态的示意剖面图。

图 6 是在本发明的实施方式 3 中，用于在集电体上形成负极活性物质的柱状体的制造装置的概略构造图。

图 7A 是用于如图 6A 所示的制造装置中的集电体的示意剖面图。

图 7B 是在图 7A 所示的集电体上形成负极活性物质的第 1 段的柱状体部时的示意剖面图。

图 7C 是接续于图 7B、在形成第 2 段的柱状体部时的示意剖面图。

图 7D 是接续于图 7C、在形成第 3 段的柱状体部时的示意剖面图。

符号的说明

1, 58 负极

2	正极
3	非水电解质
3A	电解液
3B	隔膜
4	垫圈
5	盖体
6	箱体
7, 51	集电体
8	正极合剂层
10	集电体
12, 12A, 12B, 48	负极合剂层
14, 14C	合剂层膨胀吸收沟
14A	纵沟（合剂层膨胀吸收沟）
14B	横沟（合剂层膨胀吸收沟）
16, 16A	区间
34	复合负极活性物质
35	含硅粒子
36	碳纳米纤维
40	制造装置
41	真空容器
42	气体导入配管
43	固定台
45	喷嘴
46	蒸镀单元
47	真空泵
52	凹部
53	凸部
55	柱状体
56A、56B、56C	柱状体部
57	表面

具体实施方式

下面，对于本发明的实施方式，边参照图边进行说明。另外，本发明只要基于由本说明书所记载的基本特征，则不限于以下所记载的内容。

(实施方式 1)

图1是根据本发明的实施方式1的非水电解质二次电池的剖面图。这个硬币型电池具有：负极1、与负极1相向且放电时还原锂离子的正极2、以及介于负极1和正极2之间的传导锂离子的非水电解质3。用垫圈4和盖体5将负极1和正极2和非水电解质3一起收纳入箱体6内。正极2是由集电体7和含有正极活性物质的正极合剂层8构成。负极1具有集电体10和设置于其表面的负极合剂层(以下称为合剂层)12。

合剂层12至少含有作为活性物质的可以嵌入、脱嵌锂离子的含硅材料。合剂层12还含有粘合剂。作为粘合剂，例如可以使用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟代聚丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素等。另外，也可以使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟代甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的2种以上的材料的共聚物。

并且，根据需要也可以在合剂层12中混入鳞片状石墨等天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等石墨类；乙炔碳黑、科琴碳黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑、热解法碳黑等炭黑类；碳纤维、金属纤维等导电性纤维类；铜或镍等金属粉末类；聚亚苯基衍生物等有机导电性材料等导电剂。

对于集电体 10 的材料,可以使用不锈钢、镍、铜、钛等的金属箔;炭黑或导电性树脂的薄膜等。另外,也可以用碳、镍、钛等实施表面处理。

接着对正极 2 进行说明。正极合剂层 8 含有作为正极活性物质的 LiCoO_2 或 LiNiO_2 、 Li_2MnO_4 、或者这些物质的混合或者复合化合物等这样的含锂复合氧化物。作为正极活性物质,除了上述物质以外,也可以使用由 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{V}$ 、 Fe 、 Ni 、 Mn) 的通式表示的橄榄石型磷酸锂、由 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M}=\text{V}$ 、 Fe 、 Ni 、 Mn) 的通式表示的氟代磷酸锂等。而且,还可以用异种元素来置换这些含锂化合物的一部分。可以用金属氧化物、锂氧化物、导电剂等进行表面处理,也可以对表面进行疏水化处理。

正极合剂层 8 还含有导电剂和粘合剂。作为导电剂,可以使用天然石墨或人造石墨的石墨类;乙炔黑、科琴碳黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑、热解法碳黑等炭黑类;碳纤维或金属纤维等导电性纤维类;铝等金属粉末类;氧化锌或钛酸钾等导电性晶须类;氧化钛等导电性金属氧化物;亚苯基衍生物等有机导电性材料。

另外,作为粘合剂,可以使用与用于负极 1 的相同的物质。即可以使用 PVDF、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、六氟代聚丙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素等。另外,也可以使用选自四氟乙烯、六氟乙烯、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟代甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的 2 种以上的材料的共聚物。或者也可以混合使用从这些物质中选择的 2 种以上的物质。

作为集电体 7 的材料,可以使用不锈钢、铝 (Al)、钛、碳、导电性树脂等。另外,对于以上的任何一个材料,也可以用碳、镍、钛等

进行表面处理。

对于非水电解质 3, 可以适用向有机溶剂中溶解了溶质而得到的电解质溶液、或者用高分子使电解质溶液非流动化而得到的所谓的“聚合物电解质”。对于至少使用电解质溶液的情况, 优选在正极 2 和负极 1 之间使用由聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、酰胺酰亚胺、聚苯硫醚、聚酰亚胺等构成的无纺布或者微多孔膜等的隔膜(图中未表示), 并使其浸渍于溶液中。并且, 在隔膜的内部或者表面也可以含有氧化铝、氧化镁、氧化硅、氧化钛等耐热性填料。也可以与隔膜分开地设置由这些填料和与电极中使用的相同的粘合剂所构成的耐热层。

非水电解质 3 的材料是考虑到活性物质的氧化还原电位等而选择的。作为用于非水电解质 3 的优选溶质, 可以适用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低脂肪族羧酸锂、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、二(1,2-苯二酚(2-)-O, O') 硼酸锂(bis(1,2-benzene diolate(2-)-O, O')lithium borate)、二(2,3-萘二酚(2-)-O, O') 硼酸锂、二(2,2'-联苯二酚(2-)-O, O') 硼酸锂、二(5-氟-2-酚-1-苯磺酸-O, O') 硼酸锂等硼酸盐类、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、四苯基硼酸锂等一般使用在锂电池中的盐类。

另外, 对于使上述溶质溶解的有机溶剂, 可以使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯基酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二甲氧基甲烷、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷、三甲氧基甲烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等四氢呋喃衍生物、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环等二氧戊环衍生物、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、丙腈、硝基甲烷、甘醇二乙醚(ethyl monoglyme)、磷酸三酯、醋酸酯、丙酸酯、环丁砜、3-甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑酮、碳酸亚丙酯衍生物、乙醚、二乙醚、1,3-丙磺酸内

酯、苯甲醚、氟苯等 1 种或者是 1 种以上的混合物等一般用在锂电池中的溶剂。

而且,也可以含有碳酸亚乙烯酯、环己基苯、联苯、二苯醚、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸二乙烯基亚乙酯、碳酸苯基亚乙酯、碳酸二烯丙基酯、碳酸氟代亚乙酯、碳酸邻苯二酚酯、醋酸乙烯酯、环硫乙烷、丙磺酸内酯、碳酸三氟亚丙酯、氧芴、2,4-二氟代苯甲醚、邻三联苯、间三联苯等添加剂。

另外,非水电解质 3 可以是将上述溶质混合或者溶解于下述的高分子材料的一种或者一种以上的混合物中作为固体状的高分子电解质使用,这些高分子材料有:聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚磷腈、聚氮杂环丙烷、聚环硫乙烷、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等。并且,也可以将固体状的高分子电解质与上述有机溶剂混合后以凝胶状态使用。另外,也可以形成为由锂氮化物、锂卤化物、锂的含氧酸盐、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、硫化磷化合物等无机材料构成的固体电解质而使用。

其次,对本实施方式的负极 1 的构造、和在充放电时的变化进行说明。图 2A~图 2D 是表示本发明的实施方式 1 中的非水电解质二次电池的负极的构造的图。图 2A 是充电前的负极的一部分的平面图,图 2C 是在图 2A 的 A-A 线处的一部分的剖面图。并且,图 2B 是充电完成后的负极的一部分的平面图,图 2D 是在图 2B 的 A-A 线处的一部分的剖面图。放电完成后,合剂层 12 从图 2B、图 2D 所示状态大致返回到图 2A、图 2C 所示的状态。

如图 2A~图 2D 所示,对集电体 10 的至少一个表面,涂布在含硅材料的表面结合有碳纳米纤维(以下称为“CNF”)的合剂层 12。对于合剂层 12,为了使集电体 10 露出,设置有多个平行的合剂层膨胀吸收沟(以下称为“沟”),从而分割为多个区间 16。沟 14 设置在与正极合剂层 8 相对置的地方。

在这样被构成的合剂层 12 中,在充电时如图 2D 所示,被沟 14 所划分的合剂层 12 的各个区间 16 分别膨胀。然而对于这种构造来说,沟 14 能够吸收其体积的变化。在充电完成时合剂层 12 的表面部分向

相邻接的各区间 16 接近或者变成相抵接的状态。即，能够避免由于伴随着各区间 16 的体积膨胀而带来的压缩应力使合剂层 12 的整体发生应变，或者在表面产生凹凸从而发生起伏。即，沟 14 能够缓解由于充放电时的活性物质的膨胀收缩而引起的合剂层 12 的应变。由此，可以防止合剂层 12 中的导电网络的崩坏、合剂层 12 从集电极 10 上剥离、正极 2 与负极 1 的对置状态、尤其是充电状态下的对置状态的不均一化等。并且，能够期待作为由于合剂层 12 的膨胀而减少了的电解液的补充沟。

另外，在图 2A~图 2D 中，仅在集电极 10 的单面设置合剂层 12，但也可以在两面设置，如后述那样，根据电池的构造，也可以在一个面上不设置沟 14。

设置有作为本实施方式的特征的沟 14 的合剂层 12，在含有可以嵌入、脱嵌锂离子的含硅材料的情况下，能够显著地发挥其效果。即，由含有碳材料作为活性物质的合剂层构成的负极，因为在充电时的体积变化小，由沟 14 产生的缓和应力的效果小。并且碳材料和锂离子的反应电位相对于金属锂的溶解析出电位只高出数 10mV。因此，如果由于反应阻抗产生极化，则有时局部电位会变成 0V 以下，在集电极 10 上析出金属锂。因此，对于这样的负极的合剂层，如果形成使集电极 10 露出的沟 14，则金属锂容易析出，循环特性的下降也大。因为这种现象在充电时的电流值大的情况下比较显著，因此希望充电时的电流变小。

另一方面，含有充电时的体积变化稍大但具有含硅粒子等的高容量密度的活性物质的合剂层，与锂离子的反应电位高达数百 mV，即使发生由于反应阻抗而产生的极化，局部电位也不容易变成 0V 以下。因此，通过设置沟 14，可以吸收合剂层 12 的膨胀收缩，同时能够抑制金属锂向集电极上的析出，使得谋求循环特性的提高成为可能。

作为具有这样的反应电位且能够大量地嵌入、脱嵌锂离子的材料，可以列举出如硅 (Si) 或锡 (Sn) 等这样的在充电状态下的体积 A 相

对于在放电状态下的体积 B 的比值 A/B 是 1.2 以上的材料。这样的材料，因为容量密度大，大大有助于非水电解质二次电池的高能量密度化。并且，因为在充电状态下膨胀大，所以能够显著地发挥合剂层膨胀吸收沟的效果。含硅粒子是由于充放电体积膨胀大、具有高容量密度的上述活性物质的典型例子。

只要是这样的材料，可以是单质、合金、化合物、固溶体以及含有含硅材料或含锡材料的复合活性物质中的任何一种，都可以使本发明的效果得以发挥。即，作为含硅材料，可以使用 Si、 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、或者将其中的任何一种用选自 B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn 中的至少一种以上的元素来置换 Si 的一部分后置换得到的合金或化合物、或者固溶体等。作为含砷材料，能够使用 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、 SnSiO_3 、 LiSnO 等。

这些材料可以单独地构成活性物质，或者也可以是由多种的材料构成活性物质。作为由上述的多种的材料构成活性物质的例子，可以列举出含有 Si 和氧和氮的化合物或含有 Si 和氧、Si 和氧的构成比率不同的多个化合物的复合物等。其中， SiO_x ($0.05 < x < 1.95$) 的放电容量密度大、并且充电时的膨胀率比 Si 单质小，因此是优选的。

为了使沟 14 能够吸收由于充放电时的膨胀收缩而引起的合剂层 12 的体积变化，需要使沟 14 在集电体 10 上露出。仅仅是使合剂层 12 的厚度变薄的沟，不能够解除由于合剂层 12 的体积变化而引起的应变。另外，沟 14 的宽度以及设置沟 14 的间隔、即合剂层 12 的区间 16 的形状的合适范围，主要依赖于合剂层 12 的厚度。例如，作为一般的构造，在合剂层 12 的厚度是单侧为 $70\ \mu\text{m}$ 左右、电极组的卷绕直径为 18mm 左右的情况下，需要使沟 14 的宽度为 $0.2\text{mm} \sim 3\text{mm}$ 、间隔为 $12\text{mm} \sim 56\text{mm}$ 。另外，例如可以使用直径与沟 14 的宽度相同的 PTFE 制的棒，以规定的间隔将合剂层 12 的一部分直线性地剥离，从而设置沟 14。

对于沟 14 的构造有多种的选择, 不管哪一种的构造, 只要是设置了沟 14, 都可以达到本发明的效果。另外, 如图 2A~图 2D 所示, 优选由沟 14 将合剂层 12 分割成多个区间 16。根据此构造, 使得合剂层 12 的体积膨胀的各向同性变高, 由于合剂层 12 不向随机的方向膨胀, 使得应变变得更小。

其次, 对合剂层膨胀吸收沟的其它构造进行说明。图 3A~图 3D 是表示本发明的实施方式 1 的非水电解质二次电池的负极的其它构造的图。图 3A 是表示充电前的负极的一部分的平面图。另外, 图 3B 是充电完成后的负极的一部分的平面图, 图 3D 是在图 3B 的 A-A 线处的一部分的剖面图。图 3C 是在图 3A 的 A-A 线处的一部分的剖面图, 其剖面形状是与图 2C、图 2D 同样的。

如图 3A 所示, 在本构造中, 相对于集电体 10 为纵方向地设置作为合剂层膨胀吸收沟的纵沟 14A, 并且在集电体 10 的横方向设置作为合剂层膨胀吸收沟的横沟 14B, 分别设置多条并相互交叉。因此, 负极合剂层(以下称为“合剂层”) 12A 的各区间 16A 具有由纵沟 14A 和横沟 14B 围成的四方形状。放电完成后, 合剂层 12A 从图 3B、图 3D 所示的状态大致返回到图 3A、图 3C 所示的状态。另外, 本构造的非水电解质二次电池的基本构造与图 1 相同。

在本构造中, 各区间 16A 的形状可以是矩形也可以是正方形。如图 3B 的平面图以及图 3D 的剖面图所示, 在充电完成后的合剂层 12A 的各区间 16A 膨胀了的情况下, 膨胀后相邻接的各区间 16A 的上面顶部变成接近或者相抵接状态, 各区间 16A 的膨胀部分由纵沟 14A 和横沟 14B 所吸收。

另外, 被沟 14A、14B 分割为多个区间 16A 的合剂层 12A 的平面形状不限于上述的形状。只要是由能够吸收由于充放电时的合剂层 12A 的膨胀收缩等而引起的体积变化的沟围成的形状, 则不限制形状, 都可以得到本实施方式所产生的效果。即, 相对于负极 1 的宽度方向, 沟 14A 和沟 14B 即不是平行也不是垂直, 变成倾斜也是可以的。或者,

也可以是曲线状。

在本构造中,沟 14A 和沟 14B 的宽度以及间隔的适当范围主要依赖于合剂层 12A 的厚度。例如在合剂层 12A 约为 $70\ \mu\text{m}$ 、电极组的直径约为 18mm 的情况下,优选沟 14A、14B 的宽度为 $0.2\text{mm}\sim 3\text{mm}$ 、间隔为 $12\text{mm}\sim 56\text{mm}$ 。

并且,设置沟 14A、14B 的间隔不必是等间隔的。因为伴随着充放电时的合剂层 12A 的体积变化的压缩应力在电极组卷绕时曲率高的卷芯部附近的作用是最强的,可以仅在该卷芯部附近部分地设置沟 14A、14B。或者也可以使设置沟 14A、14B 的间隔在卷芯部小,向外周部阶段性地使该间隔扩大。

其次,对于用于合剂层 12A 中的优选负极活性物质和负极 1 的构造进行说明。图 4 是表示放大负极 1 的一部分的示意剖面图。在集电体 10 的表面具有沟 14A 而设置的合剂层 12A,包含复合负极活性物质(以下称为“复合体”)34,其具有作为可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的含硅元素材料或者含硅粒子 35、和附着于含硅粒子 35 上的碳纳米纤维(CNF)36。CNF36 是以含硅粒子 35 的表面所搭载的催化剂元素(图中未示)作为核而生长形成的。作为催化剂元素,可以使用选自 Cu、Fe、Co、Ni、Mo 以及 Mn 中的至少一种,促进 CNF36 的成长。另外,作为如上所述的含硅粒子 35 的替代,也可以使用可以大量嵌入、脱嵌锂离子并且在充电状态下的体积 A 相对于放电状态下的体积 B 的比值 A/B 为 1.2 以上的材料作为活性物质。

在合剂层 12A 的表面延伸出具有 $1\text{nm}\sim 1\text{mm}$ 的纤维长度的 CNF36。复合体 34 是在比锂的析出电位还要高的电位下与锂反应。因此,只要使充电时的电流值适当,则锂离子难以直接到达集电体 10 的露出面。因此,抑制了金属锂在集电体 10 的露出面呈树枝状析出。

接着对复合体 34 进行详细的说明。CNF36 是通过成为其成长的开始点的催化剂元素附着或者是固着于含硅粒子 35 的表面,电池内对于集电的阻抗变小,可以维持高的导电性。并且,在通过催化剂元素

使 CNF36 与含硅粒子 35 结合的情况下，CNF36 难以从含硅粒子 35 上脱离，是更优选的。催化剂元素促进了在作为活性物质的含硅粒子 35 的表面的 CNF36 的成长，其结果是，能够进一步加强含硅粒子 35 彼此之间的导电网络。

如此通过使 CNF36 附着于含硅粒子 35 的表面，使得导电性提高，因此能够构成大容量、实用且具有良好的充放电特性的非水电解质二次电池。并且由于催化剂元素的介入使得向含硅粒子 35 的结合力加强，在集电体 10 上设置合剂层 12A 时，能够提高相对于压延负荷的负极的耐久性，所述压延负荷是为了提高合剂层 12A 的填充密度而施加于合剂层 12A 上的机械负荷。

在 CNF36 的成长直到终止的期间，为了使催化剂元素发挥良好的催化作用，优选为催化剂元素在含硅粒子 35 的表层部以金属状态存在。催化剂元素优选例如以粒径为 1nm~1000nm 的金属粒子的状态存在。另一方面，在 CNF36 的成长终止后，优选将由催化剂元素构成的金属粒子氧化。

CNF36 的纤维长度优选为 1nm~1mm，更优选为 500nm~100 μm。当 CNF36 的纤维长度不足 1nm 时，提高电极的导电性的效果会变得过小，另外当纤维长度超过 1mm 时，活性物质的密度和容量有变小的倾向。尤其是在本实施方式中，在合剂层 12A 上设置沟 14A、14B，使集电体 10 的一部分露出，为了抑制电解液 3A 对集电体 10 的接触，优选使 CNF36 的纤维长度形成为较长。

对 CNF36 的形态没有特别的限制，优选为由选自管状碳、皱褶状碳、片状碳以及鱼骨状碳中的至少 1 种构成。CNF36 在成长过程中也可以将催化剂元素包入自身的内部。并且，CNF36 的纤维径优选为 1nm~1000nm，更优选为 50nm~300nm。

催化剂元素在金属状态给予用于使 CNF36 成长的活性点。即，如果将催化剂元素以金属状态露出表面的含硅粒子 35 导入含有 CNF36 的原料气体的高温气氛中，则 CNF36 开始生长。对于在活性物质粒子

的表面不存在催化剂元素的情况，CNF36 不生长。

对于在含硅粒子 35 的表面设置由催化剂元素构成的金属粒子的方法，没有特别的限制，例如合适的是在含硅粒子 35 的表面担载金属粒子的方法等。

在用上述方法担载金属粒子的情况下，可以将固体的金属粒子与含硅粒子 35 混合。并且，优选为向作为金属粒子的原料的金属化合物溶液中浸渍含硅粒子 35 的方法。从浸渍在溶液后的含硅粒子 35 中除去溶剂，根据需要进行加热处理，则可以得到表面均匀且以高分散状态担载了由粒径为 1nm~1000nm、优选为 10nm~100nm 的催化剂元素构成的金属粒子的含硅粒子 35。

在由催化剂元素构成的金属粒子的粒径不到 1nm 的情况下，金属粒子的生成非常困难。另外，当超过 1000nm 时，金属粒子的大小变的极端不均一，有时变得很难使 CNF36 生长、或不能得到导电性优良的电极。因此，由催化剂元素构成的金属粒子的粒径优选为 1nm 以上 1000nm 以下。

作为用于调制上述溶液的金属化合物，能够列举出硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁、硝酸铜、硝酸锰、七钼酸六铵四水合物等。另外，对于用于溶液的溶剂，可以考虑与化合物的溶解度、与电化学活性相的适应性，从水、有机溶剂、以及水和有机溶剂的混合物中适当选择。电化学活性相的含义是指：在构成含硅粒子 35 的结晶相或者非结晶相中，能够进行伴随电子迁移的氧化还原反应即电池反应的金属相、金属氧化物相等结晶相或者非结晶相。作为有机溶剂，能够使用例如乙醇、异丙醇、甲苯、苯、己烷、四氢呋喃等。

另一方面，也可以合成含有催化剂元素的合金粒子，将其作为含硅粒子 35 使用。在这种情况下，Si 和催化剂元素的合金以通常的合金制造方法合成。因为 Si 元素与锂发生电化学反应而生成合金，所以形成电化学活性相。另一方面，由催化剂元素构成的金属相的至少一部分，例如以粒径为 10nm~100nm 的粒子状露出在合金粒子的表面。

由催化剂元素构成的金属粒子或者金属相优选为含硅粒子 35 的 0.01 重量%~10 重量%，更优选为 1 重量%~3 重量%。如果金属粒子或者金属相的含量过少，则为了使 CNF36 生长需要长时间，会出现生产效率低下的情况。另一方面，如果由催化剂元素构成的金属粒子或者金属相的含量过多，则由于催化剂元素的凝聚，会生长成不均匀且粗纤维直径的 CNF36，导致合剂层中的导电性或活性物质密度的降低。并且，电化学活性相的比率相对变少，难以将复合体 34 作成高容量的电极材料。

其次，对由含硅粒子 35 和 CNF36 构成的复合体 34 的制造方法进行叙述。这种制造方法由以下的 4 个步骤构成。

(a) 在可以嵌入、脱嵌锂的含硅粒子 35 的至少表面部设置促进 CNF36 生长的选自 Cu、Fe、Co、Ni、Mo 以及 Mn 中的至少一种催化剂元素的步骤。

(b) 在含有含碳气体以及氢气的气氛中，在含硅粒子 35 的表面使 CNF36 生长的步骤。

(c) 在不活泼气氛中，在 400℃~1600℃烧制附着了 CNF36 的含硅粒子 35 的步骤。

(d) 对附着了 CNF36 的含硅粒子 35 进行粉碎，将振实密度调整为 $0.42\text{g/cm}^3 \sim 0.91\text{g/cm}^3$ 的步骤。

在步骤 (c) 后，也可以进一步在大气中对复合体 34 进行 100℃~400℃的热处理，以使催化剂元素氧化。只要是 100℃~400℃的热处理，则可以使 CNF36 不被氧化而只有催化剂元素被氧化。

作为步骤 (a)，可以列举出在含硅粒子 35 的表面担载由催化剂元素构成的金属粒子的方法、对含有催化剂元素的含硅粒子 35 的表面进行还原的方法、合成 Si 元素和催化剂元素的合金粒子等。但是步骤 (a) 不仅限于上述方法。

其次，在步骤 (b) 中，对于在含硅粒子 35 的表面使 CNF36 生长时的条件进行说明。当将至少在表层部具有催化剂元素的含硅粒子 35

导入含有 CNF36 的原料气体的高温气氛中时，CNF36 的生长就开始了。例如向陶制反应容器投入含硅粒子 35，在不活泼气体或者具有还原能力的气体中升温至 $100^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $300^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的高温。之后，将作为 CNF36 的原料气体的含碳气体和氢气导入反应容器。当反应容器内的温度不足 100°C 时，不发生 CNF36 的生长，或者生长过慢有损于生产性。另外，当反应容器内的温度超过 1000°C 时，则加速了原料气体的分解，使 CNF36 的生长变得困难。

作为原料气体，含碳气体和氢气的混合气体是适宜的。作为含碳气体，能够使用甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、CO 等。在混合气体中，含碳气体的摩尔比（体积比）优选为 $20\%\sim 80\%$ 。对于在含硅粒子 35 的表面没有露出金属状的催化剂元素的情况，通过控制氢气的比例为较多，可以同时进行催化剂元素的还原和 CNF36 的生长。为了使 CNF36 的生长终止，将含碳气体和氢气的混合气体置换为不活泼气体，将反应容器内冷却至室温。

另外，作为含硅粒子 35，通过使用由 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$) 所示的组成范围的氧化硅粒子，很容易使 CNF36 附着于含硅粒子 35 的表面。

接着，通过步骤 (c)，对附着了 CNF36 的含硅粒子 35 在不活泼性气氛下于 $400^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 进行烧制。通过这样做，使电池的初期充电时进行的电解质和 CNF36 的不可逆反应被抑制，能够得到优良的充放电效率，因此是优选的。如果不进行这样的烧制工序、或者烧制温度低于 400°C ，则不能抑制上述的不可逆反应，有时会使电池的充放电效率降低。另外，如果烧制温度超过 1600°C ，则含硅粒子 35 的电化学活性相和 CNF36 发生反应，使得电化学活性相变得惰性化，或者电化学活性相被还原，从而引起容量下降。例如，对于含硅粒子 35 的电化学活性相为 Si 的情况，Si 和 CNF36 发生反应生成了惰性的碳化硅，引起了电池的充放电容量的下降。另外，对于含硅粒子 35 为 Si 的情况，特别优选烧制温度为 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 。另外，可以根据生

长条件来提高 CNF36 的结晶性。像这样对于 CNF36 的结晶性高的情况，因为也可以抑制电解质和 CNF36 的不可逆反应，因此步骤 (c) 就不是必须的。

在惰性气体中烧制后的复合体 34，为了进一步对由催化剂元素构成的金属粒子或者金属相的至少一部分（例如表面）进行氧化，优选为在空气中在 100℃~400℃进行热处理。当热处理温度不足 100℃时，很难氧化金属，当超过 400℃时，有时会出现生长了的 CNF36 发生燃烧的情况。

在步骤 (d) 中，对煅烧后的附着了 CNF36 的含硅粒子 35 进行粉碎。通过这样做，能够得到填充性良好的复合体 34，所以是优选的。但是，如果是即使不进行粉碎，振实密度也为 $0.42\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 的情况，就没有必须粉碎的必要。即，在使用了填充性好的含硅粒子作为原料的情况下，也有不需要粉碎的情况。

另外，复合体 34 也可以适用图 2A~图 2D 所示的构造。

实施方式 2

图 5A 是表示在实施方式 2 中，对正极、负极进行卷绕而构成的非水电解质二次电池的一部分的构造的剖面图。图 5B，图 5C 表示的是进一步放大其中一部分的示意剖面图。分别地，图 5B 表示放电状态，图 5C 表示充电状态。本实施方式的非水电解质二次电池具有将负极 1 和正极 2 隔着隔膜 3B 卷绕而构成的电极组。另外，虽然省略了正极 2 的详细构造，但是为在集电体的两面设置合剂层的构造。

如图 5A 所示，在由 Cu 箔等构成的集电体 10 的两面分别设置有负极合剂层（以下称为“合剂层”）12B、48。对于在电极组的卷绕方向的内周侧设置的合剂层 12B，设置有多个合剂层膨胀吸收沟（以下称为“沟”）14C。沟 14C 被设置在与正极合剂层相对置的地方。如图 5B、图 5C 所示，在本实施方式中的合剂层 12B 含有在实施方式 1 中说明的复合体 34。

如图 5C 所示,虽然在充电时合剂层 12B 的各区间发生了由于可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的含硅粒子 35 的膨胀而引起的体积变化,但是其膨胀的体积被沟 14C 所吸收。因此,由于各区间的膨胀收缩而引起的压缩应力得到缓和,能够防止在合剂层 12B 的表面的应力应变等的发生。由于抑制了这样的应变,防止了在合剂层 12B 中的导电网络的崩坏、合剂层 12B 从集电极 10 上剥离、正极 2 和负极 1 的对置状态的不均一化等,提高了循环特性。另外,如果在曲率高的卷绕内周侧设置沟 14C,则由于卷绕时产生的合剂层 12B 的上表面的压缩应力而引起的初期应变也能够被沟 14C 吸收,能够进一步缓和由于充放电时的体积膨胀而引起的应力,因此是优选的。

另外,更优选沟 14C 实质性地垂直于负极 1 的卷绕方向而设置。根据此构造,能够有效地缓解由于卷绕时产生的合剂层 12B 的上表面的压缩应力而引起的初期应变。

另外,合剂层 12B 的各个区间优选为其外表面端部与相邻的区间的上表面端部彼此抵接。通过沟 14C 而露出的集电极 10 的表面被相邻区间的上表面阻塞,由此抑制了锂离子向集电极 10 的表面浸入,能够减少金属锂在集电极 10 上的析出。并且,因为能够将隔着隔膜 3B 对置的正极 2 的对向面作为连续的负极合剂层,因此能够提高正极 2 的反应效率。

如图 5B 所示,在合剂层 12B 的表面延伸出具有 1nm~1mm 的纤维长度的 CNF36。由于 CNF36 与合剂层 12B 的各区间的外表面的端部相抵接,所以复杂地缠合在一起。在这种情况下,也和图 4 表示的情况相同,包含于电解液 3A 中的锂离子不能够浸入沟 14C 内,抑制了锂向集电极 10 的露出面析出。另外,CNF36 成为触角,将被沟 14C 所区分开的合剂层 12B 连接。这种 CNF36 彼此间的连接,提高了合剂层 12B 的导电性。

另外,沟 14C 优选地设置为在制作电极组时越接近卷芯部间隔越窄。由此,还能够有效地防止卷芯部在卷绕时的应力应变的发生。并

且，以上的说明中，虽然说明了在负极 1 中使用了复合体 34 的情况，但在至少含有作为活性物质的可以嵌入、脱嵌锂离子的含硅材料的情况下是有效的。

并且，在作为负极活性物质一般所使用的石墨等中，由于充电约有 20% 膨胀。因此，对于高密度地填充负极活性物质的情况，优选将合剂层膨胀吸收沟 14C 设置在合剂层 12B 中的至少当集电体 10 卷绕时的内周侧，并且对充电时的电流值进行优化。由此能够改善循环特性。当然，在使用含硅材料和石墨等的混合物作为负极活性物质的情况下也是相同的。

接着，对本实施方式中的具体实施例进行说明。另外，虽然本实施例是对卷绕式的圆筒形二次电池进行说明，但本发明的电池的形状不局限于圆筒形，对于平板型电池、卷绕式的方形电池或者层叠构造的硬币型电池也能够适用。

实施例 1

(1) 正极的制作

相对于作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的 100 重量份，混合作为导电剂的乙炔黑 3 重量份、作为粘合剂的 PVDF 4 重量份，均匀分散 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂，调制成膏糊。

将这种膏糊涂布于厚 $15\ \mu\text{m}$ 的铝 (Al) 箔，压延使得合剂层的密度为 3.5g/cc 、厚度为 $160\ \mu\text{m}$ 。将其以宽 57mm、长 600mm 剪断，制作正极 2。在正极 2 的内周侧的与负极 1 不对置的位置的铝箔上设置 30mm 的露出部，焊接 Al 制的正极导线。

(2) 负极的制作

作为可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的含硅粒子 35，本实施例中，使用了粉碎后的粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 以下且 O/Si 比以摩尔比计为 1.01 的氧化硅 ($\text{SiO}_{1.01}$)。

另外，为了使催化剂元素结合于该氧化硅粒子的表层部，使用硝

酸铁 9 水合物（特级）1g 溶解于离子交换水 100g 而得到的溶液。另外，氧化硅粒子的摩尔比的测定是基于 JIS Z2613 以重量分析法为基准而进行的。将该氧化硅粒子和硝酸铁溶液的混和物搅拌 1 小时后，通过用蒸发装置除去水分，由此在氧化硅粒子的表层部均一旦以高分散状态搭载了粒径为 1nm~1000nm 的硝酸铁。

其次，将搭载了这种硝酸铁的含硅粒子 35 投入到陶制的反应容器中，在氦气存在下升温至 500℃。之后，将氦气置换成氢气为 50% 体积和一氧化碳为 50% 体积的混合气体，在 500℃ 保持 1 小时。由此，在还原硝酸铁的同时，在含硅粒子的表面生长了纤维直径约为 80nm、纤维长度约为 50 μm 的平板状的 CNF36。

其次，再将混合气体置换成氦气，使反应容器内部冷却到室温。生长的 CNF36 的量相对于每 100 重量份的含硅粒子为 30 重量份。如此地调制了复合体 34。

接着，为了制作膏糊，相对于复合体 34 的 100 重量份，将作为粘合剂的平均分子量为 15 万的聚丙烯酸 1% 水溶液以换算为固体分为 10 重量份、和芯鞘（core shell）型改性丁二烯—苯乙烯共聚物 10 重量份混合，然后添加蒸馏水 200 重量份并混合分散，调制成负极合剂膏糊。将这种负极合剂膏糊通过刮刀法涂布在由厚为 14 μm 的 Cu 箔构成的集电体 10 的两面，干燥，使干燥后的总厚度（包括 Cu 箔）成为 148 μm，从而形成合剂层 12B、48。之后，进行辊压延来调整合剂层 12B、48 的厚度。

如此，对在集电体 10 的两面涂布有合剂层 12B、48 的带状的负极连续体，以宽为 59mm、长为 750mm 的尺寸切断。

其次，在合剂层 12B 上，在与卷绕方向几乎垂直的方向以 20mm 间隔形成宽为 2mm 的直线状的沟 14C，使得集电体 10 露出。然后在集电体 10 的一端设置宽为 5mm 的露出部，在这里焊接镍（Ni）制的负极导线。

（3）电池的制作

将如上所述制作的正极 2 和负极 1 隔着厚 20 μm 的聚丙烯制的隔

膜 3B 卷绕，使合剂层 12B 成为内侧，构成了电极组。作为负极活性物质而使用的复合体 34 存在比较大的不可逆容量。即，初充电和初放电的容量之间约有 650 mAh / g 的差值生成。为了填补这一差值，作了如下处理。

将如上所述制作的电极组，浸渍在将 $1.0\text{mol} / \text{dm}^3$ 的 LiPF_6 溶解于由碳酸亚乙酯 (EC)：碳酸二甲酯 (DMC)：碳酸甲乙酯 (EMC) = 2：3：3 (体积比) 构成的混合溶剂中而得到的电解液中，以 300mA 的恒电流充电至 3.5V 后，分解电极组并取出负极 1。

用 EMC 洗涤取出后的负极 1 以除去 LiPF_6 后，在室温使之干燥，和其它的正极 2 组合并卷绕，同样地制作电极组。

将该电极组插入仅单侧开口的圆筒型电池用箱体 (材料：铁/Ni 镀覆，直径为 18mm、高为 65mm)，在箱体和电极组之间配置绝缘板，焊接负极导线和箱体后，焊接正极导线和封口板，从而制作电池。

在真空中 60°C 加热该电池使其干燥后，注入 5.8 g 将 $1.0\text{mol} / \text{dm}^3$ 的 LiPF_6 溶解在由 EC：DMC：EMC = 2：3：3 (体积比) 构成的混和溶剂中而得到的电解液，向箱体封上封口板使之密闭。

对如此制作得到的电池，以 300mA 的恒电流反复进行 3 次充电终止电压为 4.1V、放电终止电压为 2.0V 的充放电，制作具备了 3000mA 的理论容量的非水电解质二次电池。以此作为实施例 1。

(实施例 2)

除了如图 3A 所示将在合剂层 12B 设置的沟做为格子状以外，其它和实施例 1 相同地构成电池，将其作为实施例 2。

(实施例 3、4)

除了将在合剂层 12B 设置的沟 14C 的宽度变为 3mm 和 0.2mm 以外，其它和实施例 1 相同地构成电池，将其分别作为实施例 3、4。

(比较例 1、2)

除了在负极 1 的两面在负极合剂层中都不设置沟以外，其它和实

实施例 1 相同地构成电池，将其作为比较例 1；除了使沟的深度形成为合剂层（单侧）厚度的一半、不使集电极 10 露出以外，其它和实施例 1 相同地构成电池，将其作为比较例 2。

（实施例 5）

混合作为负极活性物质的石墨 100 重量份、作为粘合剂的丁苯橡胶 3 重量份、作为增粘剂的羧甲基纤维素水溶液并使其固体分为 1 重量份，从而制作膏糊。将其涂布于 Cu 箔，压延使得每单位体积的合剂层 12B 中的活性物质（石墨）的填充密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、厚度为 $183\ \mu\text{m}$ ，然后剪断成宽为 59mm、长为 698mm，除此以外和实施例 1 相同地构成电池，将其作为实施例 5。

（实施例 6）

除了使每单位体积的合剂层 12B 中的活性物质（石墨）的填充密度变为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以外，其它和实施例 5 相同地构成电池，将其作为实施例 6。

（比较例 3）

除了在负极的两面在负极合剂层中都不设置沟以外，其它和实施例 5 相同地构成电池，将其作为比较例 3。

（比较例 4）

除了在负极的两面在负极合剂层中都不设置沟以外，其它和实施例 6 相同地构成电池，将其作为比较例 4。

对于如上构成的各电池，进行了如下所示的评价。

（循环特性）

对于实施例 1~4、比较例 1、2，以最大电流 2A 充电至 4.2V，进行了保持 4.2V 的电压使电流值衰减的恒电压充电。另外，对于实施例 5、6 和比较例 3、4，以最大电流 1A 充电至 4.2V，进行了保持 4.2V 的电压使电流值衰减的恒电压充电。每种情况下均充电至衰减电流变成 0.3A。然后，以 3A 的恒电流放电至电压成为 2V。在这些条件下，反复进行充放电，将放电容量相对于第 1 个循环的容量下降至 70%时

的循环数作为循环特性的指标。

(电极组以及负极的外观检查)

在和上述循环特性评价中相同的条件下反复进行充放电，在第150个循环时分解电池，确认电极组有无变形。将目测可以看出可确认的变形的情况记为“电极组有变形”，否则为“无”。并且，从上部观察了电极组。将设置了沟14C的一侧(内侧)的合剂层12B的相邻接区间的内围端面彼此相互抵接的情况记为“区间抵接”，否则为“无”。

再对电极组进行分解，将负极1恢复平坦，确认合剂层有无变形。将可以明显看出可以确认的皱褶的情况记为“负极有皱褶”，有一些微细的裂缝的情况记为“有一些”，非上述情况的记为“无”。

首先将实施例1~4、比较例1、2的各规格和评价结果示于表1。

表1

	沟		区间 抵接	容量维持 70%的 循环数	电极组 的变形	负极的 皱褶产生
	铜箔露出	沟宽(mm)				
实施例1	有	2	有	350	无	无
实施例2	有	2	有	360	无	无
实施例3	有	3	无	290	无	无
实施例4	有	0.2	有	320	无	有一些
比较例1	无	—	—	150	有	有
比较例2	无	2	无	220	有	有

在没有设置沟的比较例1中，可以看到显著的电极组的变形。可以认为这是因为没有对由于合剂层的膨胀收缩而导致的合剂层的体积变化进行吸收的功能，所以负极变形、产生皱褶并且其以积蓄的形态而引起的。

另外，可以认为这种现象会引起合剂层中的导电网络的崩坏、合剂层从集电体10上剥离、正极和负极的对置状态的不均一化等，与循

环特性的下降有关。另外，比较例 2 虽然设置有沟，但由于没有达到使集电体 10 露出的程度，因此虽然循环特性比没有沟的比较例 1 减轻了，但对于实用还是不充分。

相对于这些比较例，形成了使集电体 10 露出的沟 14C 的实施例 1 显示了良好的循环特性。可以认为，设置的深至集电体 10 的沟 14C，能够吸收由于膨胀收缩而引起的合剂层 12B 的体积变化，因此能够抑制负极 1 以及电极组的变形。

并且可以认为，因为合剂层 12B 的相邻区间的内围端面彼此相互抵接，因此锂不在集电体 10 的露出部析出，这也和循环特性的提高有关。

将沟 14C 的形状做成格子状的实施例 2 相对于实施例 1，因为可以认为其吸收负极 1 的合剂层 12B 的体积变化的功能增加了，因此虽然只有一点点增加，但循环特性就进一步提高了。

另外，可以认为，增大了沟 14C 的宽度的实施例 3 在卷绕时合剂层 12B 的相邻区间端面的抵接是不充分的，并且因为充电电流大，因此在集电体 10 上发生了锂析出，虽然很少，但使得循环特性有稍许下降。

另一方面，可以认为，在缩小了沟 14C 的宽度的实施例 4 的情况下，虽然合剂层 12B 的相邻区间的卷绕内周侧的端面彼此相互抵接，但由于不能够利用沟来充分吸收合剂层 12B 的体积变化，因此循环特性的提高不及实施例 1。

接下来，将实施例 5、6，比较例 3、4 的各规格和评价结果示于表 2。

表 2

	沟		填充密度 g/cm ³	容量维持 70%的 循环数	电极组 的变形	负极的 皱褶产生
	铜箔露出	沟宽 (mm)				
实施例 5	有	2	1.7	360	无	无
实施例 6	有	2	1.6	380	无	无
比较例 3	无	—	1.7	300	无	无
比较例 4	无	—	1.6	370	无	无

实施例 5、比较例 3 中，将作为活性物质的石墨的填充密度提高至 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。在负极合剂层中没有设置沟的比较例 3 中，虽然没有看到电极组的变形，但容量成为 70% 是大约 300 循环。相对于此，在负极合剂层 12B 中设置了沟 14C 的实施例 5 显示了优异的循环特性。可以认为这是因为设置了沟 14C，使得作为循环特性劣化的主要原因的电解液枯竭得到了缓解。

实施例 6、比较例 4 中，将作为活性物质的石墨的填充密度设为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。在这种情况下，在负极合剂层 12B 中设置了沟 14C 的实施例 6 的循环特性与在负极合剂层中没有设置沟的比较例 4 的循环特性相比，几乎没有什么改变。因此，在例如石墨的活性物质的填充密度是 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的情况下，能够得到显著的效果。

(实施方式 3)

实施方式 1、2 对于使用在集电体上形成了含有可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质和粘合剂的负极合剂层的负极的情况进行了说明。与此相对，本实施方式是对在集电体上直接堆积活性物质从而形成负极合剂层的情况进行说明。下面，以使用了具有由 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$) 表示的组成范围的氧化硅的柱状体作为负极活性物质的负极为例进行说明。

图 6 是用于在集电体上形成作为负极活性物质的氧化硅的柱状体

的制造装置的概略构成图。制造装置 40 具有：用于在集电体 51 的表面堆积蒸镀物质从而形成柱状体的蒸镀单元 46、将氧气导入真空容器内的气体导入配管 42、和对集电体 51 进行固定的固定台 43。将这些配置到真空容器 41 中。真空泵 47 对真空容器 41 内进行减压。在气体导入配管 42 的前端，设置向真空容器 41 内释放氧气的喷嘴 45。固定台 43 设置于喷嘴 45 的上方。蒸镀单元 46 被设置在固定台 43 的垂直下方。蒸镀单元 46 包含作为加热部的电子束和配置蒸镀原料的坩埚。在制造装置 40 中，根据固定台 43 的角度，可以改变集电体 51 和蒸镀单元 46 的位置关系。

其次，使用图 7A~图 7D 的示意剖面图来说明在集电体 51 上形成氧化硅的柱状体的步骤。首先，如图 7A 所示，使用铜或者镍等的金属箔作为基材，在其表面以电镀法形成凹部 52 和凸部 53。像这样地准备了例如以 $20\mu\text{m}$ 的间隔形成有凸部 53 的集电体 51。然后，在图 6 表示的固定台 43 将集电体 51 固定。

接着，如图 6 所示，设置固定台 43，使得相对于从蒸镀单元 46 的入射方向，集电体 51 的法线方向成为角度 ω° （例如 55° ）。然后例如将 Si（碎屑硅，纯度 99.999%）用电子束加热使蒸发，并入射到集电体 51 的凸部 53 上。即，使 Si 从图 7B 中的箭头方向入射。与此同时，从气体导入配管 42 导入氧气（ O_2 ），从喷嘴 45 向集电体 51 供给。即，真空容器 41 的内部成为例如压力为 3.5Pa 的氧气氛。由此，将 Si 和氧结合而成的 SiO_x 堆积在集电体 51 的凸部 53 上，形成规定的高度（厚度）的第一段的柱状体部 56A，此时，柱状体部 56A 相对于集电体 51 的没有设置凸部 53 的面 57 以 θ_1 的角度形成。

其次，如图 6 中的虚线所示，旋转固定台 43，使得相对于从蒸镀单元 46 的入射方向，集电体 51 的法线方向成为 $(360-\omega)^\circ$ （例如 305° ）角度的位置。然后，从蒸镀单元 46 使 Si 蒸发并从图 7C 中的箭头方向入射到集电体 51 的第 1 段的柱状体部 56A 上。同时，从气体导入配管 42 导入氧气，从喷嘴 45 向集电体 51 供给。由此， SiO_x

在第一段的柱状体部 56A 上,相对于面 57 以 θ_2 的角度形成规定的高度(厚度)的第二段的柱状体部 56B。

其次,将固定台 43 返回到与图 7B 相同的状态,在柱状体部 56B 的上方,按照规定的高度(厚度)形成第 3 段的柱状体部 56C。由此,柱状体部 56B 和柱状体部 56C 是斜立角度和斜立方向不同而制作的。另外,柱状体部 56A 和柱状体部 56C 是在同一方向形成的。由此,在集电体 51 上形成了由 3 段的柱状体部构成的柱状体 55。

能够将像这样在集电体 51 上面形成柱状体 55 而制作得到的负极 58 作为例如图 1 中的负极 1 的替代来使用。在这种情况下,如果将柱状体 55 的集合体看作是负极合剂层,则能够将柱状体 55 彼此之间的间隔看作是在与正极合剂层 8 相对置的地方设置的使集电体 11 露出的多个合剂层膨胀吸收沟。

另外,在上述的说明中,虽然是以由 3 段的柱状体部构成的柱状体 55 为例进行了说明,但不局限于此。例如,通过重复图 7B 和图 7C 的步骤,能够形成由任意的 n 段 ($n \geq 2$) 的柱状体部构成的柱状体。并且,由 n 段构成的柱状体的各段的斜立方向,能够通过固定台 43 改变集电体 51 的表面的法线方向相对于从蒸镀单元 46 的入射方向所成的 ω 角来控制。

其次,对本实施方式中的具体的实施例进行说明。另外,在本实施例中,为了使负极 58 中的合剂层膨胀吸收沟的效果明确,使用金属锂替代正极 2 作为对电极,制作成和图 1 相同的硬币型模型电池,进行评价。

(实施例 7)

使用厚 $30 \mu\text{m}$ 的带状电解铜箔作为基材,在其表面用电镀法以间隔 $20 \mu\text{m}$ 形成凸部 53,从而准备了集电体 51。以下,按照上述步骤,调整固定台 43 的角度,使得角度 ω° 成为 60° ,以约 $8\text{nm}/\text{s}$ 的成膜速度形成了高为 $10 \mu\text{m}$,横截面积为 $300 \mu\text{m}^2$ 的柱状体部 56A。然后,调整固定台 43 的角度,形成柱状体部 56B、56C。如此地在集电体 51

上形成了3段的高为 $30\mu\text{m}$ ，横截面积为 $300\mu\text{m}^2$ 的柱状体55。将集电体51冲裁为直径为 12.5mm 的圆形，从而制作了负极58。此后，通过真空蒸镀法在负极58的表面蒸镀厚为 $15\mu\text{m}$ 的金属锂。

另外，通过扫描型电子显微镜的剖面观察，对柱状体部56A、56B、56C的相对于集电体51的面57的角度 θ_1 、 θ_2 进行评价。其结果是，各段的柱状体部的斜立角度大约为 41° 。

将如上制作的负极58插入直径为 20mm 、厚为 1.6mm 箱体6中。在其上方隔着厚为 $20\mu\text{m}$ 的隔膜3B配置锂金属后，注入数滴电解液3A，封口，从而制作了理论容量为 8.8mAh 左右的模型电池。电解液是向 $\text{EC}:\text{DMC}:\text{EMC}=2:3:3$ （体积比）的混合溶剂中溶解了 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 LiPF_6 而调制得到的。

（比较例5）

作为比较例5，除了使用在没有凸部53的集电体上将 SiO_x 沉积成平板状从而制作得到的负极以外，其它用和实施例7相同的制作方法制作了模型电池。即，将厚为 $30\mu\text{m}$ 的带状电解铜箔作为集电体，在图6中，设定固定台43，使得相对于从蒸镀单元46的入射方向，集电体51的法线方向成为 180° ，除此以外，与实施例7相同地沉积 SiO_x 。

（模型电池的评价）

将这样制作得到的各模型电池以 0.44mA 的恒电流放电至 0V ，接着以 0.44mA 的恒电流充电至 1V 。进行充放电循环试验，即反复这样的操作直到充电容量下降至第一回的充电容量的70%。并且，将充放电循环试验后的模型电池分解，观察负极的状态。评价结果示于表3。

另外，在本实施例中，由于将比金属锂电位高的负极58和金属锂组合而构成模型电池，因此，通过充电，负极58脱嵌锂离子，通过放电，负极58嵌入锂离子。即，变得和通常的电池的情况相反。

表 3

	沟		容量维持 70%的 循环数	负极的 皱褶产生
	铜箔露出	沟宽(mm)		
实施例 7	有	0.01	410	无
比较例 5	无	—	270	有

如表 3 可以明显看出，与比较例 5 相比，实施例 7 的模型电池的充放电循环特性显著提高了。并且，试验后的负极 58 也没有产生皱褶。这样，即使合剂层膨胀吸收沟的宽度是 $20\ \mu\text{m}$ ，只要相当于合剂层区间的柱状体 55 的横截面积是 $300\ \mu\text{m}^2$ 左右，则能够大幅度提高充放电循环特性。

另一方面，比较例 5 的试验后的负极显著地产生了皱褶。可以认为，在比较例 5 中，活性物质被设置得很紧密，不仅在负极中不包含对 CNF 这样的膨胀进行吸收的部件，而且也没有合剂层膨胀吸收沟，因此活性物质的膨胀的影响大。

本发明中的非水电解质二次电池实现了高容量、高负荷特性，并且能够大幅度地提高充放电循环特性，因此，能够有助于今后被大量需求的锂电池的寿命特性的提高和能量密度的高度化。

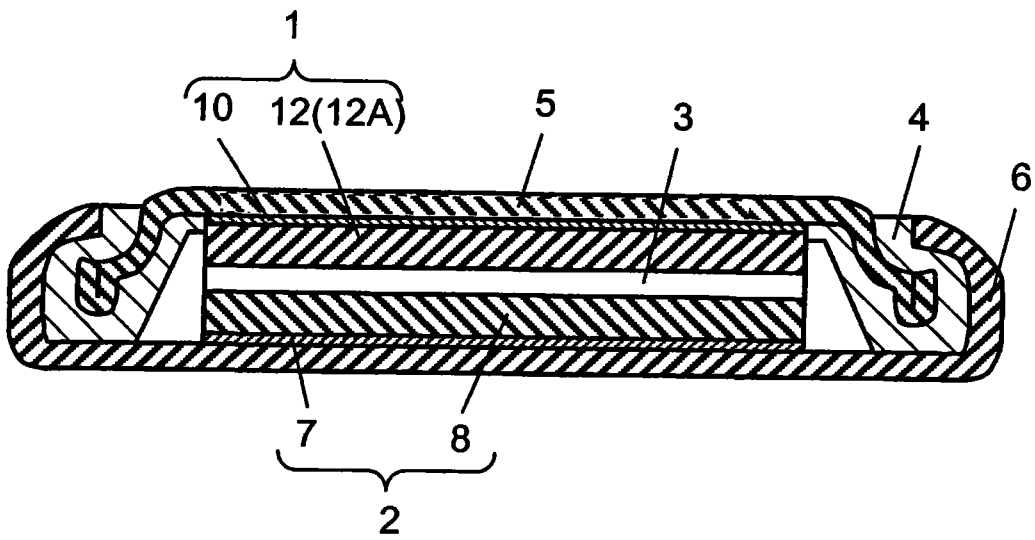


图1

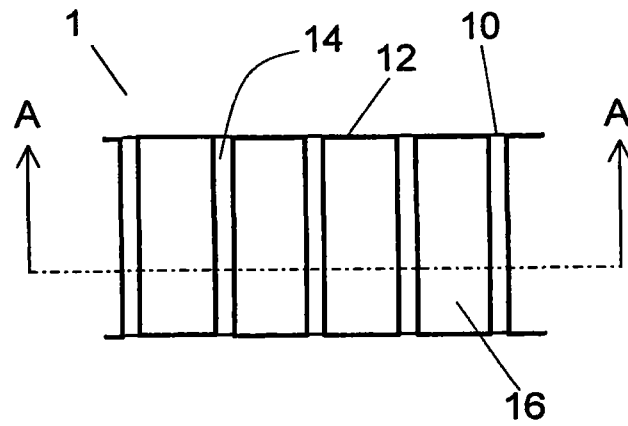


图2A

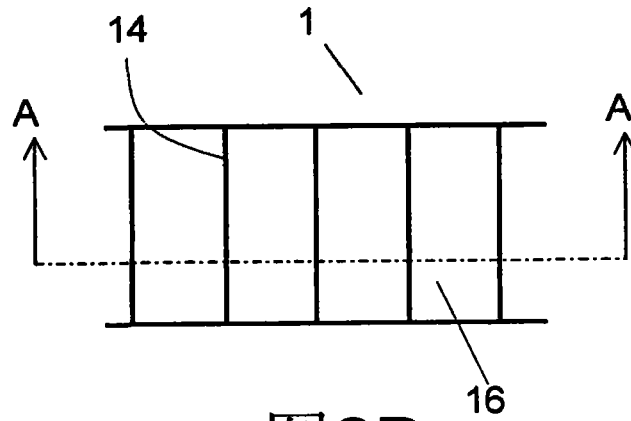


图2B

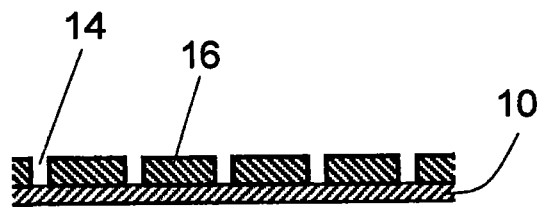


图2C

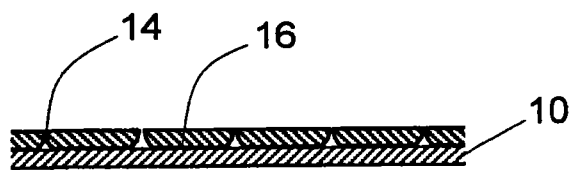


图2D

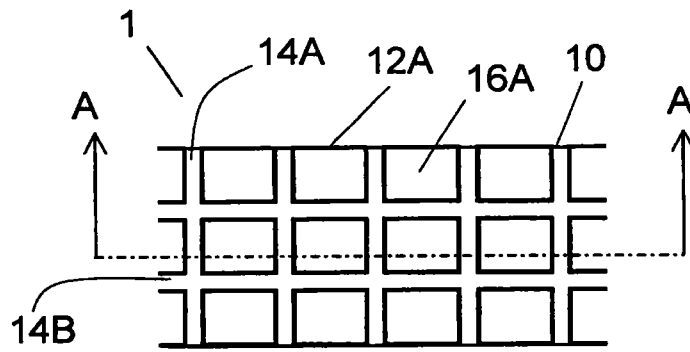


图3A

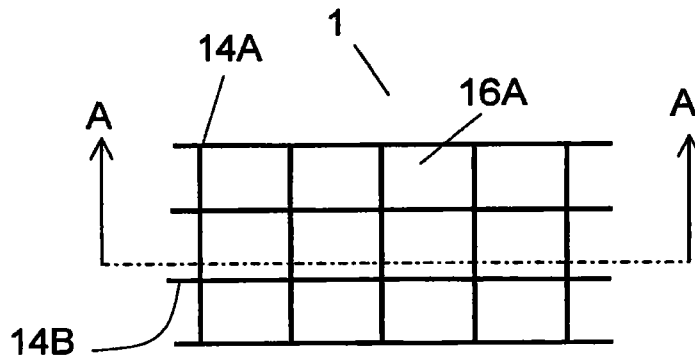


图3B

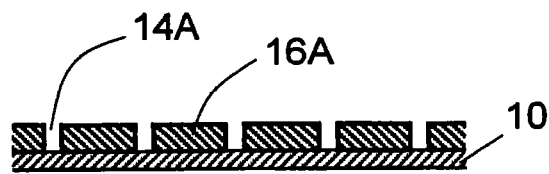


图3C

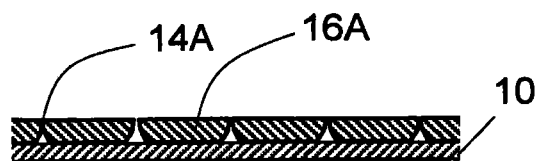


图3D

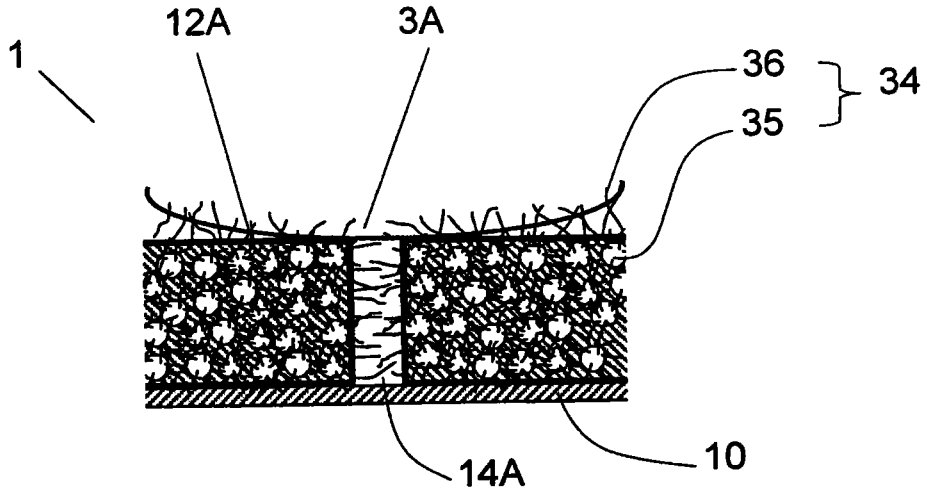


图4

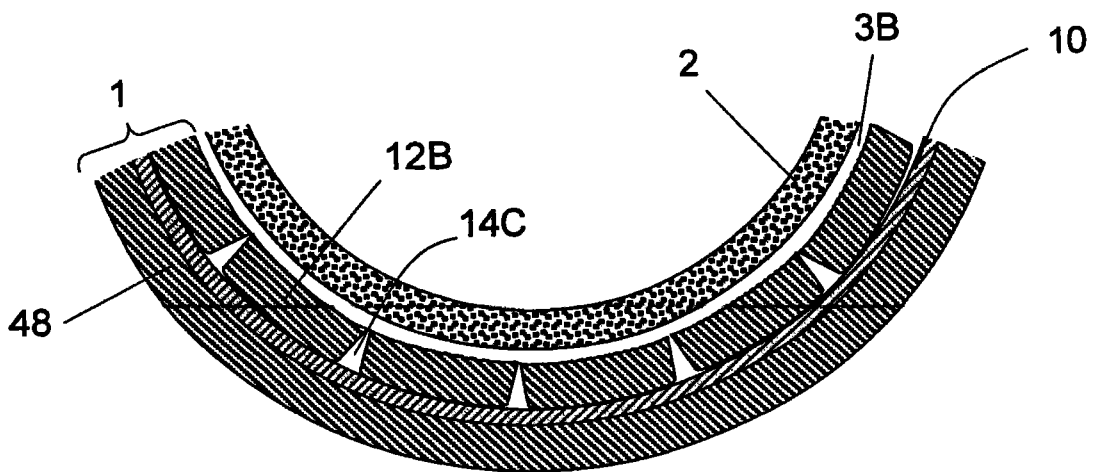


图5A

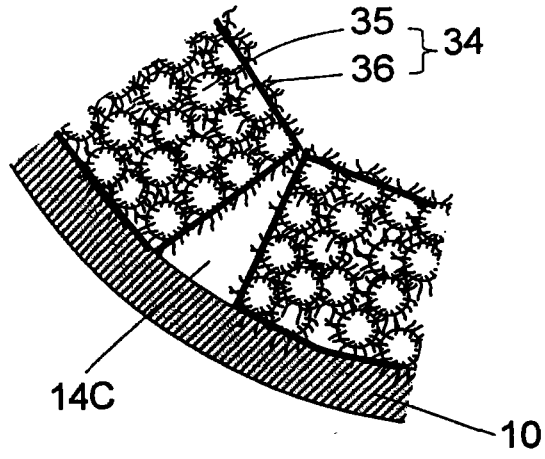


图5B

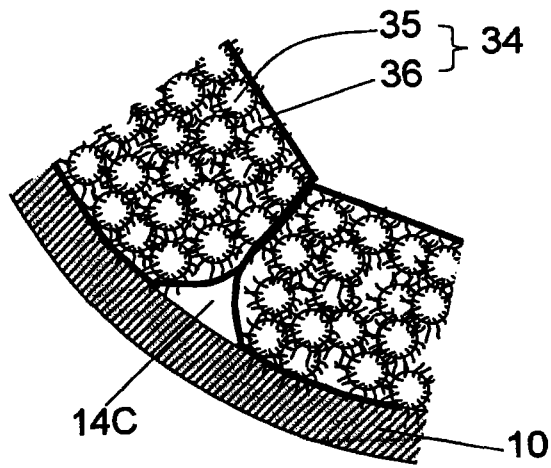


图5C

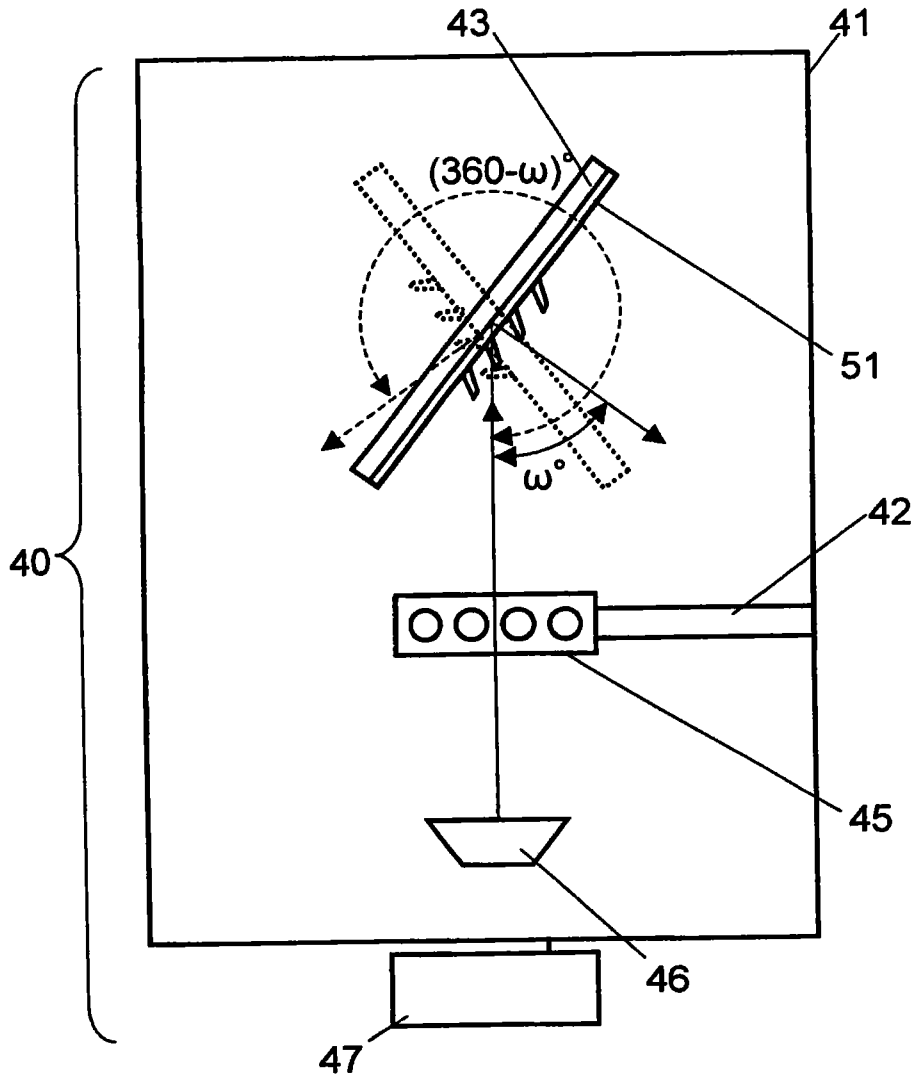


图6

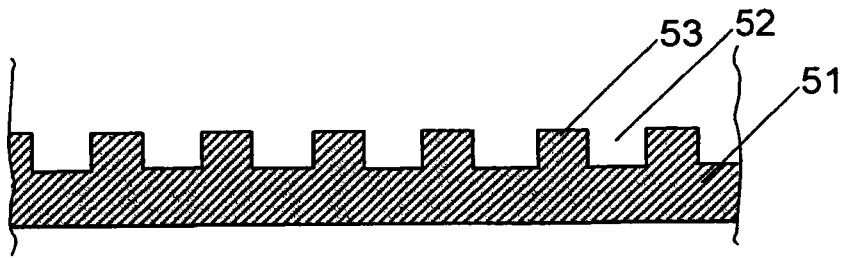


图7A

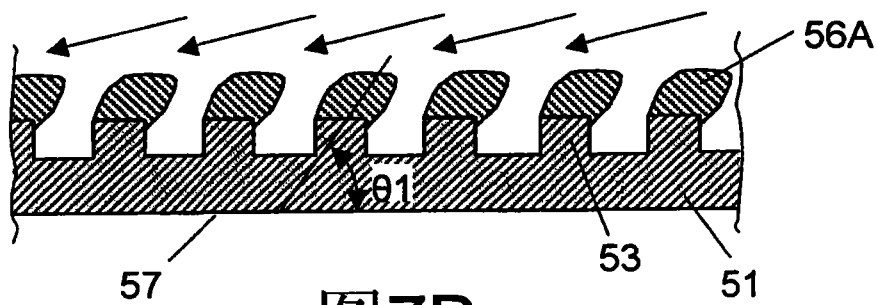


图7B

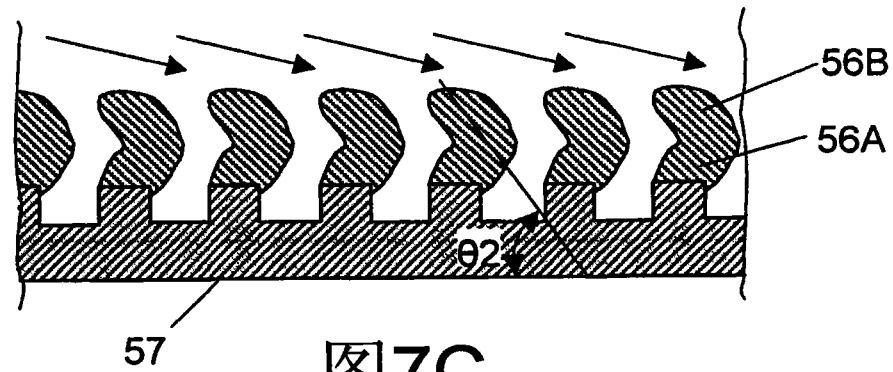


图7C

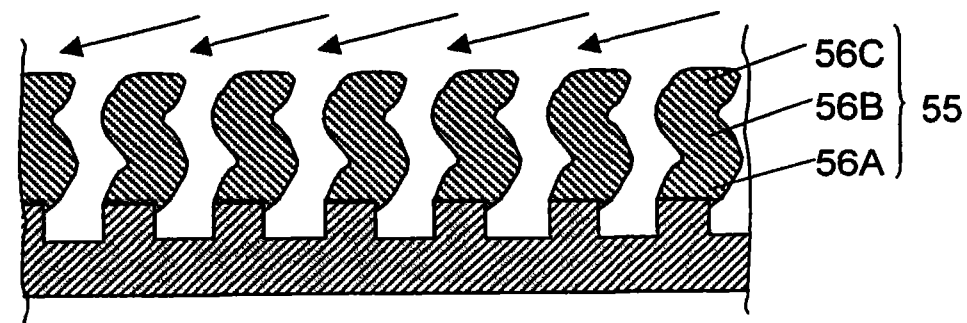


图7D

1. (修改后) 一种非水电解质二次电池, 其包含正极、负极和介于所述正极和所述负极之间的非水电解质, 其中,

所述正极包含正极合剂层;

所述负极包含含有可以嵌入、脱嵌锂离子的活性物质的负极合剂层、和支撑所述负极合剂层的集电体; 并且在所述负极合剂层的表面的与所述正极合剂层相对置的地方设置多个合剂层膨胀吸收沟, 使所述集电体露出;

所述正极与所述负极被卷绕, 所述合剂层膨胀吸收沟被设置在所述负极合剂层的至少所述集电体卷绕时的内周侧; 隔着所述合剂层膨胀吸收沟相邻的所述负极合剂层的外表面的端部相互抵接。

2、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中, 所述负极合剂层被所述合剂层膨胀吸收沟划分为独立的多个区间。

3、(删除)

4、(修改后) 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中, 所述合剂层膨胀吸收沟与所述负极的卷绕方向实质上是垂直设置的。

5、(删除)

6、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池, 其中, 所述活性物质在充电状态下的体积相对于在放电状态下的体积的比值为 1.2 以上。

7、根据权利要求 6 所述的非水电解质二次电池, 其中, 所述负极

合剂层进一步包含：附着于所述活性物质的表面的碳纳米纤维、用于促进所述碳纳米纤维的生长的选自 Cu、Fe、Co、Ni、Mo 以及 Mn 中的至少 1 种催化剂元素；

所述活性物质和所述碳纳米纤维和所述催化剂元素形成了复合负极活性物质。

8、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述活性物质是含硅材料。

9、根据权利要求 8 所述的非水电解质二次电池，其中，所述含硅材料是由 SiO_x 表示的氧化硅，式中 $0.05 < x < 1.95$ 。