

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880001688.8

[43] 公开日 2009 年 11 月 18 日

[51] Int. Cl.
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)
H01M 10/44 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101584076A

[22] 申请日 2008.1.10

[21] 申请号 200880001688.8

[30] 优先权

[32] 2007. 1. 11 [33] JP [31] 003006/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/050161 2008.1.10

[87] 国际公布 WO2008/084818 日 2008.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2009.7.3

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 宇贺治正弥 井上薰 白根隆行

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 陈建全

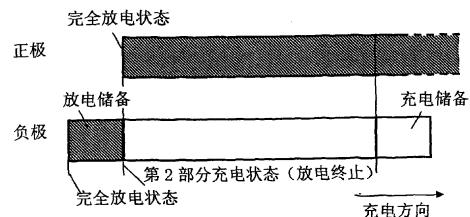
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 8 页

[54] 发明名称

锂二次电池

[57] 摘要

本发明涉及锂二次电池，其具备正极、负极以及具有锂离子传导性且介于正极和负极之间的非水电解质，正极具有嵌入/脱嵌锂离子的正极活性物质，负极具有包含选自硅和锡之中的至少一种元素的负极活性物质，在用规定的充电方法充电后的锂二次电池的完全充电状态下，正极活性物质和负极活性物质分别为第 1 部分充电状态，在用规定的放电方法放电后的锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质为第 2 部分充电状态。通过这样组合正极活性物质的充电状态和负极活性物质的充电状态进行电池设计，可提供充放电循环特性优良的锂二次电池。



1、一种锂二次电池，其具备：

正极，其具有嵌入/脱嵌锂离子的正极活性物质；

负极，其具有包含硅和锡中的至少一种元素的负极活性物质；以及

非水电解质，其具有锂离子传导性，且介于所述正极和所述负极之间；

其中，在用规定的充电方法充电后的所述锂二次电池的完全充电状态下，所述正极活性物质和所述负极活性物质分别为第1部分充电状态，

在用规定的放电方法放电后的所述锂二次电池的完全放电状态下，所述负极活性物质为第2部分充电状态。

2、根据权利要求1所述的锂二次电池，其中，在所述锂二次电池的所述完全充电状态下，所述负极活性物质的充电状态为90%以下。

3、根据权利要求1所述的锂二次电池，其中，所述规定的充电方法是下述的方法：用所述锂二次电池的放电容量值的1/5以下的电流值将所述锂二次电池恒流充电到规定的充电终止电压的方法。

4、根据权利要求1所述的锂二次电池，其中，所述规定的放电方法是下述的方法：用所述锂二次电池的放电容量值的1/5以下的电流值将所述锂二次电池恒流放电到规定的放电终止电压的方法。

5、根据权利要求1所述的锂二次电池，其中，通过对所述负极供给锂，在所述锂二次电池的完全放电状态下，将所述负极活性物质调整到部分充电状态。

6、根据权利要求5所述的锂二次电池，其中，所述负极活性物质是 SiO_x ，其通过对所述负极供给锂而成为 Li_aSiO_x ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$ ， $0 < a \leq (x + 0.5)$ 。

7、根据权利要求 1 所述的锂二次电池，其中，在所述锂二次电池的所述完全放电状态下，所述负极活性物质的充电状态为 10%以上。

8、根据权利要求 1 所述的锂二次电池，其还具备用于提高所述负极活性物质的被覆膜的粘性的添加剂。

9、根据权利要求 8 所述的锂二次电池，其中，所述添加剂是碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯和氟代碳酸亚乙酯中的至少任何一种。

10、根据权利要求 8 所述的锂二次电池，其中，在所述锂二次电池的所述完全放电状态下，所述负极活性物质的充电状态为 5%以上。

锂二次电池

技术领域

本发明涉及将含有硅、锡中的至少任何一种元素的活性物质用于负极且充放电循环优良的锂二次电池。

背景技术

近年来，随着个人计算机、手机等轻便设备的开发，作为其电源的电池的需求不断增加。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。

针对此要求，对于正极及负极的各自来说，一直在新开发具有高容量密度的活性物质。其中可得到非常高的容量密度的硅（Si）或锡（Sn）的单质、合金或氧化物，被认为有希望作为负极活性物质。

可是，在采用这些负极活性物质的锂二次电池中，存在不能得到充分的充放电循环特性的问题。具体地讲，采用氧化硅 SiO_x ($x=0.3$) 作为负极活性物质。采用通常的锂二次电池所用的钴酸锂（ LiCoO_2 ）作为正极活性物质。采用含有六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）的碳酸亚乙酯（EC）和碳酸甲乙酯（EMC）的混合溶液作为电解质。制作采用了上述材料的卷绕式锂二次电池。当按充放电电流为 1.0C、充电终止电压为 4.2V、放电终止电压为 2.5V 的条件，对该电池反复进行充放电时，在 100 个循环左右产生大的容量劣化。

为了避免上述问题，优选使负极的放电电位尽可能低。例如，专利文献 1 中关于采用氧化硅（ SiO ）作为负极活性物质的锂二次电池，公开了通过将负极的放电终止电位相对于锂参比极控制在 0.6V 以下，可抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。

但是，如专利文献 1 所述，当为了相对于锂参比极控制采用了 SiO 的负极的放电电位，而在电池内设置锂参比极时，使电池构成变得复杂，因此不利于实用性。也就是说，在电池中除了正极端子、负极端子，还需要第 3 个电极端子。此外，当从正负极活性物质无劣化的充

放电循环的初期开始重复充放电循环时，伴随着正负极各自的活性物质的劣化，正负极各自可使用的电位范围也变化。因此即使以正极为基准以负极的放电终止电位达到 0.6V 以下的方式设定放电终止电压，也难以判断负极的放电终止电位是否维持在 0.6V 以下。这样，难以通过电池电压的测定来检测负极的充放电状态，抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。

专利文献 1：日本特开平 11-233155 号公报

发明内容

本发明涉及将含有硅、锡中的至少任何一种元素的活性物质作为负极且充放电循环优良的锂二次电池。

本发明的锂二次电池具备：正极、负极以及具有锂离子传导性且介于正极和负极之间的非水电解质。正极具有嵌入/脱嵌锂离子的正极活性物质。负极具有含有选自硅和锡之中的至少 1 种元素的负极活性物质。而且，在用规定的充电方法充电后的锂二次电池的完全充电状态下，正极活性物质和负极活性物质分别为第 1 部分充电状态。此外，在用规定的放电方法放电后的锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质为第 2 部分充电状态。通过这样组合正极活性物质和负极活性物质的充电状态，能够抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。通过这样组合正极活性物质的充电状态和负极活性物质的充电状态来进行电池设计，能够提供充放电循环特性优良的锂二次电池。

附图说明

图 1 是本发明的实施方式的锂二次电池的概要剖视图。

图 2 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池的负极的充电状态和其电阻率的关系的示意图。

图 3 是表示该锂二次电池的充电中的正极、负极的电位变化的示意图。

图 4 是表示该锂二次电池的充电终止时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 5 是表示该锂二次电池的放电中的正极、负极的电位变化的示意图。

图 6 是表示该锂二次电池的放电终止时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 7A 是表示该锂二次电池的组装时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 7B 是表示该锂二次电池的放电终止时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 8 是表示本发明的实施方式 1 的另一锂二次电池的组装时或放电终止时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 9A 是表示本发明的实施方式 1 的又一锂二次电池的组装时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 9B 是表示本发明的实施方式 1 中的又另一锂二次电池的放电终止时的正极、负极中的锂离子的存在状态的示意图。

图 10 是本发明的实施例中的非水电解质二次电池用负极的制造装置的概要构成图。

图 11 是采用图 10 的装置制作的负极的概略剖视图。

图 12 是在本发明的实施例中用于对负极供给锂的真空蒸镀单元的概要构成图。

图 13 是表示图 12 所示的真空蒸镀单元的锂蒸镀喷嘴的构成的示意剖视图。

图 14 是表示本发明的实施例的各试样的负极中的 x 值、a 值的图示。

符号说明

1—锂二次电池，10—正极，10A—正极集电体，10B—正极活性物质层，11—负极，11A—负极集电体，11B—负极活性物质层，11C—凸部，12—隔膜，13—外壳，14—正极引线，15—负极引线，20、81—真空容器，21—开卷辊，22—冷却罐，23A、23B—棒加热器，24—铜坩埚，25—锂蒸镀喷嘴，25A—整流板，26—气体喷嘴，27—气量控制部，28—热电偶，29—锂蒸气，29A—锂，30—卷取辊，31、86—真空泵，41、42—线，80—制造装置，82—气体导入配管，83—固定台，84—喷嘴，85—蒸镀单元，87—活性物质块，87A、87B、87C—柱状体部

具体实施方式

以下，参照附图对本发明的实施方式进行说明。另外本发明并不限定于以下的内容。

(实施方式 1)

图 1 是表示作为本发明的实施方式的锂二次电池的一例子的层叠式电池的构成的概要的剖视图。在锂二次电池 1 中，正极 10、负极 11 和介于它们之间的隔膜 12 重合而构成极板组。该极板组和具有锂离子传导性的非水电解质(未图示出来)被收容在外壳 13 的内部。非水电解质浸渍在隔膜 12 中并介于正极 10 和负极 11 之间。

正极 10 由正极集电体 10A、和附载在正极集电体 10A 上的正极活性物质层 10B 构成。负极 11 由负极集电体 11A 和附载在负极集电体 11A 上的负极活性物质层 11B 构成。正极活性物质层 10B 通常由正极活性物质、导电助剂和粘合剂构成，但也可以只由正极活性物质构成。此外，负极活性物质层 11B 通常由负极活性物质、导电助剂和粘合剂构成，但也可以只由负极活性物质构成。

正极集电体 10A、负极集电体 11A 分别与正极引线 14 及负极引线 15 的一端连接。正极引线 14 及负极引线 15 的另一端分别向外壳 13 的外部导出。

正极活性物质层 10B 含有能够嵌入/脱嵌锂离子的正极活性物质。作为这样的材料，例如可列举出：钴酸锂(LiCoO₂)、镍酸锂(LiNiO₂)、锰酸锂(LiMn₂O₄)等，但也不限于这些。作为正极集电体 10A，可采用 Al、Al 合金、Ni、Ti 等。

负极活性物质层 11B 含有负极活性物质，该负极活性物质含有选自硅(Si)、锡(Sn)之中的至少 1 种元素。作为这样的负极活性物质，例如，可采用 Si、Sn 的单质、SiO_x ($0.05 < x < 1.95$)、SnO_y ($0 < y \leq 2$) 等氧化物或者对这些任何一种材料用选自 B、Mg、Ni、Ti、Mo、Co、Ca、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、Ta、V、W、Zn、C、N、Sn 之中的至少 1 种元素置换其一部分而得到的合金或化合物、或者固溶体等。作为含锡材料，除此以外，也可采用 Ni₂Sn₄、Mg₂SnSiO₃、LiSnO 等。这些可以单独使用，也可以同时

使用多种。作为同时使用多种的例子，可列举出：含有 Si、氧和氮的化合物；含有 Si 和氧、且 Si 和氧的比率不同的多种化合物的复合物等。其中，由于 SiO_x ($0.05 < x < 1.95$) 比较廉价，而且稳定性高，因此是优选的。

作为非水电解质，可采用各种具有锂离子传导性的固体电解质或非水电解液。作为非水电解液，优选采用在非水溶剂中溶解了锂盐而得到的非水电解液。作为非水电解液，可采用公知组成的非水电解液，其组成并不特别限定。

作为隔膜 12、外壳 13，可以没有特别限制地采用各种形式的锂二次电池通常所采用的材料。

上述的正极活性物质在放电状态下在结晶骨架中含有锂离子。而且通过充电而发生锂离子脱离。但是如果充电深度加大，锂离子的脱离量增大，则不能确保结晶骨架。因而结晶结构被破坏，不能可逆地嵌入/脱嵌锂离子。因而，进行容量控制以使得在用规定的充电方法充电后的锂二次电池 1 的完全充电状态下，正极活性物质处于第 1 部分充电状态。通过这样控制可抑制与充放电循环相伴随的正极活性物质的容量劣化。

此外，如果上述的负极活性物质因充电而嵌入锂离子，成为高的充电状态，则难以收容锂离子。也就是说，如果成为高的充电状态，则负极活性物质中的锂浓度增加，锂间的相互作用增强。因此，负极活性物质中的锂的扩散延迟。尤其在负极活性物质的表面呈受扩散控制的状态。因此，不能从非水电解质收容到负极活性物质内部的锂离子以金属锂的形式析出在负极活性物质层 11B 的表面上、或即使能够收容也只在容易收容处发生收容。结果，收容处和不收容处不均匀地混在一起，使得负极活性物质的组成不均匀。如果重复伴随如此不均匀的组成生成的充放电循环，则循环寿命急速劣化。因此，进行容量控制以使得在用规定的充电方法充电后的锂二次电池 1 的完全充电状态下，负极活性物质处于第 1 部分充电状态。通过这样进行控制，可抑制与充放电循环相伴随的负极活性物质的容量劣化。这样，进行容量设计以使得在用规定的充电方法充电后的锂二次电池 1 的完全充电状态下，正极活性物质和负极活性物质分别为第 1 部分充电状态。

另一方面，在锂二次电池 1 为完全放电状态时，如果负极活性物质的

充电状态过低，则通过嵌入负极活性物质中并被还原的锂与非水电解质的反应而生成于负极活性物质的表面上的被覆膜被破坏。被嵌入的锂的一部分构成了与锂合金化的 Si、Sn 的骨架结构。如果负极活性物质的充电状态降低，放电时连形成骨架结构的锂也取出来，则负极活性物质大大收缩。

在 Si、Sn 等的合金体系的情况下，在充放电中出现滞后现象，其原因是：由于充电时形成的富含锂的合金即使在放电末期也有一部分残留，如果该残留的一部分的充电状态过低，则产生锂离子的脱嵌，发生急剧的收缩。

与之相伴随，被覆膜被破坏。如果被覆膜被破坏，则露出的负极活性物质和非水电解质反应。该反应是使电池容量降低的副反应。因进行如此的副反应，会伴随充放电循环而发生容量劣化。在本实施方式中进行容量设计以使得在用规定的放电方法放电后的锂二次电池 1 的完全放电状态下，负极活性物质位于第 2 部分充电状态。因而可抑制被覆膜的破坏，从而抑制负极活性物质和非水电解质的反应，抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。

图 2 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池的负极 11 的一例子中的充电状态和其电阻率的关系的示意图。在此例中，采用 $\text{SiO}_{0.3}$ 作为负极活性物质，但是含有 Si 或 Sn 的负极活性物质显示出同样的倾向。如果充电状态超过 90%，则如上所述锂离子的收容性下降，电阻率上升。另一方面，如果充电状态低于 10%，在进行放电时，则引起可破坏被覆膜的程度的大的收缩，因而电阻率上升。

这样，优选的是在锂二次电池 1 的完全充电状态下，将负极活性物质的充电状态设定在 90% 以下。也就是说，在第 1 部分充电状态下，优选负极活性物质的充电状态为 90% 以下。只要通过这样进行容量设计，控制锂离子向负极活性物质的嵌入量，就能抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。也就是说能够使电池容量和充放电循环得以兼顾。如果在锂二次电池 1 的完全充电状态下负极活性物质的充电状态超过 90%，则明显产生上述的金属锂的析出或负极活性物质的不均匀的组成。因而优选的是在第 1 部分充电状态下，将负极活性物质的充电状态设定在 90% 以下。

此外，所谓将锂二次电池 1 设定为完全充电状态的规定的充电方法，

优选是指用锂二次电池的放电容量值的 $1/5$ 以下的电流值恒流充电到规定的充电终止电压的方法。这样，即使以低速率的电流充电，通过使负极活性物质不进行深充电，也能够确实控制负极活性物质的充电状态。

此外，优选的是，进行容量设计以使得在锂二次电池 1 的完全放电状态下，负极活性物质的充电状态达到 10% 以上。通过如此进行容量设计，可抑制形成于负极活性物质表面上的被覆膜的破坏。结果，可抑制露出的负极活性物质和非水电解质的反应，抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。该反应是使电池容量降低的副反应。通过抑制如此的副反应，可抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。也就是说能够使电池容量和充放电循环得以兼顾。

此外，所谓将锂二次电池 1 设定为完全放电状态的规定的放电方法，优选是指用锂二次电池的放电容量值的 $1/5$ 以下的电流值恒流放电到规定的放电终止电压的方法。这样，即使以低速率的电流放电，通过使负极活性物质不进行深放电，也能够确实地控制负极活性物质的充电状态（放电状态）。

接着，采用图 3～图 6，对锂二次电池 1 的充放电中的正极 10、负极 11 的电位变化和锂离子的存在状态进行说明。图 3 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池 1 的充电中的正极 10、负极 11 的电位变化的示意图，图 4 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池 1 的充电终止时的正极 10、负极 11 中的锂离子的存在状态的示意图。图 5 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池 1 的放电过程中的正极 10、负极 11 的电位变化的示意图，图 6 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池 1 的放电终止时的正极 10、负极 11 中的锂离子的存在状态的示意图。另外，在此例子中将充电终止电压设定为 $4.2V$ 、将放电终止电压设定为 $3.0V$ 。在图 4、图 6 中，斜线部分表示从容量方面看收容了锂离子的部分，空白部分表示处于可收容锂离子的状态的部分。

由于放电终止电压为 $3.0V$ ，因此如图 3 所示充电开始前的极间电压（电位差）稍微大于 $3.0V$ 。例如如果用 $0.2C$ （放电容量值的 $1/5$ 的电流）充电，则极间电压将增大。然后在极间电压达到 $4.2V$ 时，终止充电。此时，如图 4 所示，从正极 10 脱离的锂离子嵌入负极 11 中。然后在充电终止时，正极

10 完全处于锂离子不脱离的第 1 部分充电状态，负极 11 处于可进一步嵌入锂离子的第 1 部分充电状态。也就是说，负极 11 具有可进一步嵌入锂离子的容量范围即充电储备。如果将正极活性物质规定为 LiCoO_2 ，则在充电终止的状态下，例如处于 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的组成的状态。如果将负极活性物质规定为 $\text{SiO}_{0.3}$ ，则在充电终止的状态下，例如是 $\text{SiO}_{0.3}\text{Li}_{4.0}$ 。

接着，采用图 5、图 6，对使锂二次电池 1 放电时进行说明。由于充电终止电压为 4.2V，因此如图 5 所示放电开始前的极间电压稍微小于 4.2V。例如如果用 0.2C（放电容量值的 1 / 5 的电流）放电，则极间电压将减小。然后在极间电压达到 3.0V 时终止放电。此时，如图 6 所示，从负极 11 脱离的锂离子嵌入正极 10 中。然后在放电终止时，负极 11 处于可进一步脱嵌锂离子的第 2 部分充电状态。也就是说，负极 11 具有可进一步脱嵌锂离子的容量范围即放电储备。

另外，图 6 表示正极 10 处于不能再多地收容锂离子的完全放电状态，但并不限于此。但是，如果这样使用正极活性物质直到完全放电状态，则正极 10 中的反应成为电压下降的主要原因，电压变化显著，易于检测放电终止。如果将正极活性物质规定为 LiCoO_2 ，则在放电终止的状态下，例如处于 LiCoO_2 的组成的状态。如果将负极活性物质规定为 $\text{SiO}_{0.3}$ ，则在放电终止的状态下，例如为 $\text{SiO}_{0.3}\text{Li}_{1.0}$ 。

接着，对将正极 10、负极 11 的容量设定在此的状态下的方法，尤其对以放电侧为主体的种种情况进行说明。图 7A、图 7B 是表示本发明的实施方式 1 的锂二次电池的采用完全放电状态的正极 10 和完全不含锂离子的状态的负极 11 时的锂离子的存在状态的示意图。如图 7A 所示，正极 10 中所用的正极活性物质一般来说在合成时处于稳定的状态，也就是说处于不能再多地收容锂离子的状态。另一方面，负极 11 中所含的负极活性物质具有不可逆容量。如果从该状态对锂二次电池 1 进行充电，则首先从正极 10 脱嵌的锂离子为了填补负极活性物质的不可逆容量而被消耗。即使该部分的锂离子已经放电，也不从负极 11 脱嵌。接着从正极 10 脱嵌的锂离子向负极活性物质的可逆容量部分嵌入。然后，如图 7B 所示在放电时，以第 2 部分充电状态终止放电。如此一来可抑制负极活性物质的失活。

这里，从第 1 部分充电状态来看，即使左侧的正极 10 的容量大于负极

11 的容量使用范围的容量部分 + 不可逆容量部分，也以负极 11 的充电状态终止放电，因此正极 10 的活性物质填充量的一部分成为无用。另一方面，从第 1 部分充电状态来看，如果左侧的正极 10 的容量小于负极 11 的容量使用范围的容量部分 + 不可逆容量部分，则锂二次电池 1 含有的锂离子的绝对量减少。因此，对正极 10、负极 11 的各容量进行设定以使得从第 1 部分充电状态来看，左侧的正极 10 的容量与负极 11 的容量使用范围的容量部分 + 不可逆容量部分相等。

而且，此时，优选将负极活性物质中的第 2 部分充电状态设定在除去不可逆容量部分的负极活性物质的总容量的 10% 以上。但是在采用这样的正极 10、负极 11 的情况下，需要以正极 10 具有锂离子收容性的状态终止放电。也就是说需要以电池电压比较高的状态终止放电。

接着，对在电池组装时将负极 11 的不可逆容量部分的锂预先供给给负极 11 的情况进行说明。图 8 是表示本发明的实施方式 1 的另一锂二次电池的采用完全放电状态的正极 10 和预先供给了锂的状态的负极 11 时的锂离子的存在状态的示意图。在此种情况下，通过供给的锂来填补不可逆容量部分和放电储备部分。而且，以正极 10 和负极 11 的容量使用范围相等的方式设计正极活性物质、负极活性物质的填充量。如此一来，可使锂二次电池 1 的容量达到最大限，同时抑制负极活性物质的失活，可制作充放电循环特性优良的锂二次电池 1。

这样在设计负极 11 和正极 10 的容量时，优选对负极 11 供给锂。利用这种方法可简便地控制负极活性物质和正极活性物质的充电状态的组合，同时可使锂二次电池 1 的容量达到最大限度。

接着，在电池组装时在预先对负极 11 供给负极 11 的不可逆容量部分的锂时正极 10 也具有不可逆容量的情况进行说明。图 9A、图 9B 是表示本发明的实施方式 1 的又一锂二次电池的采用具有不可逆容量的正极 10 和预先供给了锂的状态的负极 11 时的锂离子的存在状态的示意图。在此种情况下，如图 9A 所示，供给给负极 11 的锂的量与图 8 的情况相比，只有正极 10 的不可逆容量部分减少。如果从此状态对锂二次电池 1 进行充电，则从正极 10 脱嵌的锂离子向负极活性物质的可逆容量部分嵌入。而且在按图 9B 所示进行放电时，正极 10 在残留不可逆容量部分时不能再多地收容锂离子。

而且进行容量设定以使得用正极 10 的不可逆容量部分和供给给负极 11 的锂来补充负极 11 的不可逆容量和放电储备。如此一来，可抑制负极活性物质的失活。

另外，在将储氢合金用于负极的碱性蓄电池中，也对正极、负极的容量进行设计以使得设置放电储备。但是，在将储氢合金用于负极时，由于如果过于放电则储氢合金的成分溶出，因此设置放电储备。这样，机理与本实施方式不同。

(实施方式 2)

在本实施方式中在锂二次电池 1 中添加有可提高负极活性物质的被覆膜的粘性的添加剂。除此以外，本实施方式中的电池的构成或容量设计的思路与实施方式 1 相同。

作为添加剂，可以单独使用或混合使用碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、氟代碳酸亚乙酯等。这些添加剂可通过添加到作为非水电解质的电解液中，或预先在注入电解液之前涂布在负极 11 上来导入。通过采用这样的添加剂，负极活性物质的被覆膜的粘性提高，因而可抑制放电进行而导致的负极活性物质的充电状态降低时的被覆膜的破坏。从而在使第 2 部分充电状态与加入添加剂前相同的情况下，可更加抑制与充放电循环相伴随的负极活性物质的容量劣化。

此外，也可以将第 2 部分充电状态规定在 5% 以下。由于可抑制被覆膜的破坏，因此即使如此使负极活性物质进一步放电至完全放电侧，与充放电循环相伴随的负极活性物质的容量劣化也与添加前相同。这样由于可提高负极活性物质的利用率，从而能够使锂二次电池 1 具有高容量。

在以上的说明中，以采用了平板形的正极 10、负极 11 的电池为例进行了说明，但并不限于此。也可以适用于卷绕正负极的形式的圆筒形或方形的电池。此外，也可以适用于不采用集电体而在壳上直接形成活性物质层的硬币型电池。

(实施例)

以下，对具体的实施例和其效果进行说明。首先，对负极 11 的制作顺序进行说明。图 10 是本发明的实施例中的非水电解质二次电池用负极的制造装置的概要构成图，图 11 是采用图 10 的装置制作的负极的概要剖视图。

制造装置 80 具有：用于通过在集电体 11A 的表面上沉积蒸镀物来形成柱状体的蒸镀单元 85、用于将氧导入真空容器 81 内的气体导入配管 82、用于固定集电体 11A 的固定台 83。在气体导入配管 82 的前端设有向真空容器 81 内喷出氧的喷嘴 84。这些构成配置在真空容器 81 中。真空泵 86 使真空容器 81 内减压。固定台 83 被设在喷嘴 84 的上方。蒸镀单元 85 被设在固定台 83 的垂直下方。蒸镀单元 85 包含作为加热部的电子束、配置蒸镀原料的坩埚。在制造装置 80 中，可根据固定台 83 的角度来变更集电体 11A 和蒸镀单元 85 的位置关系。

接着，对将由 SiO_x 构成的具有弯曲点的柱状体形成于集电体 11A 上的步骤进行说明。首先，采用厚 $30\mu\text{m}$ 的带状电解铜箔作为基材，在其表面上用镀覆法形成高 $7.5\mu\text{m}$ 、宽 $10\mu\text{m}$ 的凸部 11C。如此一来，准备例如按 $20\mu\text{m}$ 间隔形成有凸部 11C 的集电体 11A。然后，将集电体 11A 固定在图 10 所示的固定台 83 上。

接着，以使集电体 11A 的法线方向相对于从蒸镀单元 85 的入射方向达到角度 ω° （例如 55° ）的方式设定固定台 83。然后，例如用电子束加热 Si 并使其蒸发，入射在集电体 11A 的凸部 11C 上。与此同时，从气体导入配管 82 导入氧，从喷嘴 84 朝集电体 11A 供给。也就是说使真空容器 81 的内部形成例如压力为 3.5Pa 的氧气氛。由此将 Si 和氧结合而成的 SiO_x 沉积在集电体 11A 的凸部 11C 上，按规定的高度（厚度）形成第 1 段的柱状体部 87A。此时可通过调节氧气的导入量来控制 SiO_x 中的 x 值。

接着，如图 10 中的虚线所示，以集电体 11A 的法线方向相对于从蒸镀单元 85 的入射方向达到角度 $(360-\omega)^\circ$ （例如 305° ）的位置的方式使固定台 83 旋转。然后，使 Si 从蒸镀单元 85 蒸发，使其从与柱状体部 87A 延伸的方向相反的方向入射在集电体 11A 的第 1 段的柱状体部 87A 上。同时，从气体导入配管 82 导入氧，从喷嘴 84 朝集电体 11A 供给。由此， SiO_x 在第 1 段的柱状体部 87A 上形成规定高度（厚度）的第 2 段的柱状体部 87B。

接着，将固定台 83 返回到原来的状态，在柱状体部 87B 上，以规定的高度（厚度）形成第 3 段的柱状体部 87C。由此，柱状体部 87B 和柱状体部 87C 以斜立角度和斜立方向不同的方式来制作，柱状体部 87A 和柱状体部 87C 形成在相同的方向。由此，将由 3 段柱状体部构成的活性物质块 87

形成在集电体 11A 上。这样能够形成活性物质层 11B。另外，通过在各段调节氧气的导入量，能够分别控制各段的 SiO_x 中的 x 值。

另外，在上述说明中以由 3 段柱状体部构成的活性物质块 87 为例进行了说明，但在本实施例中，通过重复固定台 83 的角度调节，形成了由 30 段柱状体部构成的柱状体。关于由 30 段构成的柱状体的各段的斜立方向，可通过利用固定台 83 来变更集电体 11A 的表面的法线方向相对于从蒸镀单元 85 的入射方向所形成的角 ω 来控制。此外，各段的 SiO_x 中的 x 值可按 0.1 以上但低于 2 的范围进行控制，在以下的讨论中，将活性物质块 87 整体的平均值作为 x 值。

接着，采用图 12、图 13 对向负极 11 的活性物质层供给锂的步骤进行说明。图 12 是本发明的实施例中的用于向负极供给锂的真空蒸镀单元的概要构成图，图 13 是表示图 12 所示的真空蒸镀单元的锂蒸镀喷嘴的构成的示意剖视图。该装置具有：安装有作为加热部的棒加热器 23A 的铜坩埚 24、锂蒸镀喷嘴 25、真空容器 20 和真空泵 31。锂蒸镀喷嘴 25 对发生的锂蒸气的移动线路进行控制，采用锂蒸气对负极 11 的表面供给锂。真空容器 20 中收纳有负极 11、加热部和锂蒸镀喷嘴 25。该装置另外还具有气体喷嘴 26 和气体量控制部 27。气体喷嘴 26 向锂蒸镀喷嘴 25 的内部开口，是为使气体在锂蒸气的移动线路中流动而设置的。真空泵 31 使真空容器 20 的内部减压。

首先，如图 13 所示以将负极 11 从真空容器 20 内的开卷辊 21 经由例如设定为 20°C 的冷却罐 22 向卷取辊 30 输送的方式进行设置。然后，向装入有棒加热器 23A 的铜坩埚 24 内投入金属锂，将装有棒加热器 23B 的锂蒸镀喷嘴 25 安装在的铜坩埚 24 中。以此状态使真空容器 20 内减压到例如 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。也就是说，对含有负极 11 和供给源的锂的气氛进行减压。然后，为了生成锂蒸气，向棒加热器 23A 通电，对作为供给源的铜坩埚 24 内的锂 29A 进行加热。此外，优选也向棒加热器 23B 通电以使得锂蒸气在锂蒸镀喷嘴 25 的内部冷却而不析出锂。一边用热电偶 28 监视铜坩埚 24、锂蒸镀喷嘴 25 的温度，一边控制在例如 580°C。这里，锂蒸镀喷嘴 25 限制锂蒸气的移动线路。锂蒸气经由锂蒸镀喷嘴 25 供给负极 11，向负极 11 的活性物质层供给锂。通过如此限制锂蒸气的移动线路，可高效率地向活性物质层

供给锂蒸气。而且，例如，通过调节从开卷辊 21 向卷取辊 30 输送负极 11 的速度，可控制负极 11 的每单位面积的锂供给量。也就是说，如果将供给锂后的 SiO_x 表示为 Li_aSiO_x ，则可控制 Li_aSiO_x 中的 a 值。

如此一来，通过多种变更 Li_aSiO_x 中的 x 值、a 值，制作了 11 种负极 11。分别作为试样 A~K 的负极 11。另外，试样 A~K 的（x 值、a 值）为以下的组合。A: (0.2, 0)、B: (0.4, 0)、C: (0.6, 0)、D: (0.6, 1.2)、E: (0.5, 1.0)、F: (0.4, 0.8)、G: (0.2, 1.0)、H: (0.2, 0.4)、I: (0.1, 0.6)、J: (0.1, 0.2)、K: (0.5, 0.2)。

另一方面，按以下方式制成正极 10。首先，在 85 重量份的镍酸锂 (LiNiO_2) 粉末中，混合 10 重量份的作为导电剂的乙炔黑、和 5 重量份的作为粘结剂的聚偏氟乙烯树脂。将它们分散在脱水 N-甲基-2-吡咯烷酮中，调制成浆状的正极合剂。将该正极合剂涂布在由铝箔构成的正极集电体 10A 上，在干燥后进行压延，裁断成规定尺寸，制成正极 10。如此制作的正极 10 的正极活性物质层 10B 的密度为 3.3g/cm^3 、厚度为 $56\mu\text{m}$ 。

另一方面，在碳酸亚乙酯和碳酸甲乙酯的体积比为 1:3 的混合溶剂中添加 1wt% 的碳酸亚乙烯酯，再以 1.0mol/L 的浓度溶解 LiPF_6 ，调制成非水电解液。

接着，在正极集电体 10A 上安装铝制的正极引线 14，在负极集电体 11A 上安装镍制的负极引线 15。然后，将正极 10、负极 11 隔着由聚丙烯制微多孔膜构成的隔膜 12 重合来构成电极组。此时，使正极活性物质层 10B 和负极活性物质层 11B 相对置。接着，以使正极引线 14、负极引线 15 的一端从由铝层叠体构成的外壳 13 中露出的方式将电极组插入外壳 13 中，并注入非水电解液。然后，使外壳 13 内部减压，通过热封将外壳 13 的开口部密封。如此一来，完成试样 A~K 的锂二次电池。另外，由于容量密度随 SiO_x 中的 x 值变化而变化，因此负极活性物质层 11B 的厚度根据正极 10 的容量来变更。这里，对于试样 D~J，在锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质的充电状态为 10%。

对如此制作的锂二次电池的放电容量及循环维持率进行了评价。在评价放电容量时，首先将电流设定为 1CmA ，恒流充电到终止电压 4.2V 。这里，所谓 1CmA ，相当于对正极 10 的设计容量进行充电或放电 1 小时的电

流。然后，以 1CmA、终止电压 2.5V 的条件放电。接着在以 1CmA 的电流恒流充电到终止电压 4.2V 后，再用 4.2V 的定电压充电到电流值降到 0.1CmA。然后，用 1CmA 的电流以终止电压 2.5V 进行了恒流放电。求出此时的放电容量，并求出其与正极 10 的设计容量之比。

此外，以该放电容量为 100%，算出了按上述充放电条件经过 500 个循环的电池的容量维持率作为循环维持率。此外，将循环试验后的电池拆开，观察负极 11。各试样的负极 11 中的 x 值、a 值示于图 14 中，得到的结果示于表 1 中。

表 1

试样	x 值	a 值	放电容量比 (%)	循环维持率 (%)	拆开观察
A	0.2	0	98	30	正常
B	0.4	0	84	40	正常
C	0.6	0	65	50	正常
D	0.6	1.2	100	81	正常
E	0.5	1.0	100	80	正常
F	0.4	0.8	100	78	正常
G	0.2	1.0	92	75	稍微膨胀
H	0.2	0.4	100	75	正常
I	0.1	0.6	99	72	轻微剥离和稍微膨胀
J	0.1	0.2	100	70	轻微剥离
K	0.5	0.2	82	75	正常

由表 1 的结果可知，在试样 A、B、C 中所有放电容量都减小。这是因为没有对负极 11 供给锂之故。而且，因此没有在活性物质块 87 上形成稳定的被覆膜，从而使循环维持率也低。另外，在图 14 中的线 41 上的试样 D 由于被供给锂，所以与试样 C 相比放电容量显著提高。但是由于 x 值大，因此需要加厚负极活性物质层 11B，不能得到具有充分能量密度的电池。另外，线 41 表示 $a=2x$ 的关系。

而且线 41 上的试样 E、F、H、J 显示出相同的放电容量。由于 x 值越小，负极活性物质层 11B 越薄，因此能量密度依次增大。但是 x 值越小，与充放电相伴随的负极活性物质的体积变化越大。因此，循环维持率依次降低，试样 J 的循环维持率稍微减小。此外，拆开观察的话，也观察到负极

活性物质层 11B 的轻微的剥离。

另外， a 值与试样 J 相同、 x 值与试样 E 相同的试样 K 的循环维持率在试样 J 和试样 E 的中间。此外，由于 a 值比试样 E 小，所以能量密度比试样 E 小。因此也显示出与试样 B 同等程度的能量密度。

线 42 是在国际公开第 2007 / 010922 号小册子中公开的优选的 x 值、 a 值的组合的分界线。试样 G 位于该优选的范围的边界，试样 I 在线 42 的下限线的延长上，相当于与试样 J 相同的 x 值。另外，线 42 的下限线示出了 $a=x+0.5$ 的关系。

试样 G 是位于 $x=0.2$ 那样的 x 值小的区域。在该区域中，如果供给锂达到 $a=1.0$ ，则在充电时充电到图 4 所示的充电储备。因此，充电时的负极活性物质层 11B 的膨胀增大。结果，循环维持率稍微下降。

另一方面，关于试样 I，显示出与试样 J 同等程度的放电容量、循环维持率。但是由于锂供给量比试样 J 大，因此与试样 G 同样充电时的负极活性物质层 11B 的膨胀增大，拆开观察的话，也观察到负极活性物质层 11B 的轻微的剥离，并且观察到稍微的膨胀。它们的 x 值尽管比试样 G 小，但也出显示与试样 G 同等程度的循环维持率。

这样，在本实施例中，在 x 值小的区域中，发现了比国际公开第 2007 / 010922 号小册子中公开的范围更优选的 x 值、 a 值的组合范围。

从以上的结果可以推断出，如果在 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 且比线 42 更上面的区域，与线 42 相比锂供给量增多，则因充电深度加深，所以使活性物质块 87 的膨胀增大，因此循环特性下降。还可以推断出，在 $a < 0.2$ 时，尤其在 $a = 0$ 时，尽管锂供给量减少，活性物质块 87 的膨胀减小，但由于在活性物质块 87 上没有形成稳定的被覆膜，因此循环特性下降。

还可以推断出，在 $x < 0.1$ 时，因构成活性物质块 87 的 SiO_x 本身的膨胀增大，所以活性物质层 11B 容易从集电体 11A 剥离，循环特性下降。反过来，在 $x > 0.5$ 时能量密度下降。

因而，在 SiO_x 中，规定为 $0.1 \leq x \leq 0.5$ ，在通过对 SiO_x 供给锂而形成 Li_aSiO_x 时，优选规定为 $0 < a \leq (x+0.5)$ 。另外，更优选规定为 $0.2 \leq a \leq (x+0.5)$ 。进一步优选是 $2x \leq a \leq (x+0.5)$ 。

接着，就添加剂的效果以试样 H 为例进行说明。如表 1 所示，试样 H

的循环维持率为 75%。制成了在与这样的试样 H 相同的锂二次电池的非水电解液中添加了 2 重量% 的添加剂而得到的试样 L、M、N。在试样 L 中添加了碳酸亚乙烯酯，在试样 M 中添加了碳酸乙烯亚乙酯，在试样 N 中添加了氟代碳酸亚乙酯。用上述方法评价了它们的循环维持率，分别为 80%、77%、80%。这样，通过在锂二次电池中含有用于提高负极活性物质的被覆膜的粘性的添加剂，可抑制与充放电循环相伴随的容量劣化。

另外，如上所述，在试样 H 中，相对于正极 10，对负极 11 的容量进行设定以使得在锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质的充电状态为 10%。因此减少锂供给量，使得在锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质的充电状态为 5%，从而制成了在非水电解液中添加了 2 重量% 的碳酸亚乙烯酯的试样 P、添加了 2 重量% 的氟代碳酸亚乙酯的试样 Q。按上述方法评价了试样 P、Q 的循环维持率，结果都是 75%。如此，只要采用添加剂，就能维持循环特性，降低锂二次电池的完全放电状态时的负极活性物质的充电状态的下限。因此能够提高电池容量。

本发明的锂二次电池具备：正极，其具有可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性物质；负极活性物质，其含有选自硅和锡之中的至少 1 种元素；和具有锂离子传导性的电解质。在这样的锂二次电池中，对正极、负极的容量进行设定以使得在用规定的充电方法充电后的锂二次电池的完全充电状态下，正极活性物质和负极活性物质分别为第 1 部分充电状态，在用规定的放电方法放电后的锂二次电池的完全放电状态下，负极活性物质为第 2 部分充电状态。通过这样进行电池设计，可提供能长时间使用的锂二次电池。

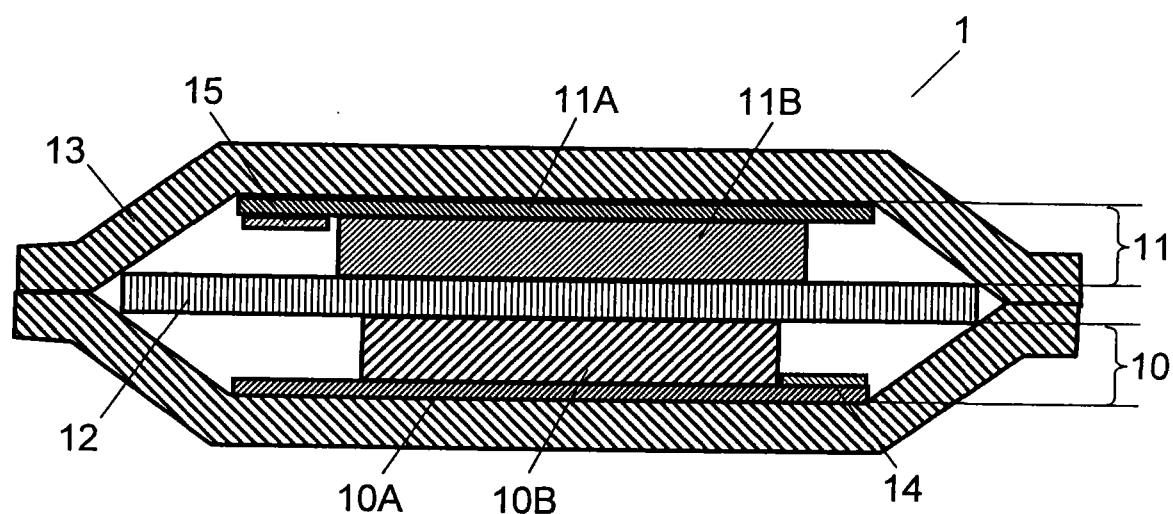


图 1

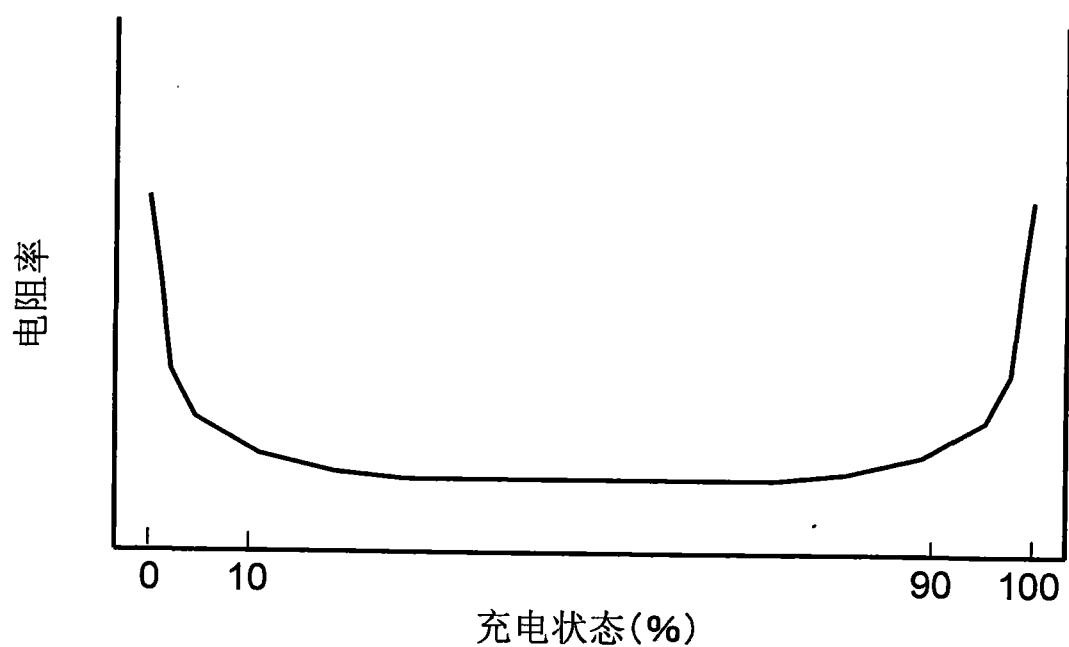


图 2

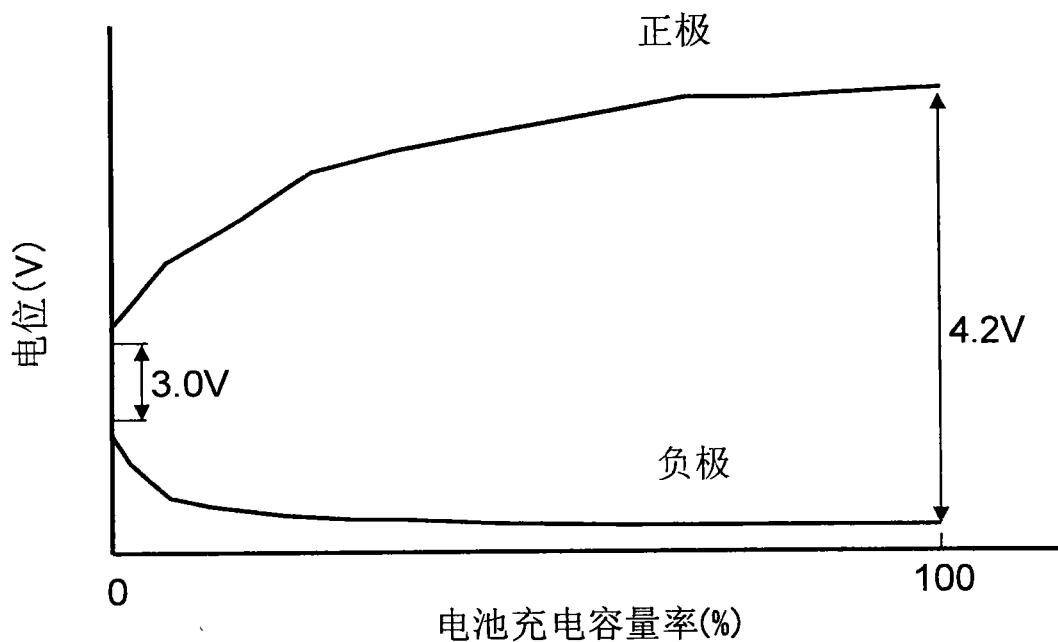


图 3

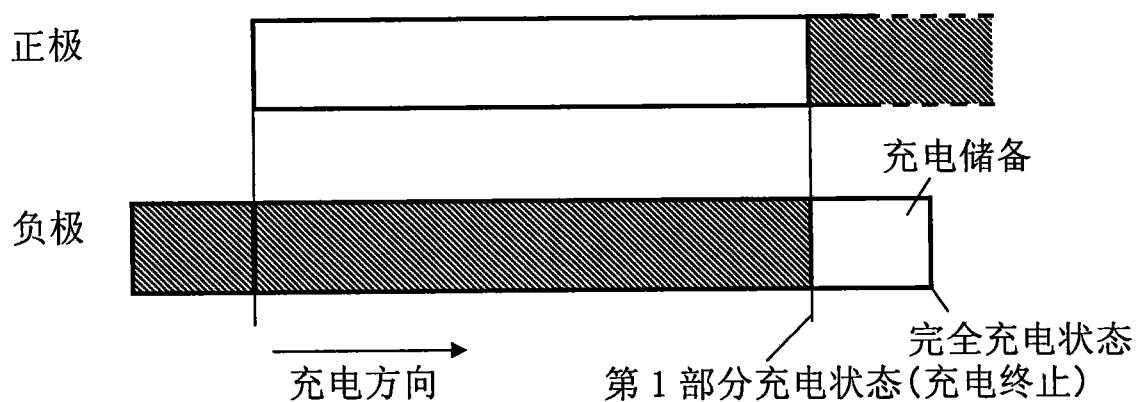


图 4

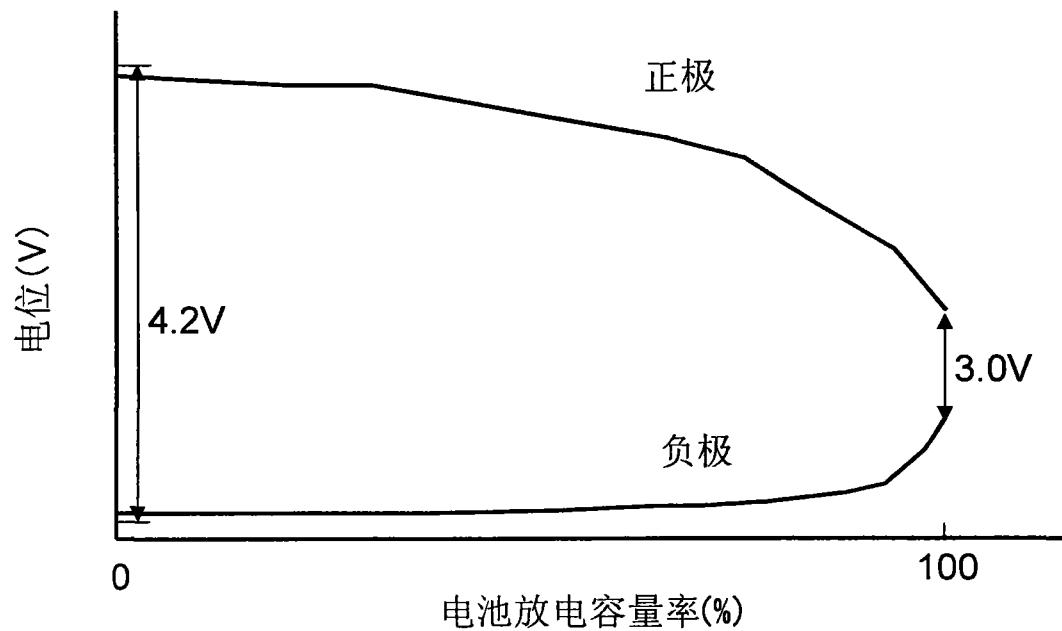


图 5

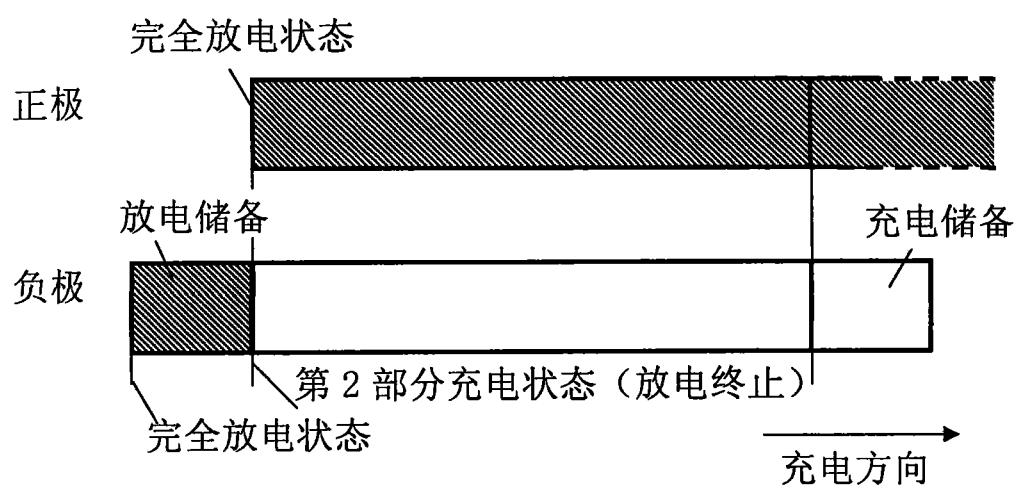


图 6

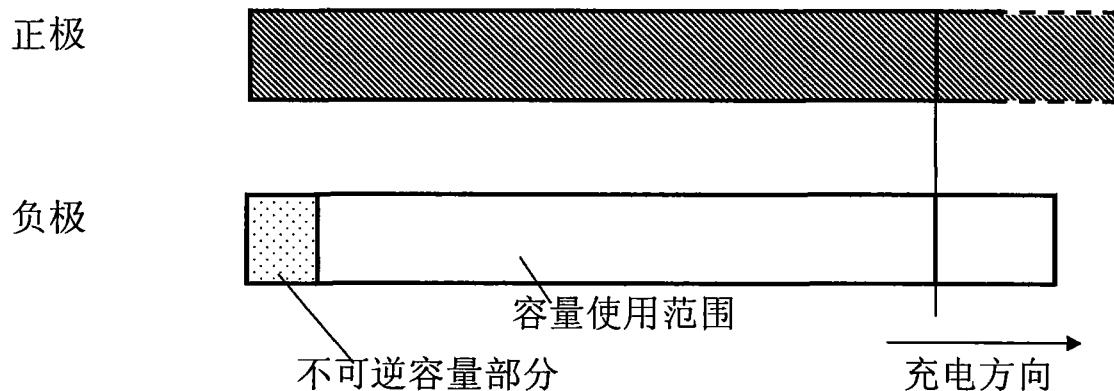


图 7A

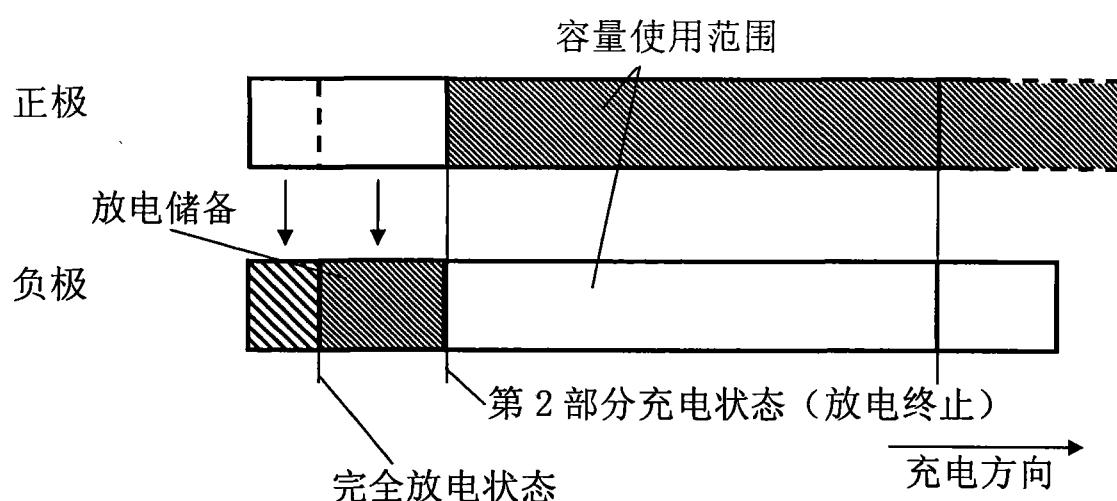


图 7B

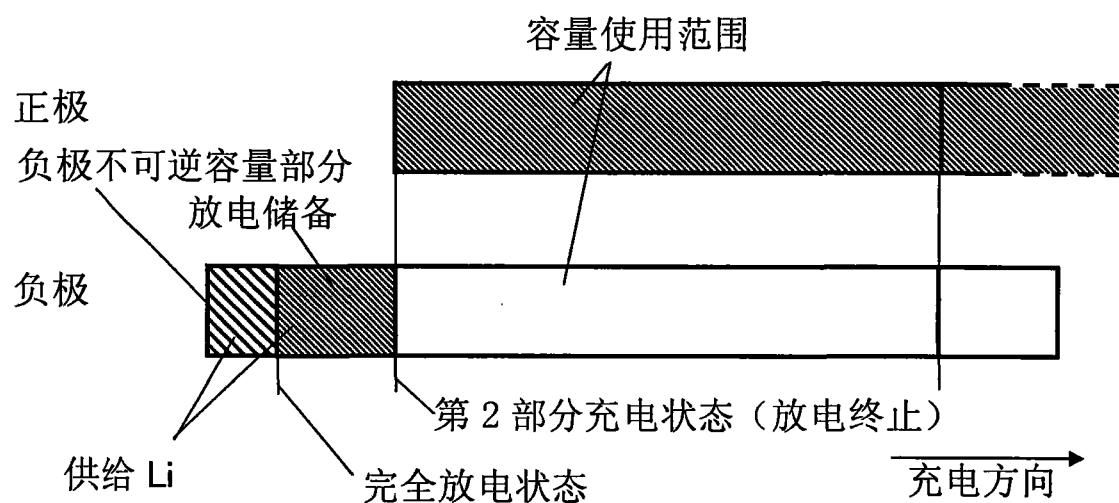


图 8

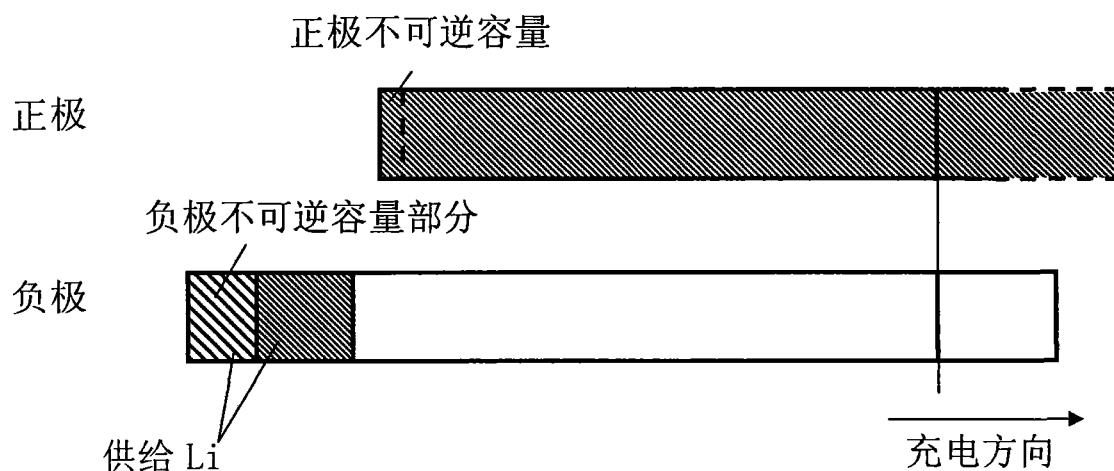


图 9A

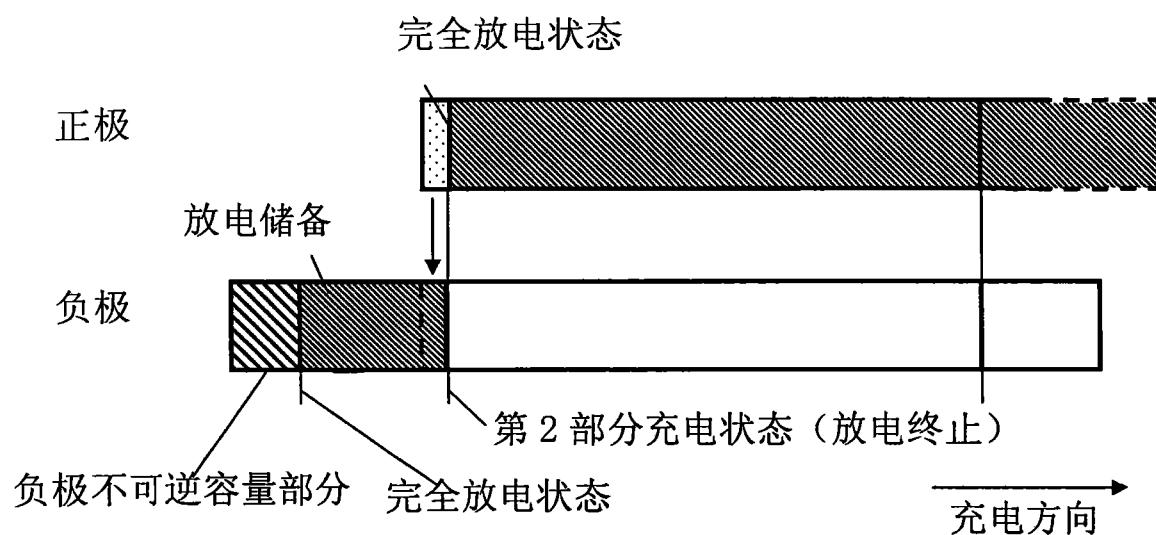


图 9B

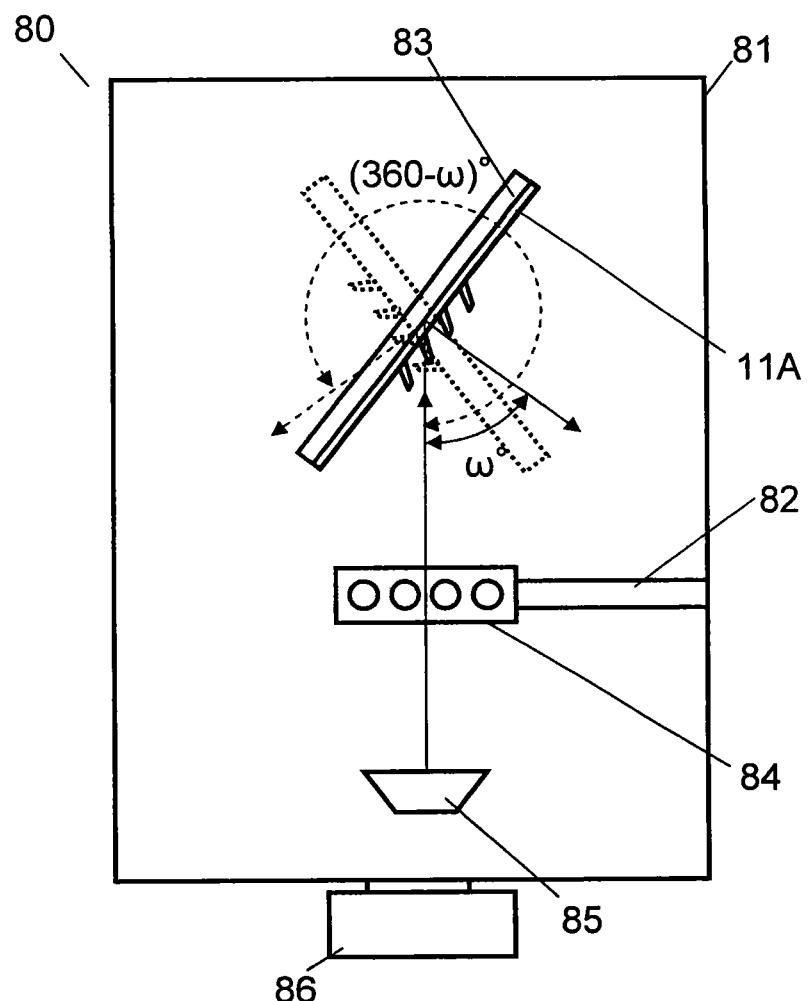


图 10

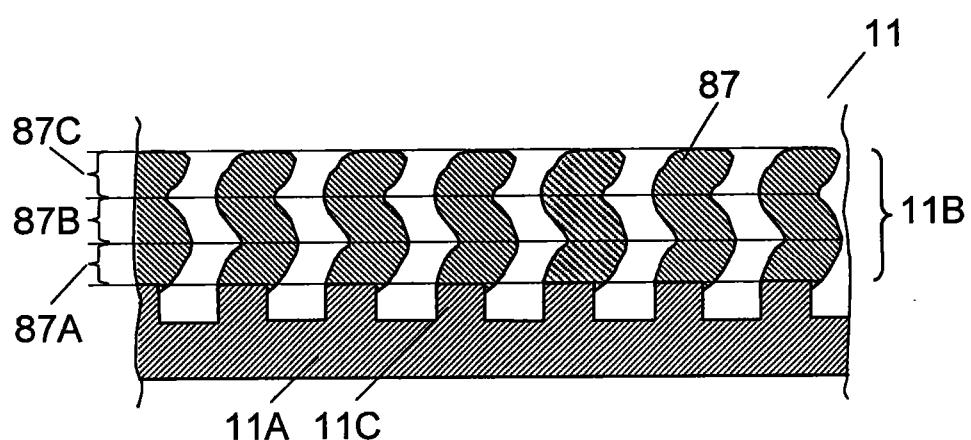


图 11

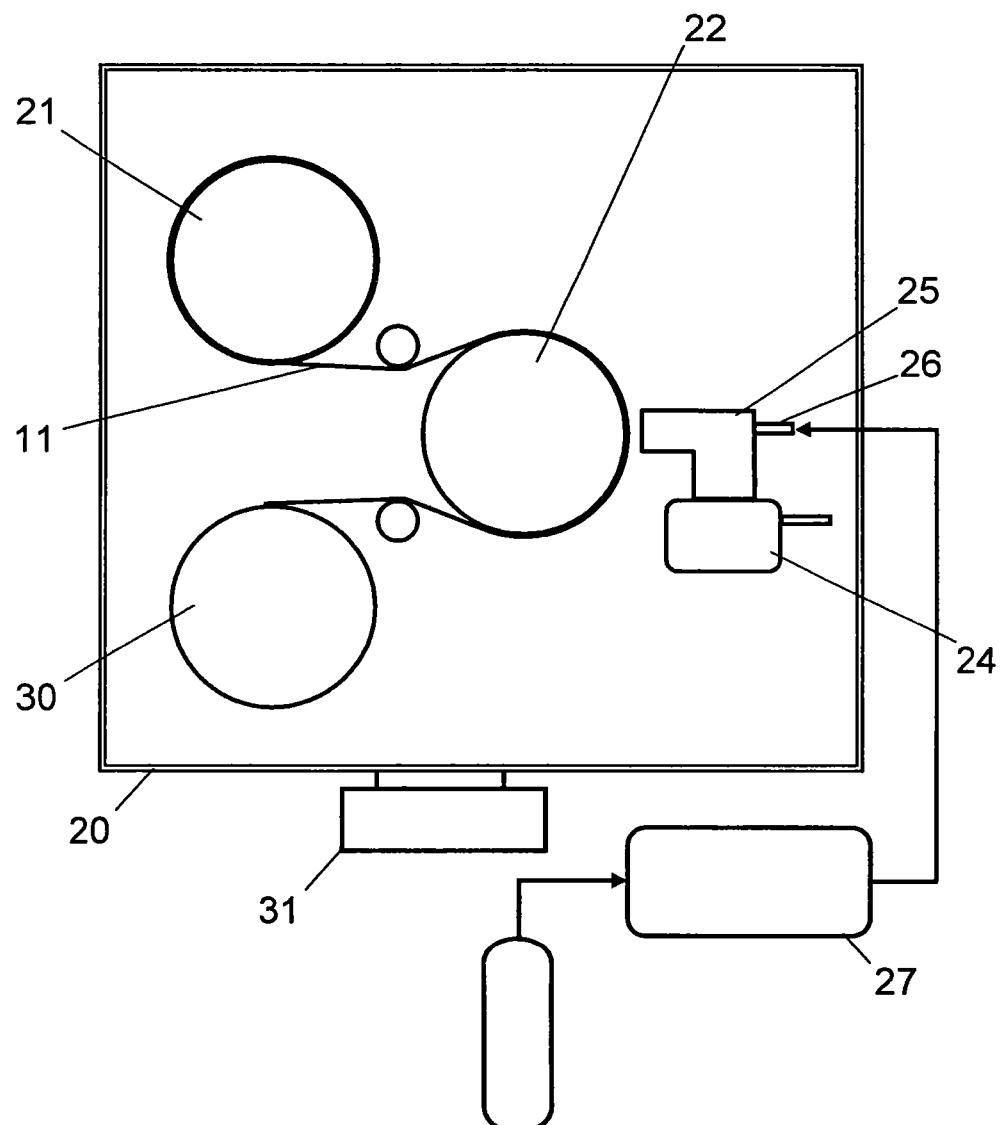


图 12

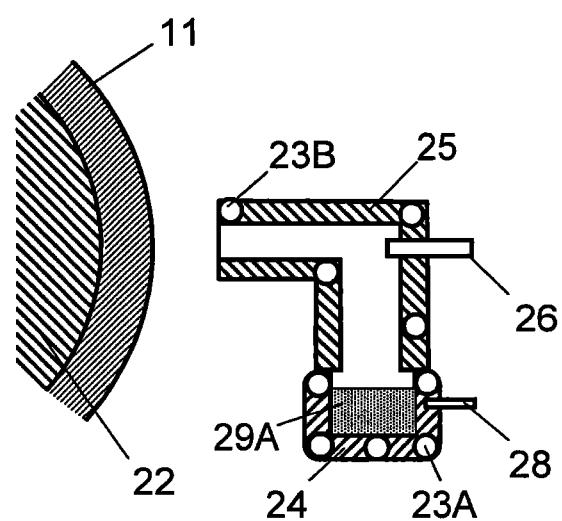


图 13

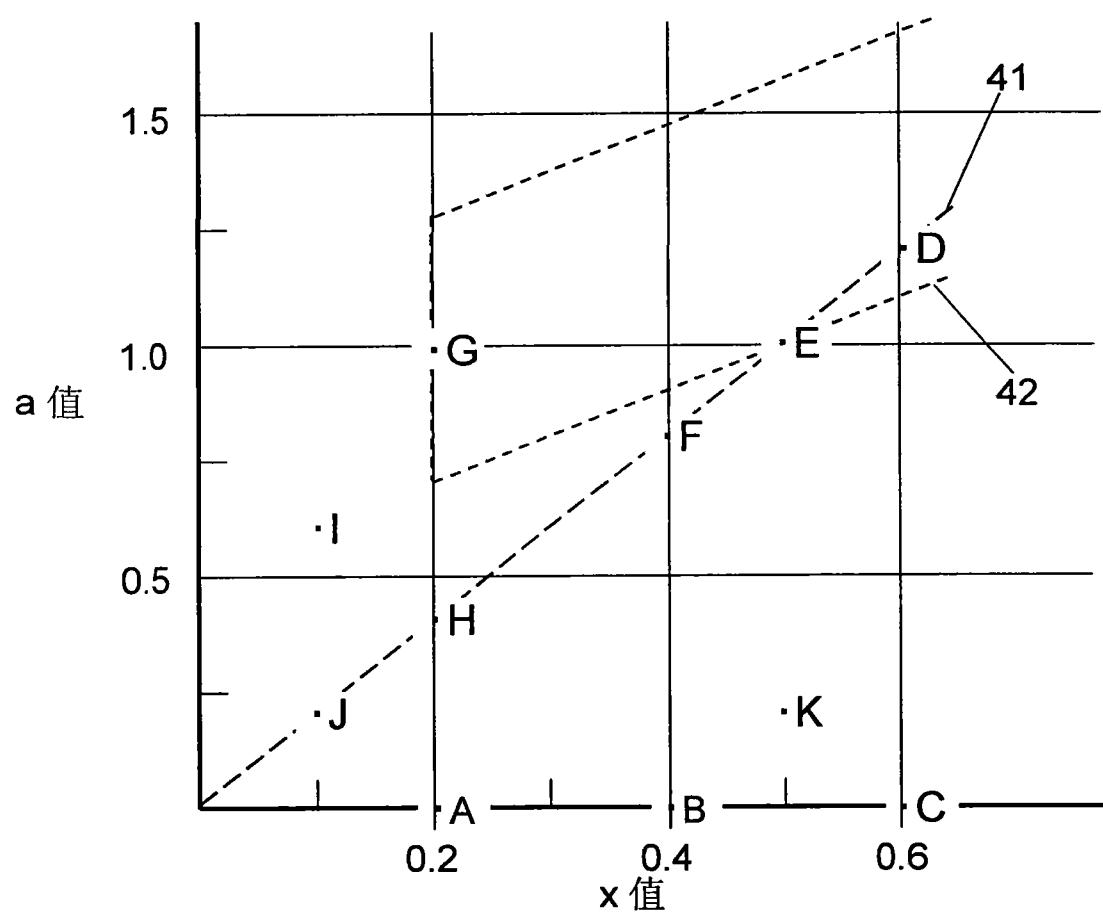


图 14