

發明專利說明書

公告本

(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：P4143220

※ 申請日期：P4.12.7

※IPC 分類：H01M 10/40

一、發明名稱：(中文/英文)

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)

中鉢 良治

CHUBACHI, RYOJI

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 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 中井 秀樹
NAKAI, HIDEKI
2. 北 昭憲
KITA, AKINORI
3. 窪田 忠彦
KUBOTA, TADAHIKO
4. 川島 敦道
KAWASHIMA, ATSUMICHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 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 12 月 22 日；特願 2004-371341

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】

本發明關於一種電池，其尤其具有可吸附及釋放鋰 (Li) 之包含金屬元素或半金屬元素作為構成元素之負極活性物質層之情形時較為有效。

【先前技術】

隨著近年來電子技術發展，開發有相機一體型攝影機、行動電話或膝上型個人電腦等攜帶型電子機器。與此相伴，業者強烈要求開發小型且輕量並具有高能量密度之二次電池，作為該等電子機器之電源。

至於與此要求相應之二次電池，業者期待使用鋰 (Li)、鈉 (Na) 或鋁 (Al) 等輕金屬作為負極活性物質者。根據該二次電池，理論上可產生高電壓，且可獲得高能量密度。其中，使用鋰金屬作為負極活性物質之二次電池，因可獲得更高之輸出以及能量密度，故而研究開發較為盛行。

然而，將鋰金屬等輕金屬直接用作負極活性物質之情形時，於充放電過程中負極上易於析出輕金屬之樹枝狀結晶。而若析出有樹枝狀結晶，則會由於其前端之電流密度變得非常高，而導致電解液易於分解使循環特性下降。又，若樹枝狀結晶到達正極，則會產生內部短路。

因此，為防止該樹枝狀結晶之析出，開發有並非直接使用鋰金屬作為負極活性物質，而使用可吸附及釋放鋰離子之負極材料之二次電池。

至於如此之負極材料，自先前以來廣泛使用有碳材料，

然而近年，為實現進一步高電容化，研究有使用矽(Si)或錫(Sn)或者該等之合金等(例如，參照專利文獻1)。

[專利文獻1]日本專利特開2000-311681號公報

[發明所欲解決之問題]

然而，如此般使用矽或錫之負極材料，存在有與碳材料相比循環特性較低，難以實現高電容之特徵之問題。

本發明係鑒於相關問題點研製而成者，其目的在於提供一種可提高循環特性等電池特性之電池。

【發明內容】

本發明之電池係含有正極及負極以及電解質者，而負極具有被膜，該被膜中由飛行時間式二次離子質量分析裝置之正離子分析而獲得之 Li_2F^+ 相對於 Li_2OH^+ 之峰值強度比($\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$)為1以上。

[發明之效果]

根據本發明，因具有峰值強度比($\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$)為1以上之被膜，故而可抑制電解質之分解反應，因此可提高循環特性。

尤其，於具有可吸附以及釋放鋰之含有金屬元素以及半金屬元素中至少1種作為構成元素之負極活性物質層之情形時，或者於具有含有矽以及錫中至少其中一者作為構成元素之負極活性物質層之情形時，可獲得較高效果。

【實施方式】

以下，參照圖面，就本發明之實施形態加以詳細說明。

(第1實施形態)

圖1係表示本發明第1實施形態之二次電池的剖面構成者。該二次電池係所謂圓筒型者，於大致中空圓柱狀之電池罐11內部，具有介以間隔件23而捲繞帶狀負極21與正極22之捲繞電極體20。電池罐11，例如由經鍍鎳之鐵所構成，其一端部為封閉而他端部為開放。電池罐11之內部，以挾持捲繞電極體20之方式分別配置有垂直於捲繞周面之一對絕緣板12、13。

於電池罐11開放端部中，藉由介以密封圈17穩固安裝有電池蓋14、設於該電池蓋14內側之安全閥機構15以及熱敏電阻元件(Positive Temperature Coefficient，正溫度熱敏電阻，PTC元件)16，並密封於電池罐11內部。電池蓋14係由例如與電池罐11相同之材料所構成。安全閥機構15介以熱敏電阻元件16而與電池蓋14電連接，並於因內部短路或來自外部之加熱等而使電池內壓達到固定值以上之情形時，圓盤板15A會產生反轉，切斷電池蓋14與捲繞電極體20之電連接。熱敏電阻元件16於溫度上升時藉由電阻值增大而限制電流，故可防止大電流所導致之異常放熱。密封圈17係由例如絕緣材料所構成，並於表面塗布有瀝青。

於捲繞電極體20中心例如插入有中心銷24。於負極21中連接有由鎳等構成之負極導線25，而於正極22中則連接有由鋁等構成之正極導線26。負極導線25熔接於電池罐11上並處於電連接，而正極導線26藉由熔接於安全閥機構15上而與電池蓋14電連接。

圖2係將圖1所示之捲繞電極體20之一部分放大加以表示

者。負極21具有例如於具有一對相對向之面之負極集電體21A之兩面上設有負極活性物質層21B之構造。負極集電體21A藉由例如銅(Cu)箔、鎳(Ni)箔或不銹鋼箔等金屬箔所構成。

負極活性物質層21B含有例如任意一種或2種以上可吸附及釋放鋰之負極材料作為負極活性物質。至於如此之負極材料，可列舉含有例如可與鋰形成合金之金屬元素以及半金屬元素中至少1種作為構成元素之物質。該物質既可为金屬元素或半金屬元素之單體、合金或化合物，又亦可於至少其一部分中具有該等1種或2種以上之相。再者，本發明中，於合金中除包含有由2種以上金屬元素所構成者以外，亦包含有具有1種以上金屬元素與1種以上半金屬元素者。又，亦可包含有非金屬元素。於該組織中具有固溶物、共晶(共融混合物)、金屬間化合物或共存有該等中2種以上者。

至於可與鋰形成合金之金屬元素或半金屬元素，可列舉例如，鎂(Mg)、硼(B)、鋁、鎵(Ga)、銦(In)、矽、鍺(Ge)、錫、鉛(Pb)、鉍(Bi)、鎘(Cd)、銀(Ag)、鋅(Zn)、鈦(Hf)、鋯(Zr)、釔(Y)、鈮(Pd)或鉑(Pt)。

其中，作為如此之負極材料，較好包含長週期型週期表中之14族金屬元素或半金屬元素作為構成元素者，尤其好的是包含有矽以及錫中至少其中一者作為構成元素。因矽以及錫吸附及釋放鋰之能力較大，並可獲得較高能量密度。具體而言，例如可列舉矽之單體、合金或化合物，或錫之單體、合金或化合物，或者至少一部分中具有該等1種

或2種以上之相之材料。

至於矽之合金，例如可列舉含有由錫、鎳、銅、鐵(Fe)、鈷(Co)、錳(Mn)、鋅、銮、銀、鈦(Ti)、鍺、鉍、銻(Sb)以及鉻(Cr)所組成群中至少1種作為矽以外之第2構成元素者。至於錫之合金，例如可列舉含有由矽、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銮、銀、鈦、鍺、鉍、銻以及鉻所組成群中至少1種作為錫以外之第2構成元素者。

至於錫之化合物或矽之化合物，例如可列舉含有氧(O)或碳(C)者，並且除錫或矽以外，亦可含有上述第2構成元素。

至於可吸附及釋放鋰之負極材料，又例如既可使用石墨、難石墨化碳或易石墨化碳等碳材料，又，亦可共同使用該等碳材料與上述負極材料。碳材料由於吸附及釋放鋰所伴隨之結晶構造變化非常小，因此若例如與上述負極材料同時使用，則可獲得高能量密度，並且可獲得優異之循環特性，進而可發揮作為導電劑之功能故而較為合適。

又，負極活性物質層21B既可含有其他負極活性物質，亦可含有黏結劑或增黏劑等其他材料。

進而，負極21係於負極活性物質層21B表面上具有包含氟化鋰與氫氧化鋰之被膜21C。被膜21C中之氟化鋰與氫氧化鋰之比例係於飛行時間式二次離子質量分析裝置(TOF-SIMS; Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)之正離子分析中所獲得之 Li_2F^+ 相對 Li_2OH^+ 之峰值強度比(以下，稱為 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比)為1以上之範圍內。藉此負極21可抑制負極活性物質層21B之氧化，並且可抑制

負極21中之副反應。又，被膜21C中氟化鋰與氫氧化鋰之比例若於 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為4以上之範圍內，則可獲得更好效果故而較為合適。較好是被膜21C之厚度為100 nm以下。其原因在於，若其過厚則會導致電阻變大。

正極22具有例如於含有一對相對向之面之正極集電體22A之兩面設有正極活性物質層22B之構造。正極集電體22A係藉由例如由鋁箔、鎳箔或不銹鋼箔等金屬箔所構成。

正極活性物質層22B含有例如任意1種或2種以上可吸附及釋放鋰之正極材料作為正極活性物質，並可根據需要含有碳材料等導電材以及聚偏氟乙烯等黏結劑。至於可吸附及釋放鋰之正極材料較好是例如含有鋰與過渡金屬之鋰複合氧化物或鋰磷酸化合物。由此可產生高電壓，並且可實現高電容化。

至於鋰複合氧化物或鋰磷酸化合物，較好是含有由鈷、鎳、錳、鐵、鋁、釩(V)、鈦、鉻以及銅所組成之群中至少1種作為過渡金屬者，而尤其好的是含有由鈷、鎳以及錳所組成之群中至少1種者。其化學式，例如以 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 表示。式中，MI以及MII表示1種以上過渡金屬元素。x以及y之值隨電池充放電狀態而不同，通常為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

至於含有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物之具體例，可列舉鋰鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)、鋰鎳複合氧化物(Li_xNiO_2)、鋰鎳鈷複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-v}\text{Co}_v\text{O}_2 (v < 1)$)、或具有尖晶石型構造之鋰錳複合氧化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)等。至於鋰磷

酸化合物，例如可列舉鋰鐵磷酸化合物(LiFePO_4)或鋰鐵錳磷酸化合物($\text{LiFe}_{1-z}\text{Mn}_z\text{PO}_4(z<1)$)。

間隔件23係隔離負極21與正極22，防止因兩極接觸所引起之電流短路，並且使鋰離子通過者。該間隔件23係由例如由聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等所成之合成樹脂製多孔質膜，或者陶瓷製之多硬質膜所構成，亦可構成積層有該等2種以上多孔質膜者。

於間隔件23中，浸漬有為液狀電解質之電解液。該電解液為包含例如溶劑及溶解於該溶劑之電解質鹽，亦可根據需要含有各種添加劑。

至於溶劑，例如可列舉碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、二乙醚、環丁碼、甲基環丁碼、乙腈、丙腈、碳酸伸乙烯酯、鹵化鏈狀碳酸酯或鹵化環狀碳酸酯等非水溶劑。溶劑既可使用任意1種，亦可將2種以上加以混合使用。

作為電解質鹽，例如可列舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 或 LiCF_3SO_3 等鋰鹽。電解質鹽可使用任意1種，亦可將2種以上加以混合使用。

該二次電池，例如可以如下方式製造。

首先，例如將負極活性物質層21B形成於負極集電體21A上。負極活性物質層21B可藉由例如氣相法、液相法、煅燒法或塗布法中任意者而形成，亦可組合該等2個以上。

再者，至於氣相法，例如可使用物理堆積法或化學堆積法，具體而言，可利用真空蒸著法，濺射法，離子鍍法，雷射切除法，熱CVD(Chemical Vapor Deposition；化學氣相沉積)法，電漿CVD法或溶射法等。至於液相法可利用電鍍或無電鍍等眾所周知之方法。

所謂煅燒法係例如使粒子狀負極活性物質與黏結劑等混合並使之分散於溶劑中，進行塗布，其後以高於黏結劑等之熔點之溫度進行熱處理之方法。煅燒法亦可利用眾所周知之方法，例如可利用環境氣體煅燒法、反應煅燒法或熱壓煅燒法。於塗布之情形時，例如使粒子狀負極活性物質與黏結劑等相混合並使之分散於溶劑進行塗布後，藉由使之乾燥並壓縮成型而形成。

又，於正極集電體22A上形成正極活性物質層22B，製作正極22。正極活性物質層22B，例如使粒子狀正極活性物質、導電劑及黏結劑相混合而製備正極合劑，並使之分散於溶劑後，將其塗布於正極集電體22A上並使之乾燥並加以壓縮成型，由此而形成。

繼而，於負極集電體21A上安裝負極導線25，並且於正極集電體22A上安裝正極導線26。繼而，介以間隔件23而捲繞該等，並將負極導線25之前端部熔接於電池罐11上，並且將正極導線26之前端部熔接於安全閥機構15上，並以絕緣板12、13進行挾持，將該等收納於電池罐11內部。此後，將電解液注入至電池罐11內部，並以介以密封圈17加以穩固之方式，將電池蓋14、安全閥機構15以及熱敏電阻元件

16固定於電池罐11之開口端部上。

此時，於電解液中添加含氟化合物。例如，既可於溶劑中使用含氟化合物，又，亦可除溶劑外另外添加含氟化合物作為用以形成被膜21C之添加劑。繼而，進行充放電，於負極活性物質層21B之表面上電化學性形成被膜21C。被膜21C上氟化鋰與氫氧化鋰之比例，例如可藉由調節充電電流值等充電條件而進行控制。藉此，完成圖1、2所示之二次電池。

再者，亦可於組裝電池前形成被膜21C，而並非於組裝電池後電化學性形成被膜21C。例如，可於負極活性物質層21B上藉由氣相成長法等形成被膜21C，亦可使用電解液，電化學性形成被膜21C。

該二次電池中，若進行充電，則例如自正極22釋放出鋰離子，並介以電解液鋰離子而吸附於負極21。另一方面，若進行放電，則例如自負極21釋放鋰離子，並藉由電解液而吸附於正極22。此時，因於負極21表面形成有 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為1以上之被膜21C，故而負極活性物質層21B之氧化得到抑制，並且負極21中之電解液之分解反應亦得到抑制。

尤其，使用含有可與鋰形成合金之金屬元素以及半金屬元素中至少1種作為構成元素之物質作為負極活性物質時，負極21之活性將會增強，但可藉由於負極21上設置被膜21C，而有效抑制分解反應。

如此般根據本實施形態，由於使負極21具有 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$

峰值強度比為1以上之被膜21C，故而可抑制負極活性物質層21B之氧化，並且可抑制電解液之分解反應。因此，可提高循環特性等電池特性。尤其，於使用含有可與鋰形成合金之金屬元素以及半金屬元素中至少1種作為構成元素之物質作為負極活性物質時，可獲得更好效果。

(第2實施形態)

圖3係表示本發明第2實施形態之二次電池之構成圖。該二次電池係所謂積層薄膜型者，且其係將安裝有負極導線31以及正極導線32之捲繞電極體30收納於薄膜狀外裝部件40內部者。

負極導線31以及正極導線32，分別自外裝部件40內部例如於同一方向上朝向外外部導出。負極導線31以及正極導線32，例如分別由鋁、銅、鎳或不銹鋼等金屬材料所構成，且分別為薄板狀或網眼狀。

外裝部件40具有例如以尼龍薄膜、鋁箔以及聚乙烯薄膜之順序貼合之矩形鋁積層薄膜所構成。外裝部件40例如配置為聚乙烯薄膜側與捲繞電極體30相對向，並且各外緣部藉由熔著或接著劑而相互密著。於外裝部件40與負極導線31及正極導線32之間，插入有用以防止外氣侵入之密著膜33。密著膜33為對於負極導線31以及正極導線32具有密著性之材料，例如為由聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯等聚烯烴樹脂所構成。

再者，外裝部件40亦可由具有其他構造之積層薄膜、聚丙烯等高分子薄膜或金屬薄膜所構成，而代替上述鋁積層

薄膜。

圖4係表示沿圖3所示之捲繞電極體30之I-I線的剖面構造者。捲繞電極體30介以間隔件36以及電解質層37而積層並捲繞有負極34與正極35者，而其最外周部受到保護膠帶38之保護。

負極34具有於負極集電體34A之兩面設有負極活性物質層34B之構造，而於負極活性物質層34B表面上形成有被膜34C。正極35具有於正極集電體35A之兩面設有正極活性物質層35B之構造，並配置為正極活性物質層35B與負極活性物質層34B相對向。負極集電體34A、負極活性物質層34B、被膜34C、正極集電體35A、正極活性物質層35B以及間隔件36之構成與上述第1實施形態中之負極集電體21A、負極活性物質層21B、被膜21C、正極集電體22A、正極活性物質層22B以及間隔件23相同。

電解質層37含有電解液及保持該電解液之高分子化合物，並成為所謂之凝膠狀。由於凝膠狀電解質可獲得較高之離子傳導率，並且可防止電池漏液故而較好。電解液(即溶劑以及電解質鹽等)之構成，與上述第1實施形態相同。至於高分子材料，例如可列舉聚氧化乙烯或含有聚氧化乙烯之交聯體等醚系高分子化合物，聚偏氟乙烯或偏氟乙烯與六氟丙烯之共聚物等偏氟乙烯之聚合物，或聚丙烯腈，並使用有該等中任意1種或混合2種以上。尤其，考慮到氧化還原穩定性之方面，較好使用偏氟乙烯之聚合物等氟系高分子化合物。

該二次電池，例如可以如下方式進行製造。

首先，以與第1實施形態相同之方式，於負極集電體34A上形成負極活性物質層34B，並且於正極集電體35A上形成正極活性物質層35B後，於負極活性物質層34B以及正極活性物質層35B上，塗布含有電解液、高分子化合物及混合溶劑之前驅溶液，並使混合溶劑揮發而形成電解質層37。此時，例如於電解液中添加含氟化合物。其次，於負極集電體34A上安裝負極導線31，並且於正極集電體35A上安裝正極導線32後，介以間隔件36捲繞該等，並於最外周部接著保護膠帶38而形成捲繞電極體30。繼而，例如於外裝部件40之間挾入捲繞電極體30，並藉由熱熔著等而使外裝部件40之外緣部彼此密封並將該等封入。此後，進行充放電，而於負極活性物質層34表面電化學性形成被膜34C。藉此，完成圖3、4所示之二次電池。

又，該二次電池亦可如下進行製作。首先，於負極集電體34A上形成負極活性物質層34B，並且於正極集電體35A上形成正極活性物質層35B後，安裝負極導線31以及正極導線32，並介以間隔件45而捲繞該等，並且於最外周部接著保護膠帶38，形成作為捲繞電極體30前驅體之捲繞體。其次，將該捲繞體挾持至外裝部件40，除一邊以外熔著外周緣部以製成袋狀，並將其收納於外裝部件40內部。繼而，準備含有電解液、作為高分子化合物原料之單體、聚合引發劑，以及根據需要之聚合抑制劑等其他材料之電解質用組合物，並將該等注入外裝部件40內部。此時，例如將含

氟化合物添加至電解液中。此後，將外裝部件40之開口部熱熔著並使之密封，通過加熱而使單體聚合而形成高分子化合物，藉此形成凝膠狀電解質層37。繼而，進行充放電，於負極活性物質層34B表面上電化學性形成被膜34C。藉此，完成圖3、4所示之二次電池。

再者，於本實施形態中，亦可以與第1實施形態相同之方式，於組裝電池前形成被膜21C。

該二次電池，以與第1實施形態之方式發揮作用，故具有相同效果。

[實施例]

進而，就本發明之具體實施例加以詳細說明。

製作圖5所示之硬幣型二次電池。該二次電池係介以間隔件53積層負極51與正極52，並將該等封入外裝罐54與外裝蓋55間者。

(實施例1)

首先，使用矽作為負極活性物質，藉由真空蒸著法而將由矽所構成之負極活性物質層51B成膜於由銅箔所構成之負極集電體51A上，並於真空環境中進行熱處理。又，準備鋰鈷複合氧化物(LiCoO_2)作為正極活性物質，將該鋰鈷複合氧化物粉末91質量份、作為導電劑之石墨6質量份與作為黏結劑之聚偏氟乙烯3質量份加以混合並使之分散於作為溶劑之N-甲基-2-吡咯烷酮中。繼而，將其塗布於由鋁箔所構成之正極集電體52A上並使之乾燥後，以輥壓機進行壓縮成型形成正極活性物質層52B，製作正極52。

繼而，介以由微多孔性聚丙烯薄膜所構成之間隔件53而將該等載置於外裝罐54，並自其上注入電解液，被覆外裝蓋55並介以密封圈56加以穩固藉此密閉。電解液，於實施例1中於以1:1之體積比相混合有4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮與碳酸二乙酯之溶劑中，使用有以1 mol/l之濃度使作為電解質鹽之 LiClO_4 溶解者，而於實施例2中除將4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮代替為4,5-二氟1,3-二氧戊環-2-酮以外，使用與實施例1相同者。

此後，進行充放電，於負極51上形成被膜51C，並且求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。此時，以 1 mA/cm^2 之定電流密度進行充電直至電池電壓達到4.2 V為止後，以4.2V定電壓進行充電直至電流密度達到 0.02 mA/cm^2 為止，以 1 mA/cm^2 之定電流密度進行放電直至電池電壓達到2.5 V為止。其結果示於表1。

又，進行30次循環充放電後，於氬氣中解體電池並取出負極51，以碳酸二甲酯進行洗淨，並於真空中使之乾燥，藉由飛行時間式二次離子質量分析裝置進行正離子分析。於分析中使用ulvac-phi公司製之TFS-2000，並使條件為一次離子 $^{197}\text{Au}^+$ ，離子電流2 nA(由連續離子束所進行之測試值)，質量範圍1~1850 amu，掃描範圍 $300 \times 300 \text{ } \mu\text{m}^2$ 。將根據其結果而求出之 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比示於表1，並且將實施例1之結果示於圖6。再者，圖6為換算為矽後自表面以 $^{197}\text{Au}^+$ 離子濺射厚度 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 左右之光譜。於圖6中，由於並

未出現有構成負極活性物質層51B之矽 Si^+ 之峰值，故而可知悉於負極活性物質層51B表面形成含有氟化鋰與氫氧化鋰之被膜51C。

(實施例3)

除藉由蒸著法將含有氟化鋰與氫氧化鋰之被膜51C形成於負極活性物質層51B上，並且電解液中使用碳酸乙二酯代替4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮以外，以與實施例1相同之方式組裝二次電池，並以同樣方式求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。該等之結果亦示於表1。再者，被膜51C之組成藉由調節蒸著條件，而調節為 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比達到1以上，由此使被膜51C之厚度為100 μm 以下。

(實施例4~6)

以與實施例1相同之方式組裝二次電池後，除改變充放電中之電流密度而進行充放電以外，以與實施例1相同之方式求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率，以及第2次循環之充放電效率。充放電中之電流密度，於實施例4中為0.75 mA/cm^2 ，於實施例5中為2 mA/cm^2 ，而於實施例6中為5 mA/cm^2 。又，以與實施例1相同之方式取出負極51，分析 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比。該等之結果示於表1。

(實施例7、8)

以與實施例1或實施例2相同之方式組裝二次電池後，除使充電時之電壓為4.3 V以外，以與實施例1、2相同之方式

求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。即，以 1 mA/cm^2 之定電流密度進行充電直至電池電壓達到 4.3 V 後，以 4.3 V 之定電壓進行充電直至電流密度達到 0.02 mA/cm^2 。再者，於實施例7中使用與實施例1相同之電解液，於實施例8中使用與實施例2相同之電解液。又，以與實施例1相同之方式取出負極51，並分析 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比。該等之結果示於表1。

(實施例9、10)

以與實施例1或實施例2相同之方式組裝二次電池後，除改變充電條件以外，以與實施例1、2相同之方式求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。以 1 mA/cm^2 之定電流密度以將 4.8 V 電壓施加為 100 kHz 脈衝狀之方式進行充電直至電池電壓達到 4.2 V 為止後，以 4.2 V 之定電壓進行充電直至電流密度達到 0.02 mA/cm^2 為止。再者，於實施例9中使用與實施例1相同之電解液，而於實施例10中使用與實施例2相同之電解液。又，以與實施例1相同之方式取出負極51，分析 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比。該等之結果示於表1。

(比較例1)

除電解液中使用碳酸乙二酯代替4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮以外，以與實施例1相同之方式組裝二次電池，並以相同之方式求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。又，以與實施

例1相同之方式取出負極51，分析 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比。該等之結果示於表1。

(比較例2)

除以與實施例1相同之方式組裝二次電池後，使充放電中之電流密度為 10 mA/cm^2 進行充放電以外，以與實施例1相同之方式組裝二次電池，並以相同之方式求得第2次循環之放電電容、第30次循環對於第2次循環之電容維持率及第2次循環之充放電效率。又，以與實施例1相同之方式取出負極51，分析 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比。該等之結果示於表1。

[表1]

	放電電容 (mAh)	電容維持率 (%)	充放電效率 (%)	$\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰 值強度比
實施例1	5.47	87	99.7	5.2
實施例2	5.35	84	99.5	4.1
實施例3	5.45	85	99.5	1以上
實施例4	5.48	87	99.8	5.3
實施例5	5.43	86	99.6	4.8
實施例6	4.98	81	98.4	1.0
實施例7	5.43	85	99.4	5.0
實施例8	5.31	83	99.1	4.0
實施例9	5.36	85	99.3	4.3
實施例10	5.32	84	99.2	4.1
比較例1	3.99	76	97.5	0.0
比較例2	4.17	77	97.7	0.9

(結果)

如表1所示，根據 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為1以上之實施例1~10，則較之未達1之比較例1、2，放電電容、電容維持率以及充放電效率之任一者均可得到提高。又，較之 $\text{Li}_2\text{F}^+ /$

Li_2OH^+ 峰值強度比為4以上之情形，亦可獲得更高數值。

即，可知悉如下情形，若使之形成 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為1以上之被膜51C，則放電電容、電容維持率以及充放電效率等電池特性均可得到提高。若使之形成 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為4以上之被膜51C則可獲得更好效果。

以上，列舉實施形態以及實施例說明本發明，但本發明並非限於實施形態以及實施例，其可進行各種變形。例如，於上述實施形態以及實施例中，針對使用電解液作為電解質之情形進行說明，進而上述實施形態中，針對使用將電解液保持為高分子化合物之凝膠狀電解質的情形進行說明，但亦可使用其他電解質。至於其他電解質，例如可列舉將混合有使用離子傳導性陶瓷、離子傳導性玻璃或離子性結晶等離子傳導性無機化合物之無機固體電解質、無機固體電解質及電解液者，混合有無機固體電解質與凝膠狀電解質者，或者使電解質鹽分散於離子傳導性有機高分子化合物之有機固體電解質。

又，於上述實施形態中可具體列舉使用有圓筒型或積層薄膜等外裝部件之二次電池，又於實施例中具體舉例硬幣型二次電池加以說明，但本發明可同樣適用於具有鈕扣型或方型或者積層構造等其他構造之二次電池。又，本發明同樣亦可適用於一次電池等其他電池而並不限於二次電池。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明第1實施形態之二次電池結構之剖面

圖。

圖2係擴大表示圖1所示之二次電池中捲繞電極體之一部分之剖面圖。

圖3係表示本發明第2實施形態之二次電池結構的分解立體圖。

圖4係表示沿著圖3所示之二次電池中捲繞電極體 I - I 線之結構之剖面圖。

圖5係表示本發明實施例中所製作之二次電池結構之剖面圖。

圖6係表示實施例1之負極正離子分析結果之特性圖。

【主要元件符號說明】

11	電池罐
12, 13	絕緣板
14	電池蓋
15	安全閥機構
15A	圓盤板
16	熱敏電阻元件
17, 56	密封圈
20, 30	捲繞電極體
21, 34, 51	負極
21A, 34A, 51A	負極集電體
21B, 34B, 51B	負極活性物質層
21C, 34C, 51C	被膜
22, 35, 52	正極

22A , 35A , 52A

31B , 44B , 61B

23 , 36 , 53

24

25 , 31

26 , 32

33

37

38

40

54

55

正極集電體

正極活性物質層

間隔件

中心銷

負極導線

正極導線

密著膜

電解質層

保護膠帶

外裝部件

外裝罐

外裝蓋

五、中文發明摘要：

本發明提供一種可提高循環特性等電池特性之電池。

本發明之電池，於負極活性物質層21B之表面上，設有含有氟化鋰與氫氧化鋰之被膜21C。氟化鋰與氫氧化鋰之比例，於藉由飛行時間式二次離子質量分析裝置之正離子分析而獲得之 $\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$ 峰值強度比為1以上之範圍內。負極活性物質層21B，包含有具有Si或Sn作為構成元素之物質作為負極活性物質。藉由被膜21C，可抑制負極活性物質層21B之氧化並且抑制電解液之分解反應。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種電池，係含有正極、負極以及電解質之電池，其特徵在於上述負極具有被膜，該被膜係以飛行時間式二次離子質量分析裝置之正離子分析而獲得之 Li_2F^+ 相對於 Li_2OH^+ 之峰值強度比($\text{Li}_2\text{F}^+/\text{Li}_2\text{OH}^+$)為1以上者。
2. 如請求項1之電池，其中上述負極具有可吸附及釋放鋰(Li)之含有金屬元素以及半金屬元素中至少1種作為構成元素之負極活性物質層。
3. 如請求項1之電池，其中上述負極具有含有矽(Si)及錫(Sn)中至少其中一者作為構成元素之負極活性物質層。
4. 如請求項1之電池，其中上述正極含有含鋰複合氧化物。

十一、圖式：

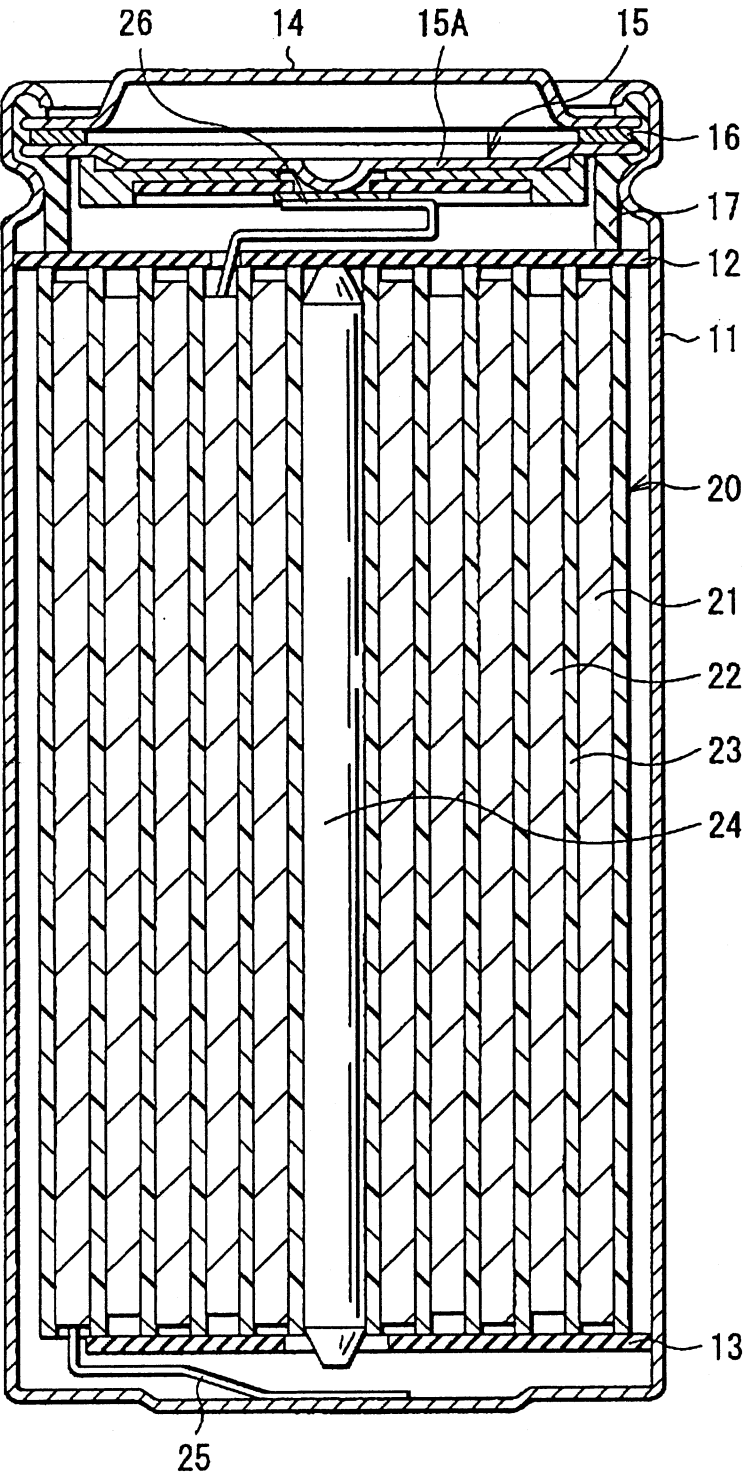


圖 1

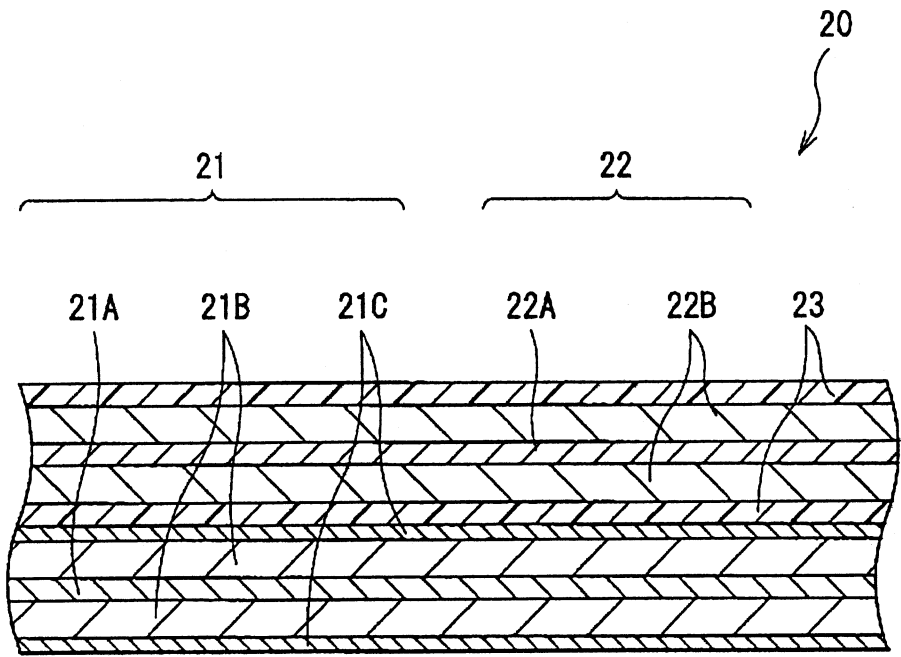


圖2

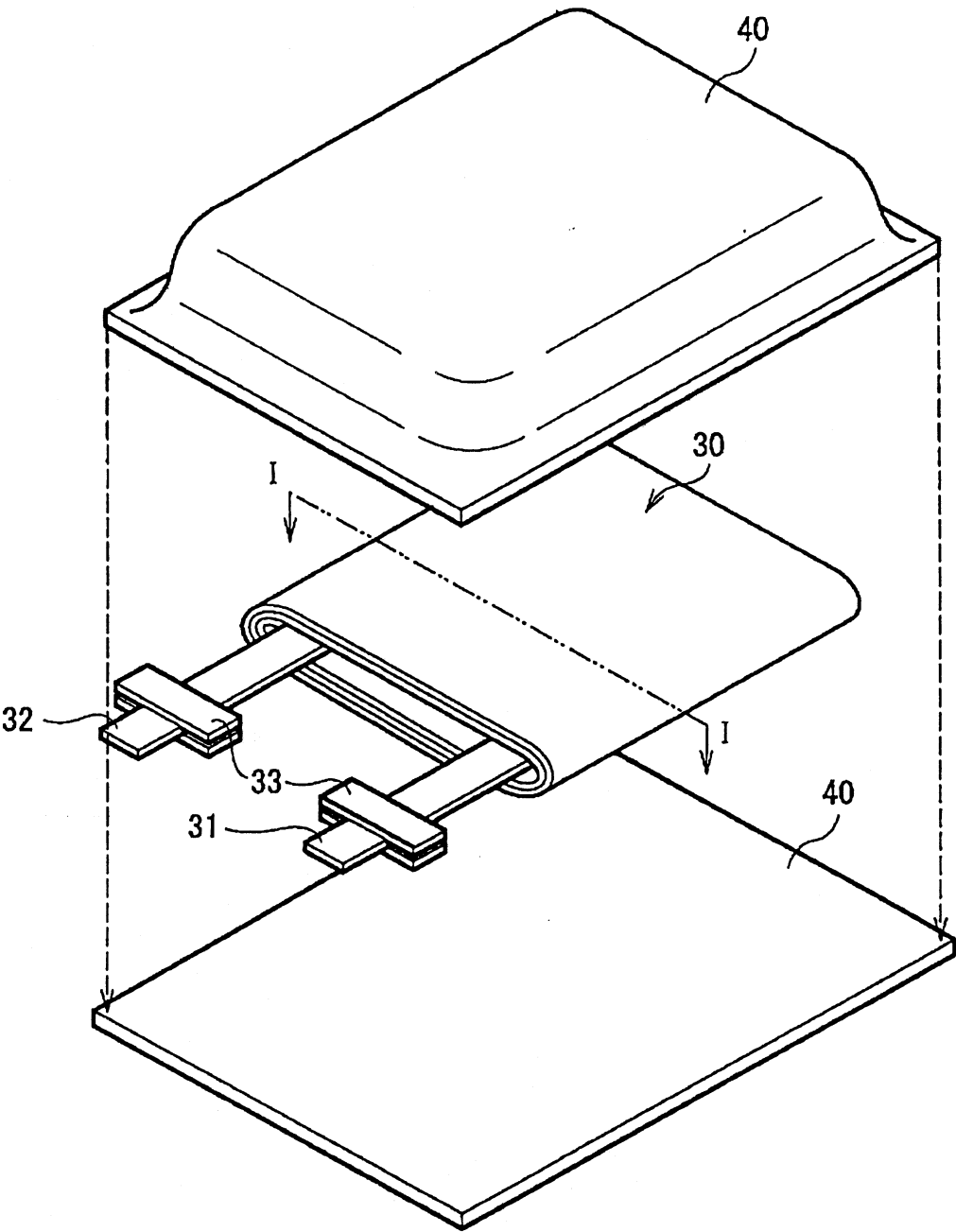


圖3

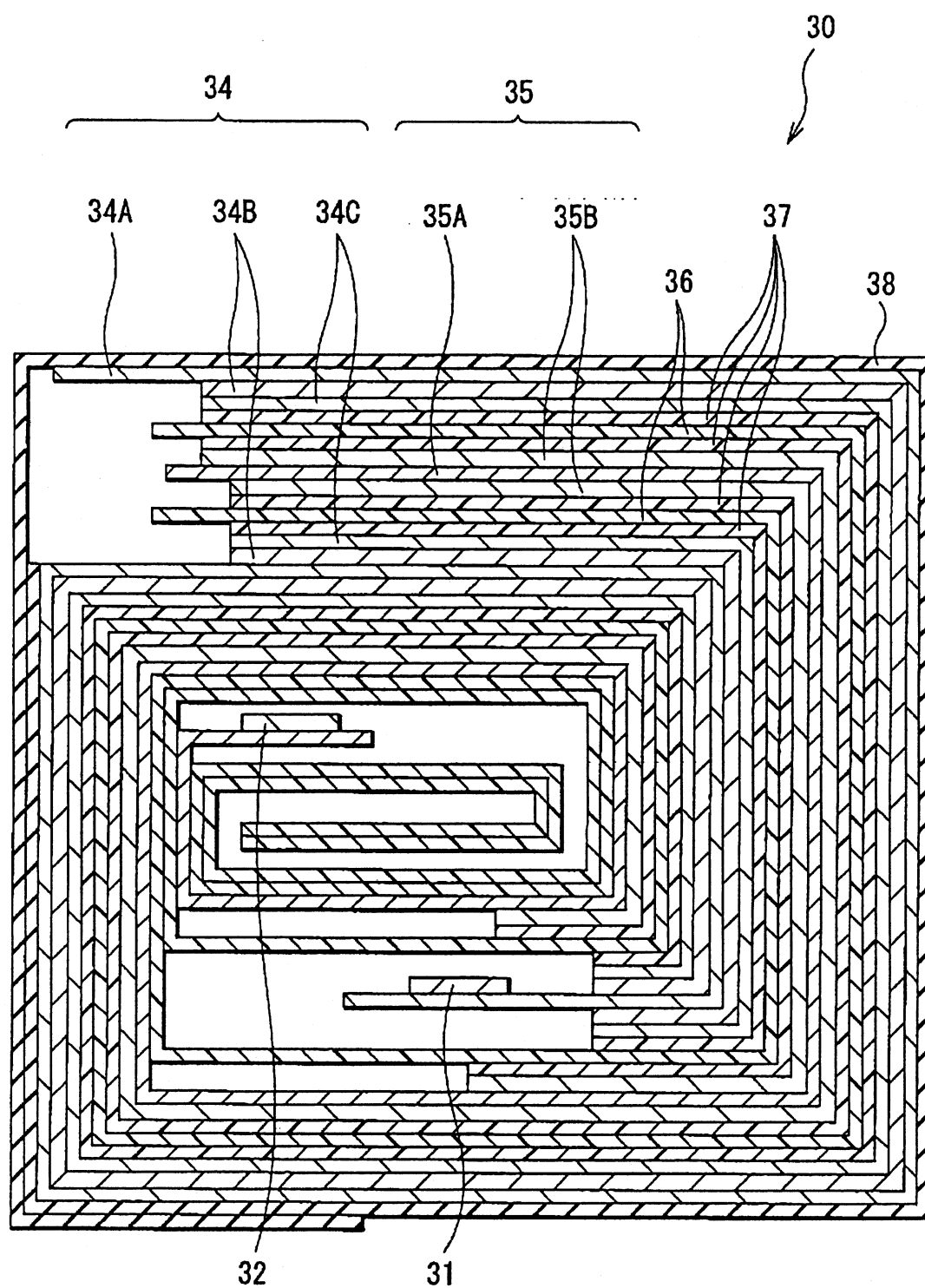


圖4

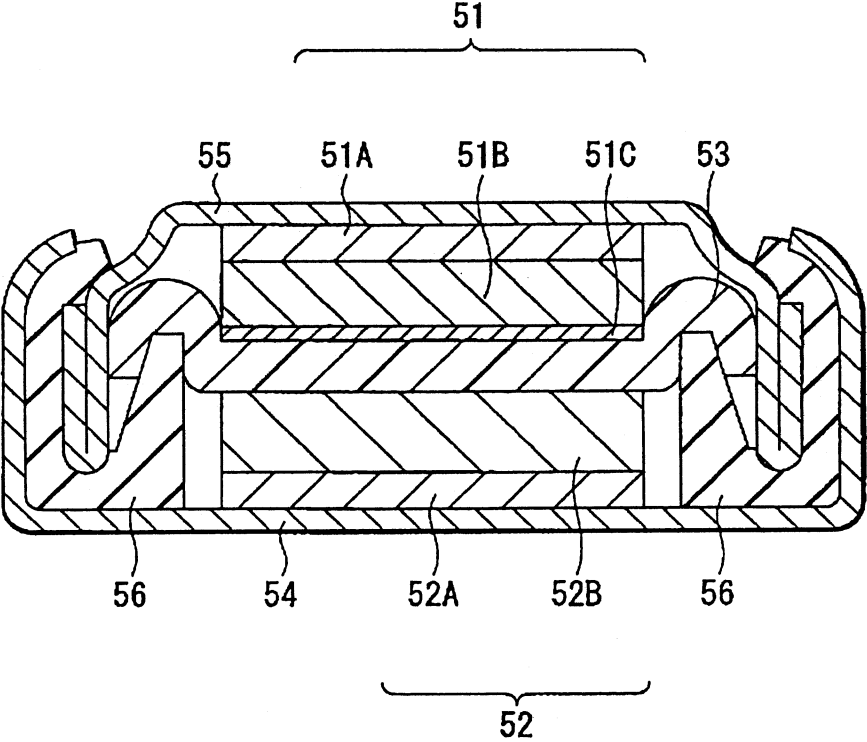


圖5

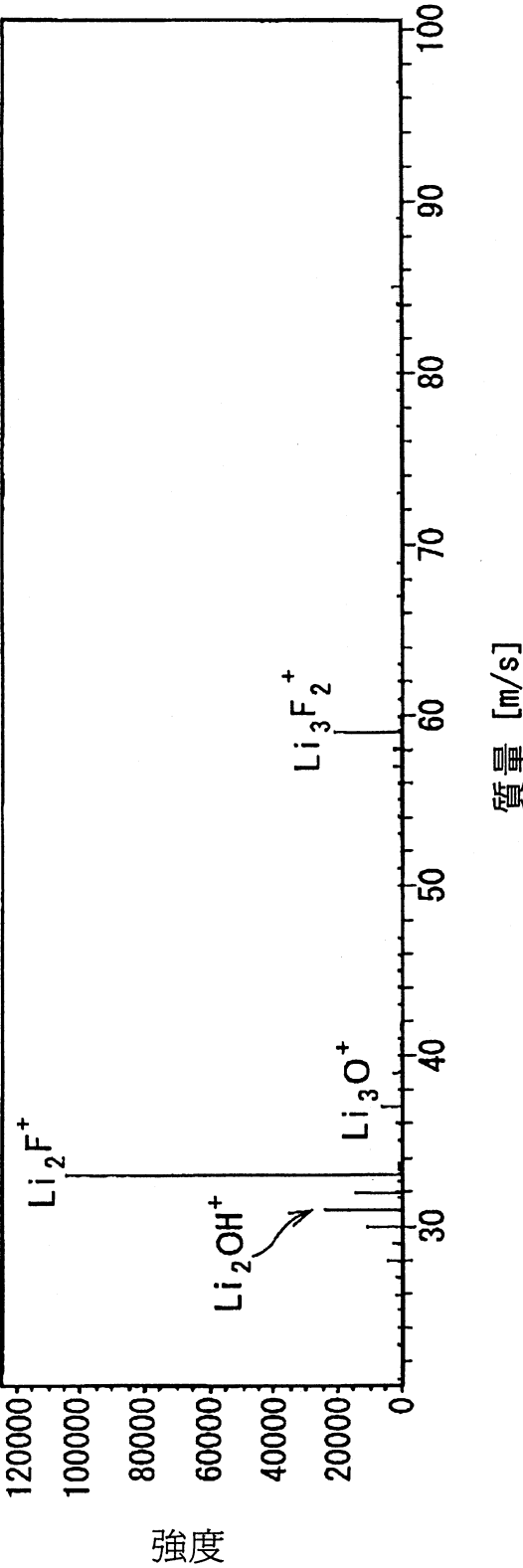


圖6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

20	捲繞電極體
21	負極
21A	負極集電體
21B	負極活性物質層
21C	被膜
22	正極
22	正極集電體
23	間隔件

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)