



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101449408 B

(45) 授权公告日 2011.04.13

(21) 申请号 200780018249.3

H01M 4/38 (2006.01)

(22) 申请日 2007.10.02

H01M 4/48 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/70 (2006.01)

284918/2006 2006.10.19 JP

(56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1677717 A, 2005.10.05,

2008.11.19

JP 2003017040 A, 2003.01.17,

(86) PCT申请的申请数据

CN 1278440 C, 2006.10.04,

PCT/JP2007/069257 2007.10.02

CN 1780036 A, 2006.05.31,

(87) PCT申请的公布数据

WO 2006030681 A1, 2006.03.23,

WO2008/050586 JA 2008.05.02

CN 1677717 A, 2005.10.05,

审查员 张晓琳

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 宇贺治正弥 长谷川正树

山本泰右 大原敬介 古结康隆

西村卓宽

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

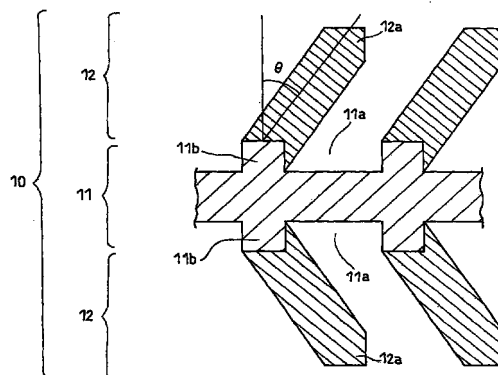
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 12 页

(54) 发明名称

锂二次电池用负极及含有该负极的锂二次电池

(57) 摘要

本发明的锂二次电池用负极具备集电体和担载在其上的负极活性物质层。负极活性物质层含有多个柱状粒子。集电体的表面包含凹部和被所述凹部区划的多个突出区域。所述突出区域上担载有柱状粒子。此外，本发明涉及采用所述负极的锂二次电池。根据本发明，能够提供一种主要是循环特性优良的高容量的锂二次电池用负极及采用该负极的锂二次电池。



CN 101449408 B

1. 一种锂二次电池用负极，是具备集电体和负极活性物质层的锂二次电池用负极，其中，
所述负极活性物质层含有多个柱状粒子；
所述集电体的表面包含凹部和被所述凹部区划的多个突出区域；
所述突出区域上担载有所述柱状粒子；
所述突出区域的最大径 W_a 和与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 满足以下的关系式：
 $1 \leq (W_a/W_b) \leq 4$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，在所述突出区域的面积和所述凹部的面积的合计中，所述突出区域所占的面积的比例为 10 ~ 30%。
3. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，沿着与所述突出区域的最大径 W_a 垂直的方向相邻的所述突出区域间的距离 L 、和所述突出区域的高度 H 满足以下的关系式：
 $2 \leq (L/H) \leq 6$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述突出区域的形状为多角形、圆形或椭圆形。
5. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述柱状粒子包含选自硅单质、硅合金、含有硅和氧的化合物、及含有硅和氮的化合物之中的至少 1 种。
6. 根据权利要求 5 所述的锂二次电池用负极，其中，所述硅合金是硅与金属元素 M 的合金，所述金属元素 M 是不与锂形成合金的元素。
7. 根据权利要求 6 所述的锂二次电池用负极，其中，所述金属元素 M 是选自钛、铜及镍之中的至少 1 种。
8. 根据权利要求 5 所述的锂二次电池用负极，其中，所述含有硅和氧的化合物用以下的通式 (1) 表示：
$$\text{SiO}_x \quad (1)$$

式中， $0 < x < 2$ 。
9. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述柱状粒子相对于所述集电体表面的法线方向倾斜。
10. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述柱状粒子包含相对于所述集电体表面的法线方向倾斜地生长而成的多个粒子层的层叠体。
11. 根据权利要求 10 所述的锂二次电池用负极，其中，所述多个粒子层分别向不同的方向生长。
12. 一种锂二次电池，其具备权利要求 1 所述的负极、含有可嵌入及脱嵌锂离子的正极活性物质的正极、和具有锂离子传导性的电解质。
13. 根据权利要求 3 所述的锂二次电池用负极，其中，所述突出区域的高度 H 为 1 ~ 30 μm 。
14. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述最大径 W_a 为 8 ~ 30 μm ，所述最大径 W_b 为 5 ~ 20 μm 。
15. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其中，所述负极活性物质层的空隙率

P 为 10%~70%。

16. 根据权利要求 9 所述的锂二次电池用负极，其中，将所述柱状粒子的生长方向投影到所述集电体的表面上时的方向与所述突出区域的最大径 W_a 的方向垂直。

锂二次电池用负极及含有该负极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池，尤其涉及负极的集电体和活性物质层的结构。

背景技术

[0002] 近年来，伴随着个人计算机、便携式电话等便携式设备的开发，作为其电源的电池的需求在增加。对于用于上述用途的电池，在要求常温使用的同时，还要求高的能量密度和优良的循环特性。

[0003] 针对上述要求，一直在新开发高容量的正极活性物质及负极活性物质。其中，认为采用可得到非常高的容量的硅 (Si) 或锡 (Sn) 的单质、其氧化物或其合金作为负极活性物质的电池是有希望的。

[0004] 另一方面，例如，在是采用含有硅的材料作为负极活性物质的电池时，重复充放电造成的负极的变形成为问题。也就是说，在充放电时，通过嵌入及脱嵌锂 (Li)，负极活性物质较大地膨胀及收缩。因而，通过重复充放电，负极较大变形，在集电体产生折皱，或集电体断裂。此外，在负极和隔膜之间形成空间，使充放电反应不均匀。因此，电池特性下降。

[0005] 针对上述问题，以往，为了缓和活性物质的膨胀应力，提出了在负极活性物质层设置空间。该提案的意图是抑制负极的变形及弯曲，从而抑制循环特性的劣化。

[0006] 例如，专利文献 1 提出了在集电体上形成硅的柱状粒子。

[0007] 专利文献 2 提出了在集电体上使与锂形成合金的活性物质按规定的图案规则地排列。

[0008] 专利文献 3 提出了在具有凹凸的集电体上形成硅、锡等的薄膜电极后，通过使凹凸平坦化，在薄膜上形成网格状的裂缝。

[0009] 专利文献 4 提出了使形成负极活性物质的柱状粒子相对于集电体表面的法线方向倾斜。

[0010] 在专利文献 1 ~ 3 中，在集电体上形成有由在其法线方向上直立的柱状粒子构成的负极活性物质层。在这样的负极中，与正极活性物质层相对置的负极集电体的露出部的面积的比例大于与正极活性物质层相对置的负极活性物质的面积的比例。因此，大部分正极活性物质不与负极活性物质相对置，而与负极集电体的露出部相对置。因而，充电时从正极活性物质供给于负极的锂，不向负极活性物质嵌入，而容易向负极集电体的露出部析出。其结果是，在放电时，不能从负极高效率地放出锂，因而充放电效率下降。

[0011] 专利文献 4 的负极，由于具有倾斜的柱状粒子，因而提高了正极活性物质和负极活性物质的利用率。因此，专利文献 4 的负极，在容量维持率方面优于专利文献 1 ~ 3 的负极。可是，即使将柱状粒子倾斜，如果增大柱状粒子的粒子直径，则粒子彼此连接，在充电时的活性物质层的膨胀时，负极较大变形，有时在集电体产生折皱，或集电体断裂。在此种情况下，即使充放电循环仅重复较少次数，有时负极也会劣化。

- [0012] 专利文献 1：特开 2003-303586 号公报
[0013] 专利文献 2：特开 2004-127561 号公报
[0014] 专利文献 3：特开 2005-108522 号公报
[0015] 专利文献 4：特开 2005-196970 号公报

发明内容

[0016] 因此，本发明的目的在于，提供一种主要是循环特性优良的高容量的锂二次电池用负极及采用该负极的锂二次电池。

[0017] 本发明的锂二次电池用负极，包含集电体和负极活性物质层，所述负极活性物质层含有多个柱状粒子。集电体包含凹部或槽部（以下简称为“凹部”）和被所述凹部区划的多个突出区域。所述突出区域上担载有所述柱状粒子。集电体的表面如上所述具有凹部及多个突出区域，但由于如果根据目视看起来是平坦的，因此可唯一地确定集电体的法线方向。

[0018] 在集电体的担载活性物质层的区域中，优选突出区域在突出区域的面积与凹部的面积的合计中所占的面积比例为 10 ~ 30%。这里，所谓“面积”，是从上方俯视集电体时（或俯视图）的面积。

[0019] 在所述集电体的表面上，在以与所述突出区域重复的部分的合计长度 的比例达到最大的方式所绘的线段上，优选所述合计长度为所述线段的总长的 35 ~ 60%。

[0020] 优选沿着与所述突出区域的最大径 W_a 垂直的方向上相邻的突出区域间的距离 L、和突出区域的高度 H 满足以下的关系式：

$$[0021] \quad 2 \leq (L/H) \leq 6$$

[0022] 优选突出区域的最大径 W_a 和与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 满足以下的关系式：

$$[0023] \quad 1 \leq (W_a/W_b) \leq 4$$

[0024] 在本发明的一实施方式中，优选所述多个突出区域沿着彼此不交叉的多个第 1 线及彼此不交叉的多个第 2 线配置，所述第 1 线与所述第 2 线交叉；所述第 1 线和所述最大径 W_b 的方向形成的角度 α 满足 $45^\circ \leq \alpha < 90^\circ$ ；所述第 2 线和所述最大径 W_b 的方向形成的角度 β 满足 $45^\circ \leq \beta < 90^\circ$ 。

[0025] 优选所述突出区域的形状为多角形、圆形或椭圆形。更优选对多角形的角附加圆度。

[0026] 优选所述柱状粒子包含选自硅单质、硅合金、含有硅和氧的化合物、及含有硅和氮的化合物之中的至少 1 种。在硅合金是硅和金属元素 M 的合金时，优选所述金属元素 M 是不与锂形成合金的元素。更优选金属元素 M 是选自钛、铜及镍之中的至少 1 种。

[0027] 优选含有硅和氧的化合物用以下的通式 (1) 表示：



[0029] (式中， $0 < x < 2$)

[0030] 优选所述柱状粒子相对于所述集电体表面的法线方向倾斜。

[0031] 优选所述柱状粒子包含相对于所述集电体表面的法线方向倾斜生长的多个粒子层的层叠体。优选所述多个粒子层分别向不同的方向生长。

[0032] 此外，本发明涉及一种锂二次电池，其具备上述负极、含有可嵌入及脱嵌锂离子的正极活性物质的正极、和具有锂离子传导性的电解质。

[0033] 在本发明中，采用具备凹部和被所述凹部区划的突出区域的集电体，在所述突出区域上担载有柱状粒子。因此，不易产生柱状粒子彼此间的连接，可抑制在集电体产生折皱、或集电体断裂。因而，根据本发明，能够提高锂二次电池的循环特性。

[0034] 在柱状粒子的生长方向相对于集电体表面的法线方向倾斜时，可减少与正极活性物质层相对置的负极集电体的露出部的面积，因此能够降低在负极集电体的露出部析出的锂的量。因而，通过使柱状粒子的生长方向相对于集电体表面的法线方向倾斜，能够提高充放电效率。

附图说明

[0035] 图 1 是表示本发明的一实施方式的锂二次电池用负极的与柱状粒子的生长方向平行的纵向剖面的简略图。

[0036] 图 2 是对本发明的另一实施方式的锂二次电池用负极中采用的集电体上的以与突出区域重复的部分合计长度的比例达到最大的方式所绘的线段进行说明的图示。

[0037] 图 3(a) 是对本发明的又一实施方式的锂二次电池用负极中采用的集电体上的突出区域的最大径 W_a 、与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 、及沿着与突出区域的最大径 W_a 垂直的方向而相邻的突出区域间的距离 L 进行说明的图示；(b) 是对突出区域的高度 H 进行说明的图示。

[0038] 图 4 示出了设在集电体的表面上的突出区域的形成图案的一例。

[0039] 图 5 示出了设在集电体的表面上的突出区域的形成图案的另一例。

[0040] 图 6 示出了设在集电体的表面上的突出区域的形成图案的又一例。

[0041] 图 7 是简要表示本发明的又一实施方式的锂二次电池用负极中所含的柱状粒子的图示。

[0042] 图 8 是简要表示本发明的又另一实施方式的锂二次电池用负极中所含的柱状粒子的图示。

[0043] 图 9 是负极活性物质层的制作中采用的一例蒸镀装置的简略图。

[0044] 图 10 是负极活性物质层的制作中采用的另一例蒸镀装置的简略图。

[0045] 图 11 是本发明的一实施方式的锂二次电池的纵向剖视图。

[0046] 图 12 是表示电池 1A 和比较电池 1B 的充放电循环数与总放电容量的关系的曲线图。

具体实施方式

[0047] 以下，参照附图对本发明进行说明。

[0048] 图 1 中示出了本发明的一实施方式的锂二次电池用负极 10 的剖视图。

[0049] 负极 10 包含集电体 11、和担载在集电体 11 的两面上的负极活性物质层 12。负极活性物质层 12 也可以只担载在集电体 11 的一面。

[0050] 集电体 11 在其表面上具有凹部 11a 和被凹部 11a 区划的多个突出区域 11b。负极活性物质层 12 含有多个柱状粒子 12a，柱状粒子 12a 担载在突出区域 11b 上。另外，

在各突出区域上可以承载 1 个柱状粒子，也可以承载 2 个以上的柱状粒子。

[0051] 突出区域 11b 的周围被凹部 11a 围住，同时在突出区域 11b 上承载柱状粒子。因此，凹部 11a 为负极活性物质层 12 提供空隙。因而，凹部 11a 具有在形成活性物质层时抑制柱状粒子的彼此连接、或缓和因充电时的柱状粒子的膨胀而形成的应力的作用。

[0052] 突出区域的横截面的形状（或从上方看时的形状）可以是多角形，例如正方形、长方形、平行四边形或菱形等四角形、正五角形、本垒板（homeplate）形等五角形，也可以是圆形或椭圆形。

[0053] 在突出区域的横截面的形状是多角形时，优选对其角附加圆度。如果突出区域的角上没有圆度，则当形成于上部的柱状粒子在充电时膨胀时，有时应力容易集中在突出区域的角部。其结果是，有时柱状粒子容易从突出区域剥离，从而使锂二次电池的循环特性降低。

[0054] 在上述集电体中，优选突出区域在突出区域的面积和凹部的面积的合计中所占的面积比例（突出区域的面积比率）为 10 ~ 30%。在上述比例小于 10% 时，不能有选择性地只在突出区域的上部形成柱状粒子，也在突出区域之外的地方形成柱状粒子。因此，相邻的柱状粒子间的空间不足，有时不能缓和充电时的柱状粒子的膨胀。其结果是，有时在集电体上产生折皱，或集电体断裂，因此使锂二次电池的循环特性降低。在上述比例大于 30% 时，相邻的柱状粒子间的空间不足，有时不能缓和充电时的柱状粒子的膨胀。其结果是，有时在集电体上产生折皱，或集电体断裂，因此使锂二次电池的循环特性降低。

[0055] 上述突出区域的面积及凹部的面积，例如可通过对集电体的表面的 0.1mm 见方的区域，从集电体表面的法线方向用电子显微镜进行观察，采用其图像进行测定。此外，还能从该电子显微镜的图像测定规定的两点间的尺寸。

[0056] 锂二次电池中所含的集电体的观察可按以下方法进行。在充电状态下分解锂二次电池，取出负极板。如果将负极板浸渍在水中，存在于负极中的锂就与水激烈反应，负极活性物质容易从集电体剥离。对集电体进行水洗，在干燥后用电子显微镜观察。

[0057] 如图 2 简要地所示，能够在集电体的表面上，以与突出区域 21 重复的部分 23 的合计长度的比例达到最长的方式描绘或假设规定长度的线段 22。此时，优选所述合计长度相对于所述线段 22 的总长的比例（线段比率）为 35 ~ 60%、更优选为 40 ~ 55%。另外，图 2 示出了横截面的形状为四角形的突出区域。

[0058] 在上述合计长度小于所述线段的长度的 35% 时，沿着线段方向相邻的柱状粒子间的空间不足，因此有时充电状态中的柱状粒子与在线段方向相邻的柱状粒子碰撞。其结果是，在集电体的线段方向产生折皱或断裂，因此有时锂二次电池的循环特性下降。在上述合计长度大于所述线段的长度的 60% 时，不能有选择性地只在突出区域的上部形成柱状粒子，有时也在突出区域之外的地方形成柱状粒子。因此，相邻的柱状粒子间的在线段方向的空间不足，有时充电状态中的柱状粒子与在线段方向上相邻的柱状粒子碰撞。其结果是，有时在集电体的线段方向产生折皱或断裂，因此使锂二次电池的循环特性下降。

[0059] 例如，得到 0.05mm ~ 0.2mm 见方的范围的集电体的表面的电子显微镜照片，以与突出区域重复的部分的合计长度的比例达到最长的方式绘制线段。在该线段上，与突

出区域重复的部分的合计长度只要是上述线段的总长的 35 ~ 60% 就可以。

[0060] 如图 3 简要地图示, 沿着与突出区域 21 的最大径 W_a 垂直的方向 24 而相邻的所述突出区域间的距离 L 、和突出区域 21 的高度 H 优选满足以下关系式: $2 \leq (L/H) \leq 6$, 更优选比值 (L/H) 为 2 ~ 4.4。

[0061] 优选突出区域 21 的最大径 W_a 和与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 满足以下关系式: $1 \leq (W_a/W_b) \leq 4$, 更优选比值 (W_a/W_b) 为 1.5 ~ 3。

[0062] 另外, 在图 3 中, 突出区域的横截面的形状为四角形, 但只要突出区域的横截面的形状等满足上述条件, 就不特别限定。

[0063] 在比值 (L/H) 小于 2 的情况下, 由于只在突出区域的上部形成柱状粒子, 因此突出区域的下部成为无用的空间, 有时会降低电池的能量密度。在比值 (L/H) 大于 6 的情况下, 由于不能有选择性地只在突出区域形成柱状粒子, 也在突出区域之外的地方形成柱状粒子, 因此相邻的柱状粒子间的空间不足, 有时不能缓和充电时的柱状粒子的膨胀。其结果是, 有时在集电体产生折皱, 或集电体被切断, 从而使锂二次电池的循环特性降低。

[0064] 关于突出区域的最大径 W_a 和与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b , 可分别从从上方观察突出区域时的其投影面中求出。

[0065] 关于突出区域的最大径 W_a , 例如, 可通过获取集电体的上表面的电子显微镜照片, 测定任意的 2 ~ 10 个柱状粒子的最大径, 对它们的值进行平均来求出。对于与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b , 也能够与上述相同地求出。

[0066] 优选突出区域的最大径 W_a 为 8 ~ 30 μm 。优选与最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 为 5 ~ 20 μm 。

[0067] 突出区域的高度 H 即凹部的深度, 指的是图 3 所示的当测定被凹部区划的突出区域的上表面的表面粗糙度 (R_a) 时的基准面 25 与凹部的最深处之间的距离。关于凹部的深度, 例如, 可通过测定任意的 2 ~ 10 处的深度, 对它们的值进行平均来求出。

[0068] 相邻的突出区域间的距离 L 指的是在与最大径 W_a 垂直的方向上相邻的 2 个突出区域间的最短距离。该最短距离是突出区域高度的一半高度处的距离。

[0069] 关于这样的两点间的距离, 例如可通过在集电体的剖面的电子显微镜的图像中, 在任意的 2 ~ 10 处测定上述两点间的尺寸, 对它们的值进行平均来求出。

[0070] 关于突出区域在突出区域的面积和凹部的面积的合计中所占的面积比例 (突出区域的面积比率), 例如可通过调节距离 L 、沿着与突出区域 21 的最大径 W_a 平行的方向相邻的突出区域间的距离等进行控制。此外, 关于突出区域的面积比率, 也可通过调节与突出区域重复的部分的合计长度相对于与突出区域重复的部分的合计长度的比例达到最大的方式描绘在集电体上的线段的总长的比例 (线段比率) 来控制。

[0071] 关于突出区域的高度 H , 可以在 1 ~ 30 μm 的范围, 优选在 1 ~ 10 μm 的范围, 更优选在 5 ~ 10 μm 的范围。最优选突出区域的高度 H 在 10 μm 左右。突出区域的高度 H 可以是均匀的, 也可以是不均匀的。也就是说, 突出区域的高度也可以因部位而异。例如, 只要 10 个突出区域的高度的平均为 10 μm 就可以。

[0072] 优选凹部具有规则的排列。

[0073] 其中, 在集电体是长尺寸的薄片状时, 优选凹部具有彼此不交叉的多个第 1 凹

部、和彼此不交叉的多个第 2 凹部，第 1 凹部与第 2 凹部交叉。多个第 1 凹部可以是直线状的，也可以是大致直线状的，也可以是曲线。此外，多个第 1 凹部也可以是平行的，只要不交叉也可以是大致平行的状态。上述情况在多个第 2 凹部中也相同。

[0074] 也就是说，优选多个突出区域沿着彼此不交叉的多个第 1 线及彼此不交叉的多个第 2 线规则地配置，同时第 1 线与第 2 线交叉。多个第 1 线可以是直线状的，也可以是大致直线状的，也可以是曲线。此外，多个第 1 线也可以是平行的，只要不交叉也可以是大致平行的状态。上述情况在多个第 2 线中也相同。

[0075] 而且，优选第 1 线与最大径 W_b 的方向所形成的角度 α 满足 $45^\circ \leq \alpha < 90^\circ$ ，优选第 2 线与最大径 W_b 的方向所形成的角度 β 满足 $45^\circ \leq \beta < 90^\circ$ 。

[0076] 图 4 示出了按规则的图案设在集电体的表面上的多个突出区域的一例。

[0077] 在图 4 中，多个突出区域 41 沿着多个第 1 线 42 及多个第 2 线 43 规则地配置。此外，多个第 1 线 42 分别平行，同样，多个第 2 线 43 也分别平行。

[0078] 另外，在图 4 中，多个突出区域以其中心沿着第 1 线及第 2 线的方式配置。此外，如图 4 所示，在多个第 1 线 42 分别平行、多个第 2 线 43 也分别平行的情况下，多个突出区域 41 被配置成格子状。

[0079] 例如，在图 4 所示的菱形、椭圆形等中，从法线方向看突出区域时的最大径 W_a 和最大径 W_b 的交点为上述“中心”。

[0080] 在图 4 中，箭头 D_1 表示与突出区域 41 的最大径 W_a 垂直的方向上的最大径 W_b 平行的方向。箭头 D_1 和第 1 线 42 形成角度 α 。箭头 D_1 和第 2 线 43 形成角度 β 。

[0081] 如上所述，优选角度 α 和角度 β 分别满足 45° 以上且低于 90° 。随着担载在突出区域 41 上的柱状粒子的高度（负极活性物质层的厚度）增加，柱状粒子彼此间容易连接，但通过使角度 α 和角度 β 在上述范围内，能够有效地抑制柱状粒子彼此间的连接。这是因为，相对于箭头 D_1 垂直及平行方向上的柱状粒子间的距离容易延长。另外，从充分防止柱状粒子彼此间的连接的观点出发，优选角度 α 和角度 β 分别满足 45° 以上且低于 80° ，更优选满足 50° 以上且低于 75° 。

[0082] 如果角度 α 和角度 β 分别小于 45° ，则与箭头 D_1 平行的方向上的柱状粒子间的距离容易缩短。此外，相对于箭头 D_1 垂直的方向上的柱状粒子间的距离也容易缩短，这是因为如果柱状粒子的厚度加厚，则柱状粒子相对于箭头 D_1 向垂直的方向扩展。

[0083] 另外，在角度 α 和角度 β 分别为 90° 时，第 1 线 42 和第 2 线 43 不交叉。

[0084] 另外，优选突出区域的最大径 W_a 的方向与集电体的长度方向的轴向垂直。即，优选箭头 D_1 的方向与集电体的长度方向的轴向平行。

[0085] 只要沿着第 1 线相邻的突出区域间的距离 W_3 为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围就可以，优选在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围。同样，只要沿着第 2 线相邻的突出区域间的距离 W_4 为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围就可以，优选在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围。更优选距离 W_3 及距离 W_4 在 $15 \sim 25 \mu\text{m}$ 左右。

[0086] 这里，所谓突出区域间的距离 W_3 ，指的是在突出区域的一半的高度处的、与通过沿着第 1 线相邻的两个突出区域的中心的直线平行的距离。同样，所谓突出区域间的距离 W_4 ，指的是突出区域的一半的高度处的、与通过沿着第 2 线相邻的两个突出区域的中心的直线平行的距离。关于距离 W_3 及距离 W_4 ，例如可通过在任意的 $2 \sim 10$ 处，测定

突出区域间的距离，对它们的值进行平均来求出。

[0087] 在第 1 线为曲线状时，箭头 D_1 和第 1 线所形成的角度 α ，指的是突出区域的中心处的第 1 线的切线和箭头 D_1 形成的角度。同样，在第 2 线为曲线状时，箭头 D_1 和第 2 线所形成的角度 β ，指的是突出区域的中心处的第 2 线的切线和箭头 D_1 形成的角度。在第 1 线及第 2 线为曲线状的情况下，只要箭头 D_1 与第 1 线的上述切线所形成的角度 α 满足 $45^\circ \leq \alpha < 90^\circ$ ，箭头 D_1 和第 2 线的上述切线所形成的角度 β 满足 $45^\circ \leq \beta < 90^\circ$ ，就可得到上述那样的效果。

[0088] 作为另一例，图 5 示出了突出区域的横截面的形状为椭圆形的突出区域。此外，图 6 示出了又一例。在图 6 中，与图 4 不同，四三角形的突出区域的各边与第 1 线及第 2 线都不平行。

[0089] 另外，在图 5 及图 6 中，对于与图 4 相同的构成要素，附加相同的标记。

[0090] 在图 5 及图 6 的情况下，优选突出区域的高度、相邻的突出区域间的距离、上述距离与突出区域的宽度的比值等在上述范围内。此外，优选箭头 D_1 与第 1 线所形成的角度 α 、及箭头 D_1 和第 2 线所形成的角度 β 也在上述范围。

[0091] 另外，上述突出区域的面积比率及线段比率，例如也能够通过调节相邻的突出区域间的距离 L 等，分别调节到 $10 \sim 30\%$ 及 $35 \sim 60\%$ 。此时，优选突出区域的尺寸恒定。

[0092] 关于包含凹部及被凹部区划的多个突出区域的集电体，可通过在规定的基材的表面上，例如用镀覆法或转印法以规定的形状及规定的厚度形成突出区域来制作。或者，上述集电体例如可通过采用切削法按规定的图案设置凹部于规定的基材上来形成。

[0093] 对于上述基材的构成材料，不特别限定。作为上述材料，例如可采用利用压延法、电解法等制作的铜、铜合金等。对于上述基材的厚度，也不特别限定，但一般在 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0094] 在通过在基材上形成突出区域来制作上述集电体时，作为构成上述突出区域的材料，例如可采用 Cu(铜)、Ni(镍)及 Ti(钛)。

[0095] 在本发明中，也可以在突出区域的上表面存在凹凸。在此种情况下，柱状粒子容易生长在凸部上。也可以在存在于突出区域周围的凹部的内壁上存在微小的凸部。在此种情况下，也可以在所述凹部上担载少量的活性物质。

[0096] 在本发明中，存在于突出区域周围的凹部、和存在于突出区域上的凹部(微小凹部)可根据其形状加以区别。

[0097] 存在于突出区域上的凹凸由无序地或有序地排列的微小凸部和微小凹部构成。这样的凹凸在集电体是电解铜箔或电解铜合金箔等的情况下，是必然形成的。另外，上述凹凸例如也可以采用镀覆法、转印法、切削法等人为地形成。

[0098] 另一方面，存在于突出区域周围的凹部为直线状或曲线状，其长度与存在于突出区域上的微小凹部的长度相比非常长。此外，存在于突出区域周围的凹部，优选具有规定的图案。

[0099] 在突出区域的上表面存在凹凸的情况下，相互相邻的凸部的中心间距离优选在 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下，更优选在 $1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下。

[0100] 突出区域上表面的表面粗糙度 R_a 优选为 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ ，更优选为 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

例如，在 1 个突出区域上形成 2 个以上的柱状粒子时，如果表面粗糙度 Ra 小，则有时难以在彼此相邻的柱状粒子间设置间隔。随着表面粗糙度 Ra 增大，集电体的平均厚度也加厚。

[0101] 关于表面粗糙度 Ra，已由日本工业标准 (JIS B0601-1994) 确定，例如，可利用表面粗糙度计等进行测定。

[0102] 另外，优选突出区域的表面粗糙度 Ra 的值小于突出区域的高度的值。

[0103] 在采用形成有规定图案的孔的辊等通过转印法制作突出区域的情况下，基材的表面粗糙度也可以为 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

[0104] 负极活性物质层含有担载在突出区域上的柱状粒子。在本发明中，柱状粒子优选含有硅元素。

[0105] 作为柱状粒子，例如，优选含有选自硅单质、硅合金、含有硅和氧的化合物、及含有硅和氮的化合物之中的至少 1 种。例如，负极活性物质层也可以只由上述物质中的 1 种构成。此外，活性物质层也可以含有 2 种以上的由上述物质构成的粒子。例如，活性物质层也可以含有由硅单质构成的粒子和由硅合金构成的粒子。

[0106] 含有硅和氮的化合物也可以再含有氧。作为由多个柱状粒子构成活性物质层的例子，可列举出包含多种含有硅、氧和氮且这些元素的摩尔比不同的柱状粒子的活性物质层。此外，活性物质层也可以含有在 1 个柱状粒子内包含含有硅和氧的摩尔比不同的多种硅氧化物的柱状粒子。

[0107] 优选硅合金中所含的硅以外的金属元素 M 是不与锂形成合金的金属元素。金属元素 M 只要是化学上稳定的电子导体就可以，例如，最好是选自钛 (Ti)、铜 (Cu) 及镍 (Ni) 之中的至少 1 种。作为金属元素 M，可以在硅合金中单独含有 1 种，也可以在硅合金中含有多种。硅合金中的硅和金属元素 M 的摩尔比优选为下述范围：

[0108] 在金属元素 M 是 Ti 时，优选 $0 < \text{Ti}/\text{Si} < 2$ ，特别优选 $0.1 \leq \text{Ti}/\text{Si} \leq 1.0$ ；

[0109] 在金属元素 M 是 Cu 时，优选 $0 < \text{Cu}/\text{Si} < 4$ ，特别优选 $0.1 \leq \text{Cu}/\text{Si} \leq 2.0$ ；

[0110] 在金属元素 M 是 Ni 时，优选 $0 < \text{Ni}/\text{Si} < 2$ ，特别优选 $0.1 \leq \text{Ni}/\text{Si} \leq 1.0$ 。

[0111] 含有硅和氧的化合物优选具有用通式 (1) 表示的组成。更优选氧与硅的摩尔比 x 为 $0.01 \leq x \leq 1$ 。

[0112] SiO_x (1)

[0113] (式中， $0 < x < 2$)

[0114] 含有硅和氮的化合物优选具有用通式 (2) 表示的组成。更优选氮与硅的摩尔比 y 为 $0.01 \leq y \leq 1$ 。

[0115] SiN_y (2)

[0116] (式中， $0 < y < 4/3$)

[0117] 柱状粒子可以是单晶粒子，也可以是含有多个微晶 (晶粒：crystallite) 的多晶粒子。或者，柱状粒子也可以是由微晶尺寸在 100nm 以下的微小晶体构成的粒子，也可以是非晶的。

[0118] 此外，对于柱状粒子的形状或横截面的形状不特别限定。

[0119] 担载在突出区域上的柱状粒子也可以如图 1 所示由单一粒子构成，也可以如图 7 及图 8 所示，柱状粒子由多个粒子层的层叠体构成。

[0120] 而且，柱状粒子的生长方向也可以如图 1 所示那样，相对于集电体表面的法线方向只倾斜角度 θ （以下称为倾斜角度 θ ），也可以如图 7 及图 8 所示那样，与集电体表面的法线方向平行。

[0121] 图 7 及图 8 简要地示出了本发明的另一实施方式的锂二次电池用负极中包含的活性物质粒子。在图 7 及图 8 中，对于与图 1 相同的构成附加相同的标记。

[0122] 图 7 的柱状粒子 60 具有含有 8 个粒子层 60a、60b、60c、60d、60e、60f、60g 及 60h 的层叠体。在图 7 的柱状粒子时，各粒子层的生长方向从集电体表面的法线方向开始倾斜，但作为柱状粒子整体的生长方向，与集电体表面的法线方向平行。另外，只要作为柱状粒子整体的生长方向与集电体表面的法线方向平行，则各粒子层的生长方向也可以分别向不同的方向倾斜。

[0123] 图 7 的柱状粒子，例如可按以下方法制作。首先，以覆盖突出区域 11b 的顶部及与其连接的侧面的一部分的方式形成粒子层 60a。接着，以覆盖突出区域 11b 的剩余的侧面及粒子层 60a 的顶部表面的一部分的方式形成粒子层 60b。也就是说，在图 7 中，粒子层 60a 形成于包含突出区域 11b 的顶部的一个端部上，粒子层 60b 部分地重叠在粒子层 60a 上，但剩余的部分形成于突出区域 11b 的另一个端部上。而且，以覆盖粒子层 60a 的顶部表面的剩余部分及粒子层 60b 的顶部表面的一部分的方式，形成粒子层 60c。也就是说，粒子层 60c 以主要与粒子层 60a 相接的方式形成。而且，粒子层 60d 以主要与粒子层 60b 相接的方式形成。以下相同地，通过交替地层叠粒子层 60e、60f、60g 及 60h，形成图 7 所示的柱状粒子。

[0124] 图 8 的柱状粒子 70 具有多个第 1 粒子层 71 及多个第 2 粒子层 72。

[0125] 图 8 的柱状粒子的各粒子层的厚度比图 7 的柱状粒子的粒子层的厚度薄。此外，图 8 的柱状粒子的轮廓与图 7 的柱状粒子相比，比较光滑。

[0126] 即使在图 8 的柱状粒子中，只要作为柱状粒子整体的平均生长方向与集电体表面的法线方向平行，则各粒子层的生长方向也可以从集电体表面的法线方向开始倾斜。另外，在图 8 的柱状粒子中，第 1 粒子层 71 的生长方向为 A 方向，第 2 粒子层 72 的生长方向为 B 方向。

[0127] 在柱状粒子的生长方向相对于集电体表面的法线方向倾斜的情况下，柱状粒子也可以具有 1 个以上的弯曲部。

[0128] 在是图 1 这样的柱状粒子时，柱状粒子的生长方向投影在集电体的表面上的方向优选与突出区域的最大径 W_b 的方向平行。此外，在是图 7 及图 8 这样的柱状粒子时，各粒子层的生长方向投影在集电体的表面上的方向优选与突出区域的最大径 W_b 的方向平行。

[0129] 相互相邻的柱状粒子的中心距离指的是柱状粒子与集电体的接触部的中心之间的距离（以下称为间距）。间距例如依赖于突出区域间的 W_a 方向及 / 或 W_b 方向的距离，可大致看作是突出区域间的距离。

[0130] 关于间距，例如，可通过测定任意的 2 ~ 10 组的相互相邻的柱状粒子的中心间距离，对它们的值进行平均来求出。

[0131] 柱状粒子的直径依赖于突出区域的幅度。从防止因充电时的膨胀使柱状粒子产生裂纹、或从集电体剥离的观点出发，柱状粒子的直径优选在 $100 \mu\text{m}$ 以下，更优选在

1 ~ 50 μm 。这里，所谓柱状粒子的直径，是柱状粒子的中心高度处的相对于柱状粒子的生长方向垂直的方向的粒径。所谓中心高度，指的是集电体的法线方向上的柱状粒子的最高的位置、与突出区域与柱状粒子相接的上表面之间的中间点的高度。关于柱状粒子的直径，例如，可通过在任意的 2 ~ 10 个柱状粒子中，测定中心高度处的与生长方向垂直的方向的粒径，对它们的值进行平均来求出。

[0132] 另外，在柱状粒子中，相对于生长方向垂直的方向上的粒径可以沿着柱状粒子的生长方向相同，也可以不相同。

[0133] 相互相邻的多个柱状粒子有时在生长途中合为一体。但是，各个柱状粒子的生长的始点不同。因而，在生长途中合为一体的柱状粒子在集电体的表面附近分离，结晶的生长状态也不同。因而，可求出各个柱状粒子的直径。

[0134] 如上所述，优选比值 (W_a/W_b) 为 1 ~ 4。在比值 (W_a/W_b) 大于 4 的情况下，由于柱状粒子在充电时膨胀引起的变形量在最大径 W_b 的方向大，因此柱状粒子产生裂纹，或在集电体上产生折皱。其结果是，有时锂二次电池的循环特性降低。

[0135] 负极活性物质层的厚度优选在 0.1 μm 以上 100 μm 以下，更优选在 1 μm 以上 50 μm 以下。只要活性物质层的厚度在 0.1 μm 以上，就能确保一定程度的能量密度。只要活性物质层的厚度在 100 μm 以下，就能将各柱状粒子被其它柱状粒子遮蔽的比例抑制在低水平，还能够将来自柱状粒子的集电电阻抑制在低水平。因而，对于以大电流的充放电（高速充放电）是有利的。

[0136] 这里，所谓负极活性物质层的厚度，指的是集电体的法线方向上的柱状粒子的最高的位置与突出区域和柱状粒子相接的上表面之间的距离（高度 h ）。关于负极活性物质层的厚度，例如，可通过在任意的 2 ~ 10 个柱状粒子中，测定上述高度 h ，对它们的值进行平均来求出。

[0137] 关于负极活性物质层的厚度及柱状粒子的直径，优选在负极活性物质含有相当于不可逆容量的锂、但不含相当于可逆容量的锂的状态（可逆容量为 0 的状态）下测定。可逆容量为 0 的状态相当于完成的电池内的负极活性物质层的体积最小的状态。如果通过充电将锂嵌入柱状粒子中，则柱状粒子膨胀，负极活性物质层的体积增大。

[0138] 从充分确保电解质与柱状粒子的接触面积、同时充分缓和因柱状粒子膨胀而产生的应力的观点出发，负极活性物质层的空隙率 P 优选为 10% ~ 70%，更优选为 30% ~ 60%。只要负极活性物质层的空隙率 P 在 10% 以上，可以认为就能充分缓和因柱状粒子膨胀及收缩而产生的应力。因而，还能够充分确保与柱状粒子接触的电解质的量。如果空隙率 P 超过 70%，则负极的能量密度减小。另外，即使在负极活性物质层的空隙率大于 70% 的情况下，也能根据电池的用途，适宜地用作负极。

[0139] 关于活性物质层的空隙率 P ，例如可用采用水银孔率计的方法、或从一定面积的活性物质层的重量、厚度和活性物质的密度计算的方法进行测定。

[0140] 作为空隙率的测定中所用的负极试样，优选只采用从一样（均匀）地担载有活性物质层的集电体部分切下的试样。此时，也可以将在两面担载了活性物质层的集电体部分用作试样，也可以将在一面担载了活性物质层的集电体部分用作试样。

[0141] 在采用水银孔率计的测定中，如果将侵入到试样的空隙中的水银的体积设定为 V_H ，将活性物质层的实际体积（真体积，即含在活性物质层中的柱状粒子的合计的实际

体积) 设定为 V_T , 则可由式: $100\{V_H/(V_T+V_H)\}$ 求出空隙率 $P(\%)$ 。另外, 在试样的集电体部分在表面具有凹凸的情况下, 侵入到集电体部分的凹凸中的水银的体积也包含在 V_H 中, 如此计算空隙率。

[0142] 采用水银孔率计的空隙率 P 的测定, 优选在活性物质层完全不含锂的状态下进行。可逆容量为 0 的状态时的活性物质层的空隙率 P' 可通过修正空隙率 P 来求出。将可逆容量为 0 的状态下的活性物质层的实际体积设定为 V_a , 将完全不含锂的状态下的活性物质层的体积设定为 V_0 。此时, 空隙率 P 和空隙率 P' 满足 $P' = 100 - V_a(100 - P)/V_0$ 的关系。

[0143] 关于空隙率 P 或 P' , 也能够从一定面积的活性物质层的重量和厚度、和活性物质的密度计算。如果将试样中一定面积 S 的活性物质层的厚度设定为 T , 将该活性物质层的重量设定为 W , 将活性物质的密度设定为 D , 则可由式: $100\{ST - (W/D)\}/ST$ 求出空隙率 $P(\%)$ 。

[0144] 在柱状粒子的生长方向相对于集电体表面的法线方向倾斜, 且活性物质层担载在集电体的两个表面上的情况下, 担载在集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜方向、和担载在另一个表面上的柱状粒子的倾斜方向可以相互不同, 也可以相互相同。例如, 在图 1 中, 担载在集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜方向、和担载在另一个表面上的柱状粒子的倾斜方向为相同。即, 担载在集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜角度、和担载在另一个表面上的柱状粒子的倾斜角度, 成为以集电体为对称轴的线对称。此外, 例如, 担载在集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜方向、和担载在另一个表面上的柱状粒子的倾斜方向也可以是相互相反的方向。而且, 担载在集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜角度、和担载在另一个表面上的柱状粒子的倾斜角度, 可以相互相同, 也可以相互不同。

[0145] 柱状粒子的倾斜角度 θ 可以随着柱状粒子的高度变化。另外, 图 1 中示出了柱状粒子的倾斜角度 θ 相对于高度为固定时的情况。

[0146] 在柱状粒子倾斜的情况下, 柱状粒子的倾斜角度 θ 优选在 10° 以上且低于 90° , 更优选在 10° 以上 80° 以下。如果倾斜角度 θ 接近 90° , 则难以将柱状粒子担载在集电体上。此外, 在规定的柱状粒子中, 被其它柱状粒子遮蔽的部分增多。因此, 有时电池的高速特性下降。如果角度 θ 低于 10° , 则因与正极活性物质层相对置的负极集电体的露出部的面积增加, 而使电池的充放电效率降低。

[0147] 关于倾斜角度 θ , 例如, 可通过对任意的 2 ~ 10 个柱状粒子测定柱状粒子的生长方向和集电体表面的法线方向形成的角度, 对它们的值进行平均来求出。

[0148] 在柱状粒子的生长方向相对于集电体表面的法线方向倾斜的情况下, 例如, 与正极活性物质层相对置的负极集电体的露出部的面积减小, 同时还可降低在负极集电体的露出部析出锂的可能性。因而, 通过将集电体的柱状粒子担载在被凹部围住的突出区域上, 且使柱状粒子的生长方向从集电体表面的法线方向开始倾斜, 能够提高充放电效率及充放电循环特性。尤其, 能够显著地抑制在以大电流进行充放电时出现的循环特性的急剧下降。

[0149] 在采用图 4、图 5 或图 6 所示的长尺寸的薄片状的集电体的情况下, 将柱状粒子的生长方向投影在集电体的表面上时的方向, 优选与集电体的长度方向、即与箭头 D_1 平

行,更优选与箭头 D_1 一致。由此,例如,可显著地抑制柱状粒子彼此间的连接。

[0150] 图 1 所示的负极活性物质层,例如,可采用图 9 所示的蒸镀装置 80 进行制作。图 9 是示意性地表示蒸镀装置 80 的构成的侧视图。

[0151] 蒸镀装置 80 具备用于实现真空气氛的真空室 81、加热手段即电子束(未图示)、用于将气体导入到真空室 81 内的气体导管 82、和用于固定集电极 86 的固定台 83。气体导管 82 具备用于向真空室 81 放出气体的喷嘴 84。固定集电极的固定台 83 被设置在喷嘴 84 的上方。在固定台 83 的垂直下方设置有沉积在集电极的表面上以形成柱状粒子的靶 85。

[0152] 例如,在使含有硅氧化物的柱状粒子在集电极的表面生长时,作为靶 85 采用硅单质,从喷嘴 84 放出高纯度的氧气。如果向靶 85 照射电子束,则靶被加热并气化。气化的硅通过氧气氛,从而使硅氧化物沉积在集电极的表面上。此时,在集电极 11 的突出区域上形成包含硅氧化物的柱状粒子 12a。

[0153] 在蒸镀装置 80 中,可根据固定台 83 的角度变更集电极和靶 85 的位置关系。也就是说,柱状粒子的倾斜角度 θ 可通过调节集电极表面的法线方向与水平方向所形成的角度 θ_2 来控制。

[0154] 图 7 所示的含有柱状粒子的负极活性物质层,例如可采用图 10 所示的蒸镀装置 90 来制作。图 10 是示意性地表示蒸镀装置 90 的构成的侧视图。在图 10 中,对于与图 9 相同的构成要素附加相同的标记,同时它们的说明省略。

[0155] 板状部件即固定台 91 被可角变位或旋转自如地支撑在真空室 81 内,在其厚度方向的一个面上固定负极集电极 11。固定台 91 的角变位在图 10 中的实线所示的位置和点虚线所示的位置之间进行。实线所示的位置是固定台 91 的固定负极集电极 11 的一侧的表面面对垂直方向下方的靶 85,固定台 91 和水平方向的直线形成的角的角度为 γ° 的位置(位置 A)。点虚线所示的位置是固定台 91 的固定负极集电极 11 的一侧的表面面对垂直方向下方的靶 85,固定台 91 和水平方向的直线形成的角的角度为 $(180-\gamma)^\circ$ 的位置(位置 B)。关于角度 γ° ,可根据要形成的负极活性物质层的尺寸等适宜选择。

[0156] 在采用蒸镀装置 90 制作负极活性物质层的方法中,首先,将负极集电极 11 固定在固定台 91 上,向真空室 81 内部导入氧气。在此状态下,向靶 85 照射电子束进行加热,使其产生蒸气。例如,在采用硅作为靶时,气化的硅通过氧气氛,从而使硅氧化物沉积在集电极的表面上。此时,通过将固定台 91 配置在实线的位置上,在突出区域上形成图 7 所示的粒子层 60a。接着,通过使固定台 91 向点虚线的位置角变位,形成图 7 所示的粒子层 60b。通过如此使固定台 91 的位置交替地角变位,可形成图 7 所示的具有 8 个粒子层的柱状粒子 60。

[0157] 图 8 所示的柱状粒子,也基本上能够采用图 10 的蒸镀装置进行制作。图 8 的柱状粒子,例如可通过使位置 A 及位置 B 上的蒸镀时间比图 7 的柱状粒子时的短、并增加粒子层的层叠数来制作。

[0158] 可以采用上述的负极作为锂离子二次电池的负极。图 11 示出了本发明的一实施方式的锂离子二次电池。

[0159] 图 11 的电池 100 包含收容在电池壳 104 中的层叠型的极板组及具有锂离子传导性的电解质(未图示)。极板组包含正极 101、负极 102 及配置在正极 101 和负极 102 之

间的隔膜 103。电解质被浸渗在隔膜 103 中。

[0160] 负极 102 具备如上述中说明的负极集电体 102a 及负极活性物质层 102b。也就是说，负极活性物质层 102b 含有担载在集电体的突出区域上的柱状的负极活性物质粒子。另外，在图 11 的电池中，将负极活性物质层只设在负极集电体的一面上。

[0161] 正极 101 具备正极集电体 101a 及担载在其一面上的正极活性物质层 101b。

[0162] 在负极集电体 102a 的未形成负极活性物质层的一面上，连接有负极引线 106 的一端，在正极集电体 101a 的未形成正极活性物质层的一面上，连接有正极引线 105 的一端。

[0163] 电池壳 104 在相互相反的位置上具有开口部。正极引线 105 的另一端从电池壳 104 的一方的开口部向外部延伸，负极引线 106 的另一端从电池壳 104 的另一方的开口部向外部延伸。采用树脂材料 107 密封电池壳 104 的开口部。

[0164] 正极活性物质层 101b 在充电时脱嵌锂，在放电时嵌入锂。负极活性物质层 102b 在充电时嵌入锂，在放电时脱嵌锂。

[0165] 图 11 中示出了层叠型锂二次电池的一例，但本发明的锂二次电池用负极也能够用于具有螺旋型（卷绕型）的极板组的圆筒形电池或方形电池等。

[0166] 另外，在层叠型电池中，也可以以正极和负极的合计达到 3 层以上的方式层叠电极。在此种情况下，采用以全部的正极活性物质层与负极活性物质层相对置，且全部的负极活性物质层与正极活性物质层相对置的方式，在集电体的两面或一面具有正极活性物质层、和在集电体的两面或一面具有负极活性物质层的负极。

[0167] 柱状粒子的倾斜状态可以在所有的负极活性物质层都相同，也可以在每一负极活性物质层不同。例如，柱状粒子可以在所有的负极活性物质层中，相对于集电体表面的法线方向不倾斜，也可以倾斜。此外，在集电体的两面具有负极活性物质层的负极中，形成于集电体的一个表面上的柱状粒子的倾斜状态、和形成于集电体的另一个表面上的柱状粒子的倾斜状态可以相同，也可以不相同。而且，在同一负极内的不同的部位上，柱状粒子的倾斜状态也可以不同。

[0168] 在本发明的锂二次电池中，对于负极以外的构成要素不特别限定。

[0169] 作为正极活性物质，可采用该领域公知的材料。作为这样的材料，可列举出例如钴酸锂 (LiCoO_2)、镍酸锂 (LiNiO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4) 等含有锂的过渡金属氧化物。

[0170] 正极活性物质层可以只含正极活性物质，也可以由含有正极活性物质、粘结剂和导电剂的合剂构成。与负极活性物质层相同，正极活性物质也可以由多个柱状粒子构成正极活性物质层。

[0171] 作为构成正极集电体的材料，可采用该领域公知的材料。作为这样的材料，可列举出 Al、Al 合金、Ni、Ti 等。

[0172] 作为具有锂离子传导性的电解质，可列举出该领域公知的具有锂离子传导性的固体电解质及非水电解质。例如，非水电解质含有非水溶剂及溶解于其中的锂盐。在本发明中，也能采用以往锂离子二次电池所采用的非水溶剂及锂盐。此外，对于非水电解质的组成也不特别限定。

[0173] 作为构成隔膜或电池壳的材料，能够采用以往用于锂二次电池的多种形态的材料。

[0174] 另外，在本发明中，也可以取代隔膜而采用具有锂离子传导性的固体电解质，也可以采用含有上述电解质的凝胶电解质。

[0175] 接着，基于实施例对本发明进行具体的说明，但本发明并不限于以下的实施例。

[0176] 实施例

[0177] 《实施例 1》

[0178] 制成图 11 所示的层叠型锂二次电池。

[0179] (I) 正极的制作

[0180] 充分混合 10g 的正极活性物质即平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 的钴酸锂 (LiCoO_2) 粉末、0.3g 的导电剂即乙炔黑、0.8g 的粘合剂即聚偏氟乙烯粉末、适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，配制成正极合剂料浆。

[0181] 将得到的料浆涂布在由厚 $20\ \mu\text{m}$ 的铝箔构成的正极集电体的一面上，然后进行干燥、压延，形成正极活性物质层。接着，将得到的正极片切断成规定形状，得到正极。担载在集电体的一面上的正极活性物质层的厚度为 $70\ \mu\text{m}$ ，其尺寸为 $14.5\text{mm} \times 14.5\text{mm}$ 。在集电体的没有正极活性物质层的面上连接有由铝形成的正极引线。

[0182] (II) 负极的制作

[0183] 首先，在厚 $18\ \mu\text{m}$ 、按 $80\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的尺寸被裁断的压延铜箔（日本制箔株式会社制）的一面上，利用镀覆法，按以下所示，以图 4 所示的图案，形成凹部和被所述凹部区划的多个突出区域。另外，压延铜箔的表面粗糙度为 $1\ \mu\text{m}$ ，相互相邻的凸部的中心间距离为 $1\ \mu\text{m}$ 。

[0184] 首先，在压延铜箔（日本制箔制）上涂布负型光刻蚀剂，采用配置有对角线的长度为 $10\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ 的菱形的图案的负型掩模，曝光铜箔上的刻蚀剂膜，进行显影。在形成的槽中利用电解法使铜粒子析出。然后，除去刻蚀剂，得到具有凹部及被所述凹部区划的突出区域 ($10\ \mu\text{m} (W_b) \times 30 (W_a)\ \mu\text{m}$ 的菱形) 的集电体。

[0185] 形成于压延铜箔的一面上的突出区域的高度 H 为 $8\ \mu\text{m}$ 。此外，沿着第 1 线相邻的突出区域间的距离 W_3 及沿着第 2 线相邻的突出区域间的距离 W_4 分别为 $16\ \mu\text{m}$ 。

[0186] 沿着与突出区域的最大径 W_a 垂直的方向相邻的所述突出区域间的距离 L 为 $12\ \mu\text{m}$ 。

[0187] 与集电体的长度方向平行的轴 D_1 与第 1 线所形成的角度 α 为 70° 。所述轴 D_1 与第 2 线所形成的角度 β 为 70° 。

[0188] 接着，采用图 9 所示的具备电子束加热手段（未图示）的蒸镀装置

[0189] (ULVAC 株式会社制)，在集电体上形成图 1 所示的负极活性物质层。通过从集电体表面的法线方向倾斜规定的角度，从此方向使活性物质蒸镀，形成负极活性物质层（倾斜蒸镀）。

[0190] 将设在蒸镀装置上的气体导管，经由质量流量控制器与氧气瓶连接。从喷嘴以 80sccm 的流量放出纯度 99.7% 的氧气（日本氧株式会社制）。

[0191] 在喷嘴的上方，设置有用于固定负极集电体的固定台。将固定台和水平面的角度 θ_2 设定为 60° 。在固定台上固定按上述制作的负极集电体。这里，以将形成在集电体上的柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向与集电体的长度方向平行的

方式，将负极集电体固定在固定台上。

[0192] 在固定台的垂直下方，设置有要沉积在负极集电体的表面上的靶。作为靶，采用纯度 99.9999% 的硅单质（株式会社高纯度化学研究所制）。

[0193] 将照射在硅单质的靶上的电子束的加速电压设定为 -8kV ，将发射设定在 500mA 。在硅单质的蒸气通过氧气氛后，沉积在被固定于固定台上的负极集电体上。将蒸镀时间设定为 30 分钟。用 30 分钟使负极活性物质沉积在负极集电体上。如此，得到在负极集电体上具备由柱状的含有硅和氧的化合物（硅氧化物）粒子形成的负极活性物质层的负极片。在得到的负极片中，只在集电体的一面形成了活性物质层。另外，将形成的柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的长度（即柱状粒子的集电体的长度方向上的长度）为 $20\ \mu\text{m}$ 。柱状粒子的生长方向的集电体表面的法线方向上的长度为 $20\ \mu\text{m}$ 。将柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向，与突出区域的最大径 W_a 的方向垂直。

[0194] 然后，在负极表面上，利用真空蒸镀法蒸镀了厚 $10\ \mu\text{m}$ 的锂金属薄膜。

[0195] 按 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 的尺寸切断所得到的负极片，得到负极 1A。在负极 1A 的没有负极活性物质层的面上连接镍制的负极引线。

[0196] 利用燃烧法对所得到的负极活性物质层中含有的氧量进行定量，求出所形成的硅氧化物的组成。其结果是，硅氧化物的组成为 $\text{SiO}_{0.5}$ 。

[0197] 接着，用电子显微镜观察了负极 1A 的表面及剖面。

[0198] 表面观察的结果表明，柱状粒子彼此间的连接被抑制，柱状粒子的生长方向和集电体表面的法线方向形成的角度 θ 为 45° 。负极活性物质层的厚度为 $20\ \mu\text{m}$ ，相互相邻的柱状粒子的间距为 $9\ \mu\text{m}$ 。柱状粒子的中心高度处的直径为 $5\ \mu\text{m}$ 。

[0199] 接着，采用水银孔率计（岛津制作所株式会社制的 Autopore III9410），按以下方法测定了负极 1A 的活性物质层的空隙率 P。

[0200] 首先，按 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 的尺寸切断上述负极 1A 中所用的压延铜箔（表面粗糙度： $1\ \mu\text{m}$ 、厚度： $35\ \mu\text{m}$ ），在其表面上利用与上述相同的镀覆法，制成包含凹部及多个突出区域的集电体。在得到的集电体的一面上，按与上述相同的条件，形成具有 $\text{SiO}_{0.5}$ 的组成的柱状粒子，制成试样。

[0201] 从得到的试样的重量中减去集电体的重量，求出活性物质层的重量。从活性物质层的重量及 $\text{SiO}_{0.5}$ 的密度 ($2.29\text{g}/\text{cm}^3$)，求出含在活性物质层中的活性物质粒子的合体积 (VT)。另外，在上述的计算中，将 Si 的实际密度 ($2.33\text{g}/\text{cm}^3$) 和 SiO 的实际密度 ($2.24\text{g}/\text{cm}^3$) 的平均值作为 $\text{SiO}_{0.5}$ 的密度。

[0202] 接着，利用水银孔率计，使水银侵入到试样的活性物质层的空隙中，求出侵入的水银的体积 (VH)。从活性物质层的实际体积 (VT)、和侵入到活性物质层的空隙中的水银的体积 (VH)，求出空隙率 $P(= 100 \times \{VH/(VT+VH)\})$ 。其结果是，活性物质层的空隙率为 34%。

[0203] 以下，归纳负极 1A 的物性。

[0204] （负极集电体）

[0205] 基材（压延铜箔）的厚度： $18\ \mu\text{m}$

[0206] 基材的表面粗糙度： $1\ \mu\text{m}$

- [0207] 基材上的相互相邻的凸部的中心间距离： $1\ \mu\text{m}$
- [0208] 突出区域的横截面的形状：菱形
- [0209] 突出区域的 W_a ： $30\ \mu\text{m}$
- [0210] 突出区域的 W_b ： $10\ \mu\text{m}$
- [0211] 突出区域的高度 H ： $8\ \mu\text{m}$
- [0212] 突出区域间的距离 L ： $12\ \mu\text{m}$
- [0213] 突出区域间的距离 W_3 ： $16\ \mu\text{m}$
- [0214] 突出区域间的距离 W_4 ： $16\ \mu\text{m}$
- [0215] 与集电体的长度方向平行的轴 D_1 与第 1 线所形成的角度 α ： 70°
- [0216] 与集电体的长度方向平行的轴 D_1 与第 2 线所形成的角度 β ： 70°
- [0217] 突出区域的面积比率：25%
- [0218] 线段比率：50%
- [0219] 比值 (L/H)：1.5
- [0220] 比值 (W_a/W_b)：3
- [0221] (负极活性物质层)
- [0222] 组成： $\text{SiO}_{0.5}$
- [0223] 尺寸： $15\text{mm} \times 15\text{mm}$
- [0224] 柱状粒子的生长方向与集电体表面的法线方向所形成的角度 θ ： 45°
- [0225] 厚度 t ： $20\ \mu\text{m}$
- [0226] 柱状粒子的中心高度处的直径： $5\ \mu\text{m}$
- [0227] 空隙率 P ：34%
- [0228] 柱状粒子的生长方向上的长度： $30\ \mu\text{m}$
- [0229] 柱状粒子在集电体表面的法线方向上的长度 (即活性物质层的厚度 t)：
- [0230] $20\ \mu\text{m}$
- [0231] 柱状粒子在集电体的长度方向上的长度： $20\ \mu\text{m}$
- [0232] (III) 电池的组装
- [0233] 在按上述制成的正极和负极之间配置隔膜，得到层叠型的极板组。在得到的极板组中，以正极活性物质层和负极活性物质层经由隔膜相对置的方式配置正极和负极。采用厚 $20\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯制微多孔薄膜 (旭化成株式会社制) 作为隔膜。
- [0234] 将得到的极板组与非水电解质一同插入到由铝层叠薄片构成的电池壳内。作为电解质，是通过以 1.0mol/L 的浓度将 LiPF_6 溶解于按体积比 1 : 1 混合碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 而成的混合溶剂中而配制成的。
- [0235] 在放置了规定的时间后，使电解质分别浸渗在正极活性物质层、负极活性物质层及隔膜中。其后，将正极引线和负极引线从位于电池壳的相互相反方向的开口部分别向外部伸出。在此状态下，使电池壳内减压，同时分别用树脂材料密封电池壳的两方的开口部。如此制成电池。将得到的电池作为电池 1A。
- [0236] 《比较例 1》
- [0237] 除了采用电解铜箔 (Furukawa Circuit Foil 株式会社制，表面粗糙度： $2\ \mu\text{m}$ 、厚： $18\ \mu\text{m}$) 作为负极集电体之外，与实施例 1 相同地制成比较负极 1B。另外，在比较负

极 1B 中，在集电体上没有形成凹部。即，比较负极 1B 的集电体没有凹部及突出区域。

[0238] 接着，切断比较负极 1B，用电子显微镜观察其剖面。而且，与上述相同，采用水银孔率计，求出比较负极 1B 的活性物质层的空隙率 P。

[0239] 以下，归纳比较负极 1B 的物性。

[0240] (负极集电体(电解铜箔))

[0241] 厚度：18 μm

[0242] 表面粗糙度：2 μm

[0243] 相互相邻的凸部的中心间距离：9 μm

[0244] (负极活性物质层)

[0245] 组成： $\text{SiO}_{0.5}$

[0246] 尺寸：15mm \times 15mm

[0247] 柱状粒子的生长方向与集电体表面的法线方向所形成的角度 θ ：45°

[0248] 厚度 t：20 μm

[0249] 相互相邻的柱状粒子的中心间距离：9 μm

[0250] 柱状粒子的中心高度处的直径：5 μm

[0251] 空隙率 P：31%

[0252] 除了采用比较负极 1B 之外，与实施例 1 相同地制成比较电池 1B。

[0253] [评价方法]

[0254] (I) 充放电特性

[0255] 将电池 1A 及比较电池 1B 分别收纳在 20°C 的恒温箱内，按以下的恒流恒压方式对各电池进行了充电。首先，以 1C 速率(所谓 1C 是能够在 1 小时用完全部电池容量的电流值)的恒流将各电池充电到电池电压达到 4.2V。在电池电压达到 4.2V 后，以恒压将各电池充电到电流值达到 0.05C。

[0256] 在暂停 20 分钟后，将充电后的电池，以 1C 速率的高速的恒流放电到电池电压达到 2.5V。在高速的放电后，将各电池再以 0.2C 的恒流，再次放电到电池电压达到 2.5V。在再次放电后，暂停 20 分钟。

[0257] 将上述充放电重复了 500 个循环。图 12 中示出了循环数与总放电容量(高速放电和再放电的合计)的关系。另外，在图 12 中，纵轴即总放电容量(%)以第 10 个循环的总放电容量为基准。

[0258] 此外，按百分比值求出了第 10 个循环中的总放电容量与充电容量的比率。同样，按百分比值求出了第 500 个循环中的总放电容量与充电容量的比率。所得到的值作为充放电效率示于表 1。

[0259] 此外，按百分比值求出了第 10 个循环中的高速放电的放电容量与总放电容量的比例。同样，按百分比值求出了第 500 个循环中的高速放电的放电容量与总放电容量的比例。所得到的值作为高速比率示于表 1。

[0260] 进而，以第 10 个循环中的总放电容量为 100，按百分比值求出了第 500 个循环中的总放电容量与第 10 个循环中的总放电容量的比率。所得到的值作为容量维持率示于表 1。

[0261] 表 1

[0262]

	循环次数 (次)	充放电效率 (%)	高速比率 (%)	容量维持率 (%)
电池 1A	10	99.8	93	100
	500	99.8	87	80
比较电池 1B	10	99.8	93	100
	500	99.2	83	48

[0263] 如表 1 及图 12 所示, 在电池 1A 中, 无论是在第 10 个循环这样的循环初期, 还是在第 500 个循环后, 充放电效率、高速比率及容量维持率都显示出高的值。

[0264] 另一方面, 比较电池 1B 的第 500 个循环中的容量维持率, 与电池 1A 相比显著下降。认为这是因为比较电池 1B 在充电中的膨胀时, 在集电体产生折皱, 或集电体断裂。

[0265] 如上所述, 确认了通过采用本发明的负极, 能够有效地提高循环特性。另外, 在本实施例中, 采用了凹部及突出部具有图 4 所示的图案的集电体。即使在采用按图 4 以外的图案配置有凹部及多个突出区域的集电体的情况下, 例如, 即使角度 α 及角度 β 是 45° 之外的角度, 也可得到与上述相同的效果。

[0266] 《实施例 2》

[0267] 接着, 通过变化突出区域的尺寸, 进行了求出适当的尺寸范围的实验。除了按以下方式变更设在集电体上的突出区域的图案, 同时按以下方式变更负极活性物质层之外, 与实施例 1 相同地制成负极 2A ~ 2D。除了采用负极 2A ~ 2D 之外, 与实施例 1 相同地制成电池 2A ~ 2D。

[0268] (I) 负极 2A

[0269] 将突出区域的横截面的形状设定为 W_a 为 $8\mu\text{m}$ 、 W_b 为 $10\mu\text{m}$ 的菱形。沿着与最大径 W_a 垂直的方向相邻的突出区域间的距离 L 为 $18\mu\text{m}$ 。突出区域的高度 H 为 $6\mu\text{m}$ 。除此之外, 与实施例 1 相同地制成负极集电体 2A。

[0270] 另外, 在负极 2B ~ 2D 中, 突出区域的最大径 W_a 与将柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向垂直, 最大径 W_b 与将柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向平行。在负极 2A 中, 为了方便, 也把与将柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向垂直的方向上的突出区域的最大径设定为 W_a , 把与将柱状粒子的生长方向投影到集电体的表面上时的方向平行的方向上的突出区域的最大径设定为 W_b 。

[0271] 接着, 采用图 10 所示的蒸镀装置, 通过倾斜蒸镀, 在集电体 2A 上形成含有图 7 所示的多个柱状粒子的负极活性物质层。

[0272] 将得到的负极集电体 2A 设置在固定台 91 上。使固定台 91 倾斜到与水平面形成 60° 的角 α 。将照射在硅单质的靶 85 上的电子束的加速电压设定为 -8kV , 将发射设定在 500mA 。将氧气流量设定在 80sccm 。以此状态进行 3 分钟 45 秒的蒸镀, 形成第 1 段的粒子层。

[0273] 接着, 除了使固定台 91 倾斜到与水平面形成 120° 的角度 ($180 - \alpha$) 之外, 在与上述相同的条件下, 在第 1 段的粒子层上形成第 2 段的粒子层。然后, 使固定台的角

度交替地变化为 60° 或 120° ，重复上述的操作，形成含有图 7 所示的由层叠 8 层粒子层而成的层叠体构成的柱状粒子的负极活性物质层。

[0274] 除了按上述形成负极活性物质层之外，与实施例 1 相同地制成负极 2A。活性物质层的厚度 t (层叠体的高度) 为 $20 \mu\text{m}$ 。

[0275] 利用燃烧法对所得到的负极活性物质层中含有的氧量进行定量，求出由含有硅和氧的化合物构成的负极活性物质的组成。其结果是，负极活性物质的组成为 $\text{SiO}_{0.5}$ 。

[0276] (II) 负极 2B

[0277] 除了将突出区域的横截面的形状设定为 W_a 为 $10 \mu\text{m}$ 、 W_b 为 $10 \mu\text{m}$ 的菱形，将突出区域间的距离 L 规定为 $18 \mu\text{m}$ ，将突出区域的高度 H 规定为 $6 \mu\text{m}$ 之外，与实施例 1 相同地制成负极集电体 2B。

[0278] 在得到的负极集电体 2B 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 2B。

[0279] (III) 负极 2C

[0280] 除了将突出区域的横截面的形状设定为 W_a 为 $40 \mu\text{m}$ 、 W_b 为 $10 \mu\text{m}$ 的菱形，将突出区域间的距离 L 规定为 $18 \mu\text{m}$ ，将突出区域的高度 H 规定为 $6 \mu\text{m}$ 之外，与实施例 1 相同地制成负极集电体 2C。

[0281] 在得到的负极集电体 2C 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 2C。

[0282] (IV) 负极 2D

[0283] 除了将突出区域的横截面的形状规定为 W_a 为 $45 \mu\text{m}$ 、 W_b 为 $10 \mu\text{m}$ 的菱形，将突出区域间的距离 L 规定为 $18 \mu\text{m}$ ，将突出区域的高度 H 规定为 $6 \mu\text{m}$ 之外，与实施例 1 相同地制成负极集电体 2D。

[0284] 在得到的负极集电体 2D 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 2D。

[0285] 表 2 中示出了负极 2A ~ 2D 中所用的集电体 2A ~ 2D 的物性值，表 3 中示出了负极 2A ~ 2D 的活性物质层的物性值。

[0286] 表 2

[0287]

	集电体 2A	集电体 2B	集电体 2C	集电体 2D
突出区域的 W_a	$8 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$40 \mu\text{m}$	$45 \mu\text{m}$
突出区域的 W_b	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 L	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$
突出区域的高度 H	$6 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_3	$13 \mu\text{m}$	$14 \mu\text{m}$	$34 \mu\text{m}$	$37 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_4	$13 \mu\text{m}$	$14 \mu\text{m}$	$34 \mu\text{m}$	$37 \mu\text{m}$
D_1 与第 1 线所形成的角度 α	39°	45°	76°	77°
D_1 与第 2 线所形成的角度 β	39°	45°	76°	77°
突出区域的面积比率	17.9%	17.9%	17.9%	17.9%
线段比率	41.7%	41.7%	41.7%	41.7%
比值 (L/H)	3	3	3	3
比值 (W_a/W_b)	0.8	1	4	4.5

[0288] 表 3

[0289]

	负极 2A	负极 2B	负极 2C	负极 2D
负极活性物质的组成	SiO _{0.5}	SiO _{0.5}	SiO _{0.5}	SiO _{0.5}
负极活性物质层的厚度 t	20 μm	20 μm	20 μm	20 μm
负极活性物质层的尺寸	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm
柱状粒子的生长方向与集电体表面的法线方向形成的角度 θ	0°	0°	0°	0°
负极活性物质层的空隙率 P	32%	34%	45%	45%

[0290] 与实施例 1 相同地测定了电池 2A ~ 2D 的 500 个循环后的容量维持率。结果见表 4。

[0291] 表 4

[0292]

	电池 2A	电池 2B	电池 2C	电池 2D
容量维持率	65%	75%	73%	62%

[0293] 从电池 2A ~ 2D 的结果得出，只要菱形的对角线 W_a 和 W_b 的比值 (W_a/W_b) 为 1 ~ 4，就能得到良好的循环特性。

[0294] 另一方面，在比值 (W_a/W_b) 小于 1、或大于 4 的情况下，循环特性稍微下降。如果比值 (W_a/W_b) 小于 1，则活性物质的空隙率降低，在活性物质膨胀时相邻的活性物质碰撞，一部分活性物质从集电体剥离，因此认为循环特性稍微下降。如果比值 (W_a/W_b) 大于 4，则活性物质粒子的与 W_a 平行的方向的径增大，在活性物质膨胀时，与活性物质粒子的 W_a 平行的方向的变形增大。因此，认为因活性物质产生裂纹、或从集电体剥离，使循环特性稍微下降。

[0295] 《实施例 3》

[0296] 接着，进行了求出突出区域的面积比率及线段比率的适当范围的实验。

[0297] 对于突出区域的面积比率及线段比率，通过变化沿着与最大径 W_a 垂直的方向相邻的突出区域间的距离 L 进行了调节。

[0298] 按以下方式变更设在集电体上的菱形的突出区域的图案，制成负极 3A ~ 3D。除了采用负极 3A ~ 3D 之外，与实施例 1 相同地制成电池 3A ~ 3D。

[0299] (I) 负极 3A

[0300] 除了将突出区域的横截面的形状规定为 W_a 为 20 μm、 W_b 为 10 μm 的菱形，将突出区域间的距离 L 规定为 7 μm，将突出区域的高度 H 规定为 3.5 μm 之外，与实施例 1 相同地制成负极集电体 3A。

[0301] 在得到的负极集电体上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 3A。

[0302] (II) 负极 3B

[0303] 除了将突出区域间的距离 L 规定为 10 μm，将突出区域的高度 H 规定为 5 μm 之外，与负极 3A 相同地制成负极集电体 3B。

[0304] 在得到的负极集电体 3B 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 3B。

[0305] (III) 负极 3C

[0306] 除了将突出区域间的距离 L 规定为 27 μm，将突出区域的高度 H 规定为 6 μm 之外，与负极 3A 相同地制成负极集电体 3C。

[0307] 在得到的负极集电体 3C 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 3C。

[0308] (IV) 负极 3D

[0309] 除了将突出区域间的距离 L 规定为 $30\ \mu\text{m}$ ，将突出区域的高度 H 规定为 $6\ \mu\text{m}$ 之外，与负极 3A 相同地制成负极集电体 3D。

[0310] 在得到的负极集电体 3D 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 3D。

[0311] 表 5 中示出了负极 3A ~ 3D 中所用的集电体 3A ~ 3D 的物性值，表 6 中示出了负极 3A ~ 3D 的活性物质层的物性值。

[0312] 表 5

[0313]

	集电体 3A	集电体 3B	集电体 3C	集电体 3D
突出区域的 W_a	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$
突出区域的 W_b	$10\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$
突出区域间的距离 L	$7\ \mu\text{m}$	$10\ \mu\text{m}$	$27\ \mu\text{m}$	$30\ \mu\text{m}$
突出区域的高度 H	$3.5\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m}$	$6\ \mu\text{m}$	$6\ \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_3	$16\ \mu\text{m}$	$17\ \mu\text{m}$	$23\ \mu\text{m}$	$24\ \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_4	$16\ \mu\text{m}$	$17\ \mu\text{m}$	$23\ \mu\text{m}$	$24\ \mu\text{m}$
D_1 与第 1 线所形成的角度 α	63°	63°	63°	63°
D_1 与第 2 线所形成的角度 β	63°	63°	63°	63°
突出区域的面积比率	40%	30%	10%	9%
线段比率	70%	60%	35%	33%
比值 (L/H)	2	2	4.5	5
比值 (W_a/W_b)	2	2	2	2

[0314] 表 6

[0315]

	负极 3A	负极 3B	负极 3C	负极 3D
负极活性物质的组成	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$
负极活性物质层的尺寸	$15\text{mm} \times 15\text{mm}$	$15\text{mm} \times 15\text{mm}$	$15\text{mm} \times 15\text{mm}$	$15\text{mm} \times 15\text{mm}$
负极活性物质层的厚度 t	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$	$20\ \mu\text{m}$
柱状粒子的生长方向与集电体表面的法线方向形成的角度 θ	0°	0°	0°	0°
负极活性物质层的空隙率 P	32%	34%	35%	32%

[0316] 与实施例 1 相同地测定了电池 3A ~ 3D 的 500 个循环后的容量维持率。结果见表 7。

[0317] 表 7

[0318]

	电池 3A	电池 3B	电池 3C	电池 3D
容量维持率	64%	73%	75%	62%

[0319] 从电池 3A ~ 3D 的结果得出，当突出区域在突出区域的面积和凹部的面积的合计中所占的面积为 10 ~ 30% 的情况下，循环特性特别优良。此外，在所述合计长度相对于以与突出区域重复的部分的合计长度的比例达到最长的方式描绘在集电体上的线段的总长的比例为 35 ~ 60% 的情况下，循环特性特别优良。

[0320] 另一方面，负极 3A 的突出区域的面积比率和线段比率高。其结果是，包含形成于突出区域的上部的活性物质粒子的活性物质层的空隙率降低，在活性物质膨胀时，相邻的活性物质粒子彼此碰撞，活性物质粒子从集电体剥离，因此认为循环特性稍微下降。

[0321] 负极 3D 的突出区域的面积比率和线段比率低。也就是说，在活性物质的斜角蒸

镀中，成为突出区域的影子的面积小，在突出区域之外的部分也形成活性物质。因此，负极活性物质层的空隙率 P 下降。因而，即使在负极 3D 中，也与负极 3A 同样，在活性物质膨胀时，相邻的活性物质粒子彼此碰撞，活性物质粒子从集电体剥离，因此认为循环特性稍微下降。

[0322] 《实施例 4》

[0323] 接着，进行了求出突出区域高度的适当范围的实验。

[0324] 除了按以下方式变更突出区域的形状和其高度之外，与实施例 2 相同地制成负极 4A ~ 4E。除了采用负极 4A ~ 4E 之外，与实施例 1 相同地制成电池 4A ~ 4E。

[0325] (I) 负极 4A

[0326] 除了将突出区域的横截面的形状规定为 W_a 为 $20 \mu\text{m}$ 、 W_b 为 $10 \mu\text{m}$ 的菱形，将突出区域间的距离 L 规定为 $18 \mu\text{m}$ ，将突出区域的高度 H 规定为 $12 \mu\text{m}$ 之外，与实施例 1 相同地制成负极集电体 4A。

[0327] 在得到的负极集电体 4A 上，与负极 2A 相同地形成负极活性物质层，制成负极 4A。

[0328] (II) 负极 4B

[0329] 除了将突出区域的高度 H 规定为 $9 \mu\text{m}$ 之外，与负极 4A 相同地制成负极 4B。

[0330] (III) 负极 4C

[0331] 除了将突出区域的高度 H 规定为 $6 \mu\text{m}$ 之外，与负极 4A 相同地制成负极 4C。

[0332] (IV) 负极 4D

[0333] 除了将突出区域的高度 H 规定为 $3 \mu\text{m}$ 之外，与负极 4A 相同地制成负极 4D。

[0334] (V) 负极 4E

[0335] 除了将突出区域的高度 H 规定为 $2 \mu\text{m}$ 之外，与负极 4A 相同地制成负极 4E。

[0336] 表 8 中示出了负极 4A ~ 4E 中所用的集电体 4A ~ 4E 的物性值，表 9 中示出了负极 4A ~ 4E 的活性物质层的物性值。

[0337] 表 8

[0338]

	集电体 4A	集电体 4B	集电体 4C	集电体 4D	集电体 4E
突出区域的 W_a	$20 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m}$
突出区域的 W_b	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$	$10 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 L	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$	$18 \mu\text{m}$
突出区域的高度 H	$12 \mu\text{m}$	$9 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m}$	$2 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_3	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$
突出区域间的距离 W_4	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$	$19 \mu\text{m}$
D_1 与第 1 线所形成的角度 α	63°	63°	63°	63°	63°
D_1 与第 2 线所形成的角度 β	63°	63°	63°	63°	63°
突出区域的面积比率	18%	18%	18%	18%	18%
线段比率	42%	42%	42%	42%	42%
比值 (L/H)	1.5	2	3	6	9
比值 (W_a/W_b)	2	2	2	2	2

[0339] [0339] 表 9

[0340]

	负极 4A	负极 4B	负极 4C	负极 4D	负极 4E
负极活性物质的组成	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$	$\text{SiO}_{0.5}$
负极活性物质的尺寸	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm	15mm×15mm
负极活性物质层的厚度 t	20 μm	20 μm	20 μm	20 μm	20 μm
柱状粒子的生长方向和集电表面的法线方向形成的角度 θ	0°	0°	0°	0°	0°
负极活性物质层的空隙率 P	42%	42%	39%	32%	29%

[0341] 与实施例 1 相同地测定了电池 4A ~ 4E 的 500 个循环后的容量维持率。结果见表 10。

[0342] 表 10

[0343]

	电池 4A	电池 4B	电池 4C	电池 4D	电池 4E
容量维持率	82%	82%	80%	72%	60%

[0344] 从电池 4A ~ 4E 的结果得出，只要沿着与突出区域的最大径 W_a 垂直的方向相邻的突出区域间的距离 L 与突出区域的高度 H 的比值 (L/H) 在 6 以下，循环特性就特别优良。

[0345] 另一方面，在包含负极 4E 的电池 4E 中，循环特性稍微下降。在负极 4E 的集电体中，突出区域的高度低，比值 (L/H) 大。因此，在斜角蒸镀中成为突出区域的影子的面积小，在突出区域之外的部分上也形成活性物质，活性物质层的空隙率降低。所以，在负极 4E 中，在活性物质膨胀时，相邻的活性物质粒子彼此碰撞，活性物质粒子从集电体剥离，因此认为循环特性稍微下降。

[0346] 电池 4A 和 4B 显示出相同的容量维持率。认为这是起因于电池 4A 和 4B 的空隙率 P 为相同的值。空隙率 P 由斜角蒸镀中的成为突出区域的影子的面积决定，但在比值 (L/H) 在 2 以下时，空隙率为同等程度。负极集电体 4A 的包含突出区域的厚度为 $42\ \mu\text{m}$ ，负极集电体 4B 的该厚度为 $36\ \mu\text{m}$ 。负极集电体 4A 比负极集电体 4B 厚 $6\ \mu\text{m}$ ，因此电池 4A 的每单位体积的电池容量，与电池 4B 的电池容量相比减小。因此，优选比值 (L/H) 在 2 以上。

[0347] 《实施例 5》

[0348] 在本实施例中，通过变化构成负极活性物质层的柱状粒子中包含的粒子层的层叠数，得到负极 5A ~ 5C。采用负极 5A ~ 5C，与实施例 1 相同地制成电池 5A ~ 5C。

[0349] 在负极 5A ~ 5C 中，采用负极集电体 4C 作为负极集电体。

[0350] (I) 负极 5A

[0351] 基本上与实施例 2 相同，除了将粒子层的层叠数规定为 30 层之外，与实施例 2 相同地形成负极活性物质层。具体是，按以下方法形成负极活性物质层。

[0352] 将负极集电体 4C 设置在固定台 91 上。使固定台 91 倾斜到与水平面形成 60° 的角 α 。将照射在硅单质的靶 85 上的电子束的加速电压设定为 -8kV ，将发射设定在 500mA 。将氧气的流量设定为 80sccm 。在此状态下进行 1 分钟的蒸镀，形成第 1 段的粒子层。

[0353] 接着，除了使固定台 91 倾斜到与水平面形成 120° 的角度 ($180 - \alpha$) 之外，在与上述相同的条件下，在第 1 段的粒子层上形成第 2 段的粒子层。然后，使固定台的角度交替地变化为 60° 或 120° ，重复上述的操作，形成包含图 8 所示的通过层叠 30 层粒子层而成的层叠体的负极活性物质层。

[0354] (II) 负极 5B

[0355] 除了将蒸镀时间变更为 30 秒之外，与负极 5A 相同地制成负极 5B。在负极 5B 中，层叠体中包含的粒子层的层叠数为 60 层。

[0356] (III) 负极 5C

[0357] 除了将蒸镀时间变更为 20 秒之外，与负极 5A 相同地制成负极 5C。在负极 5C 中，层叠体中包含的粒子层的层叠数为 90 层。

[0358] 关于负极 5A ~ 5C，利用燃烧法对所得到的负极活性物质层中含有的氧量进行

定量，求出由含有硅和氧的化合物构成的负极活性物质的组成。其结果是，在所有的负极中，负极活性物质的组成都为 $\text{SiO}_{0.5}$ 。此外，负极 5A ~ 5C 的活性物质层的厚度（层叠体的高度）都为 $20 \mu\text{m}$ 。

[0359] 与实施例 1 相同地测定了电池 5A ~ 5C 的 500 个循环后的容量维持率。

[0360] 结果见表 11。

[0361] 表 11

[0362]

	电池 5A	电池 5B	电池 5C
容量维持率	80%	81%	80%

[0363] 从电池 5A ~ 5C 的结果得出，即使增加层叠体中包含的粒子层的层叠数，也可得到优良的循环特性。

[0364] 根据本发明，例如能够提供一种循环特性优良的高容量的锂二次电池。这样的锂二次电池例如可用作便携式电子设备用的电源。

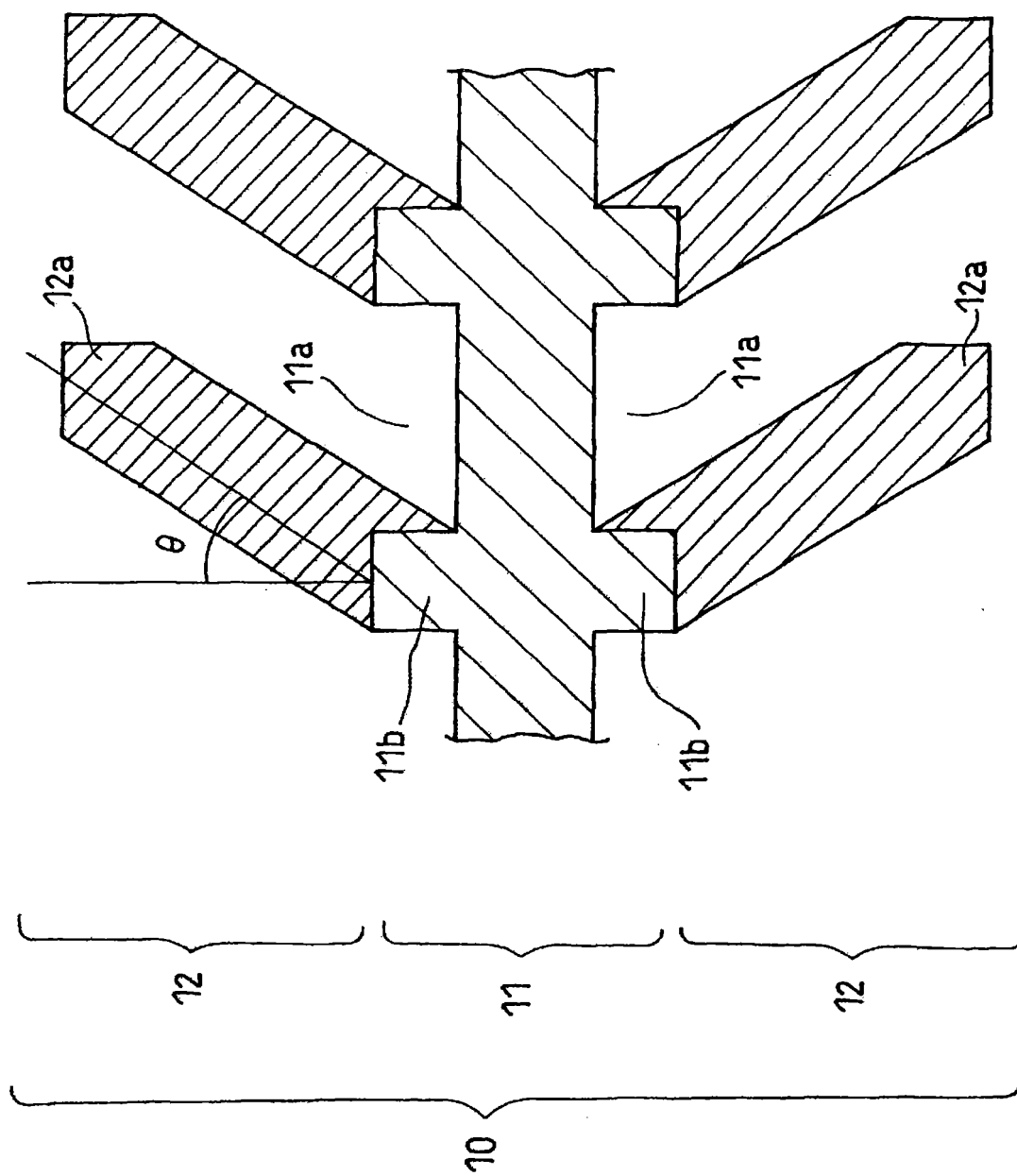


图1

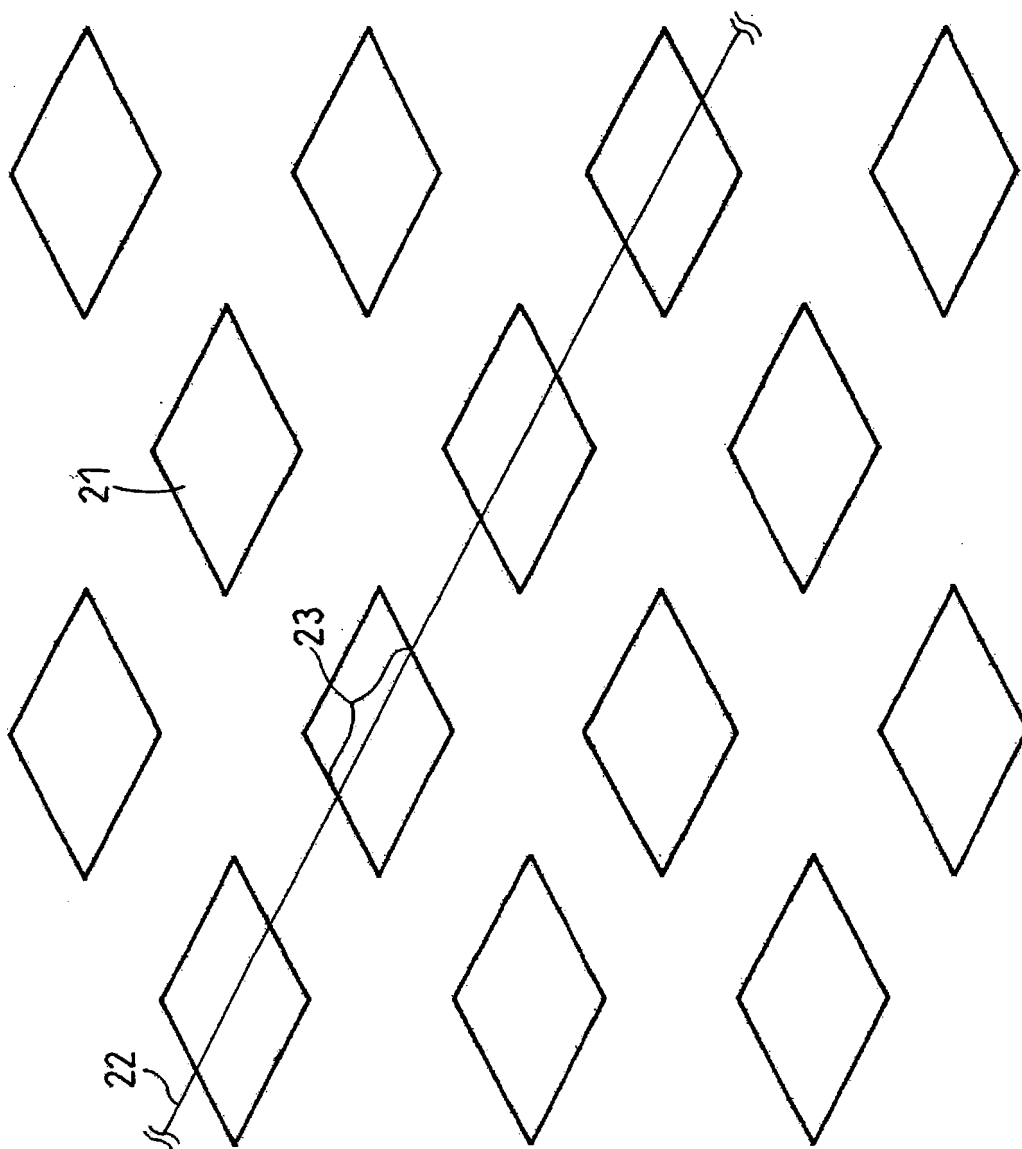


图2

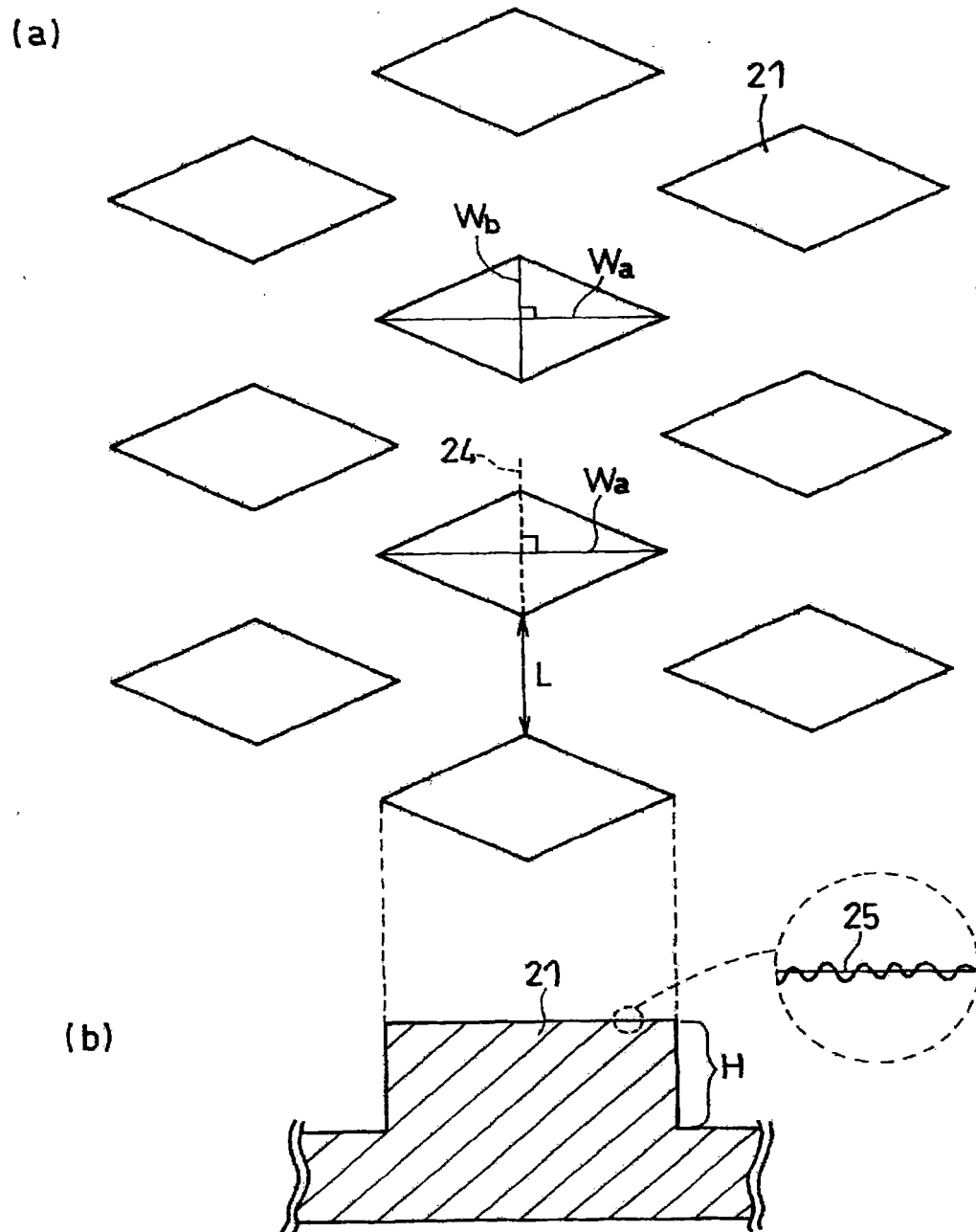


图 3

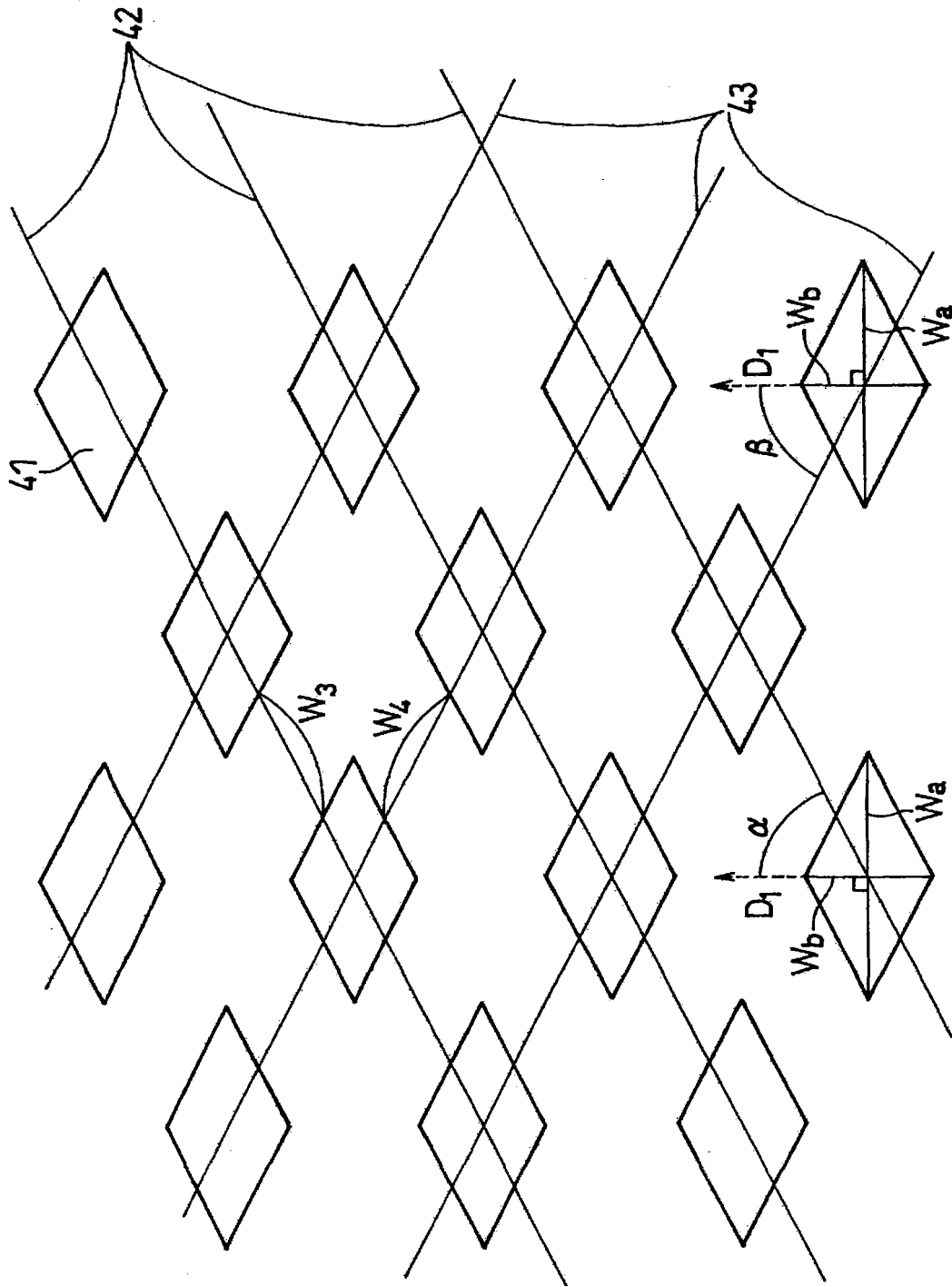


图4

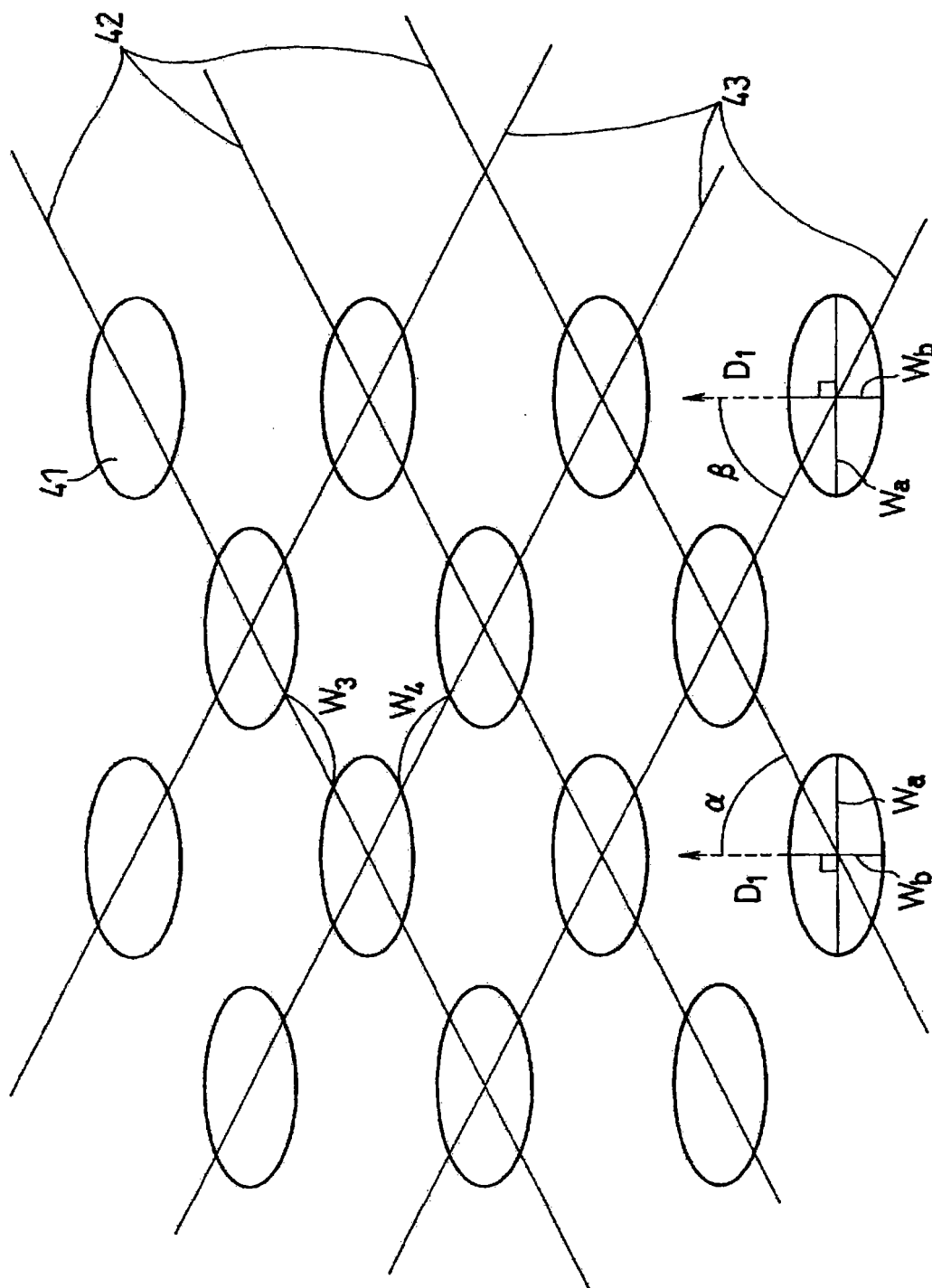


图5

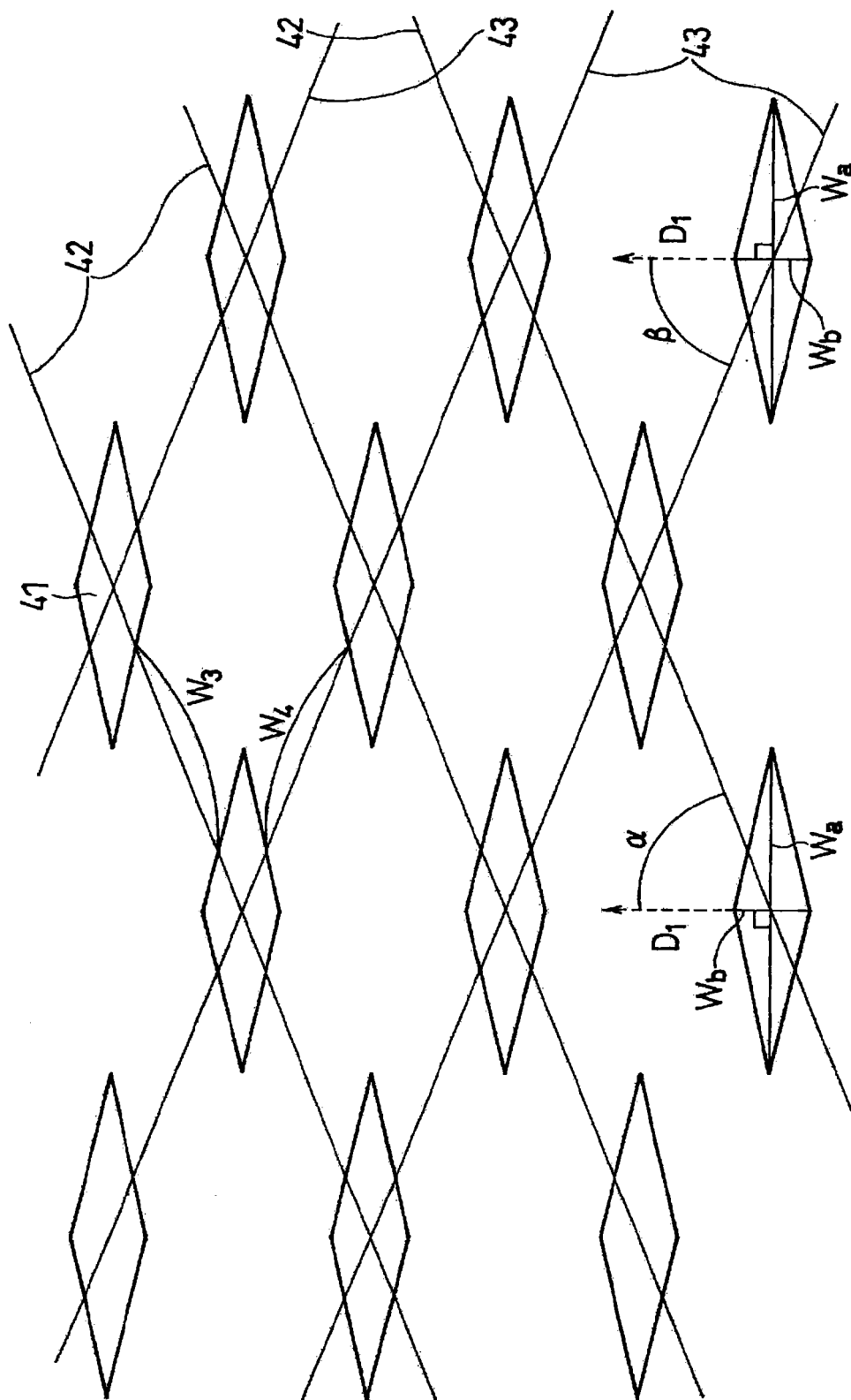


图6

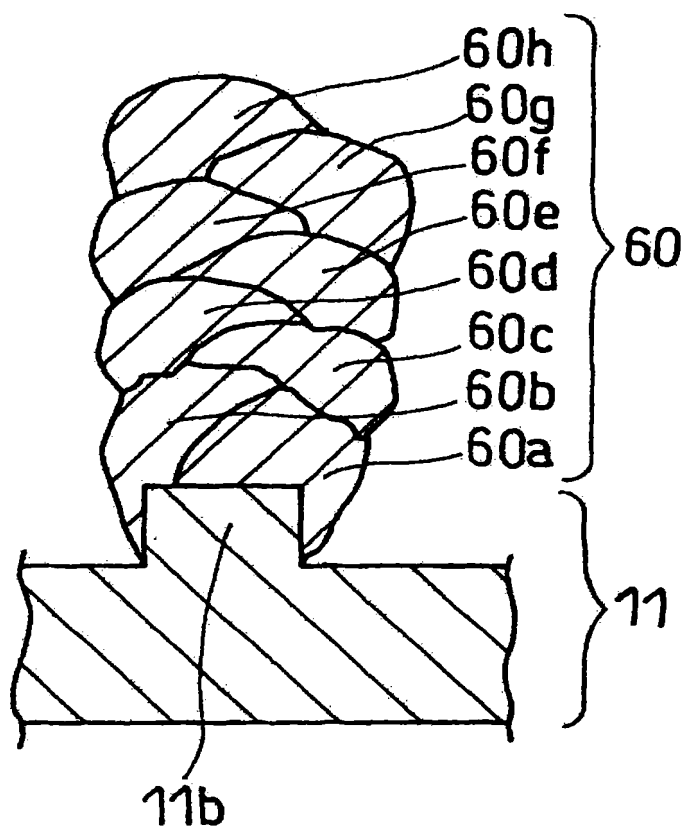


图 7

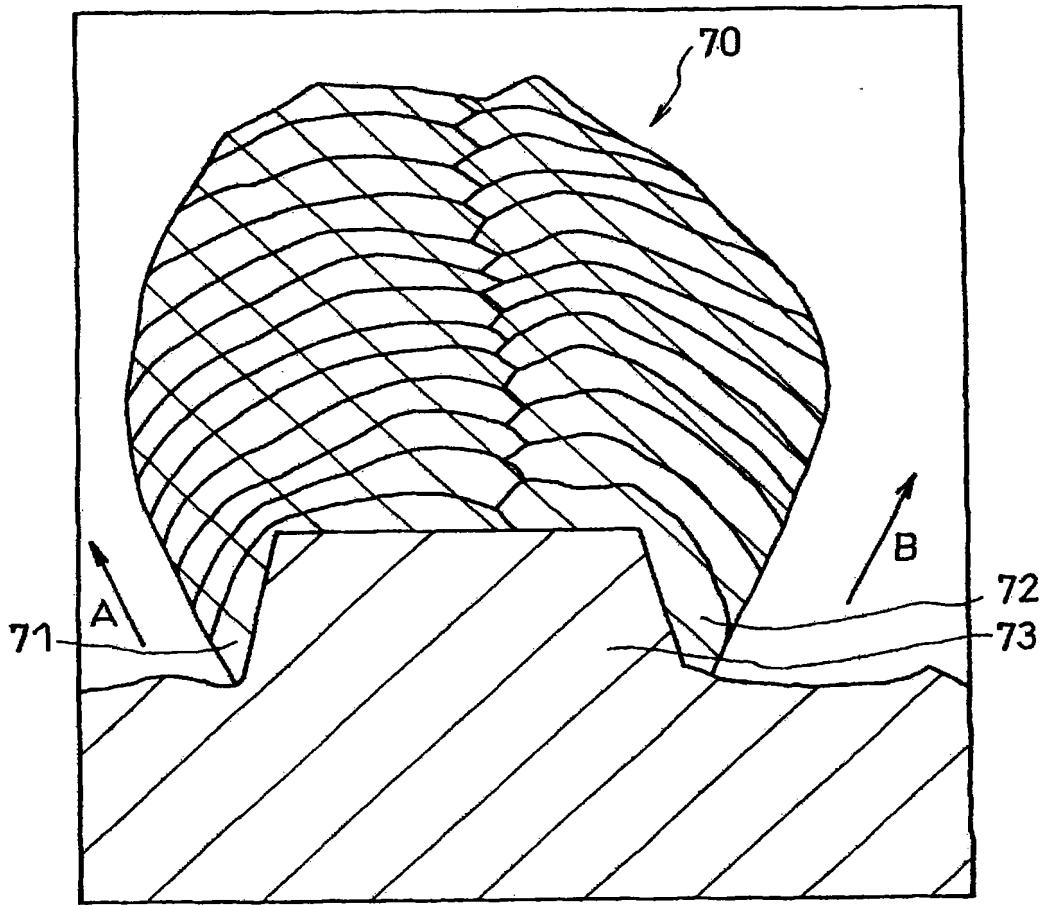


图 8

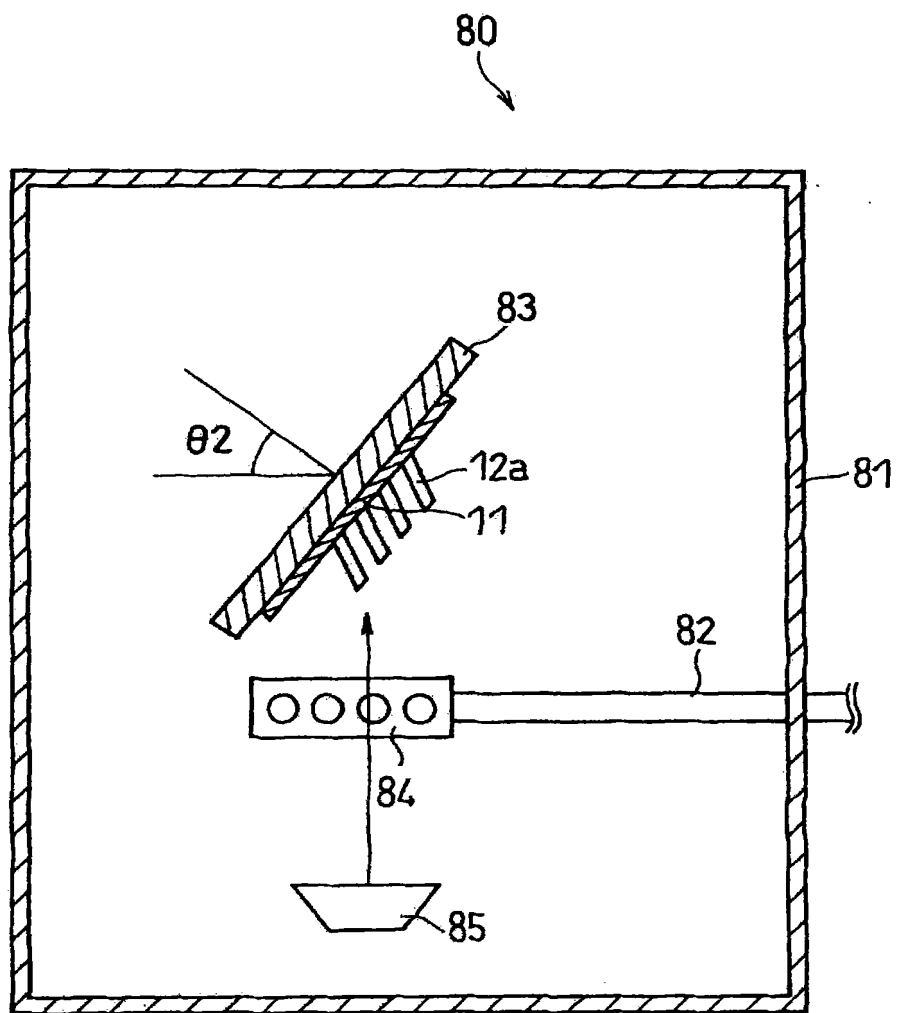


图 9

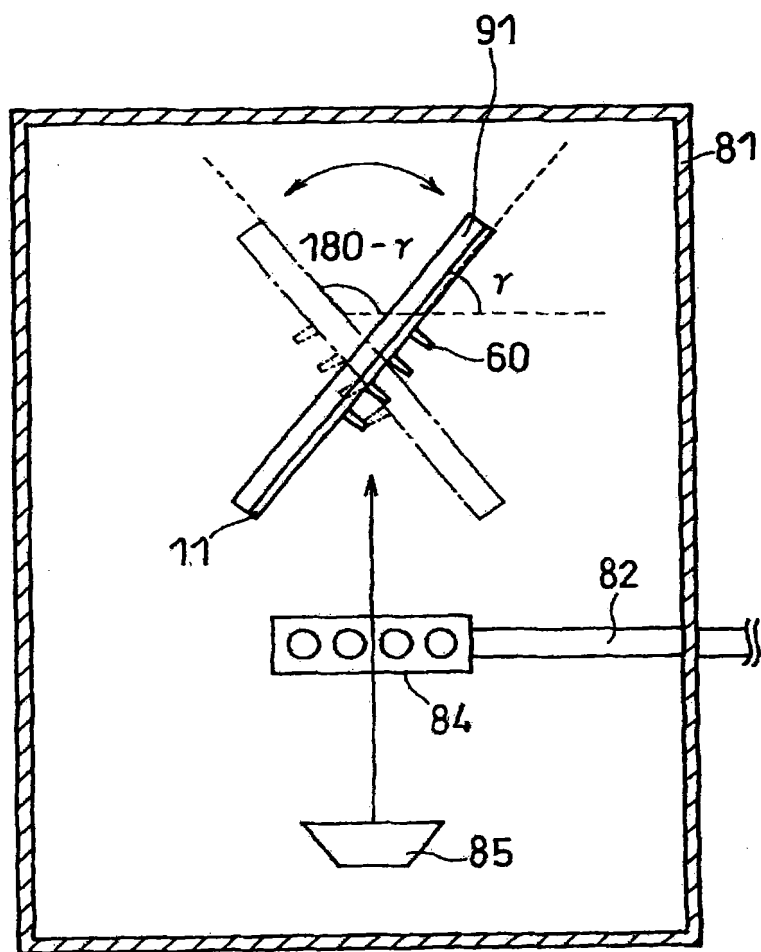
90

图 10

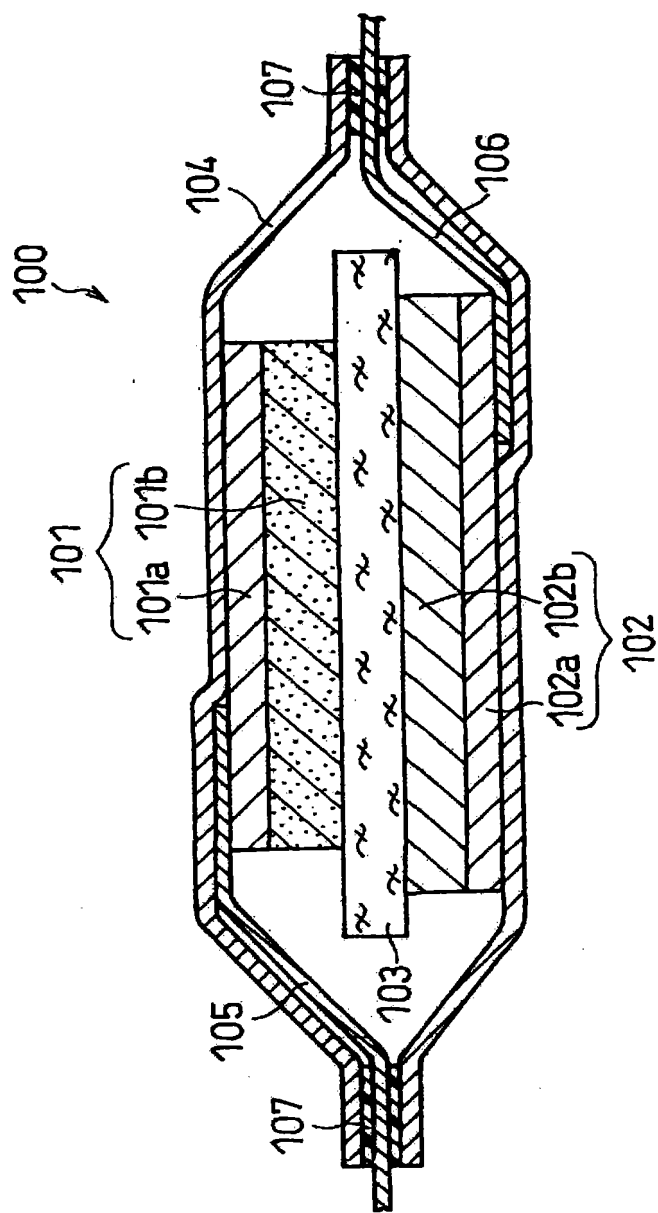


图11

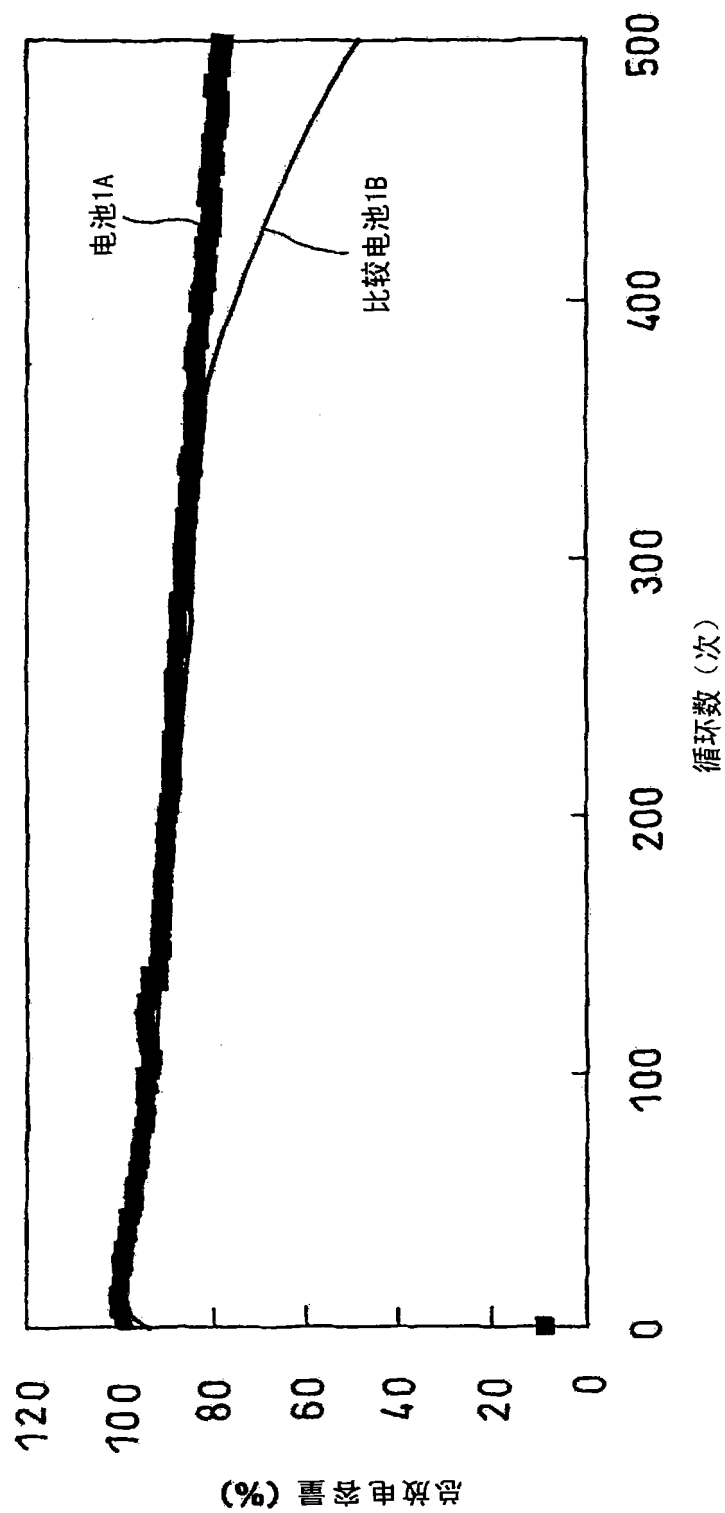


图12