

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-216601

(P2005-216601A)

(43) 公開日 平成17年8月11日(2005.8.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	5 HO 1 7
HO 1 M 4/38	HO 1 M 4/38	5 HO 2 9
HO 1 M 4/66	HO 1 M 4/66	5 HO 5 0
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-19795 (P2004-19795)	(71) 出願人	000002185
(22) 出願日	平成16年1月28日 (2004. 1. 28)		ソニー株式会社
			東京都品川区北品川6丁目7番35号
		(74) 代理人	100098785
			弁理士 藤島 洋一郎
		(72) 発明者	小西池 勇
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		(72) 発明者	山本 健介
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		(72) 発明者	高田 智雄
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
			ニー株式会社内
		最終頁に続く	

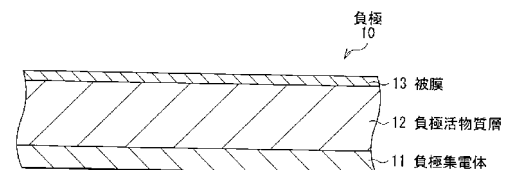
(54) 【発明の名称】 負極および電池

(57) 【要約】

【課題】 インピーダンスの上昇および特性のバラツキを抑えることができる負極、およびそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質層12はLiと合金を形成可能なケイ素などの単体、合金および化合物からなる群のうち少なくとも1種を含んでいる。負極活物質層12は気相法などにより形成され、負極集電体11と合金化している。負極集電体12の表面の少なくとも一部には、炭酸リチウムを含む被膜13が形成されている。これによりインピーダンスの上昇を抑制することができる。また、取り扱い環境あるいは保存条件の相違による影響を受けにくく、インピーダンスのバラツキを抑制することができる

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有し、
前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有することを特徴とする負極。

【請求項 2】

負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうち少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層とを有し、
前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有することを特徴とする負極。

10

【請求項 3】

前記負極活物質層は前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】

前記負極活物質層は、負極容量の 0.5 % 以上 40 % 以下のリチウムを吸蔵していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 5】

前記リチウムは、気相法により金属リチウムを堆積させて吸蔵させたことを特徴とする請求項 4 記載の負極。

20

【請求項 6】

前記負極活物質層は、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうち少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 7】

前記炭酸リチウムを含む被膜は、前記負極活物質層にリチウムを吸蔵させたのち二酸化炭素と接触させることにより形成されたことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 8】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活物質層とを有し、
前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有することを特徴とする電池。

30

【請求項 9】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうち少なくとも 1 つの方法により形成された負極活物質層とを有し、
前記負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有することを特徴とする電池。

【請求項 10】

前記負極活物質層は前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 9 記載の電池。

40

【請求項 11】

前記負極活物質層は、負極容量の 0.5 % 以上 40 % 以下のリチウムを吸蔵していることを特徴とする請求項 9 記載の電池。

【請求項 12】

前記負極活性層は放電後に電気化学的に活性なリチウムが残存していることを特徴とする請求項 9 に記載の電池。

【請求項 13】

前記負極活物質層は、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうち少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 9 記載の電池。

50

【請求項 14】

前記炭酸リチウムを含む被膜は、前記負極活物質層にリチウムを吸蔵させたのち二酸化炭素と接触させることにより形成されたことを特徴とする請求項 9 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極集電体と負極活物質層とを有する負極、およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。この要求に応える二次電池としてリチウム二次電池がある。しかし、現在におけるリチウム二次電池の代表的な形態である、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用いた場合の電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は極めて困難な状況である。そこで、古くから負極に金属リチウム (Li) を用いることが検討されているが、この負極を実用化するには、リチウムの析出溶解効率の向上およびデンドライト状の析出形態の制御などを図る必要がある。

【0003】

その一方で、最近、ケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、あるいはスズ (Sn) などを用いた高容量の負極を用いた二次電池の検討が盛んに行われている。しかし、これらの高容量負極は充放電を繰り返すと、活物質の激しい膨張および収縮により粉碎して微細化し、集電性が低下したり、表面積の増大に起因して電解液の分解反応が促進され、サイクル特性は極めて劣悪であった。そこで、気相法、液相法あるいは焼結法などにより集電体に活物質層を形成した負極を用いれば、粒子状の活物質およびバインダーなどを含むスラリーを塗布した従来の塗布型負極に比べて微細化を抑制することができると共に、集電体と活物質層とを一体化することができるので負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。また、従来は負極中に存在した導電材、バインダーおよび空隙などを低減または排除することもできるので、本質的に負極を薄膜化することが可能となる。

【0004】

ところが、この負極でも、充放電に伴う活物質の非可逆的反応によりサイクル特性が十分とは言えない。また、従来の高容量負極と同様に、電解質との反応性は依然として高く、充放電に伴う電解質との反応によって、特にサイクル初期において容量が大きく劣化してしまう。さらに、これら高容量負極では、特に放電末期においてリチウムの脱離に伴い負極電位が著しく上昇してしまい、これが特性劣化を引き起こす要因の一つとなっている。

【0005】

そこで、これらの問題を解決するために、電池反応に関与するリチウムを予め負極に吸蔵させておく方法が考えられる。例えば、ケイ素あるいはゲルマニウムよりなる負極材料にイオン注入装置を用いて予めリチウム注入処理が施されている負極 (特許文献 1 参照。)、正極および負極共にアルカリ金属イオンを挿入しうる状態で作製し、アルカリ金属イオンと溶媒和または錯体形成しうる化合物を含む有機溶媒中にアルカリ金属を分散させた分散液に接触させてアルカリ金属を挿入した電池 (特許文献 2 参照。) が報告されている。なお、負極に炭素を用いた従来のリチウムイオン二次電池においても、負極に予め所定量のリチウムを吸蔵させておく技術が多数報告されている。例えば、金属リチウム層と炭素層を交互に積層した構造を有する粒子を用いた負極 (特許文献 3 参照。)、遷移金属カルコゲン化合物または炭素材料の薄層にアルカリ金属を電気化学的に担持させた負極 (特許文献 4 参照。)、金属リチウム箔を貼り付けて炭素材料中にリチウム拡散させ保持させた負極 (特許文献 5 参照。)、電解液を注入して金属リチウムと炭素材料を短絡させることによりリチウムを導入した負極 (特許文献 6 参照。)、炭素材料に金属リチウムを短絡

10

20

30

40

50

させた負極に金属リチウムと錯体を形成する芳香族炭化水素を添加したりリチウム二次電池（特許文献7参照。）、電池容器内に負極に対して電氣的に接触させずに設けた金属リチウム製の補給部材を有するリチウム二次電池（特許文献8参照。）の報告がなされている。

【0006】

【特許文献1】特開2002-93411号公報

【特許文献2】特開平11-219724号公報

【特許文献3】特開平7-326345号公報

【特許文献4】特許第3255670号公報

【特許文献5】特許第3063320号公報

【特許文献6】特開平10-270090号公報

【特許文献7】特開平11-185809号公報

【特許文献8】特開2001-297797号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、リチウムが予め吸蔵された負極は充電状態にあるため、活性状態にあり、表面が酸化されて酸化リチウムあるいは水酸化リチウムなどの被膜が形成されてしまう。このような被膜は電池内部のインピーダンスを上昇させ、電池特性を劣化させるという問題があった。更に、形成される被膜の厚みによって、電池内部のインピーダンスに相違が生じ、同一構造の電池であっても、取り扱う環境あるいは保存条件によって形成される被膜の厚みに相違が生じるため、個体間で特性にバラツキが生じるという問題もあった。

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電池内部のインピーダンスの上昇および特性のバラツキを抑えることができる負極、およびそれを用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活性物質層とを有し、負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有するものである。

【0010】

本発明の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化している負極活性物質層とを有し、負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の負極によれば、負極活物質層の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜を有するようにしたので、負極活物質層の表面に形成される酸化リチウムあるいは水酸化リチウムなどの量を少なくすることができ、例えば本発明の電池に適用すれば、電池内部のインピーダンスの上昇を抑制することができる。また、取り扱い環境あるいは保存条件の相違による影響を受けにくく、インピーダンスのバラツキを抑制することができる。

【0012】

特に、負極活物質層にリチウムを吸蔵させるようにすれば、サイクル初期において、電解液との反応などによりリチウムが消費されることを抑制することができると共に、消費されたとしても、リチウムを補充することができ、初期劣化を抑制することができる。また、充放電に伴う負極活物質層の膨張収縮により負極集電体にかかる応力を緩和することができる。また、放電後に負極に電氣的に活性なリチウムが残存するようにすれば、放電末期における負極の電位上昇を抑制することができ、負極の電位上昇に伴う劣化を抑制す

10

20

30

40

50

ることができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0013】

また、気相法により金属リチウムを堆積させてリチウムを吸蔵させるようにすれば、金属リチウムを堆積させる過程においてリチウムを吸蔵させることができ、取り扱いを容易にすることができる。また、吸蔵させるリチウム量を容易に制御することができると共に、大面積にわたって均一にリチウムを吸蔵させることができる。更に、負極活物質層を気相法により成膜する場合には、負極活物質の成膜とリチウムの吸蔵工程とを連続して行うこともでき、製造工程の簡素化を図ることができる。

【0014】

加えて、炭酸リチウムを含む被膜を、負極活物質層にリチウムを吸蔵させたのち二酸化炭素と接触させることにより形成するようにすれば、リチウムが負極活物質層中に拡散、合金化しているので、リチウム金属に比べて負極活物質層の表面は活性が低くなっており、被膜の厚みおよびバラツキを小さくすることができる。よって、電池内部のインピーダンスの上昇および特性のバラツキを抑えることができる。

【0015】

更にまた、負極活物質層が、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、高容量を得ることができると共に、リチウムを予め吸蔵させたことによる容量の損失を小さくすることができる。また、リチウムを吸蔵させることにより、負極活物質層に存在するダングリングボンドや、または水素あるいは酸素などの不純物を低減させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0017】

図1は、本発明の一実施の形態に係る負極の構成を簡略化して表すものである。この負極10は、例えば、負極集電体11と、負極集電体11に設けられた負極活物質層12とを有している。負極活物質層12は、負極集電体11の両面に形成されていてもよく、片面に形成されていてもよい。

【0018】

負極集電体11は、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも1種を含む金属材料により構成されていることが好ましい。リチウムと金属間化合物を形成すると、充放電に伴い膨張および収縮し、構造破壊が起こって、集電性が低下する他、負極活物質層12を支える能力が小さくなり負極活物質層12が負極集電体11から脱落し易いからである。なお、本明細書において金属材料には、金属元素の単体だけでなく、2種以上の金属元素あるいは1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなる合金も含める。リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素としては、例えば、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、鉄(Fe)あるいはクロム(Cr)が挙げられる。

【0019】

中でも、負極活物質層12と合金化する金属元素が好ましい。後述するように、負極活物質層12がリチウムと合金化するケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む場合には、充放電に伴い負極活物質層12が大きく膨張・収縮して負極集電体11から脱落しやすいが、負極活物質層12と負極集電体11とを合金化させて強固に接着させることにより、脱落を抑制することができるからである。リチウムと金属間化合物を形成せず、負極活物質層12と合金化する金属元素、例えば、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種と合金化する金属元素としては、銅、ニッケル、鉄が挙げられる。特に、負極活物質層12との合金化、強度および導電性の観点からは、銅、ニッケルあるいは鉄が好ましい。

【0020】

なお、負極集電体 11 は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層 12 と接する層をケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種と合金化する金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。また、負極集電体 11 は、負極活物質層 12 との界面以外は、リチウムと金属間化合物を形成しない金属元素の少なくとも 1 種よりなる金属材料により構成することが好ましい。

【0021】

負極活物質層 12 は、例えば、負極活物質として、リチウムと合金を形成可能な元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含んで構成されている。中でも、負極活物質としては、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましく、特に、ケイ素の単体、合金あるいは化合物が好ましい。これらはリチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、従来の黒鉛と比較して負極 10 のエネルギー密度を高くすることができるからである。更に、ケイ素の単体、合金あるいは化合物は毒性が低く、かつ安価だからである。

【0022】

ケイ素の合金あるいは化合物としては、例えば、 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 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$) あるいは LiSiO が挙げられる。

【0023】

また、ゲルマニウムの化合物としては、例えば、 Ge_3N_4 、 GeO 、 GeO_2 、 GeS 、 GeS_2 、 GeF_4 あるいは GeBr_4 が挙げられる。スズの化合物あるいは合金としては、例えば、スズと、長周期型周期表の 4～11 族に含まれる元素との合金が挙げられる。この他にも、 Mg_2Sn 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 あるいは LiSnO が挙げられる。

【0024】

負極活物質層 12 は、また、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成されたものであることが好ましい。充放電に伴う負極活物質層 12 の膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体 11 と負極活物質層 12 とを一体化することができ、負極活物質層 12 における電子伝導性を向上させることができるからである。また、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、負極 10 を薄膜化することもできるからである。なお、本明細書でいう「活物質層を焼結法により形成する」とは、活物質を含む粉末とバインダーとを混合し成形した層を、非酸化性雰囲気下等で熱処理することにより、熱処理前よりも体積密度が高く、より緻密な層を形成することを意味する。

【0025】

負極活物質層 12 は、更に、膨張および収縮により負極集電体 11 から脱落しないように、負極集電体 11 との界面の少なくとも一部において負極集電体 11 と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 11 の構成元素が負極活物質層 12 に、または負極活物質層 12 の構成元素が負極集電体 11 に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層 12 を気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

【0026】

負極活物質層 12 には、予めリチウムが吸蔵されていることが好ましい。電池などにおいて電解質との反応などによりリチウムが消費されても、リチウムを補充することができると共に、放電末期における負極 10 の電位上昇を抑制することができるからである。ま

10

20

30

40

50

た、予めリチウムを吸蔵させておくことにより、充放電に伴う膨張収縮により負極集電体 11 にかかる応力を緩和することができるからである。更に、負極活物質層 12 がケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む場合には、負極活物質層 12 に存在するダングリングボンドや、または水素あるいは酸素などの不純物を低減させることができるからである。

【0027】

負極活物質層 12 におけるリチウムの吸蔵量は、負極容量の 0.5% 以上 40% 以下であることが好ましい。0.5% 未満では大きな効果を得ることができず、40% を超えると容量が低下してしまうだけでなく、負極活物質とリチウムとの合金化に伴う応力により負極が湾曲してしまい、取り扱い性および製造性が低下してしまうからである。

10

【0028】

また、負極活物質層 12 には、例えば後述するように電池に用いた場合には、少なくとも初期の充放電サイクルにおいて、放電後にも電気化学的に活性なりチウムが残存していることが好ましい。この電気化学的に活性なりチウムは、少なくとも初回放電後に残存していればよく、3 サイクル目までの放電後に残存していればより好ましい。負極 10 では 3 サイクル程度の初期における容量劣化が著しいからである。もちろん、それ以降のサイクルにおける放電後にも電気化学的に活性なりチウムが残存していてもよい。

【0029】

負極 10 に電気化学的に活性なりチウムが残存しているか否かは、例えば、放電後の二次電池を解体して負極 10 を取り出し、金属リチウムが析出可能な金属箔などを対極とした半電池を作製し、負極 10 からリチウムの脱離、対極への金属リチウムの析出が可能か否かにより確認される。すなわち、負極 10 からリチウムの脱離が認められれば負極 10 に電気化学的に活性なりチウムが残存しており、負極 10 からリチウムの脱離が認められなければ負極 10 に電気化学的に活性なりチウムが残存していないと判断される。その際、用いる電解液および半電池の形状は通電を確認できればどのようなものでもよく、対極に用いる金属箔としてはリチウム箔、銅箔あるいはニッケル箔などが挙げられる。負極 10 は電池から取り出した後、リチウムとの反応性の低い有機溶媒などにより洗浄し乾燥させるようにしてもよい。

20

【0030】

負極活物質層 12 の表面の少なくとも一部には炭酸リチウムを含む被膜 13 が形成されている。負極活物質層 12 の表面に形成される酸化リチウムあるいは水酸化リチウムなどの量を少なくすることができ、例えば後述する電池に用いた場合には、電池内部のインピーダンスの上昇を抑制することができるからである。なお、図 1 では、炭酸リチウムを含む被膜 13 は、負極活物質層 12 の全体を覆って存在しているように表しているが、一部のみを覆うようにして存在していてもよく、被膜 13 の一部に空孔を有していてもよいし、島状に分散して存在していてもよい。また、被膜 13 は、炭酸リチウム以外にも酸化物などの他の物質を含んでいてもよい。

30

【0031】

更に、炭酸リチウムを含む被膜 13 は、負極活物質層 12 にリチウムを吸蔵させたのち二酸化炭素と接触させることにより形成されるのが好ましい。炭酸リチウムを含む被膜 13 の厚みを均一かつ小さくすることができ、例えば後述する電池に用いた場合には、電池内部のインピーダンスの上昇および特性のバラツキを抑制することができるからである。

40

【0032】

この負極 10 は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0033】

まず、例えば、金属箔よりなる負極集電体 11 を用意し、負極集電体 11 に、気相法または液相法により、負極活物質を堆積させることにより負極活物質層 12 を成膜する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体 11 に形成したのち、これを焼結させる焼結法により負極活物質層 12 を成膜してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの 2 つまたは 3 つの方法を組み合わせる負極活物質層 12 を成膜するようにしてもよい

50

。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法を用いることにより、場合によっては、負極集電体11との界面の少なくとも一部において負極集電体11と合金化した負極活物質層12が成膜される。なお、負極集電体11と負極活物質層12との界面をより合金化させるために、更に、真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、鍍金により負極活物質層12を成膜する場合には、合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により成膜する場合においても、負極集電体11と負極活物質層12との界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0034】

10

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法が挙げられ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法などが挙げられる。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法についても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

【0035】

次いで、負極活物質層12にリチウムを吸蔵させる。リチウムを吸蔵させる方法には、公知のいずれの技術を用いてもよい。例えば、負極活物質層12の表面に気相法により金属リチウムを堆積させて吸蔵させるようにしてもよく、金属リチウム箔を貼り付けることにより、あるいは粉末状の金属リチウムを塗布することにより、リチウムを吸蔵させるようにしてもよい。また、金属リチウムと錯体を形成する芳香族化合物を用い、そのリチウム錯体と負極活物質層12とを接触させることによりリチウムを吸蔵させるようにしてもよいし、負極活物質層12に電気化学的にリチウムを挿入するようにしてもよい。

20

【0036】

中でも、気相法により金属リチウムを堆積させてリチウムを吸蔵させる方法が好ましい。活性の高い粉末状の金属リチウムを扱うのは危険性が高く、また、電気化学的にリチウムを挿入する場合などのように溶媒を用いると負極の取り扱いが悪くなり、電池の製造プロセスへの適用性も悪くなってしまうからである。更に、気相法によれば吸蔵させるリチウムの量を容易にかつ安価に制御することができると共に、大面積にわたって均一にリチウムを吸蔵させることもでき、ロール状の電極なども連続的に処理することができるからである。

30

【0037】

気相法としては、例えば真空蒸着法あるいはイオンプレーティング法などの原材料を加熱して成膜するものが好ましいが、スパッタリング法などを用いてもよい。例えば、負極活物質層12を気相法により成膜する場合には、用いる装置によっては大気開放せずに金属リチウムを連続して堆積させるようにしてもよい。このように連続して行うようにすれば、余分な水分の存在や酸化被膜の形成を抑制することができるので好ましい。この場合、負極活物質層12の成膜と金属リチウムの堆積とを真空蒸着法などの同一の方法により行うようにしてもよく、負極活物質層12をスパッタリング法により成膜し、金属リチウムを真空蒸着により堆積させるなどの異なる方法により行うようにしてもよい。

40

【0038】

気相法を用いる場合、堆積させた金属リチウムは、その量あるいは堆積速度などにもよるが、堆積させる過程において負極活物質層12に拡散し、合金化が進行して吸蔵される。なお、リチウムの負極活物質層12への拡散、合金化を促進するために、更に、非酸化雰囲気下において熱処理を行うようにしてもよい。

【0039】

続いて、負極活物質12の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムからなる被膜13を形成する。炭酸リチウムを形成する方法としては、例えば、金属リチウムを吸蔵させた負極活物質層12に二酸化炭素を含む不活性化ガスを接触させて形成してもよい。例えば、負

50

極活物質層 12 にリチウムを吸蔵させる方法として真空蒸着法を用いた場合には、真空槽内に配置されたリチウムを吸蔵した負極活物質層 12 に直接二酸化炭素を含む不活性化ガスを吹きつけて形成してもよいし、真空槽内を二酸化炭素を含む不活性化ガスに置換して形成してもよい。また、負極活物質層 12 に金属リチウムを吸蔵させながら、その一部を順次、二酸化炭素を含む不活性化ガスと接触させて形成するようにしてもよい。但し、負極活物質層 12 への金属リチウムの吸蔵に悪影響を与えないように、金属リチウムを吸蔵させる槽と真空槽とを分離するような構造が必要である。なお、これらの処理は、金属リチウムを負極活物質層 12 に吸蔵したのち、真空槽の内部を常圧に戻さずに連続的に行うのが簡便であるので好ましい。これにより図 1 に示した負極 10 が得られる。

【0040】

10

この負極 10 は、例えば、次のような二次電池に用いられる。

【0041】

図 2 は、その二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ 20 に収容された負極 10 と、外装缶 30 内に収容された正極 40 とが、セパレータ 50 を介して積層されたものである。この二次電池では、組み立て時、すなわち初回充電前（初回充放電前）に、負極 10 が上述した構成を有している。

【0042】

外装カップ 20 および外装缶 30 の周縁部は絶縁性のガスケット 60 を介してかしめることにより密閉されている。外装カップ 20 および外装缶 30 は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウムなどの金属によりそれぞれ構成されている。

20

【0043】

正極 40 は、例えば、正極集電体 41 と、正極集電体 41 に設けられた正極活物質層 42 とを有しており、正極活物質層 42 の側が負極活物質層 12 と対向するように配置されている。正極集電体 41 は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

【0044】

正極活物質層 42 は、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか 1 種または 2 種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式 $Li_x MIO_2$ で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好ましい。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、MI は 1 種類以上の遷移金属であり、例えばコバルトおよびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ あるいは $LiNiO_2$ などが挙げられる。

30

【0045】

なお、正極 40 は、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを混合して合剤を調製し、この合剤を N-メチルピロリドンなどの分散媒に分散させて合剤スラリーを作製し、この合剤スラリーを金属箔よりなる正極集電体 41 に塗布し乾燥させたのち、圧縮成型し正極活物質層 42 を形成することにより作製することができる。

40

【0046】

セパレータ 50 は、負極 10 と正極 40 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 50 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

【0047】

セパレータ 50 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩と含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピ

50

レンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらのいずれか１種または２種以上を混合して用いてもよい。

【００４８】

リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 あるいは LiClO_4 が挙げられ、これらのいずれか１種または２種以上を混合して用いてもよい。

【００４９】

この二次電池は、例えば、負極１０、電解液が含浸されたセパレータ５０および正極４０を積層して、外装カップ２０と外装缶３０との中に入れ、それらをかしめることにより製造することができる。

10

【００５０】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極４０からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極１０に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極１０からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極４０に吸蔵される。その際、負極１０における負極活物質層１２の表面には、その少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜１３が形成されているので、電池内部のインピーダンスの上昇および被膜１３の厚みによるインピーダンスのバラツキが抑制される。また、負極１０は予めリチウムを吸蔵しているので、サイクル初期において、電解液との反応などによりリチウムが消費されることを抑制することができると共に、消費されたとしても、リチウムを補充することができ、初期劣化を抑制することができる。更に、少なくとも初期の充放電サイクルにおいて、放電後にも電気化学的に活性なリチウムが残存しているので、放電末期における負極の電位上昇を抑制することができ、負極の電位上昇に伴う劣化を抑制することができる。よって、優れた充放電サイクル特性が得られる。

20

【００５１】

本実施の形態に係る負極１０は、次のような二次電池に用いてもよい。

【００５２】

図３は、その二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、リード１１１、１１２が取り付けられた電極巻回体１２０をフィルム状の外装部材１３１、１３２の内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

【００５３】

リード１１１、１１２は、それぞれ、外装部材１３１、１３２の内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。リード１１１、１１２は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

30

【００５４】

外装部材１３１、１３２は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材１３１、１３２は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体１２０とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材１３１、１３２とリード１１１、１１２との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム１３３が挿入されている。密着フィルム１３３は、リード１１１、１１２に対して密着性を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

40

【００５５】

なお、外装部材１３１、１３２は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【００５６】

図４は、図３に示した電極巻回体１２０のⅠ－Ⅰ線に沿った断面構造を表すものである

50

。電極巻回体 120 は、負極 10 と正極 121 とをセパレータ 122 および電解質層 123 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 124 により保護されている。

【0057】

負極 10 は、負極集電体 11 の片面あるいは両面に負極活物質層 12 が設けられた構造を有しており、初回充電前（初回充放電前）に負極容量の 0.5% 以上 40% 以下のリチウムを予め吸蔵している。正極 121 も、正極集電体 121A の片面あるいは両面に正極活物質層 121B が設けられた構造を有しており、正極活物質層 121B の側が負極活物質層 12 と対向するように配置されている。正極集電体 121A、正極活物質層 121B およびセパレータ 122 の構成は、それぞれ上述した正極集電体 41、正極活物質層 42 およびセパレータ 50 と同様である。

10

【0058】

電解質層 123 は、保持体に電解液を保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成されている。ゲル状の電解質は高いイオン伝導率を得ることができると共に、電池の漏液あるいは高温における膨れを防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩）の構成は、図 2 に示したコイン型の二次電池と同様である。保持体は、例えば高分子材料により構成されている。高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0059】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

20

【0060】

まず、負極 10 および正極 121 のそれぞれに、保持体に電解液を保持させた電解質層 123 を形成する。そののち、負極集電体 11 の端部にリード 111 を溶接により取り付けると共に、正極集電体 121A の端部にリード 112 を溶接により取り付ける。次いで、電解質層 123 が形成された負極 10 と正極 121 とをセパレータ 122 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 124 を接着して電極巻回体 120 を形成する。最後に、例えば、外装部材 131、132 の間に電極巻回体 120 を挟み込み、外装部材 131、132 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、リード 111、112 と外装部材 131、132 との間には密着フィルム 133 を挿入する。これにより、図 3 および図 4 に示した二次電池が完成する。

30

【0061】

この二次電池の作用は、図 2 に示したコイン型の二次電池と同様である。

【0062】

このように本実施の形態では、負極活物質層 12 の表面の少なくとも一部に炭酸リチウムを含む被膜 13 を有するようにしたので、負極活物質層 12 の表面に形成される酸化リチウムあるいは水酸化リチウムなどの量を少なくすることができ、例えば本実施の形態の電池に適用すれば、電池内部のインピーダンスの上昇を抑制することができる。また、取り扱い環境あるいは保存条件の相違による影響を受けにくく、インピーダンスのバラツキを抑制することができる。

40

【0063】

特に、負極活物質層 12 にリチウムを吸蔵させるようにすれば、サイクル初期において、電解液との反応などによりリチウムが消費されることを抑制することができると共に、消費されたとしても、リチウムを補充することができ、初期劣化を抑制することができる。また、充放電に伴う負極活物質層 12 の膨張収縮により負極集電体 11 にかかる応力を緩和することができる。また、放電後に負極 10 に電氣的に活性なリチウムが残存するようにすれば、放電末期における負極の電位上昇を抑制することができ、負極 10 の電位上昇に伴う劣化を抑制することができる。よって、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0064】

50

また、気相法により金属リチウムを堆積させてリチウムを吸蔵させるようにすれば、金属リチウムを堆積させる過程においてリチウムを吸蔵させることができ、取り扱いを容易にすることができる。また、吸蔵させるリチウム量を容易に制御することができると共に、大面積にわたって均一にリチウムを吸蔵させることができる。更に、負極活物質層 1 2 を気相法により成膜する場合には、負極活物質 1 2 の成膜とリチウムの吸蔵工程とを連続して行うこともでき、製造工程の簡素化を図ることができる。

【0065】

加えて、炭酸リチウムを含む被膜 1 3 を、負極活物質層 1 2 にリチウムを吸蔵させたのち二酸化炭素と接触させることにより形成するようにすれば、リチウムが負極活物質層 1 2 中に拡散、合金化しているので、リチウム金属に比べて負極活物質層 1 2 の表面は活性が低くなっており、被膜 1 3 の厚みおよびバラツキを小さくすることができる。よって、電池内部のインピーダンスの上昇および特性のバラツキを抑えることができる。

【0066】

更にまた、負極活物質層 1 2 が、ケイ素、ゲルマニウムあるいはスズの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むようにすれば、高容量を得ることができると共に、リチウムを予め吸蔵させたことによる容量の損失を小さくすることができる。また、リチウムを吸蔵させることにより、負極活物質層 1 2 に存在するダングリングボンドや、または水素あるいは酸素などの不純物を低減させることができ、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【実施例】

【0067】

更に、本発明の実施例について、図 1 ないし図 4 を参照して具体的に説明する。なお、以下の実施例では、上記実施の形態において用いた符号および記号をそのまま対応させて用いる。

【0068】

(実施例 1-1 ~ 1-5)

図 3 および図 4 に示したような二次電池を作製した。まず、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体 1 1 の上にスパッタリング法によりケイ素よりなる負極活物質層 1 2 を形成した。次いで、負極活物質層 1 2 の上に真空蒸着法により金属リチウムを堆積させた。金属リチウムを堆積させる際の雰囲気は $1 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 未満とし、堆積速度は $5\ \text{nm/s} \sim 10\ \text{nm/s}$ とした。なお、堆積させる金属リチウムの量、すなわち負極活物質層 1 2 に予め吸蔵させるリチウムの量は、負極容量の 5 % とした。

【0069】

金属リチウムを堆積させたのち、真空槽に二酸化炭素とアルゴンとを 20 : 80 の体積比で混合した不活性化ガスを $50\ \text{cm}^3/\text{min}$ ($1\ \text{atm}$, 25°C) の流量で導入して、負極活物質層 1 2 の不活性化処理を行った。その後、真空槽内にアルゴンガスを導入して大気圧とし負極 1 0 を取り出したところ、その段階ですでに負極 1 0 の表面には炭酸リチウムを含む被膜 1 3 が形成されており、金属リチウムは負極活物質層 1 2 に合金化して吸蔵されていたため、金属リチウムとしては存在していなかった。このようにして得られた負極 1 0 から所定の大きさの負極 1 0 を 5 サンプル切り出した。これにより同一ロットからなる実施例 1-1 から 1-5 の負極 1 0 を得た。

【0070】

続いて、正極活物質である平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の粉末と、導電材であるカーボンブラックと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、コバルト酸リチウム : カーボンブラック : ポリフッ化ビニリデン = 92 : 3 : 5 の質量比で混合し、これを分散媒である N-メチルピロリドンへ投入して合剤スラリーとした。そののち、この合剤スラリーを厚み $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウムよりなる正極集電体 1 2 1 A に塗布して乾燥させ、加圧して正極活物質層 1 2 1 B を形成し、正極 1 2 1 を作製した。

【0071】

負極 1 0 および正極 1 2 1 を作製したのち、これらの上に、エチレンカーボネート 4 2

． 5 質量％と、プロピレンカーボネート 4 2． 5 質量％と、リチウム塩である LiPF_6 1 5 質量％とからなる電解液 3 0 質量％に、重量平均分子量 6 0 万のブロック共重合であるポリフッ化ビニリデン 1 0 質量％と、混合溶媒であるジメチルカーボネート 6 0 質量％とを混合して溶解させた前駆体溶液を塗布し、常温で 8 時間放置してジメチルカーボネートを揮発させることにより電解質層 1 2 3 を形成した。

【0072】

電解質層 1 2 3 を形成したのち、電解質層 1 2 3 を形成した負極 1 0 と正極 1 2 1 とをセパレータ 1 2 2 を介して積層し、長手方向に巻回して最外周部に保護テープ 1 2 4 を接着して電極巻回体 1 2 0 を形成した。セパレータ 1 2 2 にはポリプロピレン製フィルムを用いた。そののち、アルミラミネートフィルムよりなる外装部材 1 3 1, 1 3 2 の内部に電極巻回体 1 2 0 を挟み込み封入した。これにより、実施例 1-1~1-5 の電池を得た。

【0073】

作製した実施例 1-1 から 1-5 の二次電池について、25℃の条件下で充放電試験を行い、50 サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 4.2 V に達するまで行ったのち、4.2 V の定電圧で電流密度が $0.02 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで行い、放電は、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で電池電圧が 2.5 V に達するまで行った。なお、充電を行う際には、負極 1 0 の容量から予め吸蔵させたリチウムの量を差し引いた容量の初回での利用率が 90 % となるようにし、負極 1 0 に金属リチウムが析出しないようにした。50 サイクル目の容量維持率は、初回放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の比率、すなわち (50 サイクル目の放電容量 / 初回放電容量) $\times 100$ として算出した。得られた結果を表 1 に示す。また、実施例 1-1 ~ 1-5 の二次電池のサイクル特性のバラツキ度合いを容量維持率の標準偏差により算出した。得られた結果を表 1 に併せて示す。

【0074】

また、作製した実施例 1-1 から 1-5 の二次電池について、3 サイクル目の放電終了後に電池を解体し、負極 1 0 を取り出してジメチルカーボネートで洗浄し、これを作用極としたコイン型の半電池を作製した。その際、電解質にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の質量比で混合した溶媒にリチウム塩である LiPF_6 を $1.0 \text{ mol} / \text{dm}^3$ となるように溶解させた電解液を用い、セパレータにはポリプロピレン製フィルムを用い、対極には金属リチウム箔を用いた。

【0075】

作製した半電池について、作用極からリチウムが離脱するように、電解を $0.06 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流密度で両極間電位差が 1.4 V に達するまで行ったのち、1.4 V の定電圧で電流密度が $0.02 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に達するまで行ったところ、作用極からリチウムの脱離に相当する電気量が観察された。すなわち、実施例 1-1 ~ 1-5 の二次電池では、負極 1 0 に放電後にも電気化学的に活性なりチウムが残存していることが分かった。なお、表 1 には残存 Li の欄に「有」と表した。

【0076】

実施例 1-1 ~ 1-5 の比較例として、不活性化ガスによる不活性化処理を行わないことを除き、他は実施例 1-1 ~ 1-5 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1-1 ~ 1-5 の二次電池についても、実施例 1-1 ~ 1-5 と同様にして、充放電試験を行い、50 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果も表 1 に併せて示す。また、実施例 1-1 ~ 1-5 と同様にして、3 サイクル目の放電終了後に負極を取り出して半電池を作製し、放電後にも電気化学的に活性なりチウムが残存していることを確認した。更に、実施例 1-1 ~ 1-5 と同様にして、比較例 1-1 ~ 1-5 の二次電池のサイクル特性のバラツキ度合いを標準偏差により算出した。

【0077】

【表 1】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 1-1	Si	有	5	有	95.2	0.152
実施例 1-2					95.1	
実施例 1-3					95.1	
実施例 1-4					95.1	
実施例 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	

10

20

30

40

【0078】

表 1 から分かるように、負極電極 10 に二酸化炭素を含む不活性化ガスによる不活性化処理を行った実施例 1-1～1-5 によれば、不活性化処理を行っていない比較例 1-1～1-5 に比べて、高い容量維持率が得られ、また、そのバラツキ度合いも小さかった。すなわち、負極電極 10 に二酸化炭素を含む不活性化ガスによる不活性化処理を行って炭酸リチウムを含む被膜を形成すれば、サイクル特性を向上させることができ、また、そのバラツキ度合いも小さくすることができることが分かった。

【0079】

(実施例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5)

負極活物質層 12 に予め吸蔵させるリチウムの量を、10%, 20%, 30% と順に変化させたことを除き、他は実施例 1-1～1-5 と同様にして実施例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5 の負極 10 を作製し、同様にして二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5 として、不活性化ガスによる不活性化処理を行わないことを除き、他は実施例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5 と同様にして二次電池を作製した。作製した実施例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5 および比較例 2-1～2-5, 3-1～3-5, 4-1～4-5 の二次電池についても、実施例 1-1～1-5 と同様にして、充放電試験を行い、50 サイクル目の容量維持率を求めると共に、そのバラツキ度合いを標準偏差により算出した。得られた結果を表 2～4 に示す。

【0080】

【表 2】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 2-1	Si	有	10	有	97.4	0.187
実施例 2-2					97.3	
実施例 2-3					97.2	
実施例 2-4					97.2	
実施例 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	

10

20

【0081】

【表 3】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 3-1	Si	有	20	有	97.9	0.311
実施例 3-2					97.9	
実施例 3-3					97.7	
実施例 3-4					97.4	
実施例 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	

30

40

【0082】

【表 4】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 4-1	Si	有	30	有	96.3	0.402
実施例 4-2					95.9	
実施例 4-3					95.7	
実施例 4-4					95.4	
実施例 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	

10

20

【0083】

表 2～4 から分かるように、実施例 2-1～2-5，3-1～3-5，4-1～4-5 についても実施例 1-1～1-5 と同様の結果が得られた。

【0084】

また、表 1～4 を比較すれば分かるように、負極 10 が予め吸蔵するリチウムの量が小さい方が、容量のバラツキが小さかった。すなわち、負極 10 のリチウム吸蔵量が小さい方が活性が低いので、不活性化処理による炭酸リチウムを含む被膜 13 の厚みが均一になり、容量維持率のバラツキを小さくすることができることが分かった。

30

【0085】

(実施例 5-1～5-5，6-1～6-5，7-1～7-5，8-1～8-5)

負極活物質層 12 をスパッタリング法でゲルマニウムにより形成したことを除き、他は実施例 1-1～1-5，2-1～2-5，3-1～3-5，4-1～4-5 と同様にして負極 10 を作製し、同様にして二次電池を作製した。本実施例に対する比較例 5-1～5-5，6-1～6-5，7-1～7-5，8-1～8-5 として不活性化ガスによる不活性化処理を行わないことを除き、他は実施例 5-1～5-5，6-1～6-5，7-1～7-5，8-1～8-5 と同様にして二次電池を作製した。作製した実施例 5-1～5-5，6-1～6-5，7-1～7-5，8-1～8-5 および比較例 5-1～5-5，6-1～6-5，7-1～7-5，8-1～8-5 の二次電池についても、実施例 1-1～1-5 と同様にして充放電試験を行い、50 サイクル目の容量維持率を求めると共に、そのバラツキ度合いを標準偏差により算出した。得られた結果を表 5～8 に示す。

40

【0086】

【表 5】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 5-1	Ge	有	5	有	90.4	0.217
実施例 5-2					90.2	
実施例 5-3					90.0	
実施例 5-4					89.9	
実施例 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	

10

20

【0087】

【表 6】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 6-1	Ge	有	10	有	92.3	0.261
実施例 6-2					92.3	
実施例 6-3					92.1	
実施例 6-4					91.9	
実施例 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	

30

40

【0088】

【表 7】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 7-1	Ge	有	20	有	91.8	0.259
実施例 7-2					91.5	
実施例 7-3					91.4	
実施例 7-4					91.3	
実施例 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	

【0089】

【表 8】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 8-1	Ge	有	30	有	94.4	0.418
実施例 8-2					94.0	
実施例 8-3					93.7	
実施例 8-4					93.6	
実施例 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 8-5					89.4	

【0090】

表 5 ～ 8 から分かるように、実施例 5 - 1 ～ 5 - 5 , 6 - 1 ～ 6 - 5 , 7 - 1 ～ 7 - 5

10

20

30

40

50

、8-1～8-5についても実施例1-1～1-5と同様に、不活性化処理を行っていない比較例5-1～5-5、6-1～6-5、7-1～7-5、8-1～8-5に比べて、高い容量維持率が得られ、そのバラツキ度合いも小さかった。また、負極10が予め吸蔵するリチウムの量が少ない方が、容量維持率のバラツキが小さかった。すなわち、負極活物質としてゲルマニウムを用いた場合にも、ケイ素を用いた場合と同様の効果を得られることが分かった。

【0091】

(実施例9-1～9-5、10-1～10-5、11-1～11-5、12-1～12-5)

厚み15 μ mの銅箔よりなる負極集電体11の上に真空蒸着法でスズにより厚み5 μ mの負極活物質層12を形成し、次いで、不活性雰囲気下において200℃で12時間熱処理を行ったことを除き、他は実施例1-1～1-5、2-1～2-5、3-1～3-5、4-1～4-5と同様にして負極10を作製し、同様にして二次電池を作製した。本実施例に対する比較例9-1～9-5、10-1～10-5、11-1～11-5、12-1～12-5として不活性化ガスによる不活性化処理を行わないことを除き、他は実施例9-1～9-5、10-1～10-5、11-1～11-5、12-1～12-5と同様にして二次電池を作製した。作製した実施例9-1～9-5、10-1～10-5、11-1～11-5、12-1～12-5および比較例9-1～9-5、10-1～10-5、11-1～11-5、12-1～12-5の二次電池についても、実施例1-1～1-5と同様にして充放電試験を行い、50サイクル目の容量維持率を求めると共に、そのバラツキ度合いを標準偏差により算出した。得られた結果を表9～12に示す。

【0092】

【表9】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 9-1	Sn	有	5	有	55.5	0.130
実施例 9-2					55.3	
実施例 9-3					55.2	
実施例 9-4					55.2	
実施例 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	

【0093】

【表 1 0】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 10-1	Sn	有	10	有	59.3	0.182
実施例 10-2					59.1	
実施例 10-3					59.1	
実施例 10-4					59.0	
実施例 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	

10

20

【0 0 9 4】

【表 1 1】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 11-1	Sn	有	20	有	69.4	0.363
実施例 11-2					69.4	
実施例 11-3					69.2	
実施例 11-4					68.8	
実施例 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	

30

40

【0 0 9 5】

【表 1 2】

	負極 活物質	炭酸リチウム 被膜	Li吸蔵量 (%)	残存Li	容量 維持率 (%)	標準偏差
実施例 12-1	Sn	有	30	有	78.3	0.396
実施例 12-2					77.8	
実施例 12-3					77.6	
実施例 12-4					77.4	
実施例 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	

10

20

【0096】

表 9～12 から分かるように、実施例 9-1～9-5，10-1～10-5，11-1～11-5，12-1～12-5 についても実施例 1-1～1-5 と同様に、不活性化処理を行っていない比較例 9-1～9-5，10-1～10-5，11-1～11-5，12-1～12-5 に比べて、高い容量維持率が得られ、そのバラツキ度合いも小さかった。また、負極 10 が予め吸蔵するリチウムの量が少ない方が、容量維持率のバラツキが小さかった。すなわち、負極活物質としてスズを用いた場合にも、ケイ素を用いた場合と同様の効果を得られることが分かった。

30

【0097】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電解質の保持体として高分子材料を用いる場合について説明したが、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどの無機伝導体を保持体として用いてもよく、高分子材料と無機伝導体とを混合して用いてもよい。

【0098】

また、上記実施の形態および実施例では、負極集電体 11 に負極活物質層 12 が設けられた負極 10 について説明したが、負極集電体と負極活物質層との間に他の層を有していてもよい。

40

【0099】

更に、上記実施の形態および実施例では、コイン型、または巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、角型、ボタン型、薄型、大型、積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

【図 2】図 1 に示した負極を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

50

【図 3】 図 1 に示した負極を用いた他の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

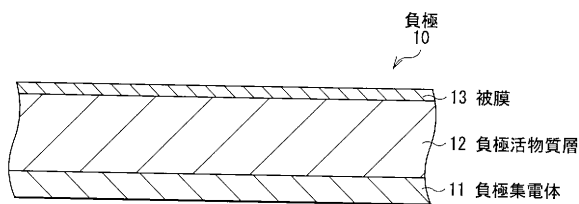
【図 4】 図 3 に示した電極巻回体の I - I 線に沿った構成を表す断面図である。

【符号の説明】

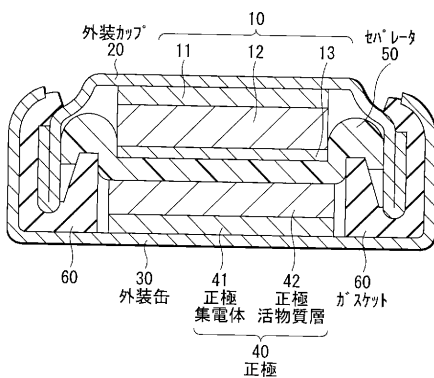
【0101】

10…負極、11…負極集電体、12…負極活物質層、13…被膜、20…外装カップ、30…外装缶、40…正極、41…正極集電体、42…正極活物質層、50…セパレータ、60…ガスケット、111, 112…リード、120…電極巻回体、121…正極、121A…正極、121B…正極活物質層、122…セパレータ、123…電解質層、124…保護テープ

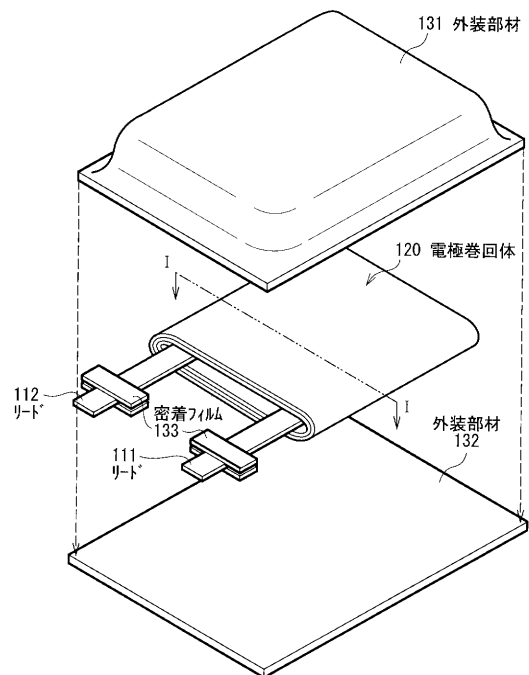
【図 1】



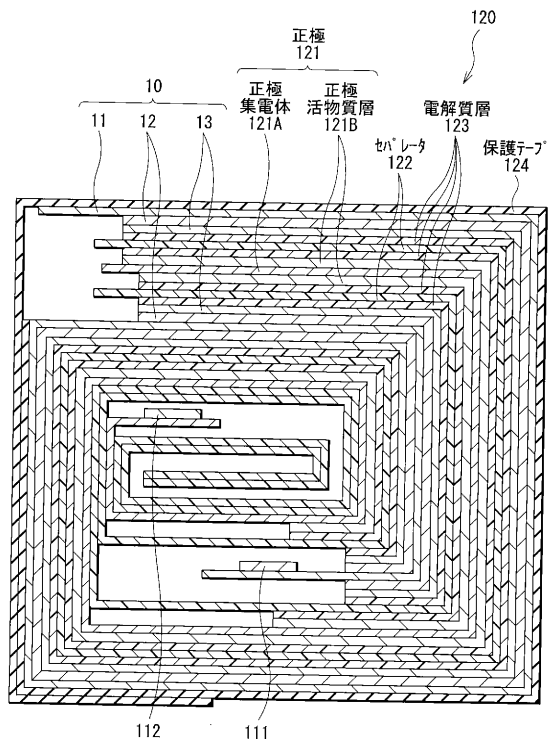
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 飯嶋 由紀子
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 川瀬 賢一
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 宮木 幸夫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 AS10 BB16 BB17 CC01 DD05 EE01 HH01 HH05
5H029 AJ02 AJ06 AJ14 AK03 AL11 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
CJ16 CJ22 CJ24 CJ28 DJ07 EJ01 HJ01 HJ12 HJ19
5H050 AA02 AA12 AA19 BA17 CA08 CB11 DA03 FA05 FA17 FA18
GA18 GA22 GA24 GA27 HA01 HA12 HA19