(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年1 月25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010922 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/58* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314233

(22) 国際出願日: 2006 年7 月19 日 (19.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-211360 2005 年7 月21 日 (21.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古結 康隆 (KOGETSU, Yasutaka). 本田 和義 (HONDA, Kazuyoshi). 佐藤 俊忠 (SATO, Toshitada).

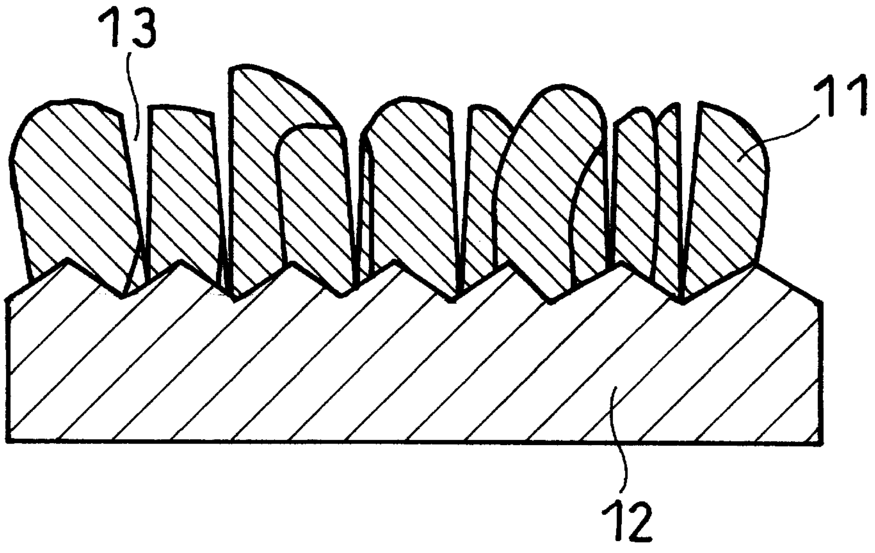
(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極、その製造方法、およびそれを用いたリチウムイオン二次電池



(57) **Abstract:** Disclosed is a negative electrode for lithium ion secondary batteries which comprises a collector and an active material layer supported by the collector. The active material layer contains an active material represented by the following general formula: Li_aSiO_x (wherein 0.5 ≦ a - x ≦ 1.1 and 0.2 ≦ x ≦1.2), and the active material is obtained by vapor depositing lithium on a layer containing an active material precursor which contains silicon and oxygen, thereby reacting the active material precursor with lithium.

(57) 要約: 集電体と、前記集電体上に担持された活物質層とを具備し、 前記活物質層は、一般式：Ｌｉ$_a$ＳｉＯ$_x$（式中、０．５≦ａ－ｘ≦１．１、０．２≦ｘ≦１．２である）で表される活物質を含み、前記活物質が、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させて、前記活物質前駆体と前記リチウムとを反応させることにより得られるリチウムイオン二次電池用負極。

WO 2007/010922 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウムイオン二次電池用負極、その製造方法、およびそれを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、具体的には、リチウムイオン二次電池に用いられる負極およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、例えば、電子機器の駆動用電源として広く用いられている。リチウムイオン二次電池において、負極活物質としては、例えば、黒鉛材料が広く好適に用いられている。黒鉛材料がリチウムを放出するときの平均電位は約0．2V（Li／Li^{+}基準）であり、放電時、その電位が比較的平坦に推移する。このため、電池電圧が高く、また電池電圧が一定となるからである。しかしながら、黒鉛材料の単位質量当りの容量は372mAh／gと小さく、現在、黒鉛材料の容量は理論容量近くまで高められているために、これ以上の容量増加は望めない。

[0003] 電池のさらなる高容量化のために、種々の負極活物質が研究されている。例えば、容量が高い負極活物質としては、リチウムと金属間化合物を形成する材料、例えば、シリコンや錫などが有望である。ただし、これらの材料は、リチウムを吸蔵するときに結晶構造が変化し、その体積が増加する。充放電時の活物質の体積変化が大きいと、活物質と集電体との接触不良等が生じるため、充放電サイクル寿命が短くなるという問題が生じる。

[0004] 上記のような問題を解決して、充放電サイクル寿命を向上させるために、シリコンの一部を酸化して、リチウムを吸蔵するときの体積膨張率を低減させることが行われている。しかし、シリコンの一部を酸化すると、初回充放電時における不可逆容量が増大するため、シリコンの高容量の利点を十分に活かすことができないことがある。

[0005] このような初回充放電時における不可逆容量を低減するために、例えば、集電体上に形成した酸化シリコン薄膜の上に、酸化リチウム層を形成し、さらにリチウム層を形成して、リチウムを酸化シリコンに補填することが提案されている（特許文献1参照）

。

[0006] また、電池容量を向上させるために、集電体上に炭素を主成分とする第一の層を設け、その第一の層上に、シリコンなどからなる第二の層等を設けることが提案されている(特許文献2)。特許文献2において、第二の層は、例えば、シリコン酸化物とリチウムとを含んでもよいことが記載されており、このような第二の層は、シリコン酸化物とリチウムとを同時に蒸着することにより作製される。

特許文献1:特開2003−162997号公報

特許文献2:特開2002−358954号公報(特許第3520921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に記載される負極において、シリコン層とリチウム層との間に酸化リチウム層が存在する。しかし、それぞれの層を形成しただけの状態では、シリコンとリチウムの合金化反応は進行しない。シリコンとリチウムとの合金化は、電池を構成した後に生じる。このため、リチウムがシリコンと合金化する際に、電解質が分解してガスが発生したり、発熱したりするなどの問題が生じる。

特許文献1において、酸化リチウム層は、固相内の酸化還元反応により形成されるため、電池を構成した後に固液界面に生成される酸化被膜と比較して薄い。このため、このような酸化リチウム層では、不可逆容量を十分に低減させることは困難である。

また、特許文献1の負極活物質層は、複雑な酸化還元反応により形成されるために、負極に含まれる酸素量をコントロールすることは困難である。シリコンと反応する酸素量が変化すると、不可逆容量も大きく変化する。さらに、所望とする酸素量が不明確であるので、その酸素量に対して必要なリチウムの量も不明確である。

[0008] 特許文献2に記載の負極において、第二の層は、シリコン酸化物とリチウムを同時に蒸着することによって形成される。しかしながら、シリコン酸化物は、初回充電時の反応抵抗が極めて大きく、初回の充電に多大な時間を要する。つまり、電池反応で、シリコン酸化物とリチウムを反応させる場合、シリコン酸化物の抵抗が高いため、シリコン酸化物とリチウムとの反応に時間を要する。このため、生産効率が著しく低下する

。

また、酸化物とリチウムとからなる第二の層を形成する場合においても、酸素量に対して必要とされるリチウムの量が不明確である。

[0009] そこで、本発明は、高容量で、初回充電時間が短いリチウムイオン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] 本発明は、集電体と、前記集電体上に担持された活物質層とを具備し、

前記活物質層は、一般式：Li_aSiO_x

(式中、0．5≦a－x≦1．1、0．2≦x≦1．2である。)

で表される活物質を含み、シリコンと酸素とリチウムとを含む活物質が、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させて、活物質前駆体とリチウムとを反応させることにより得られるリチウムイオン二次電池用負極に関する。活物質層は、その全体に存在する亀裂を有する。集電体片面あたりの活物質前駆体を含む層の厚さTは、0．5μm≦T≦30μmであることが好ましい。活物質層の厚さは、0．5～50μmであることが好ましい。

[0011] 上記リチウムイオン二次電池用負極において、活物質層の表面に酸化リチウムまたは炭酸リチウムが存在することが好ましい。

[0012] また、本発明は、集電体上に、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層を形成する工程(A)、および前記活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させて、活物質前駆体とリチウムとを反応させる工程(B)を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法に関する。

[0013] 上記工程(B)において、活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させながら、活物質前駆体を含む層を50℃～200℃に加熱して、活物質前駆体とリチウムとを反応させてもよい。または、活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させた後に、リチウムを蒸着させた活物質前駆体を含む層を50℃～200℃に加熱して、活物質前駆体とリチウムとを反応させてもよい。

[0014] 上記製造方法において、リチウムの蒸着が、蒸着法またはスパッタ法を用いて行われることが好ましい。

[0015] 上記工程(B)において、不活性ガスからなる雰囲気中で、リチウムを、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層に蒸着させることが好ましい。

[0016] 本発明は、また、正極、上記負極、正極と負極との間に配置されたセパレータ、および電解質を具備するリチウムイオン二次電池に関する。

発明の効果

[0017] シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させることにより、活物質前駆体中にリチウムが拡散し、リチウムの拡散を阻害していたシリコンと酸素の結合ネットワークにリチウムが入り込む。このようにリチウムが入り込むと、シリコンと酸素とリチウムとを含む活物質の表面に、リチウムが出入りすることができる拡散経路が原子レベルで形成される。これにより、活物質の導電性を向上させて、活物質の反応抵抗を低減させることができ、初回充電時間を短縮させることができる。また、活物質に含まれるシリコンと酸素のモル比に応じて、リチウムのモル比を調節することにより、電池容量の低下を回避することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態にかかるリチウムイオン二次電池用負極を概略的に示す縦断面図である。

[図2]集電体上に、活物質前駆体層を形成するために用いられる蒸着装置を示す概略図である。

[図3]集電体上に、活物質前駆体層を形成するために用いられるスパッタ装置を示す概略図である。

[図4]活物質前駆体層の上に、リチウムを蒸着するために用いられるスパッタ装置を示す概略図である。

[図5]実施例で作製した円筒形電池の縦断面を概略的に示す図である。

[図6]実施例1で作製した負極1の、リチウムを蒸着する前の活物質前駆体層の表面のSEM観察写真である。

[図7]実施例1で作製した負極1の表面のSEM観察写真である。

[図8]実施例1で作製した負極1をXRD分析法により分析したときの結果を示すグラフである。

[図9]本発明の一実施形態にかかるリチウムイオン二次電池に含まれる負極活物質における酸素のモル比xとリチウムのモル比aの関係、および酸素のモル比xとリチウムのモル比aの適正な領域を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明は、本発明者らが、以下のような知見を見出したことに基づいている。本発明者らは、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着し、リチウムを活物質前駆体と反応させることで、活物質前駆体の表面にリチウムの拡散経路が生成され、これにより、反応抵抗が低減し、初回充電時間を短縮できることを見出した。さらに、本発明者らは、シリコンと酸素の比率に応じて電池容量が最も増加する適正なリチウム量を見出した。

[0020] 図1に本発明の一実施形態にかかる負極の縦断面図を概略的に示す。

図1の負極は、負極集電体12と、負極集電体12の上に担持された負極活物質層11とを備える。負極活物質層11は、シリコンと酸素とリチウムとを含む負極活物質を含む。負極活物質層は結着剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

[0021] 負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼などが挙げられる。負極集電体の表面は、平坦であってもよいし、凹凸があってもよい。負極集電体の表面に凹凸が存在する場合、その表面粗さRaは、0．5～2．5μmであることが好ましい。なお、負極集電体上に形成される活物質層は、膜状であってもよりし、柱状であってもよい。

[0022] シリコンと酸素とリチウムとを含む負極活物質は、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層（以下、活物質前駆体層という）に、リチウムを蒸着させて、活物質前駆体とリチウムとを反応させることにより形成することができる。この場合、活物質前駆体層上に、リチウムが蒸着原子として飛散してくる。飛散してくるリチウムはエネルギーが高いため、活物質前駆体とリチウムとが速やかに反応すると考えられる。

[0023] 上記のように、活物質前駆体とリチウムとの固相反応により、シリコンと酸素とリチウムとを含む負極活物質が生成される。この負極活物質は、原子レベルでリチウムの拡散経路を有する。活物質にリチウムの拡散経路が形成されることにより、負極活物質におけるリチウムの拡散抵抗が減少する。さらに、シリコンとリチウムが結合することに

よって、負極活物質の電子伝導性が向上し、反応抵抗が低減する。このため、初回充電時の充電時間を短縮することができる。

[0024] リチウムと活物質前駆体との固相反応のメカニズムについては、現在のところ不明であるが、電解質を介在させることなく、固相反応によりリチウムと活物質前駆体層とを反応させることができることが、本発明者らの検討により判明している。すなわち、リチウムが活物質前駆体中に拡散すると、リチウムの拡散を阻害していたシリコンと酸素の結合ネットワークにリチウムが入り込む。これにより、原子レベルでリチウムが出入りすることができる拡散経路が形成され、初回の充放電反応時の反応抵抗が減少すると推測される。

[0025] さらに、リチウムが拡散することで、活物質の電子伝導性が向上する。このような理由から、初回充電時の反応抵抗が低減し、充電時間を短縮することが可能となると考えられる。

[0026] 図1の負極は、負極活物質層の層部全体に均一な亀裂13を有している。亀裂13は、以下のようにして形成されると考えられる。すなわち、上記のように、負極活物質層11は、活物質前駆体層にリチウムを蒸着することにより作製される。このとき、活物質前駆体とリチウムとの反応により、負極活物質層が形成されるとともに、その活物質層の厚さは、活物質前駆体層の厚さと比較して、20～30％程度大きくなる。このため、活物質層全体に亀裂が生じる。

負極活物質層が亀裂を有していることにより、活物質層と電解質との界面の面積を増大し、電池反応の抵抗を低減させることができる。

[0027] 負極活物質層において、亀裂は、活物質全体に、例えば、網目状に形成されていることが好ましい。より具体的には、負極活物質層において、活物質粒子が多角形の小単位に分離するように、亀裂が生じることが好ましい。

[0028] 一方で、例えば、特許文献2のように、酸化シリコンとリチウムを同時に蒸着した場合、蒸発した酸化シリコンとリチウムとがすぐに反応し、Si－LiまたはLi－Oが生成される。リチウムは、不可逆量の補填するために、少量しか添加されないため、形成される活物質層は、酸化シリコンを主体とし、微量のSiLiおよびLiOを含む。このよう活物質層においては、電池反応により初めてリチウムが酸化シリコンからなる層中に拡

散し、原子レベルでのリチウムの拡散経路が形成される。このため、初回充電のみ反応抵抗が高くなると考えられる。なお、酸化シリコンとリチウムとの同時蒸着によって形成された活物質層には、亀裂は生じない。

[0029] さらに、本発明者らの検討により、次のことが判明した。シリコンと酸素とリチウムとを含む負極活物質を、一般式Li_aSiO_xで表した場合、ケイ素に対するリチウムのモル比aと酸素のモル比xとの関係は、0．5≦a－x≦1．1、0．2≦x≦1．2である必要がある。

すなわち、酸素のモル比xが大きくなると、初回充放電時の効率が下がり、不可逆容量が増大し、電池容量が低下する。そこで、電池容量の低下を回避するために、活物質におけるリチウムのモル比aを増やす必要がある。しかし、モル比aが大きすぎると、正極活物質の種類によっては、充電容量が減少するため、電池容量が減少する。よって、活物質におけるリチウムのモル比aと酸素のモル比xは、上記のような関係を満たす必要がある。

[0030] 酸素のモル比xが0．2より小さい場合は、充電時の膨張率が大きく、膨張応力による極板の変形や活物質層の剥がれなどが発生する。また、酸素のモル比xが1．2より大きい場合は、容量が低下するため、高容量であるシリコンの特性を活かしきれない。

[0031] リチウムのモル比aと酸素のモル比xとの差a－xが0．5より小さくなると、負極の不可逆容量を補填するリチウムの量が不足するため、高容量の利点を充分に活かすことができない。差a－xが1．1より大きくなると、負極の不可逆容量に対してリチウムが過剰となり、充電できる容量が低下する。このため、電池容量が低下する。

[0032] 得られた負極活物質層において、その表面に、酸化リチウムまたは炭酸リチウムが生成していることが好ましい。このような酸化リチウムまたは炭酸リチウムは、例えば、活物質層の表面に残留したリチウムが、大気中の酸素や二酸化炭素と化合することにより、生成される。

これらの酸化リチウムまたは炭酸リチウムは、電池を組み立てた後に、活物質層と電解質との界面における被膜として機能する。つまり、これらの酸化リチウムまたは炭酸リチウムは、充放電時に電解質の構成成分に由来する被膜が活物質層の表面に生

成されることを抑制する効果を有する。

[0033] 活物質層11において、負極活物質は、非晶質であってもよいし、クラスターの状態であってもよいし、微結晶状態であってもよい。これらのなかでも、活物質は、非晶質であることが好ましい。活物質層にシリコンの微結晶領域が存在すると、シリコンとリチウムと反応したときに、結晶構造の変化が大きくなるため、可逆性に乏しく、サイクル特性が著しく低下することがある。一方、負極活物質層が非晶質であれば、その構造が比較的に壊れにくく、優れたサイクル特性が得られる。

[0034] 次に、本発明のリチウムイオン二次電池用負極の作製方法について説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、例えば、集電体上に活物質前駆体層を形成し、その活物質前駆体層上にリチウムを蒸着させることにより作製することができる。

[0035] まず、活物質前駆体層の作製方法について説明する。

活物質前駆体層は、例えば、集電体を真空チャンバー内の所定の範囲を連続的に移動させる間に、シリコンの単体を蒸発源として用いるスパッタリング法または蒸着法により、前記シリコンの単体を構成するシリコン原子を、酸素雰囲気を通過させて、前記集電体上に供給する工程を含有する方法によって作製することができる。

[0036] 活物質前駆体層は、例えば、図2または図3に示されるような、蒸着装置またはスパッタ装置を用いて、負極集電体上に作製することができる。

[0037] 図2の蒸着装置は、真空チャンバー(図示せず)内に配置された、集電体の巻きだしロール22、キャン23、巻き取りロール24、ならびにシリコンターゲット25を具備する。図2の蒸着装置において、長尺の集電体21が、巻きだしロール22から、ローラー26、キャン23、およびローラー27を通って、巻き取りロール24に向かって移動する。

[0038] キャン23上の集電体21と、シリコンターゲット25との間には、酸素雰囲気が存在している。キャン23を回転させて、集電体21を移動させながら、シリコンターゲットを加熱し、シリコン原子を、キャン23上の集電体21に堆積させていく。このとき、蒸発させたシリコン原子は、酸素雰囲気を通過する。これにより、集電体21がキャン23上に存在する間に、シリコンと酸素を含む活物質前駆体層が集電体上に徐々に形成されていく。

[0039] ターゲットは、例えば、電子ビーム(EB)加熱手段(図示せず)によって加熱することができる。

蒸発した原子が集電体以外の他の部位に蒸着しないように、蒸発した原子を遮蔽するための遮蔽板28が、ターゲット25とキャン23との間に設けられている。

[0040] 酸素雰囲気は、例えば、酸素ガスから構成される。図2の装置では、ターゲットと集電体との間に、酸素雰囲気を存在させるために、例えば酸素ガスがノズル29から矢印の方向に放出される。

シリコン原子が通過する領域の酸素濃度は、酸素ガスの流量、真空チャンバー内の減圧速度等をコントロールすることによって調節することができる。このため、活物質前駆体層における酸素のモル比xを変えることができる。活物質前駆体層に含まれる酸素のモル比xは、0．2≦x≦1．2となるように調節される。

[0041] 活物質前駆体層の厚さは、集電体の移動速度および／またはシリコン原子の堆積速度を変化させることによって制御することができる。

なお、活物質前駆体層の形成は、集電体を移動させながら行ってもよいし、集電体が静止した状態で行ってもよい。集電体が静止した状態で活物質前駆体層を形成する場合、まず、集電体の所定の領域に、活物質前駆体層を形成する。その形成が終了したのち、集電体を移動させて、集電体の別の領域に、活物質前駆体層を形成する。このような操作を繰り返して行うことにより、活物質前駆体層を集電体上に形成することができる。

[0042] 活物質前駆体層の集電体片面あたりの厚さTは、0．5μm≦T≦30μmであることが望ましい。活物質前駆体層の厚さが0．5μmより小さいと、十分な電池容量を得ることができない。活物質前駆体層の厚さが30μmより大きいと、活物質層の充電時の膨張率が増大し、サイクル特性が低下する。

集電体片面あたりの活物質層の厚さは、0．5μm～50μmであることが好ましい。なお、前記活物質層の厚さは、放電状態での負極活物質層の厚さである。

[0043] 上記のような蒸着装置の代わりに、スパッタ装置を用いても、活物質前駆体層を作製することができる。

図3に、活物質前駆体層を作製するために用いられるスパッタ装置の概略図を示

す。図3において、図2と同じ構成要素には、同じ番号を付している。また、図2の蒸着装置と同様に、集電体上への活物質層の形成は、真空チャンバー(図示せず)内で行われる。

[0044] 図3のスパッタ装置において、高周波電源31によって、アルゴンのようなスパッタガスがプラズマ化され、このプラズマ化されたスパッタガスにより、シリコンターゲット32が蒸発される。

[0045] 図2の蒸着装置の場合と同様に、シリコンターゲット32と集電体21との間には、酸素雰囲気が存在している。

[0046] 上記と同様に、蒸発したシリコン原子は、酸素雰囲気を通過し、集電体上に酸素と共に堆積される。このとき、上記と同様に、酸素雰囲気に含まれる酸素濃度を変化させることにより、活物質前駆体層に含まれる酸素のモル比xを、0.2≦x≦1.2となるように変更することができる。

活物質前駆体層の厚さは、上記と同様に、集電体の移動速度および/またはシリコン原子の堆積速度を変化させることによって変更することができる。なお、上記と同様に、活物質前駆体層は、必ずしも集電体を移動させながら形成する必要はない。

[0047] 以上のような作製方法を用いることにより、酸素のモル比xを自由に変化させて、活物質前駆体層を集電体上に形成することができる。また、活物質前駆体層の形成は、ターゲットに安価なシリコンの単体を使用し、一つの真空チャンバー内行うことができる。よって、活物質前駆体層を、低コストに、かつ高効率に製造することが可能となる。

[0048] 次に、リチウムを活物質前駆体層の上に蒸着する。

図4に、リチウムを蒸着するために用いられる蒸着装置の概略図を示す。図4において、図2と同じ構成要素には、同じ番号を付している。また、図2の蒸着装置と同様に、リチウムの蒸着は、真空チャンバー(図示せず)内で行われる。

[0049] 図4の蒸着装置において、集電体の両面に活物質前駆体層を形成した極板41を、キャン23を回転させることにより、連続的に移動させる。その間に、リチウムターゲット42を、その近傍に取り付けられたヒーター(図示せず)によって加熱して蒸発させて、蒸発したリチウム原子を、活物質前駆体を含む層の上に蒸着させる。これにより、活

物質前駆体とリチウムとの固相反応が生じ、シリコンと酸素とリチウムとを含む活物質の層を得ることができる。このとき、蒸着したリチウムが活物質前駆体層内に拡散するため、リチウムは活物質層中に均一に存在することとなる。このため、蒸着したリチウムは、活物質層上に層としては残らない。

[0050] このときのリチウムの蒸着量(つまり、活物質層におけるリチウムのモル比a)は、活物質前駆体層に含まれる酸素量に応じて、０．５≦a－x≦１．１となるように調節される。

また、リチウムの蒸着量は、集電体の移動速度や、リチウム原子の堆積速度を変化させることによって、変更することができる。

この場合にも、集電体を必ずしも移動させながら、リチウムを堆積させる必要はない。

[0051] リチウムの活物質前駆体層への蒸着は、不活性ガスからなる雰囲気中で行うことが好ましい。つまり、リチウムを活物質前駆体層上に蒸着させる場合、少なくともリチウムターゲット42と極板41との間には、不活性ガスが存在していることが好ましい。ターゲットと極板との間に酸素ガスおよび／または二酸化炭素ガスが残存すると、リチウムが蒸発して堆積するまでの間にリチウムがこれらのガスと化合することがあるためである。

不活性ガスは、例えば、配管43を用いて、不活性ガスをリチウムターゲット42の近傍に、一定流量で供給される。これにより、リチウムの酸化を防止することができるとともに、不活性ガスをターゲット42と極板41との間に供給することができる。不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガスが挙げられる。

[0052] リチウムを蒸着させながら、活物質前駆体層を50～200℃で加熱するか、またはリチウムの蒸着が終了したのちに、リチウムが蒸着した活物質前駆体層を50～200℃で加熱することが好ましい。活物質前駆体層の加熱は、活物質前駆体層を含む極板が接するキャン23を50℃～200℃に加熱することにより行うことができる。加熱温度を50℃以上とすることにより、活物質前駆体層とリチウムとの固相反応の速度を向上させることができる。このため、例えば、リチウムを蒸着させながら、活物質前駆体層を加熱する場合には、リチウムが活物質前駆体層に堆積するのとほぼ同時に、リチウム

を、活物質前駆体層中に均一に存在させることが可能となる。なお、加熱温度が200℃より高い場合は、集電体を構成する金属原子が活物質層中に拡散するため、容量が低減することがある。

[0053] 以下、本発明を、実施例に基づいて詳しく説明する。

実施例

[0054] 《実施例1》

(電池1－1)

(i) 正極の作製

平均粒径5μmのコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)を100重量部と、導電剤であるアセチレンブラックを3重量部とを混合した。得られた混合物に、結着剤であるポリフッ化ビリニデン(PVdF)のN－メチル－2－ピロリドン(NMP)溶液を加えて、混合し、ペースト状正極合剤を得た。PVdFのNMP溶液は、PVdFの添加量が4重量部となるように混合した。

この正極合剤を、アルミニウム箔からなる集電体シートの両面に塗着し、乾燥後、圧延して、正極を得た。

[0055] (ii) 負極の作製

負極の作製方法は、後述する。

[0056] (iii) 電池の作製

作製した正極および負極を用いて、図5に示されるような、17500サイズの円筒型電池を作製した。

正極51、負極52、および正極と負極との間に配置されたセパレータ53を、渦巻状に捲回して、極板群を作製した。極板群は、ニッケルメッキした鉄製電池ケース58内に収容した。

アルミニウム製正極リード54の一端を正極51に接続し、正極リード54の他端を正極端子60に接続した。なお、正極端子60は、樹脂製封口板59の中央に取り付けた導電性部材に接合されており、その導電性部材の裏面に正極リード54の他端を接続した。

ニッケル製負極リード55の一端を負極52に接続し、負極リード55の他端を電池ケ

ース58の底部に接続した。

極板群の上部には上部絶縁板56を、下部には下部絶縁板57をそれぞれ配置した。

[0057] 次に、所定量の電解質を、電池ケース58内に注液した。電解質は、炭酸エチレンと炭酸エチルメチルとの体積比1:3の混合溶媒中に、1mol／Lの濃度となるように$LiPF_6$を溶解させることにより調製した。

最後に、封口板59により、電池ケース58の開口部を密封して、電池を完成した。

[0058] 次に、負極の作製方法について説明する。なお、負極の作製は、EB加熱手段(図示せず)を備える蒸着装置((株)アルバック製)に、集電体巻きだし装置、キャン、巻き取り装置等を設けた、図2に示されるような蒸着装置を用いて行った。

[0059] 負極の製作は、基本的に、上記で説明したようにして行った。

負極集電体として、幅10cm、厚さ35μm、長さ50mの電解銅箔(古河サーキットフォイル(株)製)を用いた。電解銅箔の表面粗さRaは、1．5μmであった。

酸素雰囲気を構成するガスとしては、純度99．7%の酸素ガス(日本酸素(株)製)を用いた。酸素ガスは、ノズル29から流量60sccmで放出した。なお、ノズル29は、酸素ボンベからマスフローコントローラーを経由して真空チャンバー内に導入された配管に接続した。酸素ガスを導入した真空チャンバー内部の圧力は、$1．5\times10^{-4}$torrとした。

ターゲット25には、純度99．9999%のシリコン単結晶(信越化学工業(株)製)を用いた。

[0060] 集電体である銅箔を、巻きだしロール22に装着し、キャン23を経由させ、ボビンを設置した巻き取りロール24で巻き取りながら、毎分5cmの速度で走行させた。キャン23の温度は、20℃とした。

シリコン単結晶を蒸発させ、蒸発したシリコン原子を、酸素雰囲気を通して、集電体上に堆積させて、活物質前駆体層を形成した。

なお、シリコン単結晶のターゲット25に照射される電子ビームの加速電圧を－8kVとし、電子ビームのエミッションを300mAに設定した。

[0061] 次いで、集電体の他方の面にも、上記と同様の方法で、活物質前駆体層を形成し

た。活物質前駆体層の片面あたりの厚さは、10μmとした。

[0062] 次に、ヒーター加熱手段を備える蒸着装置に、集電体巻きだし装置、キャン、巻き取り装置等を設けた、図4に示されるような蒸着装置を用いて、活物質前駆体層上に、リチウムを蒸着した。

ターゲットには、純度99.97%のリチウム(本荘ケミカル(株)製)を用いた。不活性ガスとしてアルゴンガスを用い、そのアルゴンガスを配管43を通して、流量20sccmで放出した。アルゴンガスを導入した真空チャンバー内部の圧力は、2×10^{-4}torrとした。

[0063] まず、集電体の両面に活物質前駆体層を形成した極板41を、巻きだしロール22に装着し、キャン23を経由させ、ボビンを設置した巻き取りロール24で巻き取りながら、極板41を毎分5cmの速度で走行させた。キャン23の温度は80℃とした。

[0064] リチウムを加熱するヒーターの出力を40Wに設定し、アルゴンガスをキャリアガスとして、一方の活物質前駆体層上にリチウムを堆積した。同様にして、他方の活物質前駆体層上にも、リチウムを堆積させて、負極板を得た。

最後に、得られた負極板を、所定の大きさに切断して、負極を得た。この得られた負極を負極1とした。

[0065] リチウムを蒸着する前の極板表面(つまり、活物質前駆体層の表面)と、負極1の表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を、それぞれ図6および図7に示す。

[0066] 図6に示すとおり、活物質前駆体層の表面において、ブロッコリー状に成長した単位(活物質粒子)が集まっていることがわかる。

この活物質前駆体層の表面にリチウムを蒸着させて、活物質前駆体とリチウムを反応させると、得られる活物質層の表面において、図7に示すとおり、ブロッコリー状の単位がそれぞれ膨張し、その表面に亀裂が生じる。このように、リチウムは薄膜として存在するのではなく、活物質前駆体との固相反応により、Li_aSiO_xで表されるような負極活物質が生成される。

リチウムと反応したのちの、前記単位(活物質粒子)の直径の平均の大きさは、1~30μmであることが好ましい。

[0067] なお、図7に見られる白い粒状の残渣は、酸化リチウムまたは炭酸リチウムである。これらは、シリコンと反応しないリチウムが、空気中の二酸化炭素等と反応することにより生成したものである。

[0068] 次に、負極1を、CuのKα線を用いるX線回折法(XRD)により分析した。その結果を図8に示す。

同定の結果、銅のみが検出された。また、得られたチャートにおいて、2θが10°から35° にかけて明確なピークが見られなかった。このことから、負極活物質は非晶質であると考えられる。

[0069] 次に、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着する前の極板を、蛍光X線分析に供して、シリコンと酸素との比率を求めた。さらに、負極1をICP発光分光分析に供して、リチウムとシリコンとの比率を求めた。その結果、負極活物質は、式$Li_{1.4}SiO_{0.6}$で表されることがわかった。

負極1において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、13μmであった。

[0070] (電池1－2)

次に、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体が、粉末である場合について示す。

活物質前駆体粉末(住友チタニウム(株)製の$SiO_{1.1}$)を75重量部と、導電剤であるアセチレンブラック(AB)を15重量部と、結着剤であるスチレンブタジエンラバー(SBR)の水分散液とを混合して、ペースト状負極合剤を得た。なお、SBRの水分散液は、添加されるSBRの量が10重量部であるように混合した。

この負極合剤を、銅箔からなる集電体シートの両面に塗着し、乾燥した。その後、集電体片面あたりの活物質前駆体を含む合剤層の厚さが30μmとなるように圧延して、極板を得た。

次いで、得られた極板を、毎分4cmの速度で走行させながら、合剤層上にリチウムを蒸着した。こうして、負極板を得た。得られた負極板を所定の大きさに切断して、負極2を得た。

得られた負極2を用いて、電池1－1と同様にして、電池1－2を作製した。正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の0.7倍とした。

[0071] 負極1の分析方法と同様に、負極2を分析した結果、負極2に含まれる負極活物質は、$Li_{1.6}SiO_{1.1}$で表されることがわかった。

負極2において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、33μmであった。なお、この場合、活物質層の厚さは、活物質前駆体を含む合剤層の厚さと比較して、10%程度しか厚くなっていなかった。これは、活物質層に含まれるアセチレンブラックにより、活物質層の膨張が多少緩和されていること、SiOの粉末を用いているため、粉末間の隙間が膨張を緩和していること等が原因として考えられる。

また、合剤層にリチウムを蒸着させた場合でも、リチウムの拡散経路が形成されるとともに、活物質層の全体には亀裂が生じる。

[0072] (比較電池1)

比較として、以下に示す方法で、シリコンと酸素とリチウムとを含む活物質を含む層を集電体上に形成した。

図2に示す蒸着装置を改良し、リチウムターゲットとそれを加熱するためのヒーターをシリコンターゲット25の近傍に設置した装置(図示せず)を用いた。さらに、シリコンの代わりに一酸化シリコン((株)高純度化学研究所製)をターゲットとして用いた。一酸化シリコンに照射する電子ビームの加速電圧を－8kV、エミッションを30mA、リチウムターゲットを加熱するヒーターの出力を40Wに設定し、一酸化シリコンとリチウムを同時に蒸着して、負極3を作製した。このとき、酸素は導入しなかった。ここで、負極3を上記と同様にして分析した結果、負極活物質の組成は$Li_{1.8}SiO$であった。

また、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、18μmとした。

得られた負極を用いて、電池1－1と同様にして、比較電池1を作製した。

[0073] なお、酸素を導入しながら、シリコンとリチウムを同時蒸着すると、リチウムが酸素と優先的に化合するため、酸化リチウムとシリコンの混合層が生成される。よって、不可逆容量を低減することはできない。従って、全元素を同時に蒸着させる方法の場合には、一酸化シリコンターゲットを用いる必要があり、シリコンと酸素との比が特定の値の活物質しか生成できないというデメリットがある。また、この場合、電池反応により初めてリチウムが一酸化シリコンからなる層中に拡散し、原子レベルでのリチウムの拡散経路が形成されるため、初回充電のみ反応抵抗が高くなると考えられる。

[0074] [評価]

(初回充電時間、初回充放電効率、および初期容量)

電池1－1を、周囲温度25℃において、40mAの電流で、電池電圧が4.2Vになるまで充電した。このときの充電時間(初回充電時間)を測定した。

20分間休止した後、充電後の電池を、40mAの電流で、電池電圧が2.5Vに低下するまで放電した。

このような充放電サイクルを2回繰り返した。

1サイクル目の充電容量に対する1サイクル目の放電容量の割合を百分率値として求めた値を、初回充放電効率とした。2サイクル目の放電容量を初期容量とした。得られた結果を、表1に示す。

[0075] 電池1－2については、充電電流および放電電流を30mAとしたこと以外、電池1－1と同様にして、初回充電時間、初回充放電効率および初期容量を求めた。得られた結果を表1に示す。

[0076] 比較電池1を、周囲温度25℃において、40mAの電流で、電池電圧4.2Vになるまで充電した。このとき、比較電池1の電池容量は、正極容量の半分以下であった。このため、比較電池1を、カット電流値を5mAとする定電圧充電により、再度充電した。放電条件は、電池1－1の場合と同一条件とした。

電池1－1と同様にして、初回充電時間、初回充放電効率、および初期容量を求めた。得られた結果を表1に示す。

[0077] [表1]

	初回充電時間(時間)	初回充放電効率(%)	初期容量(mAh)
電池 1－1	6.2	95	250
電池 1－2	5.7	96	172
比較電池 1	10	95	245

[0078] 表1より、電池1－1は、初回充電時間が短く、初回充電時の電池反応の抵抗が小さいことがわかる。また、電池1－2の結果から、活物質前駆体粉末を含む合剤層か

ら活物質層を形成した場合でも、電池1－1の場合と同様の効果が得られることがわかる。

比較電池1は、放電容量、初回充放電効率が電池1－1と同等であった。しかし、比較電池1では、電池1－1と同じ電流値では充電が完了せず、初回充電に多大の時間を要した。これは、初回充電時の反応抵抗が高いためであると考えられる。

[0079] 電池1－1において、初期の反応抵抗が低いのは、以下のように考えられる。すなわち、電池1－1の負極においては、活物質前駆体層を形成した後に、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着して、活物質層を形成している。このため、負極活物質にリチウムの拡散経路が形成される。さらに負極活物質層が膨張して、その表面に亀裂が生じたため、負極活物質層と電解質との界面面積が増加し、反応抵抗が減少したためと推定される。

また、電池1－2のように、負極活物質が粉末であっても、リチウムを蒸着することによって、電池1－1に負極と同様に、負極活物質にリチウムの拡散経路が形成されると推定される。

[0080] 《実施例2》

次に、酸素のモル比xとリチウムのモル比aの有効な範囲を調べた。この実験は、図2に示されるような蒸着装置を用い、真空チャンバー内に導入する酸素ガスの流量を変化させて、活物質前駆体層における酸素比率を変化させた。

[0081] （比較電池2－1）

酸素ガスの流量を5sccmに設定したこと以外、電池1－1の場合と同様にして、集電体の両面上に活物質前駆体層を形成し、極板を得た。活物質前駆体層の厚さは10μmとした。なお、本実施例で作製した他の電池の活物質前駆体層の厚さも、10μmとした。酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、8×10^{-5}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分9．7cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着させたこと以外、電池1－1と同様にして、電池2－1を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、12μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの1．2倍とした。

[0082] （電池２－２）

酸素ガスの流量を20sccmに設定したこと以外、電池１－１と同様にして、集電体の両面上に活物質前駆体層を形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、１．２×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分８．３cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着させたこと以外、電池１－１と同様にして、電池２－２を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、１３μｍであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池１－１の正極活物質層の厚さの１．１倍とした。

[0083] （電池２－３）

酸素ガスの流量を40sccmに設定したこと以外、電池１－１と同様にして、集電体の両面上に活物質前駆体層を形成し、極板を得た。酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、１．４×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分７．１cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着させたこと以外、電池１－１と同様にして、電池２－３を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、１４μｍであった。

[0084] （電池２－４）

酸素ガスの流量を100sccmに設定したこと以外、電池１－１と同様にして、集電体の両面上に活物質前駆体層を形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、２．０×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分３．９cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着させたこと以外、電池１－１と同様にして、電池２－４を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、１４μｍであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池１－１の正極活物質層の厚さの０．８倍とした。得られた電池を電池２－４とした。

[0085] （電池２－５）

電子ビームのエミッションを280mAに設定し、酸素ガスの流量を100sccmに設定し、集電体の走行速度を毎分4cmに設定したこと以外、電池１－１と同様にして、活

物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、2．0×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分3．8cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池2－5を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、13μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの0．6倍とした。

[0086] (電池2－6)

酸素ガスの流量を40sccmに設定したこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、1．4×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分4．3cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池2－6を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、15μmであった。

[0087] (比較電池2－7)

電子ビームのエミッションを260mAに設定し、酸素ガスの流量を100sccmに設定し、集電体の走行速度を毎分3cmに設定したこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、2．0×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分4．1cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、比較電池2－7を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、11μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの0．4倍とした。

[0088] (比較電池2－8)

酸素ガスの流量を40sccmに設定したこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、1．4×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分9．1cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、比較電池2－8を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、11μmであった。

[0089] (比較電池2－9)

酸素ガスの流量を40sccmに設定したこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。ここで、酸素ガスを導入した真空チャンバー内の圧力は、1．4×10^{-4}torrとした。

次いで、得られた極板を、毎分3．8cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、比較電池2－9を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、16μmであった。

[0090] 電池2－1～2－9の負極を、実施例1と同様にして、元素分析した。得られた結果を表2にまとめる。

[0091] [表2]

	酸素のモル比 x	リチウムのモル比 a	a－x
比較電池 2－1	0.05	0.55	0.5
電池 2－2	0.2	0.7	0.5
電池 2－3	0.4	0.9	0.5
電池 2－4	1	2.1	1.1
電池 2－5	1.2	2.3	1.1
電池 2－6	0.4	1.5	1.1
比較電池 2－7	1.4	2.3	0.9
比較電池 2－8	0.4	0.7	0.3
比較電池 2－9	0.4	1.7	1.3

[0092] [評価]

(初回充放電効率および初期容量)

電池2－1～2－9について、上記電池1－1と同様にして、初回充放電効率および初期容量を求めた。結果を表3に示す。

[0093] (容量維持率)

これらの電池の容量維持率を以下のようにして測定した。

周囲温度25℃において、40mAの電流で、電池電圧が4．2Vになるまで充電した。20分間休止した後、充電後の電池を、40mAの電流で、電池電圧が2．5Vに低下するまで放電した。この充放電サイクルを100回繰り返した。初期容量に対する100サイクル目の放電容量の比を百分率値として表した値を容量維持率とした。結果を表3に示す。

[0094] [表3]

	初回充放電効率(%)	初期容量(mAh)	100サイクル後の容量維持率(%)
比較電池 2−1	97	280	55
電池 2−2	96	279	71
電池 2−3	93	260	82
電池 2−4	97	215	89
電池 2−5	97	160	88
電池 2−6	97	270	90
比較電池 2−7	97	100	90
比較電池 2−8	81	140	90
比較電池 2−9	97	105	92

[0095] 表3より、酸素比率に応じて適切な量のリチウムを蒸着することで、初回充放電効率が高く、高容量の電池が得られることがわかる。

一方、電池2−8の結果から、リチウムのモル比aと酸素のモル比xとの差a−xが0．5より小さい場合には、初回充放電効率がやや低下していた。これは、不可逆容量に対してリチウムの補填量が少ないためと推定される。

また、電池2−9の結果から、差a−xが1．1より大きい場合、放電容量が減少した。これは、負極に含まれるリチウム量が多すぎて、正極から充電できる容量が減少したためと推定される。

[0096] 表2および表3に示されるように、酸素のモル比xが小さいほど、100サイクル後の

容量維持率が低下していた。また、比較電池2－1の結果から、酸素のモル比xが0.2より小さいと、容量維持率が極めて低下することがわかった。

一方で、酸素のモル比xが高くなるにつれて、初期容量が低下する傾向にあった。また、電池2－7～2－9の結果から、酸素のモル比xが1．2よりも大きい場合は、初期容量が大幅に低下することがわかった。

[0097] 以上の結果から、リチウムのモル比aと酸素のモル比xとは、0．5≦a－x≦1．1、0．2≦x≦1．2であることが適切であると判断される。

また、実施例2で検討したリチウムのモル比aと酸素のモル比xとの関係を、図9にプロットした。図9において、網掛け領域が、モル比aとモル比xの好ましい領域である。

[0098] 《実施例3》

本実施例では、リチウムを蒸着するときの活物質前駆体層の温度を検討した。

まず、図2に示されるような蒸着装置を用い、活物質前駆体層を集電体上に形成した。その後、図4に示されるような蒸着装置を用い、キャンを種々の温度に加熱することにより、活物質前駆体層を加熱した。活物質前駆体層を加熱した状態で、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着して、負極を作製した。このような負極を用いて電池を作製し、その特性を調べることにより、加熱の最適温度を調べた。

[0099] （電池3－1）

キャンの温度を20℃に設定したこと以外は、電池1－1と同様にして、電池3－1を作製した。

[0100] （電池3－2）

キャンの温度を50℃に設定したこと以外は、電池1－1と同様にして、電池3－2を作製した。

[0101] （電池3－3）

キャンの温度を200℃に設定したこと以外は、電池1－1と同様にして、電池3－3を作製した。

[0102] （電池3－4）

キャンの温度を300℃に設定したこと以外は、電池1－1と同様にして、電池3－4を作製した。

ここで、上記電池3－1～4において用いられている負極活物質を作製するとき、その組成が$Li_{1.4}SiO_{0.6}$となるように、酸素の流量、シリコンを蒸発させるときのエネルギー、リチウムを蒸発されるときのエネルギー等を調節した。

[0103] [評価]

電池3－1～4の負極の表面を走査電子顕微鏡(SEM)で観察し、リチウムの残渣の量を確認した。結果を表4に示す。

[0104] (初回充放電効率および初期容量)

電池3－1～4の初回充放電効率および初期容量を、電池1－1と同様にして測定した。結果を表4に示す。

[0105] [表4]

	キャンの温度(℃)	SEM観察	初回充放電効率(%)	初期容量(mAh)
電池 3－1	20	Li 残渣多い	90	230
電池 3－2	50	Li 残渣少ない	95	242
電池 3－3	200	Li 残渣少ない	96	240
電池 3－4	300	Li 残渣少ない	96	150

[0106] 表4の電池3－1の結果から、加熱温度が20℃である場合には、リチウムの残渣が多く、未反応のリチウムが残っていたことがわかった。また、電池3－1は、初回充放電効率が若干低下することがわかった。このような未反応のリチウムは、チャンバーを大気に開放するとすぐに酸化され、活物質前駆体とは反応しない不活性な酸化リチウムや炭酸リチウムとなる。このため、活物質層へのリチウムの補填が十分でなく、初回充放電効率がやや低下したと推定される。

[0107] 電池3－4の結果から、加熱温度が300℃では、初期容量が大幅に低下することがわかった。これは、活物質前駆体層と集電体を構成する銅原子の一部とが相互に拡散し、充放電容量に寄与しないSiCuが生成したためと推定される。

[0108] 以上の結果から、活物質前駆体層の加熱温度は50℃～200℃の範囲に設定する

ことが望ましいことがわかる。

なお、活物質前駆体層にリチウムを蒸着したのちに、リチウムを蒸着した活物質前駆体層を加熱する場合でも、加熱温度は、上記と同様に、50～200℃であることが望ましい。

[0109] 《実施例4》

次に、図2および図4に示されるような蒸着装置を用い、集電体の走行速度を変えて、種々の厚さの活物質前駆体層を形成し、その活物質前駆体層の厚さの有効範囲を調べた。

[0110] （電池4－1）

集電体の走行速度を毎分100cmに設定し、集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さを0．5μmとしたこと以外、電池1－1と同様にして、集電体の両面に活物質前駆体層を形成し、極板を得た。

次いで、得られた極板を、毎分100cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池4－1を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、0．7μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの1／8倍となるようにした。

[0111] 電池4－1に含まれる負極を、上記負極1の場合と同様にして分析した。その結果、負極活物質は、$Li_{1.4}SiO_{0.6}$で表されることがわかった。

[0112] （電池4－2）

集電体の走行速度を毎分2．5cmに設定し、集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さを20μmとしたこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。

次いで、得られた極板を、毎分2．5cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池4－2を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、27μmであった。なお、正極において、集電体片面当たりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの1．2倍となるようにした。

[0113] 電池4－2に含まれる負極を、上記負極1の場合と同様にして分析した。その結果、負極活物質は、$Li_{1.4}SiO_{0.6}$で表されることがわかった。

[0114] （電池4－3）

集電体の走行速度を毎分1．7cmに設定して、集電体の片面あたりの活物質前駆体層の厚さを30μmとしたこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。

次いで、得られた極板を、毎分1．7cmの速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池4－3を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、40μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの1．5倍となるようにした。

[0115] 電池4－3に含まれる負極を、上記負極1の場合と同様にして分析した。その結果、負極活物質は、$Li_{1.4}SiO_{0.6}$で表されることがわかった。

[0116] （電池4－4）

集電体の走行速度を毎分1．4cmに設定し、集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さを35μmとしたこと以外、電池1－1と同様にして、活物質前駆体層を集電体の両面に形成し、極板を得た。

次いで、得られた極板を、毎分1．4cmの走行速度で走行させながら、活物質前駆体層上にリチウムを蒸着したこと以外、電池1－1と同様にして、電池4－4を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、47μmであった。なお、正極において、集電体片面あたりの厚さは、電池1－1の正極活物質層の厚さの2倍となるようにした。

[0117] 電池4－4に含まれる負極を、上記負極1の場合と同様にして分析した。その結果、負極活物質は、$Li_{1.4}SiO_{0.6}$で表されることがわかった。

[0118] ［評価］

（初回充放電効率および初期容量）

電池4－1～4の初回充放電効率および初期容量を、上記電池1－1と同様にして測定した。結果を表5に示す。

[0119] (容量維持率)

電池4－1～4の容量維持率を上記と同様にして測定した。結果を表5に示す。

なお、表5には、集電体片面あたりの活物質層の厚さも示す。

[0120] [表5]

	集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さ(μm)	集電体片面あたりの活物質層の厚さ(μm)	初回充放電効率(%)	初期容量(mAh)	100サイクル後の容量維持率(%)
電池4－1	0.5	0.7	96	95	93
電池4－2	20	27	94	305	81
電池4－3	30	40	93	332	75
電池4－4	35	47	91	346	68

[0121] 表5に示されるように、負極において、集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さが厚いほど、サイクル特性が低下していた。100サイクル後の容量維持率が70%以上であることを判断基準とすると、集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さは30μm以下が望ましいことが判明した。

[0122] なお、集電体の走行速度を毎分100cm以上に設定した場合、活物質前駆体層の厚さを0．5μmより薄く成膜することは可能である。しかしながら、負極活物質層の厚さが薄い場合、正極活物質層の厚さも薄くする必要がある。薄い正極活物質層は、上記のような製造方法では作製が困難となる。また、電池容量も著しく減少するため、シリコンの高容量化のメリットが得られない。

しかし、特に、電池を薄型にする場合には、有効である。

[0123] 活物質前駆体層の厚さが0．5μmである電池4－1の場合には、容量は低いが、初回充放電効率は高くなっていた。よって、電池4－1は、高出力が要求される電池として有望である。

[0124] 本実施例では、集電体の厚さは、電池1－1と同様に35μmであった。集電体片面あたりの活物質前駆体層の厚さが0．5μmである場合(電池4－1)、集電体の厚さ

が活物質層に比べて必要以上に厚くなる。このため、電池ケースに挿入できる活物質層の体積が減少して、容量が低い値を示した。

[0125] なお、集電体片面あたりの活物質層の厚さは、0．5～50μmであることが好ましい。

[0126] 《実施例5》

本実施例では、活物質前駆体層を形成する手段としてスパッタ装置を用いた。

[0127] （電池5－1）

活物質前駆体層を、スパッタ装置（(株)アルバック製）の真空チャンバー（図示せず）内に、集電体巻きだし装置、キャン、巻き取り装置等を設けた、図3に示されるようなスパッタ装置を用いて作製した。

この場合にも、活物質前駆体層は、基本的には、上記で説明したようにして作製した。

[0128] 集電体としては、幅10cm、厚さ35μm、長さ50mの電解銅箔（古河サーキットフォイル（株）製）を用いた。この銅箔を、巻きだしロール22に装着し、キャン23を経由して、空のボビンを設置した巻き取りロール24で巻き取りながら、毎分0．1cmの速度で走行させた。

スパッタガスとして、純度99．999%のアルゴンガス（日本酸素（株）製）を用いた。アルゴン流量は100sccmに設定した。

ターゲット32として、純度99．9999%のシリコン単結晶（信越化学工業（株）製）を用いた。ターゲット32をスパッタするときの、高周波電源31の出力を2kWに設定した。

[0129] 酸素雰囲気を構成するガスとしては、純度99．7%の酸素ガス（日本酸素（株）製）を用いた。ノズル29からの酸素の流量は1sccmとした。なお、ノズル29は、酸素ボンベからマスフローコントローラーを経由して真空チャンバー（図示せず）内に導入された配管に接続した。

ここで、アルゴンおよび酸素を導入した真空チャンバー内の圧力は1torrとした。なお、酸素ガスの分圧は、酸素ガスとアルゴンガスの流量のバランスから、0．01torr程度であると推定された。

[0130] 上記のような条件で、集電体の両面に、活物質前駆体層を形成して、極板を得た。集電体の片面あたりの活物質前駆体層の厚さは10μmとした。

[0131] 上記のようにして作製した極板を用い、電池1－1と同様にして、電池5－1を作製した。負極集電体片面あたりの活物質層の厚さは、13μmであった。

負極活物質の組成は、上記と同様にして測定したところ、$Li_{1.4}SiO_{0.6}$であった。

[0132] 電池5－1について、電池1－1と同様にして、初期容量と初回充放電効率を測定した。結果を表6に示す。表6には、電池1－1の結果も示す。

[0133] [表6]

	初回充放電効率(%)	初期容量(mAh)
電池 1－1	95	250
電池 5－1	95	245

[0134] 電池1－1の結果と電池5－1の結果を比較した場合、蒸着装置を用いるか、スパッタ装置を用いるかにかかわらず、同等の性能の負極を作製することができることが確認できた。

[0135] 上記実施例において、正極活物質としては、コバルト酸リチウムを用いた。他の正極活物質を用いても、同様の効果が得られる。

また、電解質として、液体の電解質を用いた。液体の電解質の代わりに、固体電解質やゲル状の電解質を用いても、同様の効果が得られる。なお、ゲル状の電解質は、一般に、液体の電解質とそれを保持するホストポリマーから構成することができる。

産業上の利用可能性

[0136] 本発明により、高容量で初回充電時間が短いリチウムイオン二次電池用負極を提供することができる。このような負極を備える電池は、例えば、携帯型電子機器用の

電源として有用である。

請求の範囲

[1] 集電体と、前記集電体上に担持された活物質層とを具備し、

前記活物質層は、一般式：Li_aSiO_x

（式中、０．５≦ａ－ｘ≦１．１、０．２≦ｘ≦１．２である）

で表される活物質を含み、

前記活物質が、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させて、前記活物質前駆体と前記リチウムとを反応させることにより得られるリチウムイオン二次電池用負極。

[2] 前記活物質層が、その全体に亀裂を有する請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[3] 前記活物質層の表面に酸化リチウムまたは炭酸リチウムが存在する請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[4] 前記活物質前駆体を含む層の厚さTが、０．５μｍ≦T≦３０μｍである請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[5] 前記活物質層の厚さが、０．５μｍ～５０μｍである請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極。

[6] 集電体上に、シリコンと酸素とを含む活物質前駆体を含む層を形成する工程（A）、および

前記活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させて、前記活物質前駆体を含む層とリチウムとを反応させる工程（B）

を含むリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

[7] 前記工程（B）において、前記活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させながら、前記活物質前駆体を含む層を50℃～200℃に加熱して、前記活物質前駆体とリチウムとを反応させる請求項6記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

[8] 前記工程（B）において、前記活物質前駆体を含む層にリチウムを蒸着させた後に、前記リチウムを蒸着させた活物質前駆体を含む層を50℃～200℃に加熱して、前記活物質前駆体とリチウムとを反応させる請求項6記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

[9] 前記リチウムの蒸着が、蒸着法またはスパッタ法を用いて行われる請求項6記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

[10] 前記工程(B)において、不活性ガスからなる雰囲気中で、リチウムを、前記活物質前駆体を含む層に蒸着させる請求項6記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。

[11] 正極、請求項1記載の負極、前記正極と前記負極との間に配置されたセパレータ、および電解質を具備するリチウムイオン二次電池。

[12] 集電体と、前記集電体上に担持された活物質層とを具備し、

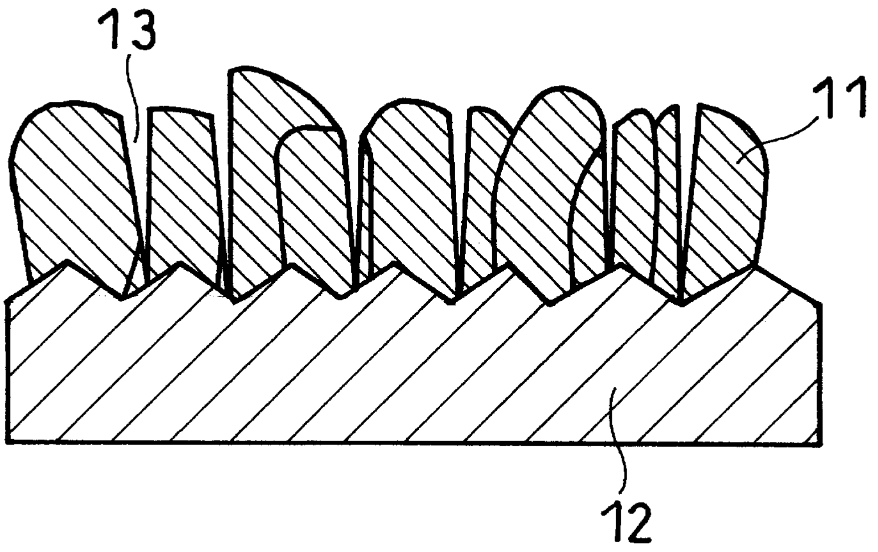
前記活物質層は、一般式：Li_aSiO_x

(式中、０．５≦ａ－ｘ≦１．１、０．２≦ｘ≦１．２である)

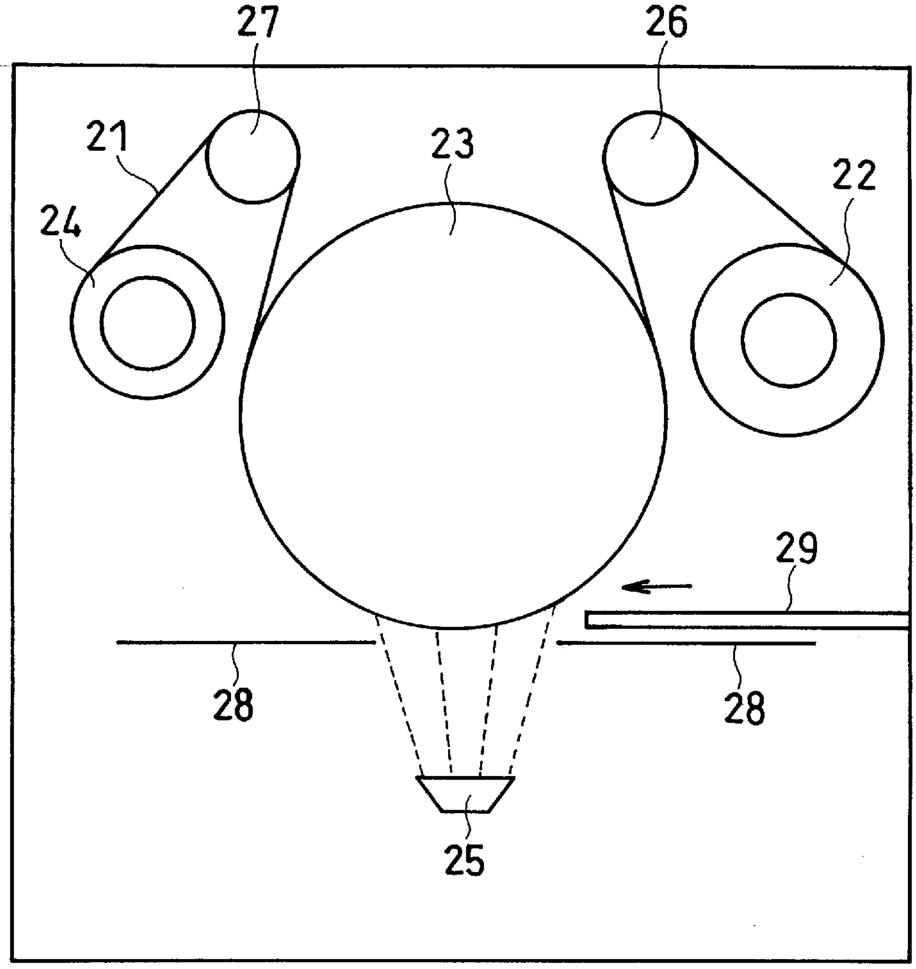
で表される、シリコンと酸素とリチウムとを含む活物質を含み、

前記活物質層が、その全体に亀裂を有するリチウムイオン二次電池用負極。

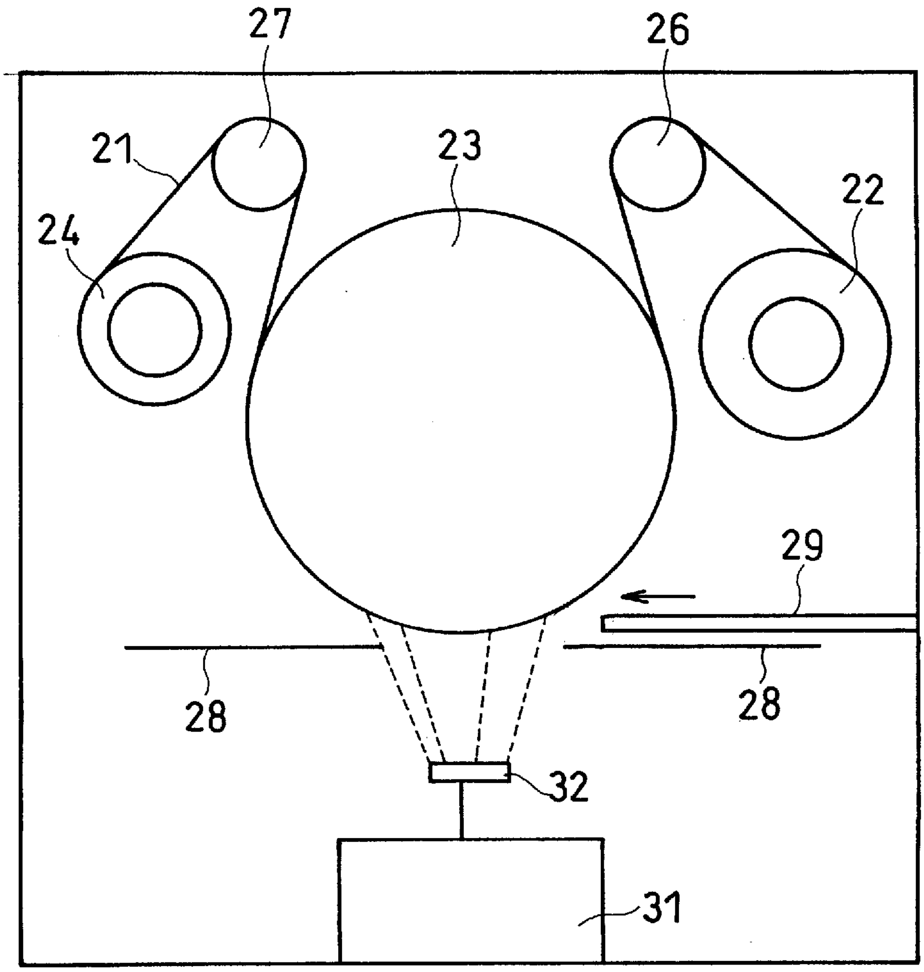
[図1]



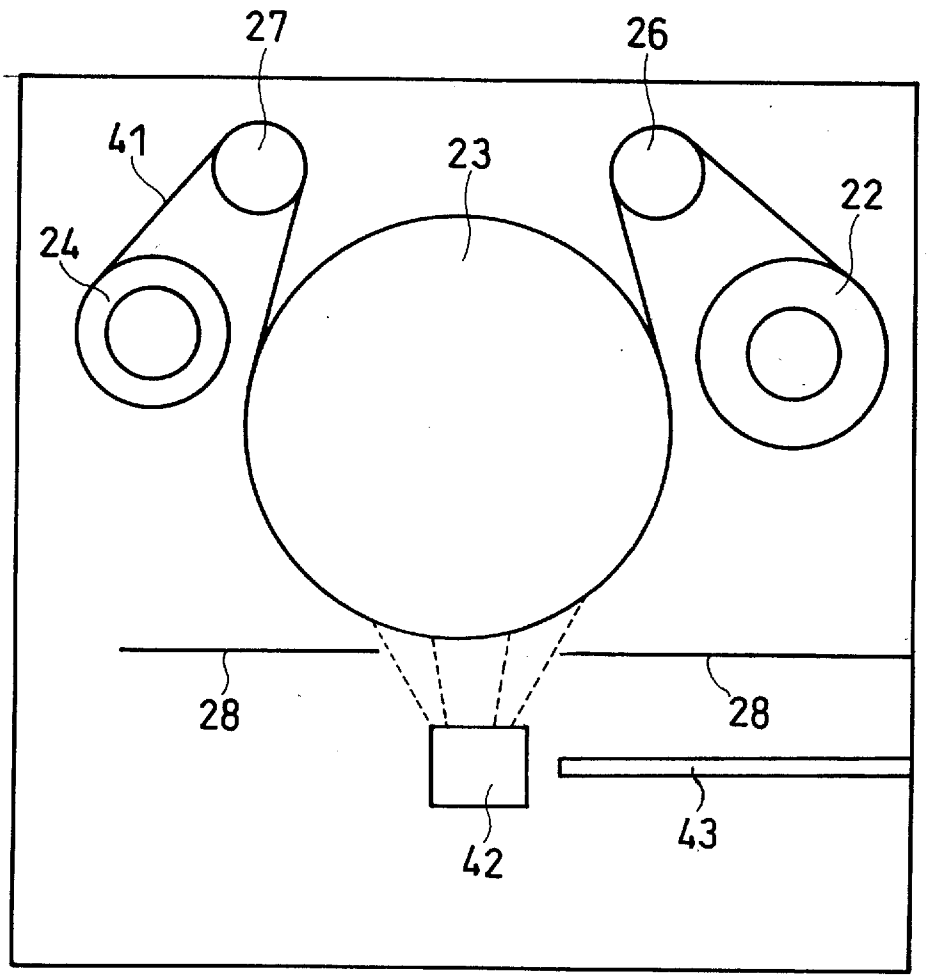
[図2]



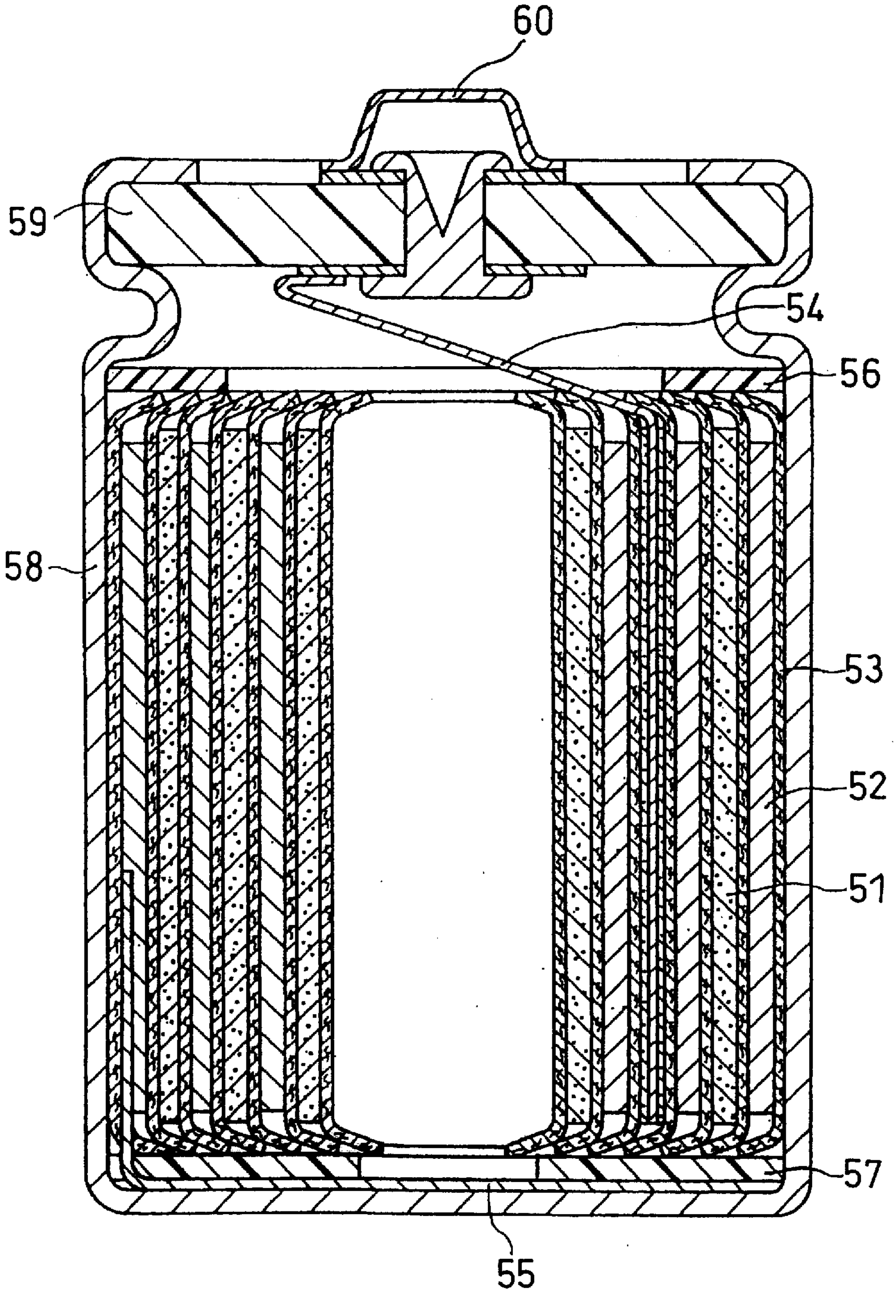
[図3]



[図4]

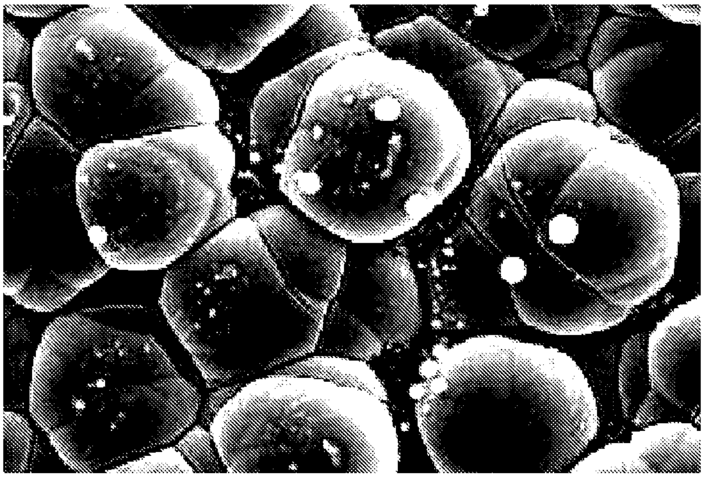


[図5]

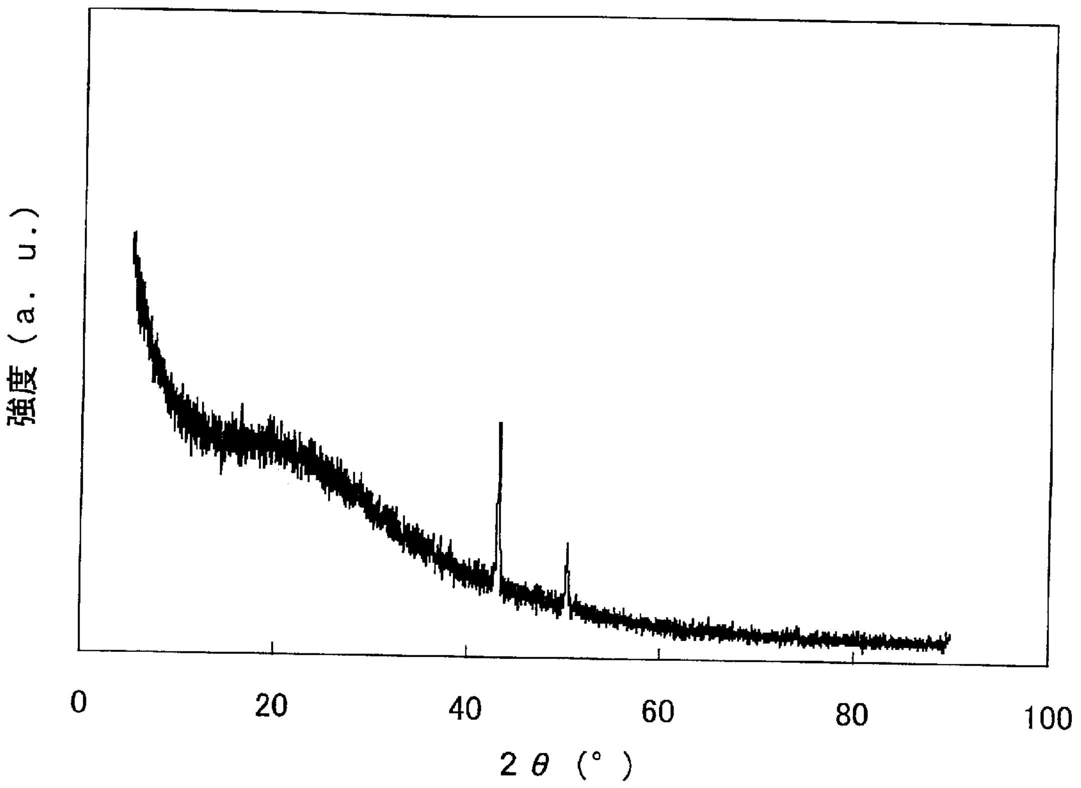


[図6]

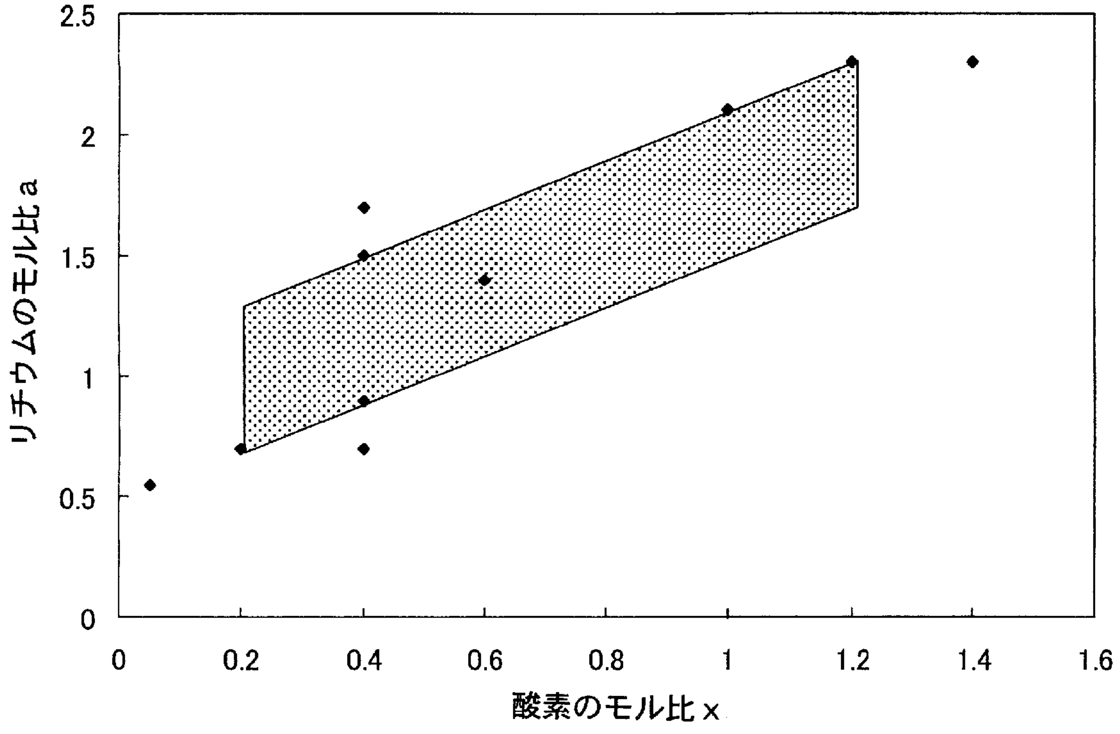
[図7]



[図8]


強度（a. u.）
0
20
40
60
80
100
2θ（°）

[図9]


2.5
2
1.5
1
0.5
0
リチウムのモル比a
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
酸素のモル比x

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/314233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/02(2006.01)i, *H01M4/04*(2006.01)i, *H01M4/48*(2006.01)i, *H01M4/58*(2006.01)i, *H01M10/40*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M4/58, H01M10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-38720 A (Sony Corp.), 10 February, 2005 (10.02.05), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0041] to [0050] (Family: none)	1-12
A	JP 11-273675 A (SII Micro Parts Ltd.), 08 October, 1999 (08.10.99), Claims 1 to 6; Par. No. [0020] (Family: none)	1-12
A	JP 10-284056 A (Seiko Instruments Inc.), 23 October, 1998 (23.10.98), Claims 1 to 5; Par. No. [0024] (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 October, 2006 (17.10.06)	Date of mailing of the international search report 24 October, 2006 (24.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１４２３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/02(2006.01)i, H01M4/04(2006.01)i, H01M4/48(2006.01)i, H01M4/58(2006.01)i, H01M10/40(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M4/58, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-38720 A（ソニー株式会社）2005.02.10, 請求項1-11,段落0041-0050など（ﾌｧﾐﾘｰなし）	1-12
A	JP 11-273675 A（株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ）1999.10.08, 請求項1-6,段落0020など（ﾌｧﾐﾘｰなし）	1-12
A	JP 10-284056 A（セイコーインスツルメンツ株式会社）1998.10.23, 請求項1-5,段落0024など（ﾌｧﾐﾘｰなし）	1-12

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

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

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

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　１７．１０．２００６	国際調査報告の発送日　２４．１０．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　4X　9445
植前　充司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７