

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4197491号
(P4197491)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 1
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 5
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 O 8
HO 1 M	4/70	(2006.01)	HO 1 M	4/02	1 1 2

HO 1 M 4/66 A

請求項の数 14 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-434837 (P2003-434837)

(22) 出願日

平成15年12月26日(2003.12.26)

(65) 公開番号

特開2005-196970 (P2005-196970A)

(43) 公開日

平成17年7月21日(2005.7.21)

審査請求日

平成18年6月16日(2006.6.16)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1 O O 6番地

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 大石 毅一郎

大阪府門真市大字門真1 O O 6番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 本田 和義

大阪府門真市大字門真1 O O 6番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真1 O O 6番地 松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池用負極とその製造方法ならびにそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる非水電解質二次電池用負極であつて、集電体と、前記集電体上に配置された薄膜状の負極材料とを含み、前記負極材料は、リチウム吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含み、前記結晶粒の長軸方向が、前記薄膜状の負極材料の主面に垂直な面に対して傾斜していることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】

前記長軸方向と前記垂直な面とが成す角度が、10°～50°の範囲である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

10

【請求項 3】

前記結晶粒が、略柱状である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 4】

前記結晶粒が一定方向に湾曲している請求項3に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 5】

前記元素がケイ素である請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 6】

前記集電体と前記負極材料との間に、下地層がさらに配置されている請求項1に記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項 7】

20

前記集電体の表面および前記下地層の表面から選ばれる少なくとも1つの表面におけるJ I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4)に規定の平均表面粗さR aが、0 . 0 1 μ m ~ 1 μ mの範囲である請求項1~6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極と、リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる正極と、リチウム伝導性を有する電解質とを含む非水電解質二次電池。

【請求項9】

リチウム吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含んだ薄膜状の負極材料と集電体とを含み、前記負極材料が前記集電体上に配置された非水電解質二次電池用負極の製造方法であつて、

(i) 集電体上にリチウム吸蔵性を有する元素を配置することによって、前記元素を含む結晶粒を含む薄膜状の負極材料を前記集電体上に形成する工程を含み、

前記工程(i)において、前記元素を前記集電体の正面に垂直な方向から角度だけ傾けて前記集電体の正面に入射することによって、前記結晶粒の長軸方向が前記薄膜状の負極材料の正面に垂直な面に対して傾斜するように前記元素を配置することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項10】

前記角度が、20°~67°の範囲である請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

10

【請求項11】

前記工程(i)において、前記角度を増加させながら前記元素を配置する請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項12】

前記工程(i)が、C V D法(化学気相反応法)、スパッタリング法および真空蒸着法から選ばれる少なくとも1つの方法によって行われる請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項13】

前記元素がS iである請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項14】

30

前記工程(i)の前に、

(a) 前記集電体上に下地層を形成する工程を含む請求項9に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極とその製造方法ならびにそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

40

近年、携帯電話やP D Aに代表される携帯型電子機器の小型軽量化が急速に進んでおり、電源となるエネルギーデバイスのさらなる高性能化が求められている。なかでも、リチウム二次電池は、鉛蓄電池やニッケル-カドミウム電池を凌駕する放電電圧とエネルギー密度とを有しているため、ニッケル水素電池などを凌いで二次電池の主流となっている。リチウム二次電池では、リチウム(L i)の授受が行われる電極材料(正極材料および負極材料)に、電池特性(例えば、充放電電圧特性、充放電サイクル特性、エネルギー密度など)が大きな影響を受ける。例えば、負極材料における単位量あたりのリチウムイオン吸蔵能力により電池のエネルギー密度が左右される。

【0003】

負極材料には従来、黒鉛などの炭素材料が用いられてきたが、近年、L i吸蔵性を有す

50

る元素（Li吸蔵性元素）を用いた負極材料が報告されている。このような元素は、例えば、Liと合金を形成することによってLiを吸蔵することができる。なかでも、ケイ素（Si）は、理論容量が大きく（例えば、黒鉛の理論容量に比べて単位質量あたり約10倍以上の理論容量を有している）、負極材料として特に有望であると考えられている。現在、Li吸蔵性元素を負極材料に用いた種々のリチウム二次電池が提案されているが、その中に、CVD法（化学気相反応法）やスパッタリング法などによってLi吸蔵性元素の薄膜を集電体上に形成して負極としたリチウム二次電池がある。このような電池は、より高エネルギー密度のリチウム二次電池とすることができます（例えば、特許文献1などに記載）。

【特許文献1】特開2002-83594号公報

10

【特許文献2】特開2002-313319号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述のように薄膜状の負極材料を用いた場合、Liの吸蔵／放出に伴うLi吸蔵性元素の膨張／収縮の度合いが大きくなるため、充放電を繰り返す間に集電体と負極材料との密着性が低下し剥離が生じたり、集電体に皺などが発生したりする可能性がある。剥離や皺が生じると、電池の充放電サイクル特性が劣化する可能性がある。このような問題を解決するために、集電体の表面に凹凸を設け、その上に薄膜状の負極材料を形成することによって、集電体の表面近傍に空隙を持たせた逆錐形の構造が提案されている（例えば、特許文献2などに記載）。この構造では、電池の充放電に伴う負極材料の膨張／収縮による応力を上記空隙が緩和することができるため、集電体に皺などが発生したり、負極材料が集電体から剥離したりするのを抑制することができる。しかし、負極材料の表面近傍（負極材料における集電体とは反対側の主面近傍）において発生する応力の緩和までは難しいと考えられる。特に、電池の高容量化のために負極材料の膜厚を大きくした場合に、上述の皺や剥離などが発生する可能性がある。

20

【0005】

このような状況を鑑み、本発明は、負極材料にLi吸蔵性元素を含む薄膜を用いることによって高エネルギー密度を可能としながら、充放電サイクル特性が高い非水電解質二次電池を提供することを目的とする。また、上記非水電解質二次電池を実現する非水電解質二次電池用負極とその製造方法とを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の非水電解質二次電池用負極は、リチウム（Li）を可逆的に吸蔵および放出できる非水電解質二次電池用負極であって、集電体と、前記集電体上に配置された薄膜状の負極材料とを含み、前記負極材料は、リチウム吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含み、前記結晶粒の長軸方向が、前記薄膜状の負極材料の主面に垂直な面に対して傾斜していることを特徴としている。

【0007】

次に、本発明の非水電解質二次電池は、上述の非水電解質二次電池用負極と、リチウムを可逆的に吸蔵および放出できる正極と、リチウム伝導性を有する電解質とを含んでいる。

40

【0008】

次に、本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法は、リチウム吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含む薄膜状の負極材料と集電体とを含み、前記負極材料が前記集電体上に配置された非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、

（i）集電体上にリチウム吸蔵性を有する元素を配置することによって、前記元素を含む結晶粒を含む薄膜状の負極材料を前記集電体上に形成する工程を含み、

前記工程（i）において、前記元素を前記集電体の主面に垂直な方向から角度だけ傾けて前記集電体の主面に入射することによって、前記結晶粒の長軸方向が前記薄膜状の負

50

極材料の主面に垂直な面に対して傾斜するように前記元素を配置することを特徴としている。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、負極材料にリチウム吸蔵性元素を含む薄膜を用いることによって高エネルギー密度を可能としながら、充放電サイクル特性が高い非水電解質二次電池を提供することができる。また、上記非水電解質二次電池を実現する非水電解質二次電池用負極とその製造方法とを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の説明において、同一の部分には同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

【0011】

最初に、本発明の非水電解質二次電池用負極（以下、単に「負極」ともいう）について説明する。

【0012】

図1は、本発明の負極の一例を示す模式図である。図1に示す負極1は、集電体2と、集電体2上に配置された薄膜状の負極材料3とを含んでいる。負極材料3は、リチウム(Li)吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含んでおり、上記結晶粒の長軸方向は、薄膜状の負極材料の主面に垂直な面に対して傾斜している。

【0013】

このような負極1では、薄膜状の負極材料3を用いることにより、粒子状の負極材料を用いた場合に比べて高エネルギー密度の負極1とすることができます。また、電池の充放電時に負極材料3に含まれるLi吸蔵性元素が膨張／収縮することに伴う、集電体2における皺の発生や集電体2からの負極材料3の剥離などを抑制することができる。このため、充放電サイクル特性が高い負極1とすることができます。

【0014】

なお、粒子状の負極材料を用いた場合とは、例えば、粒子状の負極材料、導電剤、接着剤などを分散媒中に分散させてスラリー（あるいはペースト）とし、上記スラリーを集電体上に塗布、乾燥することによって形成した負極などを意味している。

【0015】

図2は、本発明の負極における負極材料に含まれる結晶粒の形状の一例を示す模式図である。図2に示すように、負極材料3に含まれる結晶粒4の長軸方向Cは、薄膜状の負極材料3の主面A(A')に垂直な面Bに対して角度だけ傾斜している。結晶粒4がこのように傾斜することによって負極1の充放電サイクル特性が改善される（即ち、本発明の負極を含む非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が改善される）理由は明確ではない。上記理由の一つとして、例えば、Li吸蔵性元素がLiを吸蔵／放出する際に膨張／収縮することに伴って生じる応力が、負極材料3の主面に平行な方向と垂直な方向とに分散される（即ち、集電体2の主面に平行な方向と垂直な方向とに分散される）ため、上述した皺や剥離の発生が抑制されることが考えられる。なお、図2に示すように、負極材料3が薄膜状であるため、結晶粒4の長軸方向Cは集電体2の主面に垂直な面に対して角度だけ傾斜しているともいえる。また、このような負極は、例えば、後述する本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法によって製造することができる。

【0016】

本発明の負極における負極材料は、長軸方向が上述したように傾斜している結晶粒を含む限り特に限定されない。このとき、負極材料に含まれる結晶粒の全てが上述したように傾斜している必要は必ずしもなく、長軸方向が傾斜していない結晶粒が0%～20%程度含まれていてもよい。また、図2では、説明を分かりやすくするために、負極材料3中に一層の結晶粒4しか記載していないが、例えば、負極材料3中に結晶粒4が複数層配置されていてもよいし、層状ではなくランダムに結晶粒4が配置されていてもよい。負極材料

10

20

30

40

50

3全体に結晶粒4が含まれている必要は必ずしもなく、結晶粒4と非晶領域とが混在した状態であってもよい。ただし、集電体2と結晶粒4とが接している領域が存在する必要がある。

【0017】

負極材料3中に結晶粒4が含まれているかどうかは、例えば、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて確認することができる。各々の具体的な手法としては、一般的に用いられる結晶解析手法を用いればよく、例えば、負極材料3に対してXRD測定を行うことによって得られた回折強度曲線において、ピークの位置、強度、半値幅などを解析すればよい。また、結晶粒4における角度_θは、例えば、図3に示すように決定すればよい。

10

【0018】

負極材料3および集電体2における負極材料の主面に垂直な面で切断した断面を走査型電子顕微鏡(SEM)、TEMなどによって観察する。最初に、結晶粒4における集電体2の主面から最も遠い(図3における距離hが最も大きい)点Dを決定する。次に、集電体2の主面上における結晶粒4の両端の点、E₁およびE₂を決定する。点E₁から集電体2の主面に垂直に直線F₁を引き、点E₂から集電体2の主面に垂直に直線F₂を引く。ここで、点E₁と点Dとを結ぶ直線と直線F₁とが成す角度をθ₁とし、点E₂と点Dとを結ぶ直線と直線F₂とが成す角度をθ₂とすると、角度θ_θは、(θ₁+θ₂)/2で与えることができる。また、集電体2の主面上における点E₁と点E₂との中点Eと、点Dとを結ぶ直線を結晶粒4の長軸方向Cとすることができる。このため、角度θ_θは、中点Eから集電体2の主面に垂直に直線Fを引き、中点Eと点Dとを結ぶ直線と直線Fとが成す角度としてもよい。実際には結晶粒4は立体であるため、断面をサンプリングする位置を少しづつ変化させて各々角度θ_θを測定し、その平均値を求めればよい。また、少なくとも20個の結晶粒4に対する測定を行い、さらにその平均値を角度θ_θとすればよい。

20

【0019】

負極材料3の主面に垂直な面と結晶粒4の長軸方向Cとが成す角度θ_θの範囲は、0°を超える90°未満であれば特に限定されず、例えば、10°～50°の範囲である。なかでも、20°～30°の範囲が好ましい。

【0020】

結晶粒4の形状は、特に限定されない。例えば、図2に示すように略柱状であればよい。異なる形状の結晶粒4が混在していてもよい。結晶粒4のサイズも特に限定されず、例えば、略柱状の結晶粒の場合、その長軸方向の長さは、例えば、100nm～300μm程度の範囲、その短軸方向の長さは、例えば、50nm～50μm程度の範囲である。

30

【0021】

図4に、本発明の負極における負極材料に含まれる結晶粒の形状の別の一例を示す。図4に示すように、本発明の負極1では、結晶粒4が略柱状であり、かつ、一定方向に湾曲していてもよい。このような負極1では、負極材料3の内部に存在する空隙の割合を増加させることができるからか、上述した皺や剥離の発生をより抑制することができる。即ち、充放電サイクルがより高い負極1とすることができる。

【0022】

図4に示す結晶粒4における湾曲の程度は、特に限定されない。例えば、結晶粒4における集電体2から最も遠い点までの距離をhとし、結晶粒4における中心線の平均半径をRとした場合に、上記Rが、例えば、式0.5h≤R≤30hを満たすように湾曲していればよい。好ましくは、Rが式1h≤R≤10hを満たすように湾曲していればよく、さらに好ましくは、Rが式2h≤R≤5hを満たすように湾曲していればよい。

40

【0023】

結晶粒4における中心線は、例えば、以下のように決定すればよい。最初に、図4において点E₁から点E₂まで、結晶粒の形状に滑らかに沿って結んだ曲線(図4における点E₁を通らない曲線)の中点を点E'とする。次に、点E'から点E₁まで、および、点E'から点E₂まで結晶粒の形状に沿って曲線を結び、各々の曲線上における点E'から等距

50

離にある点同士の中点を結ぶ曲線を中心線とすればよい。中心線の平均半径 R は、例えば、以下に示すように求めればよい。点 E' において、中心線と垂直に交わる直線を引き、その直線の延長が集電体の正面と交わる点 E'' と上記点 E' との距離 E'' - E' と、点 E'' と上記点 E' との距離 E - E'' の平均を平均半径 R とすればよい。なお、図 4 に示す結晶粒 4 は、例えば、結晶粒 4 における中心線と、負極材料 3 の正面（あるいは、集電体 2 の正面）に垂直な面とが成す角度が、集電体 2 の正面から離れるに従って増加している結晶粒 4 であるともいえる。なお、上記角度の増加は、段階的であっても、連続的であってもよく、一時的に減少してもよい。

【0024】

リチウム吸蔵性を有する元素（Li 吸蔵性元素）は、Li を可逆的に吸蔵および放出できる元素である限り特に限定されない。リチウム（Li）とは、リチウムイオン（Li⁺）あるいはリチウム原子の意味である。また、吸蔵とは、リチウムと可逆的に合金（固溶体、金属間化合物などを含む）を形成したり、リチウムと可逆的に化学結合したり、リチウムを可逆的に内包したりすることを含んでいる。

【0025】

より具体的には、Li 吸蔵性元素は、例えば、Al、In、Zn、Cd、Bi、Sb、Si、Ge、Pb および Sn から選ばれる少なくとも 1 種の元素が好ましい。なかでも、Li を吸蔵できる容量などの観点から、Si が好ましい。

【0026】

負極材料 3 には、Li 吸蔵性元素以外の材料が含まれていてもよい。例えば、遷移金属や 2A 族元素が含まれていてもよい。なかでも、Ti、Ni、Co などが含まれている場合、負極材料 3 の電導性の改善などが期待できる。

【0027】

負極材料 3 の厚さは特に限定されず、例えば、0.1 μm ~ 100 μm の範囲であればよい。負極として必要な特性（例えば、容量）などに応じて任意に設定すればよい。

【0028】

集電体 2 に用いる材料は、電導性を有する材料である限り特に限定されず、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、チタンなどを用いればよい。また、樹脂薄膜基板（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレートなど）上に上記金属の薄膜を形成した集電体を用いてもよい。

【0029】

集電体 2 の構造は特に限定されず、例えば、リチウム二次電池の負極に一般的に用いられる集電体を用いればよい。より具体的には、例えば、薄膜状、不織布状、メッシュ状などの形状を有する集電体を用いればよい。またその表面は平らである必要は必ずしもなく、突起、段差、貫通孔などが形成されていてもよい。集電体の厚さは特に限定されず、例えば、10 μm ~ 80 μm の範囲である。

【0030】

図 5 は、本発明の負極の別の一例を示す模式図である。図 5 に示す負極 1 では、負極材料 3 は図 1 に示す負極材料 3 と同様であるが、集電体 2 と負極材料 3 との間に下地層 5 がさらに配置されている。

【0031】

このように下地層 5 が配置されている場合、負極 1 を製造する際に、負極材料 3 に含まれる結晶粒 4 をより容易に上述のように傾斜させることができる。また、結晶粒のサイズなどを制御することができる。

【0032】

下地層に用いる材料は、例えば、Cu、Ni、Co などを用いればよい。例えば、Cu を用いた場合、結晶粒をより容易に傾斜できる効果を得ることができる。また、下地層の厚さは、例えば、100 nm ~ 100 μm の範囲である。

【0033】

本発明の負極 1 では、集電体 2 の表面および下地層 5 の表面から選ばれる少なくとも 1

10

20

30

40

50

つの表面の平均表面粗さ R_a が、 $0.01 \mu m \sim 1 \mu m$ の範囲であってもよい。なかでも、 $0.1 \mu m \sim 0.15 \mu m$ の範囲が好ましい。上記少なくとも 1 つの表面の R_a が上記の範囲である場合、負極 1 を製造する際に、負極材料 3 に含まれる結晶粒 4 をより容易に上述のように傾斜させることができる。なお、本明細書における平均表面粗さ R_a は、日本工業規格 J I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4) に規定されている平均表面粗さ R_a である。 R_a の測定方法も J I S B 0 6 0 1 (1 9 9 4) に従えばよい。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の非水電解質二次電池（以下、単に「電池」ともいう）について説明する。

【 0 0 3 5 】

図 6 は、本発明の電池の一例を示す模式図である。図 6 に示す電池 11 は、上述した負極 1 と、Li を可逆的に吸収および放出できる正極 13 と、Li 伝導性を有する電解質とを含んでいる。電解質は、多孔質のセパレータ 12 および電池ケース 14 内に保持されている。また、正極 13、負極 1 およびセパレータ 12 は、セパレータ 12 を正極 13 と負極 1 とによって狭持するように積層され、捲回されている。電池ケース 14 の開口端部は、封口板 15 および絶縁ガスケット 16 によって封止され、電池 11 の内部は密閉されている。正極 13 はタブ 17 によって、封口板 15 と電気的に接続されており、封口板 15 は電池 11 の正極端子を兼ねている。また、負極 1 は電池ケース 14 と電気的に接続されており、電池ケース 14 は電池 11 の負極端子を兼ねている。

【 0 0 3 6 】

このような電池とすることによって、高エネルギー密度を可能としながら、充放電サイクル特性が高い電池 11 とすることができます。

【 0 0 3 7 】

正極 13 は、Li を可逆的に吸収および放出できる限り、その構成、構造、用いられる材料などは特に限定されない。例えば、リチウム二次電池に一般的に用いられる正極を用いればよい。具体的には、例えば、正極集電体上に正極材料を含む正極材料層を積層した正極を用いればよい。このような正極は、例えば、正極材料と導電剤と結着剤とを分散媒中に分散させてスラリー（あるいはペースト）とし、上記スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥させて得ることができる。なお、導電剤および／または結着剤は必要に応じて加えればよい。また、塗布、乾燥した後に、さらに圧延などを行ってもよい。

【 0 0 3 8 】

正極集電体に用いる材料は、電導性を有する材料である限り特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレスなどを用いればよい。また、樹脂薄膜基板（例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレートなど）上に上記金属の薄膜を形成した正極集電体を用いてもよい。

【 0 0 3 9 】

正極集電体の構造は特に限定されず、例えば、リチウム二次電池の正極に一般的に用いられる正極集電体を用いればよい。より具体的には、例えば、薄膜状、不織布状、メッシュ状などの形状を有する集電体を用いればよい。またその表面は平らである必要は必ずしもなく、突起、段差、貫通孔などが形成されていてもよい。集電体の厚さは特に限定されず、例えば、 $10 \mu m \sim 80 \mu m$ の範囲である。

【 0 0 4 0 】

正極材料は、Li 吸収性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、リチウム二次電池の正極に一般的に用いられる正極材料を用いればよい。より具体的には、例えば、Li と遷移金属とを含む酸化物であればよい。遷移金属は、例えば、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、モリブデン（M o）、チタン（T i）、マンガン（M n）およびバナジウム（V）から選ばれる少なくとも 1 種の元素であればよい。

【 0 0 4 1 】

導電剤は、導電性を有する材料であれば特に限定されず、例えば、アセチレンブラックなどの炭素材料を用いればよい。結着剤は、正極材料層の形状を保持させることができる

10

20

30

40

50

材料であれば特に限定されず、例えば、ニトリルゴム、ブチルゴムなどのゴム系材料、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレンなどの樹脂系材料を用いればよい。

【0042】

セパレータ12は、電気的に絶縁で、かつ、電解質を保持できる材料であれば特に限定されず、例えば、リチウム二次電池に一般的に用いられるセパレータを用いればよい。具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリフッ化ビニリデンなどを用いればよい。また、その構造も特に限定されず、例えば、平均孔径が0.01μm～10μmの範囲である多孔質薄膜を用いればよい。セパレータ12の厚さは、例えば、5μm～200μmの範囲である。なお、セパレータ12は必ずしも必要ではなく、例えば、電解質が固体電解質である場合などは省略することが可能である。

10

【0043】

電解質は、Li伝導性を有する限り特に限定されない。リチウム二次電池に一般的に用いられる液体電解質（電解液）であってもよいし、その他、固体電解質、ポリマー状・ゲル状の電解質などであってもよい。電解質として電解液を用いる場合、例えば、リチウム塩を非水溶媒に溶解させた電解液を用いればよい。リチウム塩は、例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄などを用いればよい。非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのカーボネート類、6フッ化メチルアセテートやテトラヒドロフランなどを、または、これらの混合溶媒を用いればよい。

20

【0044】

その他、電池ケース14、封口板15、絶縁ガスケット16、タブ17には、リチウム二次電池に一般的に用いられる材料を用いればよく、その構成、構造も一般的なリチウム二次電池と同様であればよい。

【0045】

なお、本発明の電池は図6に示すいわゆる円筒形の電池に限らず、コイン形、平板形、各形などの様々な形状の電池とすることができます。また、精密機器などに用いる小型の電池から、ハイブリッド自動車などに用いる大型の電池まで、様々な容量の電池とすることができます。

【0046】

30

次に、本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法（以下、単に「製造方法」ともいう）について説明する。

【0047】

本発明の製造方法は、リチウム吸蔵性を有する元素を含む結晶粒を含む薄膜状の負極材料と集電体とを含み、負極材料が集電体上に配置された非水電解質二次電池用負極の製造方法であって、

(i) 集電体上にリチウム吸蔵性を有する元素を配置することによって、上記元素を含む結晶粒を含む薄膜状の負極材料を集電体上に形成する工程を含むことを特徴としている。また、上記工程(i)において、上記元素を集電体の正面に垂直な方向から角度だけ傾けて集電体の正面に入射することによって、結晶粒の長軸方向が薄膜状の負極材料の正面に（集電体の正面に）垂直な面に対して傾斜するように上記元素を配置することを特徴としている。

40

【0048】

このような製造方法によれば、薄膜状の負極材料を用いることにより、粒子状の負極材料を用いた場合に比べて高エネルギー密度を可能としながら、電池の充放電時に負極材料に含まれるLi吸蔵性元素が膨張／収縮することに伴う、集電体における皺の発生や集電体からの負極材料の剥離などが抑制された、充放電サイクル特性が高い負極を得ることができる。

【0049】

工程(i)において、集電体上にLi吸蔵性元素を配置する方法は特に限定されず、一

50

一般的な薄膜形成手法を用いればよい。具体的には、例えば、CVD法（化学気相成長法）、スパッタリング法および真空蒸着法から選ばれる少なくとも1つの方法を用いればよい。これらの方針における具体的な条件は、Li吸蔵性元素を含む結晶粒が形成される条件であればよく、薄膜状の負極材料を形成するスピード、負極材料の種類などに応じて任意に設定すればよい。例えば、必要に応じて、結晶粒の形成を促進させるために基板を加熱しながらの薄膜形成や、基板に飛来し付着する原子のイオン化などを行ってもよい。なお、Li吸蔵性元素には、上述したLi吸蔵性元素を用いればよく、なかでもLiを吸蔵する容量の観点からはSiを用いることが好ましい。

【0050】

工程(i)において、Li吸蔵性元素を集電体の主面に垂直な方向から角度だけ傾けて集電体の主面に入射する方法は特に限定されない。例えば、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法などを用いて集電体の主面上にLi吸蔵性元素を配置する場合、Li吸蔵性元素を含むターゲット（あるいはLi吸蔵性元素源）と集電体とを最短距離で結ぶ線状にLi吸蔵性元素を遮蔽できるマスクなどを配置することによって、Li吸蔵性元素が集電体の主面に対して傾いた角度で入射するようにすればよい。このような製造方法を行うことができる製造装置の一例を図7に示す。

【0051】

図7に示す製造装置では、以下のようにして薄膜状の負極材料を集電体上に形成することができる。帯状の集電体2は、巻出しロール21から成膜ロール24aに搬送される。集電体2とLi吸蔵性元素を含むターゲット23との間には、Li吸蔵性元素を遮蔽するマスク22が配置されている。このとき、マスク22は、ターゲット23から照射されたLi吸蔵性元素が集電体2の主面に垂直な方向から集電体に入射しないように配置されている。このため、Li吸蔵性元素を、集電体2の主面に垂直な面に対して角度だけ傾けて集電体2の主面に入射、配置することができる。その後、集電体2は成膜ロール24bに搬送され、成膜ロール24aにおいてLi吸蔵性元素が配置された主面とは反対側の主面に対して、先ほどと同様にLi吸蔵性元素が入射、配置される（即ち、帯状の集電体2の両面に負極材料を形成することができる）。このようにして、上述した本発明の負極を得ることができる。また、全体が真空容器26の内部に収容されており、真空容器26には真空ポンプ27が接続されているため、任意の圧力下で負極材料の形成を行うことができる。なお、図7に示す装置ではスパッタリング法を想定してターゲットを配置しているが、真空蒸着法を用いる場合は、ターゲットの代わりに、例えば、蒸着ソースなどを配置してもよい。以降に示す例においても同様である。

【0052】

角度は、0°を超え90°未満の範囲であれば特に限定されず、例えば、20°～67°の範囲である。なかでも、36°～49°の範囲が好ましい。角度を大きくすれば、上述の角度を大きくした負極を得ることができ、角度を小さくすれば、上述の角度を小さくした負極を得ることができる。角度を調整するためには、例えば、マスク22および/またはターゲット23の相対位置を調整すればよい。あるいは、マスク22の形状（例えば、開口部の形状）を調整すればよい。図7に示すような装置を用いる場合、例えば、マスク22および/またはターゲット23と、成膜ロール24a、24bの中心軸との相対位置、あるいは、マスク22および/またはターゲット23の上記中心軸からの距離、あるいは、マスク22の開口部の形状などを調整してもよい。

【0053】

図7に示す製造装置に用いる部材は特に限定されず、一般的な成膜装置に用いる部材と同様であればよい。また、集電体上に負極材料を形成する際には、例えば、10Pa～ 1×10^{-6} Pa程度の圧力下で行えばよい。その際、アルゴンガス、窒素ガスなど不活性ガスを含む雰囲気下で行うことが好ましい。ターゲット23は、Li吸蔵性元素を含む限り特に限定されない。Li吸蔵性元素を照射するためには、例えば、ターゲット23が加熱装置（抵抗加熱装置など）、電子ビーム照射装置などを備えていればよい。

【0054】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法では、上記工程 (i)において、角度 θ を変化させながら Li 吸藏性元素を配置してもよい。例えば、角度 θ を増加させながら Li 吸藏性元素を配置してもよい。このような製造方法では、図 4 に示すような、負極材料が湾曲した結晶粒を含む負極を得ることができる。角度 θ を増加させるためには、例えば、上述した角度 θ の調整を角度 θ が増加するように行えばよい。このような製造方法を行うことができる製造装置の一例を図 8 および図 9 に示す。

【0055】

図 8 に示す製造装置は、図 7 に示す製造装置とほぼ同様であるが、ターゲットを移動させることができる。集電体 2 上に負極材料を形成する際に、ターゲットをターゲット 23a に示す位置からターゲット 23b に示す位置にまで移動させれば、上記角度 θ を θ_1 から θ_2 にまで変化させることができる。10

【0056】

図 9 に示す製造装置は、図 7 に示す製造装置とほぼ同様であるが、マスク 22 の開口部の形状を調整することによって、集電体 2 上に負極材料を形成する際に、上記角度 θ を θ_1 (点 G₁における) から θ_2 (点 G₂における) にまで変化させることができる。

【0057】

その他、図 8 および図 9 に示す装置例以外にも、負極材料形成中にマスク 22 を移動させることができる装置、負極材料形成中にマスク 22 およびターゲット 23 を移動させることができるもの、負極材料形成中にマスク 22 の形状 (例えば、開口部の形状) を変化させることができるものなどを用いた場合においても、角度 θ を変化させながら Li 吸藏性元素を配置することができる。20

【0058】

本発明の製造方法では、上記工程 (i) の前に、(a) 集電体上に下地層を形成する工程を含んでいてもよい。この場合、上記工程 (i) において、下地層上に負極材料が形成されることになる。このような製造方法では、負極材料に含まれる結晶粒をより容易に負極材料の正面に垂直な面に対して傾斜させることができる。

【0059】

上記工程 (a) において、下地層を形成する方法は特に限定されず、一般的な成膜手法を用いればよい。工程 (a) と工程 (i) とを連続して行ってもよい。下地層に用いる材料は、本発明の負極の説明において上述した材料と同様であればよい。なお、上記工程 (a) において下地層を形成する集電体の領域は特に限定されず任意に設定することができる。例えば、集電体の主面上すべてに下地層を形成してもよいし、必要に応じて部分的に下地層を形成してもよい。部分的に下地層を形成した場合、下地層上および集電体上に負極材料を形成してもよいし、下地層上のみに負極材料を形成してもよい。30

【0060】

本発明の製造方法では、上記工程 (i) において用いる集電体の表面の平均表面粗さ Ra が $0.01 \mu m \sim 1 \mu m$ の範囲であってもよい。なかでも、Ra が $0.1 \mu m \sim 0.15 \mu m$ の範囲の集電体を用いてもよい。表面の Ra が上記の範囲にある集電体を用いた場合、負極材料に含まれる結晶粒をより容易に負極材料の正面に垂直な面に対して傾斜させることができる。また、上記工程 (a) を行う場合、下地層の表面の平均表面粗さ Ra が上述の範囲であってもよい。同様に、負極材料に含まれる結晶粒をより容易に負極材料の正面に垂直な面に対して傾斜させることができる。40

【実施例】

【0061】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

【0062】

(実施例 1)

実施例 1 では、真空蒸着法によって、薄膜状の負極材料を集電体上に形成した負極を作製した後に、上記負極を用いて電池を作製し、その特性を評価した。最初に、負極の作製50

方法を述べる。

【0063】

実施例1における負極は、図7に示す製造装置を用いて作製した。集電体2には帯状の銅箔(厚さ30μm、平均表面粗さRa=0.125μm)を用いた。負極材料としてSi薄膜を形成するため、蒸着ユニット(蒸着ソース、るつぼ、電子ビーム発生装置をユニット化したもの)を用いた。真空容器26の内部は、圧力3.5Paのアルゴン雰囲気とした。蒸着時には、電子ビーム発生装置において発生させた電子ビームを偏向ヨークによって偏向させ、蒸着ソースに照射した。蒸着ソースには半導体ウェハを形成する際に生じる端材(スクラップシリコン:純度99.999%)を用いた。

【0064】

Si薄膜を形成する際にはマスク22の開口部の形状を調整し、角度θがそれぞれ=76°、69°、50°および16°となるようにして4種類の負極を作製した(サンプル1~サンプル4)。また、比較例として角度θを0°としたサンプル(サンプルA)を作製した。形成したSi薄膜の厚さは全サンプルとも10μmとした。またSi薄膜は、約2nm/sの成膜速度で形成した。

【0065】

このように作製した負極における負極材料に含まれる結晶粒の形状および角度θを評価した。結晶粒の形状を走査型電子顕微鏡(日立製S-4700)を用いて上述した断面観察により評価したところ、サンプル1~4およびサンプルAの全てのサンプルにおいて、柱状の結晶粒を含むことが確認できた。なお、結晶粒の長軸方向の大きさは約20μm、短軸方向の大きさは約10μmであった。また、上記走査型電子顕微鏡および上述した角度θの評価方法を用い、結晶粒の長軸方向と負極材料の正面に垂直な面とが成す角度θを評価したところ、角度θは、サンプル1~4のそれについて、θ=65°、50°、31°および10°であった。また、サンプルAについても同様に角度θを求めたところ、θ=0°であった。上記走査型電子顕微鏡によりサンプルAの断面を観察したところ、図10に示すように、サンプルAにおける結晶粒4は、その長軸方向が集電体2の正面に垂直になる状態に配置されていた。

【0066】

なお、平面上に粒子を入射することによって、結晶粒を含む薄膜を上記平面上に形成する場合、平面に垂直な面と結晶粒の成長方向とが成す角度Cと、平面に垂直な面と粒子の入射方向とが成す角度Iとの間には、式、 $2 \tan C = \tan I$ で示される関係が成立することが知られている(タンジェントルール:「薄膜ハンドブック」日本学術振興会 薄膜第131委員会編、744ページに記載)。角度Cと角度Iとの関係は、具体的には表1に示すようになる。なお、略柱状の結晶粒の場合、結晶粒の成長方向と結晶粒の長軸方向とはほぼ同一であると考えられる。

【0067】

【表1】

α I (°)	0	10	20	30	40	50	60	67	70	80	90
α C (°)	0	5	10	16	23	31	41	50	54	71	90

【0068】

表1によれば、実施例1におけるサンプル1~4およびサンプルAに対しても、上記ルールがほぼ当てはまっていることがわかる。即ち、負極を作製する際の角度θは、作製したい負極として必要な角度αおよび上記ルールから調整できることがわかった。

【0069】

このようにして作製した負極を用い、図6に示すような電池を作製した。

【0070】

最初に、正極は以下のようにして作製した。正極材料にはLiCoO₂を用いた。LiCoO₂は、Li₂CO₃とCoCO₃とを所定のモル比で混合し、大気中において900

10

20

30

40

50

で加熱することによって合成し、さらに、これを100メッシュ以下に分級して作製した。上記正極材料100gと、導電剤として炭素粉末を10g、結着剤としてポリ4フッ化エチレンディスパージョン8gとを純水中に加えてペースト状にし、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥して正極を得た。

【0071】

次に、このようにして作製した正極と負極とを、セパレータ（厚さ25μm、多孔質ポリエチレン製）を挟持するようにして積層、捲回することによって、極板群を作製した。

【0072】

次に、作製した極板群と、電解質としてLiPF₆のエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合溶液（濃度1mol/l、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートは等体積比で混合）を円筒状の電池ケースに収容し、電池ケースの開口部を封口板および絶縁ガスケットで封止して、図6に示す非水電解質二次電池を作製した。電池の容量は500mAh、電池のサイズは18mm×高さ65mmとした。

【0073】

このようにして作製した二次電池に対して、試験温度20において充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、電池の電圧が4.2Vになるまで充電電流0.1mAで充電し、次に、電池の電圧が2.5Vになるまで放電電流0.1mAで放電するサイクルを繰り返すことによって行った。初回の放電容量に対する、50サイクル後、200サイクル後の放電容量から求めた電池の容量維持率を表2に示す。

【0074】

【表2】

サンプル	1	2	3	4	A
角度θ(°)	65	50	31	10	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	77	83	86	84	76
容量維持率(%) (200サイクル後)	65	75	77	75	63

【0075】

表2に示すように、負極材料の主面に垂直な面に対して長軸方向が傾斜している結晶粒を含む負極材料が形成された負極（即ち、角度θが0°を超える負極：サンプル1～4）を用いた電池では、そうでない負極（サンプルA）を用いた電池に比べて充放電サイクル特性が改善された。なかでも角度θが10°～50°の範囲にある負極を用いた場合（即ち、負極作製時における角度θが20°～67°の範囲にある場合）に、充放電サイクル特性がより改善される結果となった。

【0076】

なお、Siだけではなく、その他のLi吸蔵性元素を用いた場合にも同様の結果を得ることことができた。また、真空蒸着法の代わりに、スパッタリング法、CVD法を用いた場合にもほぼ同様の結果を得ることができた。

【0077】

（実施例2）

実施例2では、実施例1と同様にして負極を作製した。ただし、実施例1とは異なり、集電体の表面の平均表面粗さRaと、負極作製時における角度θとを各サンプル間で変化させた。その他の負極の構成、製造方法などは実施例1と同様とした。実施例2では、実施例としてRaと角度θとを変化させたサンプルを12種類（サンプル5～サンプル16）準備し、比較例としてRaのみを変化させた（角度θ=0°）サンプルを4種類（実施例1におけるサンプルA、サンプルB～サンプルD）準備した。

【0078】

このようにして作製した負極を用いて実施例1と同様に二次電池を作製し、充放電サイ

10

20

30

40

50

クル特性の評価を行った。表3～表6に、各サンプルを用いた電池における、初回の放電容量に対する50サイクル後、200サイクル後の容量維持率を示す。なお、各サンプルにおける角度θは、実施例1と同様にして求めた。

【0079】

【表3】

サンプル	5	6	7	B
R _a (μm)	0.006	0.008	0.007	0.006
角度θ(°)	48	30	13	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	77	74	75	61
容量維持率(%) (200サイクル後)	67	62	64	剥離

10

【0080】

【表4】

サンプル	8	9	10	A
R _a (μm)	0.1	0.15	0.12	0.13
角度θ(°)	48	32	13	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	96	95	95	86
容量維持率(%) (200サイクル後)	85	83	83	73

20

【0081】

【表5】

サンプル	11	12	13	C
R _a (μm)	1.07	1.39	1.44	1.12
角度θ(°)	47	31	13	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	84	86	85	76
容量維持率(%) (200サイクル後)	73	74	73	64

30

【0082】

【表6】

40

サンプル	14	15	16	D
R _a (μm)	2.2	2.4	2.5	2.2
角度θ(°)	46	32	12	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	76	73	74	56
容量維持率(%) (200サイクル後)	62	60	62	31

50

【0083】

表3～表6に示すように、 R_a の値によらず、角度 θ が 0° を超える負極を用いた電池では、そうでない負極を用いた電池に比べて充放電サイクル特性が改善された。また、 R_a に着目すると、 R_a が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲内、なかでも表4に示すように R_a が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内において充放電サイクル特性がより改善される結果となった。表3のサンプルBにおける「剥離」とは、集電体から負極材料が剥離して、放電容量が測定できなくなったことを示している。

【0084】

なお、 S_i だけではなく、その他のLi吸蔵性元素を用いた場合にも同様の結果を得ることができた。

【0085】

(実施例3)

実施例3では、真空蒸着法によって、薄膜状の負極材料を集電体上に形成した負極を作製した後に、上記負極を用いて電池を作製し、その特性を評価した。最初に、負極の作製方法を述べる。

【0086】

実施例3における負極は、図9に示す製造装置を用いて作製した。集電体2には帯状の銅箔(厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 、平均表面粗さ $R_a = 0.125\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。真空蒸着法によって負極材料を形成するために、ターゲット23の代わりに蒸着ユニット(蒸着ソース、るっぽ、電子ビーム発生装置をユニット化したもの)を用いた。また、負極材料として S_i 薄膜を形成するため、蒸着ソースとして半導体ウェハを形成する際に生じる端材(スクラップシリコン:純度99.999%)を用いた。真空容器26の内部は、圧力 $1.5 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ のアルゴン雰囲気とした。蒸着時には、電子ビーム発生装置において発生させた電子ビームを偏向ヨークによって偏向させ、蒸着ソースに照射した。

【0087】

S_i 薄膜の形成は、マスク22の開口部の形状を調整することによって角度 θ を変化させながら(θ を θ_1 から θ_2 へと変化)行った。実施例3では、角度 θ_1 および θ_2 を制御したサンプルを5種類(サンプル17～サンプル21)作製した。また、比較例として角度 θ_1 および θ_2 を 0° に固定したサンプル(サンプルE)を作製した。形成した S_i 薄膜の厚さは全サンプルとも $10\text{ }\mu\text{m}$ とした。また S_i 薄膜は、約 2 nm/s の成膜速度で形成した。

【0088】

このようにして作製した負極における負極材料に含まれる結晶粒の形状を実施例1と同様に評価したところ、サンプル17～21およびサンプルEの全てのサンプルにおいて、柱状の結晶粒を含むことが確認できた。また、サンプル17～21では、結晶粒が湾曲していることが確認できた。

【0089】

次に、作製した各負極を用いて実施例1と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル特性の評価を行った。表7に、各サンプルを用いた電池における、初回の放電容量に対する50サイクル後、200サイクル後の容量維持率を示す。

【0090】

10

20

30

40

【表7】

サンプル	17	18	19	20	21	E
角度 ω_1 (°)	30	30	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	25	30	0
容量維持率 (%) (50サイクル後)	91	93	94	90	90	85
容量維持率 (%) (200サイクル後)	82	83	85	80	82	74

10

【0091】

表7に示すように、角度 ω_1 および ω_2 が 0° を超える負極（即ち、角度 ω_1 が 0° を超える負極：サンプル 17 ~ 21）を用いた電池では、そうでない負極（サンプル E）を用いた電池に比べて充放電サイクル特性が改善された。また、結晶粒が湾曲している場合に、充放電サイクル特性がより改善される結果となった。

【0092】

なお、Si だけではなく、その他の Li 吸藏性元素を用いた場合にも同様の結果を得ることができた。また、真空蒸着法の代わりに、スパッタリング法、CVD 法を用いた場合にもほぼ同様の結果を得ることができた。

20

【0093】

(実施例4)

実施例4では、実施例3と同様にして負極を作製した。ただし、実施例3とは異なり、集電体の表面の平均表面粗さ Ra と、負極作製時における角度 ω_1 および ω_2 を各サンプル間で変化させた。その他の負極の構成、製造方法などは実施例3と同様とした。実施例4では、実施例として Ra と角度 ω_1 および ω_2 を変化させたサンプルを15種類（サンプル 22 ~ サンプル 36）準備し、比較例として Ra のみを変化させた（角度 ω_1 および ω_2 を 0° に固定）サンプルを5種類（実施例3におけるサンプル E、サンプル F ~ サンプル I）準備した。

30

【0094】

このようにして作製した負極を用いて実施例1と同様に二次電池を作製し、充放電サイクル特性の評価を行った。表8~表12に、各サンプルを用いた電池における、初回の放電容量に対する50サイクル後、200サイクル後の容量維持率を示す。

【0095】

【表8】

サンプル	22	23	24	F
Ra (μm)	0.005	0.005	0.005	0.006
角度 ω_1 (°)	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	0
容量維持率 (%) (50サイクル後)	76	74	76	58
容量維持率 (%) (200サイクル後)	65	63	64	剥離

40

【0096】

50

【表 9】

サンプル	2 5	2 6	2 7	G
R a (μm)	0.008	0.009	0.008	0.009
角度 ω_1 (°)	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	0
容量維持率(%) (50 サイクル後)	84	85	82	76
容量維持率(%) (200 サイクル後)	72	73	71	65

10

【0097】

【表 10】

サンプル	2 8	2 9	3 0	E
R a (μm)	0.12	0.15	0.125	0.125
角度 ω_1 (°)	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	0
容量維持率(%) (50 サイクル後)	95	96	95	85
容量維持率(%) (200 サイクル後)	84	83	86	74

20

【0098】

【表 11】

サンプル	3 1	3 2	3 3	H
R a (μm)	1.08	1.47	1.36	1.074
角度 ω_1 (°)	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	0
容量維持率(%) (50 サイクル後)	86	84	81	74
容量維持率(%) (200 サイクル後)	71	72	70	61

30

【0099】

【表 1 2】

サンプル	3 4	3 5	3 6	I
R a (μm)	2.105	2.524	2.432	2.112
角度 ω_1 (°)	30	30	30	0
角度 ω_2 (°)	35	40	50	0
容量維持率(%) (50サイクル後)	71	72	70	52
容量維持率(%) (200サイクル後)	59	58	60	33

10

【0100】

表8～表12に示すように、R aの値によらず、角度 ω_1 および / または ω_2 が 0° を超える負極（即ち、角度 ω_1 が 0° を超える負極）を用いた電池では、そうでない負極を用いた電池に比べて充放電サイクル特性が改善された。また、R aに着目すると、R a が 0.1 μm ~ 1 μm 程度の範囲内、なかでも表10に示すように R a が 0.1 μm ~ 0.15 μm の範囲内において充放電サイクル特性がより改善される結果となった。

【0101】

20

なお、Siだけではなく、その他のLi吸蔵性元素を用いた場合にも同様の結果を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0102】

以上説明したように、本発明によれば、負極材料にリチウム吸蔵性元素を含む薄膜を用いることによって高エネルギー密度を可能としながら、充放電サイクル特性が高い非水電解質二次電池を提供することができる。また、上記非水電解質二次電池を実現する非水電解質二次電池用負極とその製造方法とを提供することができる。

【0103】

また、本発明の非水電解質二次電池の用途は特に限定されず、携帯電話、ノートPC、PDAなどに用いる小型の二次電池から、ハイブリッド自動車などに用いる大型の二次電池まで各種用途に用いることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の非水電解質二次電池用負極の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の非水電解質二次電池用負極における負極材料に含まれる結晶粒の状態の一例を説明するための模式図である。

【図3】負極材料に含まれる結晶粒の長軸方向と、負極材料の正面に垂直な面とが成す角度 ω の評価方法を説明するための模式図である。

【図4】本発明の非水電解質二次電池用負極における負極材料に含まれる結晶粒の状態の一例を説明するための模式図である。

40

【図5】本発明の非水電解質二次電池用負極の一例を示す模式図である。

【図6】本発明の非水電解質二次電池の一例を示す模式図である。

【図7】本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法の一例を示す模式図である。

【図8】本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法の一例を示す模式図である。

【図9】本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法の一例を示す模式図である。

【図10】実施例において評価した、比較例のサンプルにおける結晶粒の状態を説明するための模式図である。

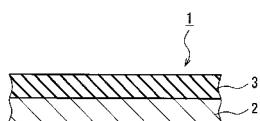
【符号の説明】

【0105】

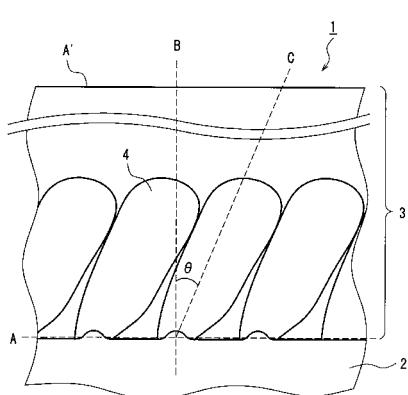
50

- 1 負極
 2 集電体
 3 負極材料
 4 結晶粒
 5 下地層
 1 1 電池
 1 2 セパレータ
 1 3 正極
 1 4 電池ケース
 1 5 封口板
 1 6 絶縁ガスケット
 1 7 タブ
 2 1 巻出しロール
 2 2 マスク
 2 3、2 3 a、2 3 b ターゲット
 2 4 a、2 4 b 成膜ロール
 2 5 巻取りロール
 2 6 真空容器
 2 7 真空ポンプ
- 10

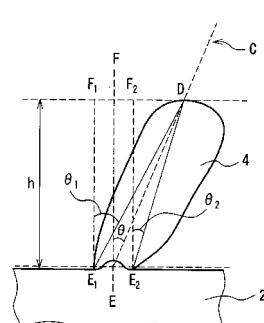
【図 1】



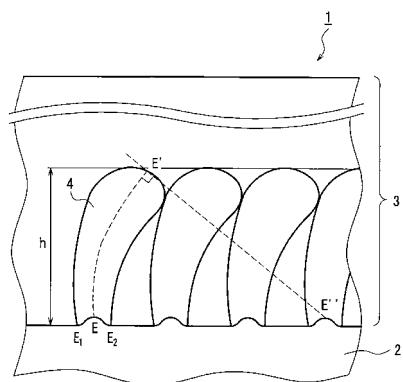
【図 2】



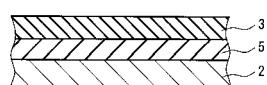
【図 3】



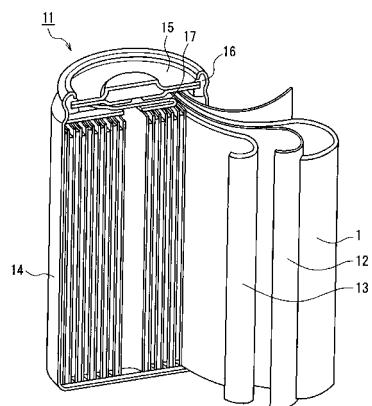
【図 4】



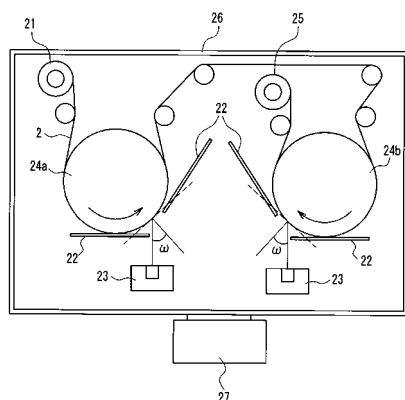
【図5】



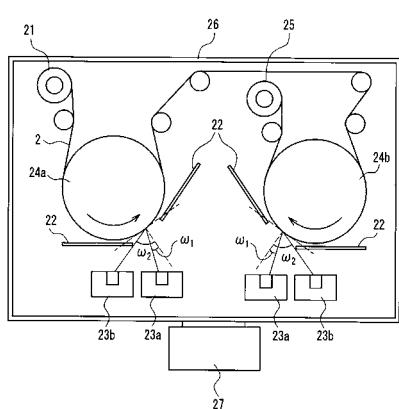
【図6】



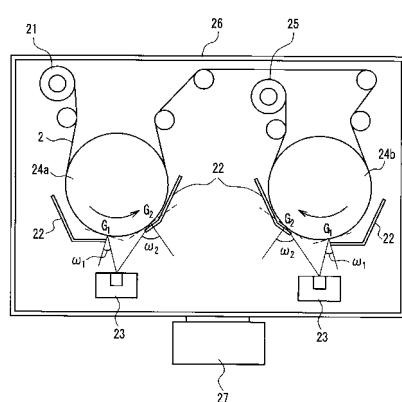
【図7】



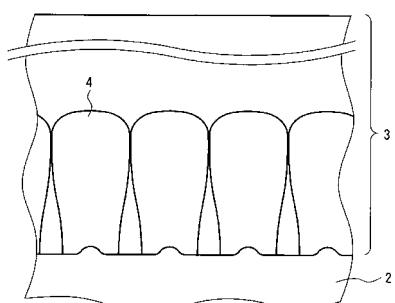
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M 4/70

A

(72)発明者 中本 貴之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開2003-217576 (JP, A)

特開2003-017040 (JP, A)

特開2002-319431 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4/00 - 4/62

H 01M 10/36 - 10/40