

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94/02751

※申請日期：94. 11. 28 ※IPC 分類：H01M 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

負極及電池

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司
SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威
ANDO, KUNITAKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號
7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME SHINAGAWA-KU, TOKYO,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 小西池 勇
KONISHIIKE, ISAMU
2. 山本 健介
YAMAMOTO, KENSUKE
3. 高田 智雄
TAKADA, TOMOO
4. 飯嶋 由紀子
IIJIMA, YUKIKO
5. 川瀬 賢一
KAWASE, KENICHI
6. 宮木 幸夫
MIYAKI, YUKIO

國 籍：(中文/英文)

- 1.-6.均日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年01月28日；特願2004-019795

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有負極集電體與負極活性物質層之負極，以及使用其之電池。

【先前技術】

近年來，隨著可移動機器之高性能化以及多功能化，業者渴望實現作為該等之電源的二次電池之高容量化。鋰二次電池係可達到該要求之二次電池。然而，作為目前之鋰二次電池之代表形態的正極中使用鈷酸鋰、負極中使用石墨的電池容量處於飽和狀態，故較大幅度之高容量化係極其困難的。因此，雖然自先前曾研究有負極中使用金屬鋰(Li)，但要實現該負極之實用化，則必須實現可提高鋰之析出溶解效率以及可控制枝狀結晶析出形態等。

另一方面，最近使用使用有矽(Si)、鍺(Ge)或錫(Sn)等之高容量負極之二次電池之研究較為盛行。然而，若該等之高容量負極重複充放電，則由於活性物質之激烈膨脹以及收縮，會導致粉碎並微粒化從而引起集極性降低，或起因於表面積之增大造成促進電解液之分解反應，故而導致循環特性極為惡劣。因此，若使用藉由氣相法、液相法或燒結法等使活性物質層形成於集電體之負極，則較之先前之塗布有包含粒子狀活性物質以及黏組合劑等之漿料的塗布型負極可抑制微粒化，並且可使集電體與活性物質層一體化，故而負極中之電子傳導性將會極其良好，從而可期待容量方面及循環壽命方面之高性能化。又，由於先前亦可

作到降低或排除存在於負極中之導電材料、黏組合劑以及空隙等，因此可實質性實現負極之薄膜化。

然而，即使該負極中由於伴隨充放電所造成之活性物質之非可逆性反應，循環特性亦較為不充分。又，與先前之高容量負極相同，與電解質之反應性依然較高，藉由伴隨充放電所造成之與電解質之反應，將導致尤其於循環初期容量出現較大劣化。進而，該等高容量負極中尤其於放電末期，伴隨鋰之脫離將會造成負極電位顯著上升，從而該情形成為引起特性劣化之要因之一。

因此，為解決該等之問題考慮有使參與電池反應之鋰，預先吸藏於負極之方法。例如，報告有如下之負極：使用離子植入裝置，預先於含有矽或鍺之負極材料實施鋰植入操作之負極(參照專利文獻1。)；以及，於正極及負極共同可插入鹼性金屬離子之狀態下製作，並接觸於分散液且插入有鹼性金屬之負極，上述分散液係於含有鹼性金屬離子與可形成溶合或錯合物之化合物的有機溶劑中分散有鹼性金屬者(參照專利文獻2。)。再者，亦較多報告有如下技術：於負極中使用有碳之先前之鋰離子二次電池中，預先使特定量之鋰吸藏於負極。例如，報告有使用具有交替疊層有金屬鋰層與碳層之構造之粒子的負極(參照專利文獻3。)；使鹼性金屬電化學性負載於過渡金屬硫族化合物或碳材料之薄層中之負極(參照專利文獻4。)；貼付金屬鋰箔，並使鋰擴散保持於碳材料中之負極(參照專利文獻5。)；注入電解液使金屬鋰與碳材料短路，藉此導入鋰之負極(參照專利

文獻6。); 於碳材料中使金屬鋰循環分路之負極，添加可與金屬鋰形成錯合物之芳香族烴的鋰二次電池(參照專利文獻7。); 以及，具有以未電性接觸負極之方式設置於電池容器內之金屬鋰製補充構件的鋰二次電池(參照專利文獻8。)。

[專利文獻1] 日本專利特開2002-93411號公報

[專利文獻2] 日本專利特開平11-219724號公報

[專利文獻3] 日本專利特開平7-326345號公報

[專利文獻4] 日本專利第3255670號公報

[專利文獻5] 日本專利第3063320號公報

[專利文獻6] 日本專利特開平10-270090號公報

[專利文獻7] 日本專利特開平11-185809號公報

[專利文獻8] 日本專利特開2001-297797號公報

[發明所欲解決之問題]

然而，預先吸藏鋰之負極由於處於充電狀態故而處於活性狀態，從而導致表面受到氧化形成有氧化鋰或氫氧化鋰等之被膜。如此之被膜存在會使電池內部之阻抗上升，從而使電池特性劣化之問題。進而，亦存在下述問題：由於所形成之被膜厚度之不同，於電池內部之阻抗中將產生差異，故即使同一構造之電池，亦由於操作環境或保存條件之不同而於所形成之被膜厚度中將會產生差異，故而個體間之特性將會產生不均一。

本發明係鑒於相關問題研製而成者，其目的在於提供一種可抑制電池內部之阻抗上升以及特性不均一的負極，以

及使用其之電池。

【發明內容】

本發明之負極具有負極集電體，設置於該負極集電體，且於與負極集電體之界面之至少一部分中與負極集電體處於合金化狀態的負極活性物質層，並於負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

本發明之電池，其具備有正極以及負極並且具備有電解質，負極具有負極集電體，與設置於該負極集電體且於與負極集電體界面之至少一部分中與負極集電體合金化的負極活性物質層，於負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

[發明之效果]

根據本發明之負極，因於負極活性物質層表面之至少一部分中具有包含碳酸鋰之被膜，故而可減少形成於負極活性物質層表面之氧化鋰或氫氧化鋰等之量，所以例如若適用以本發明之電池，則可抑制電池內部之阻抗上升。又，可難以受到由於操作環境或保存條件之差異所造成之影響，從而可抑制阻抗之不均一。

特別是，若設定使鋰吸藏於負極活性物質層，則可抑制藉由於循環初期由於與電解液之反應等鋰受到消耗之情形，並且即使受到消耗亦可補充鋰，從而可抑制初期劣化。又，可緩和因伴隨充放電所造成之負極活性物質層之膨脹收縮而施加於負極集電體中之應力。又，若放電後於負極中電性殘存有活性鋰，則可抑制放電末期之負極電位上

升，從而可抑制伴隨負極電位上升所造成之劣化。因此，可提高循環特性等之電池特性。

又，若設定為可藉由氣相法聚集金屬鋰從而吸藏鋰，則可於聚集金屬鋰之過程中吸藏鋰，從而可易於操作。又，可易於控制所吸藏之鋰量，並且可跨越大面積均一地吸藏鋰。進而，於藉由氣相法成膜負極活性物質層之情形時，亦可以連續負極活性物質之成膜與鋰之吸藏步驟之方式實行，從而可實現製造步驟之簡單化。

並且，由於若將鋰吸藏於負極活性物質層後與二氧化碳接觸，藉此形成含有碳酸鋰之被膜，則可鋰將擴散、合金化於負極活性物質層中，因此負極活性物質層表面之活性將會低於鋰金屬，故可減小被膜厚度以及不均一。因此，可抑制電池內部之阻抗上升以及特性不均一。

進而，又，若負極活性物質層含有包含矽、鋳或錫之單體、合金以及化合物之群中之至少一種，則可獲得高容量，並且可降低由於預先吸藏鋰所造成之容量損耗。又，可藉由吸藏鋰降低存在於負極活性物質層之懸鍵或者氫或氧等雜質，從而可提高循環特性等之電池特性。

【實施方式】

以下，就本發明之實施形態，參照圖式加以詳細說明。

圖1係簡單表示本發明之一實施形態之負極構成者。該負極10具有例如負極集電體11，以及設置於負極集電體11之負極活性物質層12。負極活性物質層12亦可形成於負極集電體11之兩面，或亦可形成於單面。

負極集電體11較好的是包含含有至少一種無法與鋰形成金屬間化合物之金屬元素的金屬材料。其原因在於：若與鋰形成金屬間化合物，則將隨著充放電引起膨脹以及收縮從而破壞構造導致集極性降低，並且支持負極活性物質層12之能力變小，故負極活性物質層12易於自負極集電體11脫落。再者，本說明書之金屬材料中，不僅含有金屬元素之單體，亦含有兩種以上金屬元素或包含一種以上金屬元素與一種以上半金屬元素之合金。作為無法與鋰形成金屬間化合物之金屬元素，例如可列舉銅(Cu)、鎳(Ni)、鈦(Ti)、鐵(Fe)或鉻(Cr)。

其中，較好的是可與負極活性物質層12合金化之金屬元素。如下所述，其原因在於：負極活性物質層12含有包含可與鋰合金化之矽、鍺或錫之單體、合金以及化合物之群中之至少一種時，雖然伴隨充放電負極活性物質層12將會較大地膨脹·收縮從而易於自負極集電體11脫落，然而藉由使負極活性物質層12與負極集電體11合金化從而使之強固黏著，可抑制脫落。作為可與負極活性物質層12合金化而無法與鋰形成金屬間化合物之金屬元素，例如可與含有矽、鍺或錫之單體、合金以及化合物之群中的至少一種合金化之金屬元素，可列舉銅、鎳以及鐵，尤其考慮到與負極活性物質層12之合金化、強度以及導電性方面，較好的是銅、鎳或鐵。

再者，負極集電體11可包含單層，亦可包含複數層。於該情形時，可藉由與含有矽、鍺或錫之單體、合金以及化

合物之群中的至少一種合金化之金屬材料構成與負極活性物質層12相接之層，並藉由其他金屬材料構成其他層。又，負極集電體11除與負極活性物質層12之界面以外，較好的是包含至少含有一種無法與鋰形成金屬間化合物之金屬元素的金属材料。

負極活性物質層12例如作為負極活性物質，以含有包含可與鋰形成合金之元素之單體、合金以及化合物之群中之至少一種之方式構成。其中，作為負極活性物質，較好的是含有包含矽、鍺或錫之單體、合金以及化合物之群中之至少一種，特別好的是矽之單體、合金或化合物。其原因在於：該等吸藏・脫離鋰之能力較高，並可藉由組合，較之先前之石墨提高負極10之能量密度。進而，其原因在於：矽之單體、合金或化合物之毒性較低，並且便宜。

作為矽之合金或化合物，例如可列舉 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VS_i_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_v(0 < v \leq 2)$ 或 LiSiO 。

又，作為鍺之化合物，例如可列舉 Ge_3N_4 、 GeO 、 GeO_2 、 GeS 、 GeS_2 、 GeF_4 或 GeBr_4 。作為錫之化合物或合金，例如可列舉錫與屬於長週期型週期表之4~11族之元素的合金。此外，尚可列舉 Mg_2Sn 、 $\text{SnO}_w(0 < w \leq 2)$ 、 SnSiO_3 或 LiSnO 。

又，負極活性物質層12較好的是藉由包含氣相法、液相法以及燒結法之群中之至少一個方法形成。其原因在於：可抑制因伴隨充放電所造成之負極活性物質層12之膨脹。

收縮所引起的破壞，並且可使負極集電體11與負極活性物質層12一體化，從而可提高負極活性物質層12中之電子傳導性。又，其原因在於：可降低或排除黏組合劑以及空隙等，從而可實現負極10之薄膜化。再者，本說明書之所謂「藉由燒結法形成活性物質層」係指下述情形：將混合有包含活性物質之粉末與黏組合劑而成形之層，於非氧化性環境下等加以熱處理，藉此形成體積密度高於熱處理前且更緻密的層。

進而，負極活性物質層12較好的是以不致由於膨脹以及收縮而自負極集電體11脫落之方式，於與負極集電體11之界面之至少一部分中與負極集電體11合金化。具體而言，較好的是於界面中負極集電體11之構成元素擴散至負極活性物質層12，或負極活性物質層12之構成元素擴散至負極集電體11，或該等構成元素相互擴散。該合金化大多於藉由氣相法、液相法或燒結法形成負極活性物質層12時同時產生，進而較好的是藉由實施熱處理而產生。再者，本說明書中，上述元素之擴散亦包含於合金化之一種形態。

於負極活性物質層12中較好的是預先吸藏有鋰。其原因在於：於電池等中，即使藉由與電解質之反應等鋰受到消耗，亦可加以補充鋰，並且可抑制放電末期中之負極10之電位上升。又，其原因在於：藉由預先吸藏有鋰，可緩和因伴隨充放電所造成之膨脹收縮而施加於負極集電體11之應力。進而，其原因在於：於負極活性物質層12含有包含矽、鍺或錫之單體、合金以及化合物之群中之至少一種之

情形時，可降低存在於負極活性物質層12之懸鍵，或者氫或氧等雜質。

負極活性物質層12中之鋰之吸藏量較好的是負極容量之0.5%以上40%以下。其原因在於：若未滿0.5%則無法獲得較強之效果，若超過40%則不僅降低容量，且伴隨負極活性物質與鋰之合金化所造成之應力將導致負極彎曲，從而操作性以及製造性將會降低。

又，如下所述，例如使用以電池之情形時，較好的是於負極活性物質層12中於至少初期之充放電循環中之放電後亦殘存有電化學性活性鋰。若至少初次放電後殘存有該電化學性活性鋰則較為理想，若第三次循環為止之放電後仍殘存有該電化學性活性鋰則更為理想。其原因在於：於負極10中，於三次循環之初期中容量劣化較為顯著。當然，其後之循環中之放電後，亦可殘存有電化學性活性鋰。

負極10中是否殘存有電化學性活性鋰可藉由下述方式確認：例如，將放電後之二次電池解體取出負極10，製作以可析出金屬鋰之金屬箔等為對立電極之半電池，並觀察是否可自負極10脫離鋰，向對立電極析出金屬鋰。即，若確認鋰自負極10脫離，則可判斷負極10中殘存有電化學性活性鋰，若無法確認鋰自負極10脫離，則可判斷為負極10中並未殘存有電化學性活性鋰。此時，若可確認通電，則所使用之電解液以及半電池之形狀可為任一者，作為使用以對立電極之金屬箔，可列舉鋰箔、銅箔或鎳箔等。負極10亦可自電池取出後，藉由與鋰之反應性較低的有機溶劑等

洗淨並乾燥。

於負極活性物質層12之表面之至少一部分中，形成有含有碳酸鋰之被膜13。其原因在於：可減少形成於負極活性物質層12之表面之氧化鋰或氫氧化鋰等之量，例如於使用以下述電池之情形時，可抑制電池內部之阻抗上升。再者，於圖1中含有碳酸鋰之被膜13以覆蓋負極活性物質層12之整體而存在之方式顯現，但亦可以僅覆蓋一部分之方式存在，亦可於被膜13之一部分中可具有空孔，亦可分散為島狀而存在。又，被膜13除碳酸鋰以外亦可含有氧化物等其他物質。

進而，含有碳酸鋰之被膜13較好的是於吸藏鋰於負極活性物質層12後，使之與二氧化碳接觸藉此得以形成。其原因在於：可使含有碳酸鋰之被膜13之厚度均一並且減少，例如於使用以下述電池之情形時，可抑制電池內部之阻抗上升以及特性不均一。

例如，可以如下方式製造該負極10。

首先，準備例如含有金屬箔之負極集電體11，於負極集電體11藉由氣相法或液相法聚集負極活性物質，藉此成膜負極活性物質層12。又，亦可於使含有粒子狀負極活性物質之前驅層形成於負極集電體11後，藉由使其燒結之燒結法成膜負極活性物質層12，亦可組合氣相法、液相法以及燒結法中之兩個或三個方法，成膜負極活性物質層12。如此，藉由使用包含氣相法、液相法以及燒結法之群中之至少一個方法，根據情形亦可於與負極集電體11之界面之至

少一部分中成膜與負極集電體11合金化之負極活性物質層12。再者，為進一步使負極集電體11與負極活性物質層12之界面合金化，進而亦可於真空環境下或非氧化性環境下實施熱處理。特別是，於藉由鍍金成膜負極活性物質層12之情形時，由於存在較難合金化之情形，因此較好的是相應需要實施該熱處理。又，於藉由氣相法成膜之情形時，亦由於進一步使負極集電體11與負極活性物質層12之界面合金化，可藉此提高特性，因此較好的是相應需要實施該熱處理。

再者，作為氣相法，例如可列舉物理聚集法或化學聚集法，具體而言，可列舉真空蒸著法、濺射法、離子電鍍法、雷射燒蝕法以及CVD (Chemical Vapor Deposition；化學氣相成長)法等。作為液相法，可利用電解鍍金或無電解鍍金等之眾所周知之方法。關於燒結法，亦可利用眾所周知之方法，例如可利用環境燒結法、反應燒結法或熱壓燒結法。

接著，使鋰吸藏於負極活性物質層12。吸藏鋰之方法中，亦可使用眾所周知之任何一種技術。例如，亦可藉由氣相法，使金屬鋰通過聚集而吸藏於負極活性物質層12之表面，亦可貼付金屬鋰箔，或塗布粉末狀金屬鋰，藉此吸藏鋰。又，亦可使用與金屬鋰形成錯合物之芳香族化合物，使該鋰錯合物與負極活性物質層12接觸，藉此吸藏鋰，亦可將鋰電化學性插入負極活性物質層12。

其中，較好的是藉由氣相法聚集金屬鋰從而吸藏鋰之方法。其原因在於：處理活性較高之粉末狀金屬鋰時危險性

較高，又，若如同電化學性插入鋰之情形等般使用溶劑，則負極之處理性將變得不良，亦會對電池製造工序之適用性帶來負面影響。進而，其原因在於：根據氣相法得以吸藏之鋰量可容易且廉價實行控制，並且亦可跨越較大面積均一性吸藏鋰，亦可連續操作滾筒狀電極等。

作為氣相法，例如較好的是真空蒸著法或離子電鍍法等加熱原材料成膜者，亦可使用濺鍍法等。例如，藉由氣相法成膜負極活性物質層12之情形時，亦可藉由所使用之裝置從而無需開放大氣連續聚集金屬鋰。如此若連續實施，則由於可抑制多餘水分之存在或氧化被膜之形成，故較為理想。該情形時，亦可藉由真空蒸著法等同一方法實施負極活性物質層12之成膜與金屬鋰之聚集，亦可藉由濺鍍法成膜負極活性物質層12，藉由真空蒸著聚集金屬鋰等實施不同方法。

使用氣相法之情形時，雖然所聚集之金屬鋰取決於其量或聚集速度等，但於聚集過程中擴散至負極活性物質層12，將會進行合金化並得以吸藏。再者，為促進鋰擴散至負極活性物質層12，且促進合金化，進而亦可於非氧化環境下實施熱處理。

繼而，於負極活性物質12之表面之至少一部分中，將形成含有碳酸鋰之被膜13。作為形成碳酸鋰之方法，例如亦可以使於含有二氧化碳之非活性化氣體接觸於吸藏有金屬鋰之負極活性物質層12之方式形成。例如，使用真空蒸著法作為使鋰吸藏於負極活性物質層12之方法之情形時，亦

可以將含有二氧化碳之非活性化氣體直接噴附於吸藏有配置於真空槽內的鋰之負極活性物質層12之方式形成，或亦可以將真空槽內取代為含有二氧化碳之非活性化氣體之方式形成。又，亦可使金屬鋰吸藏於負極活性物質層12，並且依次將其一部分與含有二氧化碳之非活性化氣體接觸從而形成。其中，為不致對金屬鋰吸藏於負極活性物質層12產生不良影響，必需設置可將吸藏金屬鋰之槽與真空槽分離之構造。再者，該等處理由於係於使金屬鋰吸藏於負極活性物質層12後，並未將真空槽內部恢復為常壓而連續實施，故較為簡單因此較為理想。藉此，可獲得圖1所示之負極10。

該負極10例如可使用以如下所述之二次電池。

圖2係表示該二次電池之構成者。該二次電池稱為所謂之硬幣型電池，且係介以隔離膜50疊層有儲存於外裝杯20之負極10，與儲存於外裝罐30內之正極40者。該二次電池中，組裝時即初次充電前(初次充放電前)，負極10即具有上述構成。

外裝杯20以及外裝罐30之周緣部介以絕緣性墊圈60固定而得以密閉。外裝杯20以及外裝罐30例如分別包含不銹鋼或鋁等金屬。

正極40例如具有正極集電體41，設置於正極集電體41之正極活性物質層42，正極活性物質層42側以對向於負極活性物質層12之方式得以配置。正極集電體41例如含有鋁、鎳或不銹鋼等。

正極活性物質層42例如含有任何一種或兩種以上可吸藏以及脫離鋰之正極材料作為正極活性物質，亦可相應需要含有碳材料等導電材料以及聚偏氟乙烯等黏組合劑。作為可吸藏以及脫離鋰之正極材料，例如較好的是以一般式 Li_xMIO_2 表示之含有鋰的金屬複合氧化物。其原因在於：由於含有鋰之金屬複合氧化物可產生高電壓，並且係高密度，故而可進一步實現二次電池之高容量化。再者，MI為一種以上之過渡金屬，例如較好的是鈷以及鎳中之至少一種。x值根據電池之充放電狀態不同而不同，通常係 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 之範圍內之值。作為如此之含有鋰之金屬複合氧化物之具體例，可列舉 LiCoO_2 或 LiNiO_2 等。

再者，正極40係藉由下述方式製作：例如將正極活性物質與導電材及黏組合劑混合從而調製組合劑，並使該組合劑分散至N-甲基吡咯烷酮等分散劑以製作組合劑漿料，於將該組合劑漿料塗布於含有金屬箔之正極集電體41並使之乾燥後，施以壓縮成型處理從而形成正極活性物質層42。

隔離膜50將負極10與正極40隔離，從而防止由於兩極之接觸所造成之電流短路，並且可使鋰離子通過。該隔離膜50例如含有聚乙烯或聚丙烯。

於隔離膜50中含浸有作為液狀電解質之電解液。該電解液例如含有溶劑與作為溶解於該溶劑之電解質鹽的鋰鹽，亦可相應要求含有添加劑。作為溶劑，例如可列舉碳酸乙二酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯等有機溶劑，亦可混合該等之任何一種或兩種以上使用。

作為鋰鹽，例如可列舉 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 或 LiClO_4 ，亦可混合該等之任何一種或兩種以上使用。

該二次電池可例如將負極10，含浸有電解液之隔離膜50以及正極40疊層，並放置於外裝杯20與外裝罐30中且將該等加以固定，藉此實行製造。

若該二次電池實行充電，則例如鋰離子將自正極40脫離，並介以電解液吸藏於負極10。而若放電，則例如鋰離子將自負極10脫離，並介以電解液吸藏於正極40。此時，由於負極10中之負極活性物質層12之表面的至少一部分中，形成有包含碳酸鋰之被膜13，因此可抑制電池內部之阻抗上升以及由於被膜13之厚度所造成之阻抗不均一。又，由於負極10預先吸藏有鋰，因此可抑制於循環初期藉由與電解液之反應等消耗鋰之情形，並且即使消耗鋰亦可給予補充，從而可抑制初期劣化。進而，由於於至少初期之充放電循環中，放電後亦電化學性殘存活性鋰，因此可抑制放電末期中之負極電位上升，故可抑制負極電位上升所造成之劣化。藉此，可獲得良好之充放電循環特性。

本實施形態之負極10，其亦可使用以如下所述之二次電池。

圖3係表示該二次電池之構成者。該二次電池係將安裝有導線111、112之電極盤卷體120儲存於薄膜狀外裝構件131、132之內部者，因此可實現小型化、輕量化以及薄型化。

導線111、112分別自外裝構件131、132之內部朝向外外部，

導出至例如同一方向。導線111、112分別含有例如鋁、銅、鎳或不銹鋼等金屬材料，並分別設為薄板狀或網眼狀。

外裝構件131、132例如含有將尼龍薄膜、鋁箔以及聚乙烯薄膜以此順序貼付之矩形鋁箔層狀薄膜。外裝構件131、132例如以與聚乙烯薄膜側和電極盤卷體120對向之方式配設，並且各外緣部藉由融著或黏著劑得以相互密著。外裝構件131、132與導線111、112之間，插入有用以防止外部氣體侵入的密著薄膜133。密著薄膜133係對於導線111、112具有密著性之材料，例如包括聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯等聚烯烴樹脂。

再者，外裝構件131、132亦可包含具有其他構造之層狀薄膜、聚丙烯等高分子薄膜或金屬薄膜而代替上述鋁箔層狀薄膜。

圖4係表示圖3所示之電極盤卷體120之沿著I-I線的剖面構造者。電極盤卷體120係介以隔離膜122以及電解質層123將負極10與正極121疊層並盤卷者，且藉由保護膠帶124保護最外周部。

負極10具有於負極集電體11之單面或兩面設置有負極活性物質層12之構造，並且於初次充電前(初次充放電前)預先吸藏有負極容量為0.5%以上40%以下之鋰。正極121亦具有於正極集電體121A之單面或兩面設置有正極活性物質層121B之構造，並且以正極活性物質層121B側對向於負極活性物質層12之方式得以配置。正極集電體121A、正極活性物質層121B以及隔離膜122之構成分別與上述正極集電體

41、正極活性物質層42以及隔離膜50相同。

電解質層123包含使電解液保持於保持體之所謂凝膠狀電解質。由於凝膠狀電解質可獲得較高離子傳導率，並且可防止電池之洩漏液或高溫中之膨脹，因此較為理想。電解液(即溶劑以及電解質鹽)之構成與圖2所示之硬幣型二次電池相同。保持體例如包含高分子材料。作為高分子材料，例如可列舉聚氟化乙烯。

該二次電池例如可以如下方式製造。

首先，於負極10以及正極121，分別形成使電解液保持於保持體之電解質層123。其後，藉由焊接將導線111安裝於負極集電體11之端部，並且藉由焊接將導線112安裝於正極集電體121A之端部。其次，介以隔離膜122將形成有電解質層123之負極10與正極121疊層作為疊層體，其後將該疊層體盤卷於其長度方向，於最外周部接著保護膠帶124從而形成電極盤卷體120。最後，例如於外裝構件131、132之間將電極盤卷體120夾持，藉由熱融著等使外裝構件131、132之外緣部之間密著並封入。此時，於導線111、112與外裝構件131、132之間插入密著薄膜133。藉此，完成圖3以及圖4所示之二次電池。

該二次電池之作用與圖2所示之硬幣型二次電池相同。

如此般於本實施形態中，由於於負極活性物質層12之表面之至少一部分中具有含有碳酸鋰之被膜13，故而可減少形成於負極活性物質層12之表面的氧化鋰或氫氧化鋰等之含量，例如若適用於本實施形態之電池，則可抑制電池內

部之阻抗上升。又，可難以受到由於操作環境或保存條件之不同所造成之影響，且可抑制阻抗之不均一。

特別是，若使鋰吸藏於負極活性物質層12，則可抑制因循環初期與電解液之反應等引起消耗鋰之情形，並且即使鋰受到消耗亦可得到補充，從而可抑制初期劣化。又，可緩和伴隨充放電所造成之負極活性物質層12之膨脹收縮從而導致施加於負極集電體11之應力。又，若放電後於負極10中電性殘存活性鋰，則可抑制放電末期中之負極電位上升，從而可抑制由於負極10之電位上升所造成之劣化。藉此，可提高循環特性等之電池特性。

又，若設為藉由氣相法聚集金屬鋰而吸藏鋰，則可於聚集金屬鋰過程中吸藏鋰，從而將會易於操作。又，可易於控制所吸藏之鋰量，並且可跨越大面積均一性吸藏鋰。進而，於藉由氣相法成膜負極活性物質層12之情形時，亦可連續實施負極活性物質12之成膜與鋰之吸藏步驟，從而可實現製造步驟之簡單化。

除此以外，若設為使鋰於吸藏於負極活性物質層12後與二氧化碳接觸，藉此形成含有碳酸鋰之被膜13，則鋰將會於負極活性物質層12中擴散並得以合金化，故而負極活性物質層12表面之活性將低於鋰金屬，因而可降低被膜13之厚度以及不均一。藉此，可抑制電池內部之阻抗上升以及特性不均一。

進而，又，若設為負極活性物質層12含有選自由矽、鋳或錫之單體、合金以及化合物所組成之群中之至少一種，

則可獲得高容量，並且可降低由於預先吸藏鋰所造成之容量損耗。又，藉由吸藏鋰，可降低存在於負極活性物質層12之懸鍵或者氫或氧等雜質，從而可提高循環特性等之電池特性。

[實施例]

進而，就本發明之實施例，參照圖1至圖4加以具體說明。再者，於下述實施例中，上述實施形態中所使用之符號以及記號將直接對應使用。

(實施例1-1~1-5)

製作圖3以及圖4所示之二次電池。首先，藉由濺鍍法將含有矽之負極活性物質層12形成於厚度為15 μm 之含有銅箔的負極集電體11上。其次，藉由真空蒸著法使金屬鋰聚集於負極活性物質層12上。將聚集金屬鋰時之環境氣體設為未滿 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，將聚集速度設為5 nm/s ~10 nm/s 。再者，將所聚集之金屬鋰數量，即預先吸藏於負極活性物質層12之鋰數量設為負極容量之5%。

於聚集金屬鋰後，以50 cm^3/min (1atm, 25°C)之流量，將以20:80之體積比混合有二氧化碳與氫之非活性化氣體導入真空槽，實施負極活性物質層12之非活性化處理。其後，將氫氣體導入真空槽內作為大氣壓並取出負極10後，則於該階段於負極10之表面業已形成含有碳酸鋰之被膜13，由於金屬鋰於負極活性物質層12中以合金化之方式得以吸藏，故而不致作為金屬鋰存在。自如此獲得之負極10，取樣切割五個特定大小之負極10。藉此，獲得包含同一批構

成之實施例 1-1 至 1-5 之負極 10。

繼而，將作為正極活性物質之平均粒徑為 5 μm 之鈷酸鋰 (LiCoO_2) 之粉末、與作為導電材料之碳黑、及作為黏合劑之聚氟化乙烯，以鈷酸鋰：碳黑：聚氟化乙烯=92：3：5 之質量比加以混合，並將其投入作為分散劑之 N-甲基吡咯烷酮從而作為組合劑漿料。其後，將該組合劑漿料塗布於厚度為 15 μm 之含有鋁的正極集電體 121A，使之乾燥並加壓從而形成正極活性物質層 121B，製作出正極 121。

於製作出負極 10 以及正極 121 後，於該等之上塗布前驅體溶液，並於常溫下放置 8 小時使碳酸二甲酯揮發，藉此形成電解質層 123，而上述前驅體溶液係於含有乙烯碳酸酯 42.5 質量%、碳酸丙烯酯 42.5 質量%、作為鋰鹽之 LiPF_6 15 質量% 之電解液 30 質量% 中，混合作為重量平均分子量 60 萬之嵌段共聚合之聚氟化乙烯 10 質量% 與作為混合溶劑之碳酸二甲酯 60 質量% 並使之溶解者。

於形成電解質層 123 後，介以隔離膜 122 疊層形成電解質層 123 之負極 10 與正極 121，盤卷於長度方向將保護膠帶 124 接著於最外周部從而形成電極盤卷體 120。於隔離膜 122 使用有聚丙烯製薄膜。其後，於含有鋁箔層狀薄膜之外裝構件 131、132 之內部，夾持並封入電極盤卷體 120。藉此，獲得實施例 1-1~1-5 之電池。

關於所製作之實施例 1-1 至 1-5 之二次電池，於 25℃ 之條件下進行充放電試驗，求得第 50 次循環之容量維持率。此時，以 1 mA/cm^2 之恆定電流密度直至電池電壓達到 4.2 V 為

止實行充電後，以4.2 V之恆定電壓直至電流密度達到0.02 mA/cm²為止實行充電，並以1 mA/cm²之恆定電流密度直至電池電壓達到2.5 V為止實行放電。再者，充電時設為將自負極10之容量減去預先吸藏之鋰之量的容量之初次時之利用率可達到90%，並設為負極10中並不析出金屬鋰。第50次循環之容量維持率係對於初次放電容量之第50次循環之放電容量之比率，即(第50次循環之放電容量/初次放電容量)算出後×100。將所獲得之結果示於表1。又，藉由容量維持率之標準偏差，算出實施例1-1~1-5之二次電池之循環特性之不均一程度。將所獲得之結果一併示於表1。

又，關於所製作之實施例1-1至1-5之二次電池，於第3次循環之放電結束後將電池解體，取出負極10以碳酸二甲酯洗淨，製作將其作為作用極之硬幣型半電池。此時，電解質中使用下述電解液，於隔離膜中使用聚丙烯製薄膜，對立電極中使用金屬鋰箔，上述電解液係於以1：1之質量比混合有乙烯碳酸酯與碳酸二甲酯之溶劑中，使作為鋰鹽之LiPF₆溶解為1.0 mol/dm³者。

關於所製作之半電池，以自作用極鋰脫離之方式，電解係於以0.06 mA/cm²之恆定電流密度直至兩極間電位差達到1.4 V為止後以1.4 V之恆定電壓直至電流密度達到0.02mA/cm²為止實施的，其後觀察到相當於鋰自作用極脫離之電性量。即，可知悉實施例1-1~1-5之二次電池中，於放電後於負極10中亦電化學性殘存有活性鋰。再者，表1中，殘存Li之欄中表示為「有」。

作為實施例1-1~1-5之比較例，除未實施非活性化氣體之非活性化處理以外，其餘以與實施例1-1~1-5相同之方式製作出二次電池。關於比較例1-1~1-5之二次電池亦以與實施例1-1~1-5相同之方式，實施充放電試驗，並求得第50次循環之容量維持率。其結果亦一併示於表1。又，以與實施例1-1~1-5相同之方式，於第3次循環之放電結束後取出負極並製作半電池，可確認到放電後亦電化學性殘存有活性鋰。進而，以與實施例1-1~1-5相同之方式，藉由標準偏差算出比較例1-1~1-5之二次電池之循環特性之不均一程度。

[表 1]

	負極活性物質	碳酸鋰被膜	Li吸藏量(%)	殘存Li	容量維持率(%)	標準偏差
實施例1-1	Si	有	5	有	95.2	0.152
實施例1-2					95.1	
實施例1-3					95.1	
實施例1-4					95.1	
實施例1-5					94.8	
比較例1-1	Si	無	5	有	94.5	0.442
比較例1-2					93.8	
比較例1-3					93.8	
比較例1-4					93.6	
比較例1-5					93.3	

如表1可知悉般，根據負極電極10中實施含有二氧化碳之非活性化氣體之非活性化處理的實施例1-1~1-5，可獲得高於未實施非活性化處理之比較例1-1~1-5的容量維持率，又，其不均一程度亦較小。即，若於負極電極10中實施含有二氧化碳之非活性化氣體之非活性化處理，從而形成含有碳酸鋰之被膜，則可提高循環特性，又可減小其不均一程度。

(實施例 2-1~2-5，3-1~3-5，4-1~4-5)

除使預先吸藏於負極活性物質層 12 之鋰量，依次變化為 10%、20%、30% 之情形以外，其餘以與實施例 1-1~1-5 相同之方式製作實施例 2-1~2-5、3-1~3-5，4-1~4-5 之負極 10，並以相同方式製作二次電池。又，作為相對於本實施例之比較例 2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5，除未實施非活性化氣體之非活性化處理以外，其餘以與實施例 2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5 相同之方式製作二次電池。關於所製作之實施例 2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5 以及比較例 2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5 之二次電池，以與實施例 1-1~1-5 相同之方式，實施充放電試驗並求得第 50 次循環之容量維持率，並且藉由標準偏差算出其不均一程度。將所獲得之結果示於表 2~4。

[表 2]

	負極活性物質	碳酸鋰被膜	Li吸藏量(%)	殘存Li	容量維持率(%)	標準偏差
實施例2-1	Si	有	10	有	97.4	0.187
實施例2-2					97.3	
實施例2-3					97.2	
實施例2-4					97.2	
實施例2-5					96.9	
比較例2-1	Si	無	10	有	96.7	1.390
比較例2-2					96.2	
比較例2-3					94.4	
比較例2-4					94.3	
比較例2-5					93.4	

[表 3]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例3-1	Si	有	20	有	97.9	0.311
實施例3-2					97.9	
實施例3-3					97.7	
實施例3-4					97.4	
實施例3-5					97.2	
比較例3-1	Si	無	20	有	96.6	1.503
比較例3-2					95.3	
比較例3-3					95.0	
比較例3-4					94.3	
比較例3-5					92.5	

[表 4]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例4-1	Si	有	30	有	96.3	0.402
實施例4-2					95.9	
實施例4-3					95.7	
實施例4-4					95.4	
實施例4-5					95.3	
比較例4-1	Si	無	30	有	95.8	1.842
比較例4-2					94.3	
比較例4-3					94.0	
比較例4-4					91.9	
比較例4-5					91.3	

如自表 2~4 可知悉般，關於實施例 2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5，可獲得與實施例 1-1~1-5 相同之結果。

又，如比較表 1~4 可知悉般，負極 10 預先吸藏之鋰量較小，然而其容量之不均一亦較小。即，由於負極 10 之吸藏鋰之量較小者其活性較低，因此由非活性化處理所造成之含有碳酸鋰之被膜 13 之厚度將較為均一，故可降低容量維持率之不均一。

(實施例 5-1~5-5，6-1~6-5，7-1~7-5，8-1~8-5)

除以濺鍍法藉由鍍形成負極活性物質層12以外，其餘以與實施例1-1~1-5、2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5相同之方式製作負極10，並以相同之方式製作二次電池。作為對於本實施例之比較例5-1~5-5、6-1~6-5、7-1~7-5、8-1~8-5，除未實施非活性化氣體之非活性化處理以外，其餘以與實施例5-1~5-5、6-1~6-5、7-1~7-5、8-1~8-5相同之方式製作二次電池。關於所製作之實施例5-1~5-5、6-1~6-5、7-1~7-5、8-1~8-5以及比較例5-1~5-5、6-1~6-5、7-1~7-5、8-1~8-5之二次電池，以與實施例1-1~1-5相同之方式實施充放電試驗，並求得第50次循環之容量維持率，並且藉由標準偏差算出其不均一程度。將所獲得之結果示於表5~8。

[表 5]

	負極活性物質	碳酸鋰被膜	Li吸藏量(%)	殘存Li	容量維持率(%)	標準偏差
實施例5-1	Ge	有	5	有	90.4	0.217
實施例5-2					90.2	
實施例5-3					90.0	
實施例5-4					89.9	
實施例5-5					89.9	
比較例5-1	Ge	無	5	有	89.6	0.661
比較例5-2					88.9	
比較例5-3					88.7	
比較例5-4					88.4	
比較例5-5					87.8	

[表 6]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例6-1	Ge	有	10	有	92.3	0.261
實施例6-2					92.3	
實施例6-3					92.1	
實施例6-4					91.9	
實施例6-5					91.7	
比較例6-1	Ge	無	10	有	91.8	1.458
比較例6-2					91.5	
比較例6-3					90.1	
比較例6-4					88.9	
比較例6-5					88.6	

[表 7]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例7-1	Ge	有	20	有	91.8	0.259
實施例7-2					91.5	
實施例7-3					91.4	
實施例7-4					91.3	
實施例7-5					91.1	
比較例7-1	Ge	無	20	有	90.5	1.587
比較例7-2					90.1	
比較例7-3					89.9	
比較例7-4					87.4	
比較例7-5					87.2	

[表 8]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例8-1	Ge	有	30	有	94.4	0.418
實施例8-2					94.0	
實施例8-3					93.7	
實施例8-4					93.6	
實施例8-5					93.3	
比較例8-1	Ge	無	30	有	93.2	1.632
比較例8-2					93.0	
比較例8-3					91.9	
比較例8-4					90.5	
比較例7-5					89.4	

如自表 5~8 可知悉般，關於實施例 5-1~5-5、6-1~6-5、

7-1~7-5、8-1~8-5，亦與實施例1-1~1-5相同，可獲得高於未實施非活性化處理之比較例5-1~5-5、6-1~6-5、7-1~7-5、8-1~8-5的容量維持率，其不均一程度亦較小。又，負極10預先吸藏之鋰量較小者容量維持率之不均一亦較小。即，使用鋅作為負極活性物質時，亦可獲得與使用矽時相同之效果。

(實施例9-1~9-5，10-1~10-5，11-1~11-5，12-1~12-5)

除藉由真空蒸著法將含有厚度5 μm 之錫之負極活性物質層12形成於含有厚度15 μm 之銅箔之負極集電體11之上側，接著於非活性環境下200°C中實行熱處理12小時之情形以外，其餘以與實施例1-1~1-5、2-1~2-5、3-1~3-5、4-1~4-5相同之方式製作負極10，並同樣製作二次電池。作為對於本實施例之比較例9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5，除未實施非活性化氣體之非活性化處理以外，其餘以與實施例9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5相同之方式製作二次電池。關於所製作之實施例9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5以及比較例9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5之二次電池，以與實施例1-1~1-5相同之方式實施充放電試驗，求得第50次循環之容量維持率，並且藉由標準偏差算出其不均一程度。將所獲得之結果示於表9~12。

[表 9]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例9-1	Sn	有	5	有	55.5	0.130
實施例9-2					55.3	
實施例9-3					55.2	
實施例9-4					55.2	
實施例9-5					55.2	
比較例9-1	Sn	無	5	有	55.5	0.402
比較例9-2					55.1	
比較例9-3					54.9	
比較例9-4					54.6	
比較例9-5					54.5	

[表 10]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例10-1	Sn	有	10	有	59.3	0.182
實施例10-2					59.1	
實施例10-3					59.1	
實施例10-4					59.0	
實施例10-5					58.8	
比較例10-1	Sn	無	10	有	59.4	1.779
比較例10-2					59.0	
比較例10-3					56.9	
比較例10-4					55.8	
比較例10-5					55.5	

[表 11]

	負極活性 物質	碳酸鋰 被膜	Li吸藏量 (%)	殘存Li	容量維持 率(%)	標準偏差
實施例11-1	Sn	有	20	有	69.4	0.363
實施例11-2					69.4	
實施例11-3					69.2	
實施例11-4					68.8	
實施例11-5					68.6	
比較例11-1	Sn	無	20	有	68.0	1.809
比較例11-2					67.8	
比較例11-3					66.5	
比較例11-4					65.0	
比較例11-5					63.8	

[表 12]

	負極活性物質	碳酸鋰被膜	Li吸藏量(%)	殘存Li	容量維持率(%)	標準偏差
實施例12-1	Sn	有	30	有	78.3	0.396
實施例12-2					77.8	
實施例12-3					77.6	
實施例12-4					77.4	
實施例12-5					77.3	
比較例12-1	Sn	無	30	有	77.5	1.832
比較例12-2					77.0	
比較例12-3					75.1	
比較例12-4					74.0	
比較例12-5					73.3	

如自表 9~12 可知悉般，關於實施例 9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5，與實施例 1-1~1-5 相同，亦可獲得高於未實施非活性化處理之比較例 9-1~9-5、10-1~10-5、11-1~11-5、12-1~12-5 的容量維持率，且其不均一程度亦較小。又，負極 10 預先吸藏之鋰量較小者容量維持率之不均一亦較小。即，使用錫作為負極活性物質之情形時，亦可獲得與使用矽之情形相同之效果。

以上，列舉實施形態以及實施例說明本發明，但本發明並非限定於上述實施形態以及實施例，其可進行各種變更。例如，於上述實施形態以及實施例中，雖然就使用高分子材料作為電解質之保持體之情形加以說明，但亦可使用氮化鋰或磷酸鋰等無機傳導體作為保持體，亦可混合使用高分子材料與無機傳導體。

又，上述實施形態以及實施例中，雖然就將負極活性物質層 12 設置於負極集電體 11 之負極 10 加以說明，但亦可於負極集電體與負極活性物質層之間具有其他層。

進而，上述實施形態以及實施例中，雖然就硬幣型或盤

卷層狀型二次電池加以說明，但本發明亦可同樣適用於圓筒型、方型、按鈕型、薄型、大型、疊層層狀型之二次電池。又，並非限定於二次電池，亦可適用於一次電池。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之一實施形態之負極之構成的剖面圖。

圖2係表示使用有圖1所示之負極之二次電池之構成的剖面圖。

圖3係表示使用有圖1所示之負極之其他二次電池之構成的分解立體圖。

圖4係表示圖3所示之電極盤卷體之沿著I-I線之構成的剖面圖。

【主要元件符號說明】

10	負極
11	負極集電體
12	負極活性物質層
13	被膜
20	外裝杯
30	外裝罐
40, 121, 121A	正極
41	正極集電體
42	正極活性物質層
50	隔離膜
60	墊圈
111, 112	導線

120	電極盤卷體
121B	正極活性物質層
122	隔離膜
123	電解質層
124	保護膠帶

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種可抑制阻抗上升以及特性不均一的負極以及使用其之電池。

負極活性物質層12含有包含可與Li形成合金之矽等之單體、合金以及化合物之群中之至少一種。負極活性物質層12藉由氣相等形成，並與負極集電體11合金化。於負極集電體12表面之至少一部分中，形成有含有碳酸鋰之被膜13。藉此，可抑制阻抗上升。又，由於較難受到因操作環境或保存條件之不同所造成之影響，故可抑制阻抗之不均一。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種負極，其特徵在於：其具有

負極集電體，

負極活性物質層，其設置於該負極集電體，且於與負極集電體界面之至少一部分中與負極集電體合金化，

並且於上述負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

2. 一種負極，其特徵在於：其具有

負極集電體，

負極活性物質層，其藉由選自由氣相法、液相法以及燒結法所組成之群中之至少一種方法形成於該負極集電體；

並且於上述負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

3. 如請求項2之負極，其中上述負極活性物質層於與上述負極集電體界面之至少一部分中，與上述負極集電體合金化。

4. 如請求項2之負極，其中上述負極活性物質層吸藏有負極容量之0.5%以上40%以下之鋰。

5. 如請求項4之負極，其中上述鋰藉由氣相法堆積金屬鋰而予吸藏。

6. 如請求項2之負極，其中上述負極活性物質層含有選自由矽、鍺或錫之單體、合金以及化合物所組成之群中之至少一種。

7. 如請求項2之負極，其中含有上述碳酸鋰之被膜於上述負極活性物質層中吸藏鋰後，藉由與二氧化碳接觸而形成。

8. 一種電池，其特徵在於：其係於正極以及負極共同具備電解質者，

上述負極具有負極集電體，與設置於該負極集電體並於與負極集電體界面之至少一部分中與負極集電體合金化的負極活性物質層；

並於上述負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

9. 一種電池，其特徵在於：其係具備正極以及負極、及電解質者，

上述負極具有負極集電體，與藉由選自由氣相法、液相法以及燒結法所組成之群中之至少一種方法形成於該負極集電體的負極活性物質層；

並於上述負極活性物質層表面之至少一部分中，具有含有碳酸鋰之被膜。

10. 如請求項9之電池，其中上述負極活性物質層於與上述負極集電體界面之至少一部分中，與上述負極集電體合金化。

11. 如請求項9之電池，其中上述負極活性物質層吸藏有負極容量之0.5%以上40%以下之鋰。

12. 如請求項9之電池，其中上述負極活性層於放電後殘存有電化學活性的鋰。

13. 如請求項9之電池，其中上述負極活性物質層含有選自由

矽、鋳或錫之單體、合金以及化合物所組成之群中之至少一種。

14. 如請求項9之電池，其中含有上述碳酸鋰之被膜於上述負極活性物質層中吸藏鋰後，藉由與二氧化碳接觸而形成。

十一、圖式：

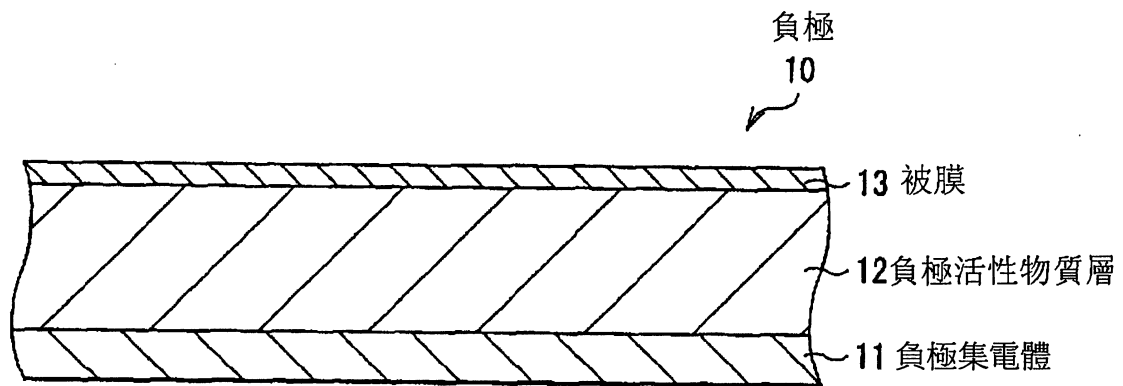


圖 1

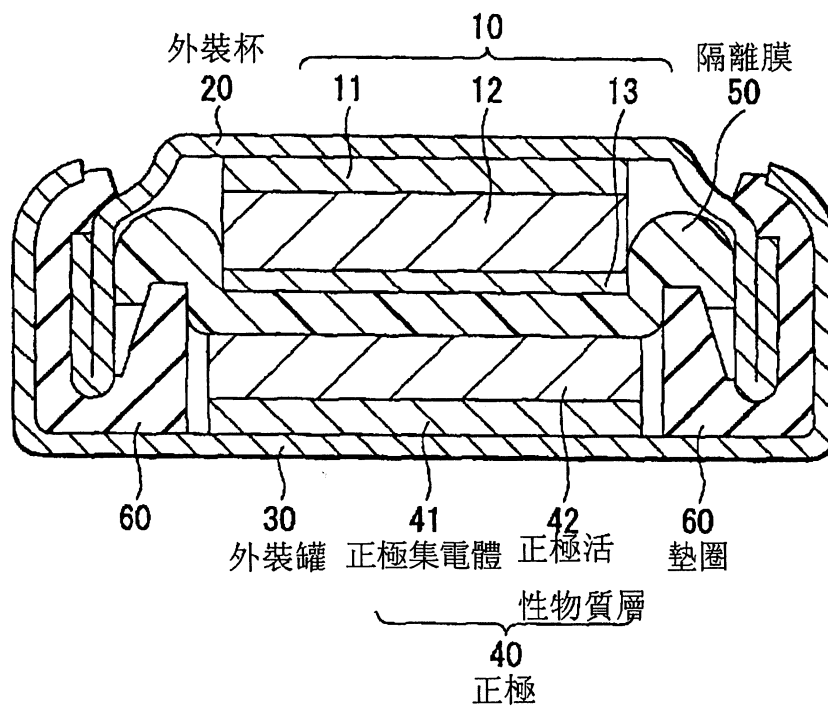


圖 2

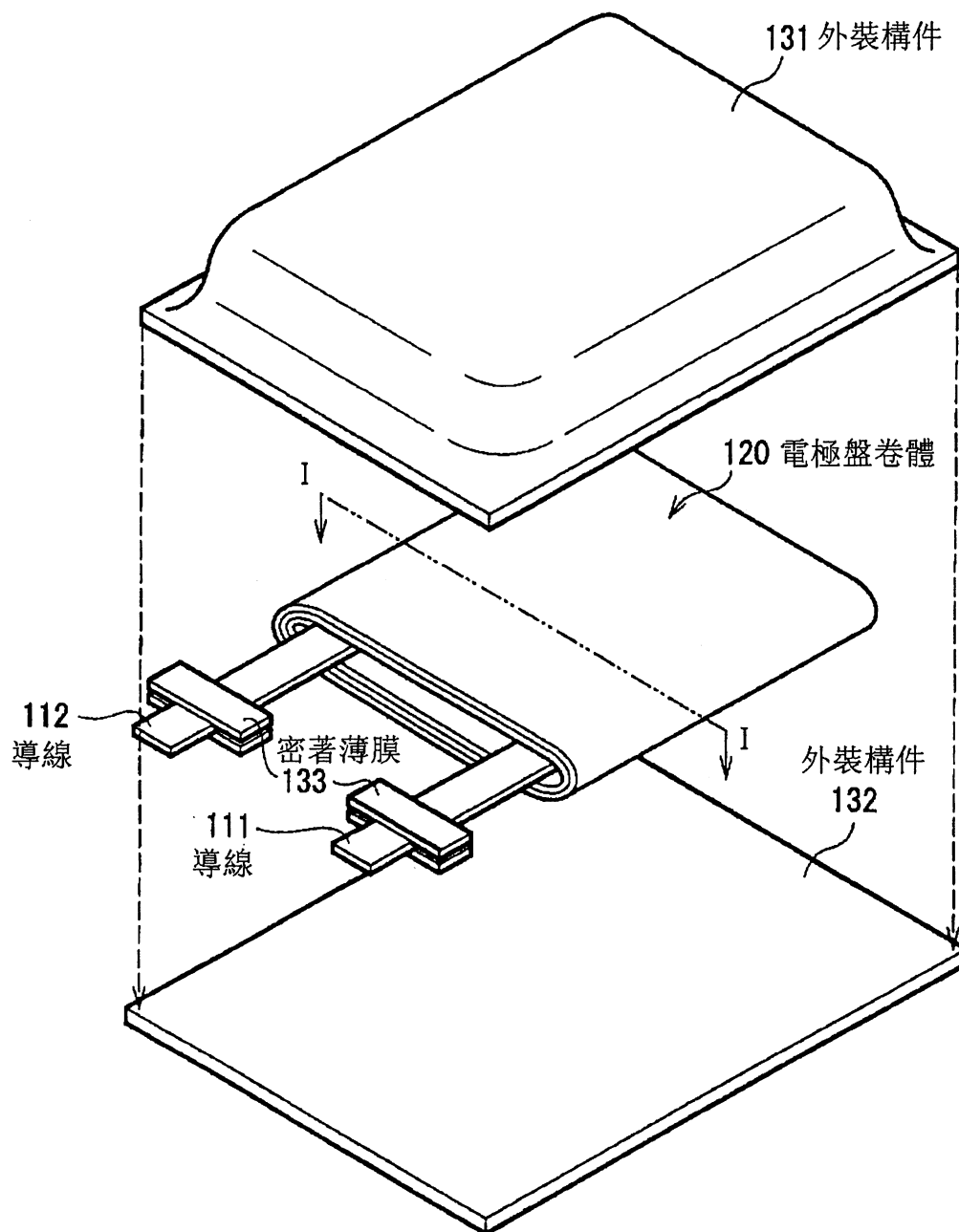


圖 3

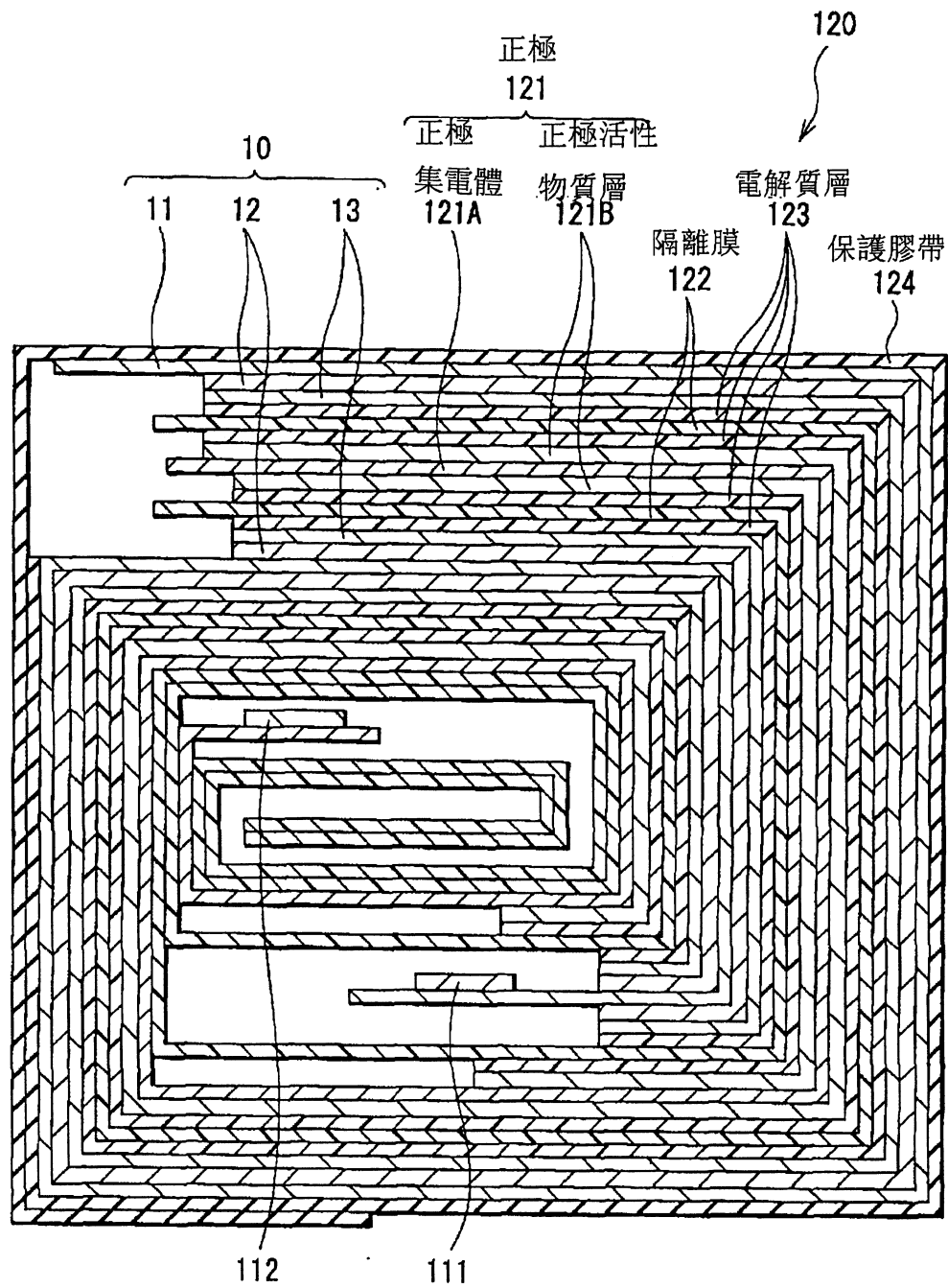


圖 4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10 負極

11 負極集電體

12 負極活性物質層

13 被膜

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)