

(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2012-199216

(P2012-199216A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 1	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2011-166714 (P2011-166714)	(71) 出願人	000004237
(22) 出願日	平成23年7月29日 (2011.7.29)		日本電気株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2010-170760 (P2010-170760)		東京都港区芝五丁目7番1号
(32) 優先日	平成22年7月29日 (2010.7.29)	(71) 出願人	310010081
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		N E C エナジーデバイス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-47784 (P2011-47784)		神奈川県相模原市中央区下九沢1120番地
(32) 優先日	平成23年3月4日 (2011.3.4)	(74) 代理人	100123788
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

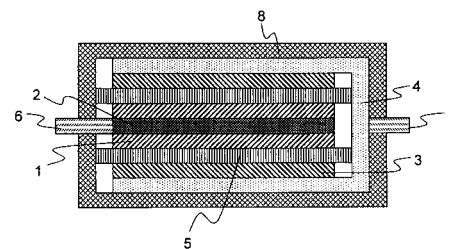
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エネルギー密度が高く、かつ良好なサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、セパレータ5、負極及び外装体8を含むリチウムイオン二次電池において、前記負極は、負極活物質としての単体ケイ素、及び負極バインダーを含み、かつリチウムがドーピングされており、前記負極が金属リチウムに対して電位0.02Vに達するまでに、負極に挿入されるリチウム量を M_a (原子数) とし、前記正極が金属リチウムに対して電位4.3Vに達するまでに、正極から放出されるリチウム量を M_c (原子数) とし、前記負極にドーピングされたリチウム量を M_{Li} (原子数) としたとき、下記式(1)及び(2)、 $1.2 \leq M_a / M_c \leq 1.9$ (1)、 $1.0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6$ (2)を満たす。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、セパレータ、負極及び外装体を含むリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、負極活物質としての単体ケイ素、及び負極バインダーを含み、かつリチウムがドーブされており、

前記負極が金属リチウムに対して電位 0.02 V に達するまでに、負極に挿入されるリチウム量を M_a (原子数) とし、前記正極が金属リチウムに対して電位 4.3 V に達するまでに、正極から放出されるリチウム量を M_c (原子数) とし、前記負極にドーブされたリチウム量を M_{Li} (原子数) としたとき、下記式 (1) 及び (2) :

$$1. \quad 2 \leq M_a / M_c \leq 1.9 \quad (1)$$

$$1. \quad 0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6 \quad (2)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

正極、セパレータ、負極及び外装体を含むリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、負極活物質としての単体ケイ素、及び負極バインダーを含み、かつリチウムがドーブされており、

金属リチウムに対して電位 0.02 V に達したときの前記負極の初回充電容量を C_a (Ah) とし、金属リチウムに対して電位 4.3 V に達したときの前記正極の初回充電容量を C_c (Ah) とし、前記負極にドーブされたリチウムの容量を C_{Li} (Ah) としたとき、下記式 (3) 及び (4) :

$$1. \quad 2 \leq C_a / C_c \leq 1.9 \quad (3)$$

$$1. \quad 0 < C_a / (C_c + C_{Li}) < 1.6 \quad (4)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

充電状態における負極のリチウム量を M_{a1} 、正極のリチウム量を M_{c1} とし、

放電状態における負極のリチウム量を M_{a2} 、正極のリチウム量を M_{c2} としたとき、

下記式 (5)、(6) 及び (7)

$$M_a = M_{a1} - M_{a2} \quad (5)$$

$$M_c = M_{c2} - M_{c1} \quad (6)$$

$$M_{Li} = M_{a2} \quad (7)$$

を満たす、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

M_a / M_c を $M1$ と表し、 $M_a / (M_c + M_{Li})$ を $M2$ と表したとき、

$M1 / M2$ は 1.05 以上である、請求項 1 又は 3 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

C_a / C_c を $C1$ と表し、 $C_a / (C_c + C_{Li})$ を $C2$ と表したとき、

$C1 / C2$ は 1.05 以上である、請求項 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記負極活物質は、単体ケイ素、及びケイ素化合物を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

前記負極活物質は、単体ケイ素、ケイ素化合物、及び炭素を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記負極活物質は、前記ケイ素化合物としてケイ素酸化物を含む、請求項 6 又は 7 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

前記負極バインダーは、熱硬化性材料である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記負極は、前記負極バインダーとしてポリイミド又はポリアミドイミドを含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 1】

前記負極は、前記負極活物質を含む負極活物質層を含み、
前記正極は、正極活物質を含む正極活物質層を含み、
前記正極活物質層と前記負極活物質層は、前記セパレータを介して対向配置され、
前記負極活物質層の前記正極活物質層に対向する側の面の面積が、前記正極活物質層の当該負極活物質層に対向する側の面の面積より小さい、請求項 1 から 10 のいれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載されたりチウムイオン二次電池の製造方法であって、式 (1) 及び (2) を満たすように、前記正極の活物質の重量、前記負極の活物質の重量、及び前記負極にドーブするリチウムの重量を設定することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 2 に記載されたりチウムイオン二次電池の製造方法であって、式 (3) 及び (4) を満たすように、前記正極の活物質の重量、前記負極の活物質の重量、及び前記負極にドーブするリチウムの重量を設定することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 1 4】

前記負極活物質を含む層にリチウムを蒸着させることで、前記負極にリチウムをドーブする、請求項 1 2 又は 1 3 に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話やノートパソコン等のモバイル機器の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には、小型、軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返した場合でも充放電容量の劣化が起こりにくいことが求められている。このような特性を満たす二次電池として、現在ではリチウムイオン二次電池が多く使用されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の負極には、主として黒鉛やハードカーボン等の炭素が用いられている。炭素は、充放電サイクルを良好に繰り返すことができるものの、既に理論容量付近の容量が実現されていることから、今後大幅な容量向上を期待することはできない。その一方で、リチウムイオン二次電池の容量向上の要求は強いことから、炭素よりも高容量、すなわち高エネルギー密度を有する負極材料の検討が行われている。

【0004】

リチウムイオン二次電池の負極には、高エネルギー密度でかつ軽量という観点から金属リチウムの検討もされているが、充放電サイクルの進行にともない、充電時に金属リチウム表面にデンドライト（樹枝状晶）が析出し、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を起こし、寿命が短いという問題点があった。

【0005】

エネルギー密度を高める材料として、組成式が Li_xA （A はアルミニウムなどの元素からなる）で表されるリチウムと合金を形成する Li 吸蔵物質を負極活物質として用いることが検討されている。この負極活物質は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量である。

【0006】

非特許文献 1 には、ケイ素を負極活物質として用いることが記載されている。このような負極材料を用いることによって、高容量の負極が得られるとされている。

【0007】

特許文献 1 には、正極に予め貼り付けた金属リチウム箔を負極の炭素材中に電気化学的に拡散させ、放電可能なリチウムを負極の炭素材中に保持させた非水電解液二次電池が記載されている。この二次電池において、金属リチウム箔の貼り付け容量は、負極に用いる炭素材の飽和可逆容量に対して 4～40%であることが記載されている。

【0008】

特許文献 2 には、正極と対向していない負極部に予めリチウムを存在させることを特徴とする非水電解液二次電池が記載されている。その負極部にリチウムを存在させる方法として、リチウムを貼り付けたり、あるいは電気化学的にドーピングさせたりすることが記載されている。この二次電池において、正極と対向していない負極部に予め存在させる金属リチウムの量は、負極 1 cm^2 に対して 0.10～3.00mg であることが記載されている。

10

【0009】

特許文献 3 には、負極が SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) にリチウムをプリドーピングした材料を含むことを特徴とする非水系二次電池が記載されている。正極から放出され負極に吸蔵されるリチウムの負極 Si に対する原子比 L_p と、負極へプリドーピングするリチウムの負極 Si に対する原子比 L_n とが特定の条件を満たすことにより、エネルギー密度および平均電圧が向上し、良好なレート特性が得られることが記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献 1】特開平 5-144471 号公報

【特許文献 2】特開平 7-192766 号公報

【特許文献 3】特開 2009-076372 号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献 1】リー (Li) 他 4 名, 「A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries」, エレクトロケミカル アンド ソリッドステート レターズ (Electrochemical and Solid-State Letters), 第 2 巻, 第 11 号, p547-549 (1999)

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

非特許文献 1 に記載されているように、ケイ素を負極活物質として用いた電池は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質自体が膨脹収縮することによる微粉化が進行し、初回充放電における不可逆容量が大きく、また充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

40

【0013】

また、特許文献 1 に記載されている方法では、正極の容量とリチウム貼り付け容量を合計すると負極の容量を上回る場合があり、条件として十分ではない。この場合、充電時にリチウムが負極表面に析出することにより、容量の急速な低下が起こるという問題点がある。

【0014】

特許文献 2 に記載されている方法は、負極に予め貼り付ける金属リチウム箔の量を規定しているだけであるため、上記と同様の理由で、充放電を繰り返すことにより、容量の急

50

速な低下が起こるという問題点がある。

【0015】

特許文献3に記載されている方法においても、使用する正極材料及び負極材料によっては、上述したように、正極の容量とリチウム貼り付け容量を合計すると負極の容量を上回る場合がある。その場合には、充放電を繰り返すことにより、容量の急速な低下が起こるという問題点がある。

【0016】

本発明の目的は、エネルギー密度が高く、かつ良好なサイクル特性を持つリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の一態様によれば、正極、セパレータ、負極及び外装体を含むリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、負極活物質としての単体ケイ素、及び負極バインダーを含み、かつリチウムがドーピングされており、

前記負極が金属リチウムに対して電位0.02Vに達するまでに、負極に挿入されるリチウム量を M_a （原子数）とし、前記正極が金属リチウムに対して電位4.3Vに達するまでに、正極から放出されるリチウム量を M_c （原子数）とし、前記負極にドーピングされたリチウム量を M_{Li} （原子数）としたとき、下記式（1）及び（2）：

$$1.2 \leq M_a / M_c \leq 1.9 \quad (1)$$

$$1.0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6 \quad (2)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池が提供される。

【0018】

本発明の他の態様によれば、正極、セパレータ、負極及び外装体を含むリチウムイオン二次電池であって、

前記負極は、負極活物質としての単体ケイ素、及び負極バインダーを含み、かつリチウムがドーピングされており、

金属リチウムに対して電位0.02Vに達したときの前記負極の初回充電容量を C_a （Ah）とし、金属リチウムに対して電位4.3Vに達したときの前記正極の初回充電容量を C_c （Ah）とし、前記負極にドーピングされたリチウムの容量を C_{Li} （Ah）としたとき、下記式（3）及び（4）：

$$1.2 \leq C_a / C_c \leq 1.9 \quad (3)$$

$$1.0 < C_a / (C_c + C_{Li}) < 1.6 \quad (4)$$

を満たす、リチウムイオン二次電池が提供される。

【0019】

本発明の他の態様によれば、前記のリチウムイオン二次電池の製造方法であって、前記式（1）及び（2）、あるいは式（3）及び（4）を満たすように、前記正極の活物質の重量、前記負極の活物質の重量、及び前記負極にドーピングするリチウムの重量を設定することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0020】

本発明の実施形態によれば、エネルギー密度が高く、かつ良好なサイクル特性を持つリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の他の実施形態によるリチウムイオン二次電池を示す模式的断面図である。

。

【図3】本発明による実施例および比較例のリチウム二次電池におけるリチウム量の関係を示す図である。

10

20

30

40

50

【図 4】本発明による実施例および比較例のリチウム二次電池における容量の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。

【0023】

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、図 1 に示すように、銅箔などの負極集電体 2 及びその表面上に形成された負極活物質層 1 からなる負極と、アルミニウムなどの正極集電体 4 及びその表面上に形成された正極活物質層 3 からなる正極とを有する。この負極活物質層 1 及び正極活物質層 3 は、セパレータ 5 を介して対向配置されている。セパレータ 5 と負極活物質層 1 とが対向配置している部分、及びセパレータ 5 と正極活物質層 3 とが対向配置している部分には、電解液が含浸されている。負極集電体 2 及び正極集電体 4 には、電極の取り出しのため、それぞれ負極端子 6 及び正極端子 7 が接続されている。

【0024】

図 1 では、負極集電体 2 の両面に負極活物質層が設けられ、それぞれの負極活物質層上にセパレータを介して正極活物質層が配置され、二つの正極集電体同士は端部で溶接などにより接続されている。さらに、負極集電体上の負極活物質層、正極集電体上の正極活物質層、正極活物質層と負極活物質層との間のセパレータを含む積層体を積層してもよい。正極集電体同士、複数の負極集電体同士は、それぞれ端部で溶接などにより接続することができる。

【0025】

このように構成された素子は、外装体 8 で封止されている。

【0026】

ここで、負極活物質層の正極活物質層に対向する面 F_A の面積 S_A は、図 2 に示すように、正極活物質層の当該負極活物質層に対向する面 F_C の面積 S_C より小さいことが好ましい。また、負極活物質層は、その面 F_A の全体が正極活物質の面 F_C と対向するように配置されていることが好ましい。負極活物質層の面積 S_A が正極活物質層の面積 S_C より大きすぎると、正極と対向する部分とそうでない部分とで負極の体積変化の度合いの違いが大きくなり、負極の変形が起りやすくなり、結果、負極にしわ、切れ等が生じ、電池特性が低下する虞が生じる。

【0027】

このような観点から、 S_A/S_C は、1 より小さいことが好ましく、 $98/100$ 以下が好ましく、 $96/100$ 以下がより好ましい。但し、 S_A/S_C が小さすぎると、正極から放出されるリチウムが負極に十分に吸蔵されず、負極外周部にリチウムが析出して（特にデンドライトが形成された場合）、ショートの原因となる。そのため、 S_A/S_C は、 $90/100$ 以上が好ましく、 $92/100$ 以上がより好ましい。

【0028】

負極活物質層は、その面 F_A の全体が正極活物質の面 F_C と対向するように配置されていることにより、充放電における負極活物質層の体積変化が負極全体で均一に生じることができる。逆に、負極活物質層の面 F_A の全体が正極活物質の面 F_C と対向するように配置されていないと、負極活物質層の正極活物質層と対向していない外周側部分は充放電において体積変化が起らない一方、負極活物質層の正極活物質層と対向している中心部分は充放電において体積変化が生じる。結果、外周側部分と中心部分とで体積変化の度合いが異なり、そのため、負極にしわ、反り等の変形が生じて、抵抗増大、ひいては容量が低下する可能性がある。

【0029】

本実施形態による二次電池において、負極が金属リチウムに対して電位 0.02 V に達するまでに、負極に挿入されるリチウム量を M_a （原子数）とし、正極が金属リチウムに対して電位 4.3 V に達するまでに、正極から放出されるリチウム量を M_c （原子数）とし、負極にドーブされたりチウム量を M_{Li} （原子数）としたとき、下記式（1）及び（2

10

20

30

40

50

) :

$$1. \quad 2 \leq M_a / M_c \leq 1.9 \quad (1)$$

$$1. \quad 0 < M_a / (M_c + M_{Li}) < 1.6 \quad (2)$$

を満たす。

【0030】

このように、負極へ挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 、及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} が式(1)及び(2)を満たすことにより、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度と充放電サイクル特性を向上できる。

【0031】

上記の式(1)及び(2)を満たす二次電池は、さらに、充電状態における負極のリチウム量を M_{a1} 、正極のリチウム量を M_{c1} とし、放電状態における負極のリチウム量を M_{a2} 、正極のリチウム量を M_{c2} としたとき、

下記式(5)、(6)及び(7)

$$M_a = M_{a1} - M_{a2} \quad (5)$$

$$M_c = M_{c2} - M_{c1} \quad (6)$$

$$M_{Li} = M_{a2} \quad (7)$$

を満たすことが好ましい。

【0032】

ここで、充電状態および放電状態とは、定格の充放電を行った状態を意味する。定格の充放電における充電状態とは、定電流(1C)にて4.2Vまで充電した後、低電圧4.2Vにて充電を行い、合計2.5時間(定電流充電と定電圧充電の合計時間)の充電を行った状態とし、放電状態とは、定電流(1C)にて2.7Vまで放電を行った状態と定義することができる。

【0033】

上記の式(1)及び(2)で規定される条件、並びに上記の式(5)、(6)及び(7)で規定される条件は、定格容量が得られる状態に当該電池があるときに、満足することが望ましい。特に、定電流(1C)にて4.2Vまで充電した後、低電圧4.2Vにて充電を行い、合計2.5時間(低電流充電と定電圧充電の合計時間)の充電を行い、定電流(1C)にて2.7Vまで放電を行ったときに発現される電気量が定格容量以上である状態に当該電池があることが好ましい。

【0034】

充電状態と放電状態における正極及び負極のリチウム量は、例えばICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析)による定量分析を行って得ることができる。ICP発光分析以外に、例えばICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析)や、イオンクロマトグラフィー分析等により定量分析を行うことができる。

【0035】

負極のリチウム量 M_a は、充電状態における負極のリチウム量 M_{a1} と放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} の差に相当する。正極のリチウム量 M_c は、放電状態における正極のリチウム量 M_{c2} と充電状態における正極のリチウム量 M_{c1} の差に相当する。

【0036】

負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} は、放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} に等しい。すなわち、このリチウム量は、充放電反応には寄与しない容量に相当し、初回充放電後においてもドーブされたリチウム量の推定は可能である。

【0037】

上記の負極へ挿入されるリチウム量と、正極から放出されるリチウム量と、負極にドーブされたリチウム量との関係は、負極の初回充放電容量と、正極の初回充放電容量と、負極にドーブされたリチウムの容量との関係に対応する。

【0038】

本実施形態による二次電池において、金属リチウムに対して電位0.02Vに達したときの負極の初回充電容量を C_a (Ah)とし、金属リチウムに対して電位4.3Vに達し

10

20

30

40

50

たときの正極の初回充電容量を C_c (A h) とし、負極にドーブされたリチウムの容量を C_{Li} (A h) としたとき、下記式 (3) 及び (4) :

$$1. \quad 2 \leq C_a / C_c \leq 1.9 \quad (3)$$

$$1. \quad 0 < C_a / (C_c + C_{Li}) < 1.6 \quad (4)$$

を満たす。

【0039】

このように、負極の初回充電容量 C_a 、正極の初回充電容量 C_c 、及び負極にドーブさせるリチウムの容量 C_{Li} が式 (3) 及び (4) を満たすことにより、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度と充放電サイクル特性を向上できる。

【0040】

リチウムの負極へのドーブは、正極へのドーブと比較して、活物質の構造を破壊しにくく、また、不可逆容量の低減につながるリチウムケイ素酸化物が生成するため特性のバラツキを抑えることができる。

【0041】

本実施形態による二次電池において、負極は、リチウムがドーブされている。リチウムを負極にドーブさせる方法としては、電解液の存在下で負極とリチウムを導通させる方法、負極活物質層にリチウムを蒸着させる方法が挙げられる。また、粉末状の負極活物質にリチウムをドーブし、このドーブした活物質を用いて電極を形成することもできる。

【0042】

M_a / M_c 、又は C_a / C_c が 1.2 より小さい場合、リチウムプレドーブによるリチウムイオン二次電池のエネルギー密度増加の効果が小さい。また、 M_a / M_c 、又は C_a / C_c が 1.9 より大きい場合、プレドーブによるリチウムイオン二次電池のエネルギー密度が増加しにくく、さらに負極のドーブ量が過剰になることにより負極の劣化を招き、ひいては充放電サイクル特性の低下につながる。このような観点から、 M_a / M_c 、 C_a / C_c は 1.2 以上が好ましく、1.3 以上がより好ましく、1.4 以上がさらに好ましく、他方、1.9 以下が好ましい。 M_a / M_c 、 C_a / C_c は、正極の活物質及び負極の活物質の重量によって制御することができる。

【0043】

一方、 $M_a / (M_c + M_{Li})$ 、又は $C_a / (C_c + C_{Li})$ が 1.0 以下である場合は、負極上に余剰なリチウムが析出して充放電サイクル特性が大きく低下する傾向がある。一方、 $M_a / (M_c + M_{Li})$ 、又は $C_a / (C_c + C_{Li})$ が 1.6 以上である場合は、リチウムプレドーブによるリチウムイオン二次電池のエネルギー密度増加の効果が小さいだけでなく、放電時の負極劣化が生じやすくなるため、充放電サイクル特性の低下にもつながる。このような観点から、 $M_a / (M_c + M_{Li})$ 、又は $C_a / (C_c + C_{Li})$ は 1.0 より大きいことが好ましく、他方、1.6 より小さいことが好ましく、1.5 より小さいことがより好ましく、1.4 より小さいことがさらに好ましい。なお、リチウムの容量 C_{Li} は、負極にドーブするリチウム重量により制御できる。

【0044】

十分なサイクル特性を得るとともに高い初回放電容量を得る観点から、 M_a / M_c を $M1$ と表し、 $M_a / (M_c + M_{Li})$ を $M2$ と表したとき、 $M1 / M2$ は、1 より大きく、1.05 以上が好ましく、1.1 以上がより好ましく、他方、1.9 より小さいことが好ましく、1.8 以下であることがより好ましく、1.7 以下であることがさらに好ましい。

【0045】

同様に、十分なサイクル特性を得るとともに高い初回放電容量を得る観点から、 C_a / C_c を $C1$ と表し、 $C_a / (C_c + C_{Li})$ を $C2$ と表したとき、 $C1 / C2$ は、1 より大きく、1.05 以上が好ましく、1.1 以上がより好ましく、他方、1.9 より小さいことが好ましく、1.8 以下であることがより好ましく、1.7 以下であることがさらに好ましい。

【0046】

10

20

30

40

50

本実施形態による二次電池の負極活物質層は、負極活物質としての単体ケイ素を含有する。負極活物質としては、単体ケイ素のみでもよいが、単体ケイ素とケイ素化合物とを含有することが好ましい。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素、ニッケルシリサイドやコバルトシリサイドなどの遷移金属―ケイ素化合物等が挙げられる。ケイ素化合物には、負極活物質自体の繰り返し充放電に対する膨脹収縮を緩和する効果があり、さらにケイ素化合物の種類によっては負極活物質である単体ケイ素間の導通を確保する効果もある。

【0047】

ここで、負極活物質層中の単体ケイ素の重量割合が多いほどリチウムイオン二次電池としての容量は大きくなるが、繰り返し充放電に対する体積変化による劣化、ひいては容量の減少が大きくなる。したがって、負極活物質中の単体ケイ素の重量割合は、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましく、50%未満であることが好ましく、45%未満であることがより好ましい。

10

【0048】

負極活物質中のケイ素化合物の重量割合は、35%以上が好ましく、45%以上がより好ましく、また90%未満が好ましく、80%未満がより好ましい。

【0049】

単体ケイ素の重量M1とケイ素化合物の重量M2との比M2/M1は、0.8以上が好ましく、1以上がより好ましく、また10未満が好ましく、8未満がより好ましく、4未満がさらに好ましい。

【0050】

また、負極活物質層には、単体ケイ素へ、又は単体ケイ素とケイ素化合物との混合物へ、黒鉛等の炭素を混合又は複合化させることがより好ましい。炭素には、ケイ素化合物と同様に、負極活物質自体の繰り返し充放電に対する膨脹収縮を緩和し、負極活物質である単体ケイ素間の導通を確保する効果があり、炭素とケイ素化合物の両者が共存することにより、より良好なサイクル特性が得られる。

20

【0051】

負極活物質中の炭素の重量割合は、1%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、また30%未満が好ましく、10%未満がより好ましい。

【0052】

単体ケイ素に対する炭素の重量割合は、2%以上が好ましく、5%以上がより好ましく、また50%未満が好ましく、20%未満がより好ましい。

30

【0053】

なお、負極活物質層中に小粒径粒子が含まれていると、サイクル特性が低下する傾向にある。粒径が大きすぎると、電気的特性が低下する傾向にある。このため、負極活物質層に含まれる粒子の平均粒径D₅₀を0.1 μm以上20 μm以下に調整することが好ましく、0.5 μm以上10 μm以下に調整することがより好ましい。

【0054】

単体ケイ素とケイ素化合物とを含有する負極活物質の作製方法としては、ケイ素化合物としてケイ素酸化物を用いる場合には、単体ケイ素とケイ素酸化物を混合し、高温減圧下にて焼結させる方法が挙げられる。また、ケイ素化合物として遷移金属―ケイ素化合物を用いる場合には、単体ケイ素と遷移金属を混合、溶融させる方法や、単体ケイ素の表面に遷移金属を蒸着等により被覆する方法が挙げられる。

40

【0055】

上記で述べた負極活物質の作製方法と、通常行われている負極活物質表面への炭素複合方法とを組み合わせることもできる。例えば、高温非酸素雰囲気下で、有機化合物の気体雰囲気中に単体ケイ素とケイ素酸化物の混合焼結物を導入する方法や、高温非酸素雰囲気下で、ケイ素とケイ素酸化物の混合焼結物と炭素の前駆体樹脂を混合する方法によって、ケイ素とケイ素酸化物からなる核の周囲に炭素の被覆層を形成することができる。これにより充放電における体積膨張が抑制され、サイクル特性のさらなる改善効果が得られる。ただし、炭素被覆により電極密度が低下し、ケイ素活物質の特長である電池容量向上のメ

50

リットが小さくなるため、所望の電池容量とサイクル特性を考慮して、炭素被覆量を設定することが望ましい。

【0056】

負極活物質層には、導電性を高めるため、必要に応じてカーボンブラックやアセチレンブラック等の導電剤を含んでいてもよい。導電剤の含有量は、負極活物質100重量部に対して5重量部以下とすることが好ましい。

【0057】

負極活物質層の密度（電極密度）は、 1.0 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下の範囲にあることが好ましい。電極密度が低すぎる場合には充放電容量が低下する傾向があり、電極密度が高すぎる場合には負極活物質層に電解液を含浸させることが困難となり、やはり充放電容量が低下する傾向がある。

【0058】

負極活物質層は、例えば上記の方法で生成した負極活物質粒子と、負極バインダーとを溶剤に分散・混練し、得られたスラリーを負極集電体の上に塗布し、高温雰囲気乾燥することにより形成することができる。

【0059】

負極バインダーとしては、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂が挙げられる。ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の加熱による脱水縮合反応を生じる熱硬化性のバインダーを用いることが好ましい。負極バインダーの含有量は、負極活物質100重量部に対して5～20重量部が好ましい。

【0060】

溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが好適である。

【0061】

負極集電体としては、電気化学的な安定性から、銅、ニッケル、銀、及びそれらの合金が好ましい。負極集電体の形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【0062】

必要に応じて、負極活物質層を常温又は高温下でプレス処理することで、電極密度を高めることもできる。

【0063】

本発明の実施形態による二次電池において、正極活物質層に含まれる正極活物質としては、例えば、マンガン酸リチウム；コバルト酸リチウム；ニッケル酸リチウム；これらのリチウム化合物の二種以上の混合物；前記リチウム化合物のマンガン、コバルト、ニッケルの部分をアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛など他の金属元素でその一部若しくは全部を置換したもの；リン酸鉄リチウムなどを用いることができる。

【0064】

また、マンガン酸リチウム；マンガン酸リチウムのマンガンの部分の一部を少なくともニッケルで置換したニッケル置換マンガン酸リチウム；ニッケル酸リチウム；ニッケル酸リチウムのニッケルの部分の一部を少なくともコバルトで置換したコバルト置換ニッケル酸リチウム；これらのリチウム化合物のマンガン又はニッケルの部分を他の金属元素（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛の少なくとも一種）で置換した活物質を用いることができる。例えば、以下の組成式で示される活物質を用いることができる。

【0065】



$(0.80 \leq a \leq 1.05, 0.50 \leq b \leq 0.95, 0.10 \leq c \leq 0.50, 0.01 \leq d \leq 0.15)$ 。

【0066】

正極活物質層は、正極活物質と、正極バインダーとを溶剤に分散・混練し、得られたスラリーを正極集電体の上に塗布し、高温雰囲気乾燥することにより形成することができる。正極バインダーとして主に用いられるのは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）など

10

20

30

40

50

が好適である。正極集電体としては、有機電解液中での高い耐食性が求められることから、アルミニウムや、アルミニウムを主成分とする合金を用いることができる。

【0067】

本発明の実施形態による二次電池において、セパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等からなる多孔性フィルムを用いることができる。

【0068】

本発明の実施形態による二次電池において、電解液としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル； γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン；1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルが挙げられる。

【0069】

その他、非水溶媒として、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、3-メチルー2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることもできる。

【0070】

非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などが挙げられる。また、非水系電解液の代わりにポリマー電解質を用いてもよい。

【0071】

本発明の実施形態による二次電池において、外装体としては、缶ケースや外装フィルム等を用いることができる。缶ケースとしては、ステンレス缶を用いることができる。外装フィルムとしては、接着層としてのポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-メタクリル酸共重合体やエチレン-アクリル酸共重合体を金属イオンで分子間結合させたアイオノマー樹脂等の熱可塑性樹脂を有するラミネートフィルムを用いることができる。

【0072】

本発明の実施形態によれば、初回充放電効率が改善され、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を高めることができる。また、リチウムイオン二次電池の負極及び正極の劣化を抑えることができ、充放電サイクル特性の向上、特に高温充放電サイクル時の急激な容量低下を抑制できる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例を挙げてさらに説明する。

【0074】

（実施例1）

負極活物質として、レーザ回折・散乱法により測定される平均粒径 D_{50} が $5\mu\text{m}$ となるように調整された、単体ケイ素と二酸化ケイ素を含む粒子混合物（単体ケイ素／二酸化ケ

10

20

30

40

50

イ素＝40／60（重量比））を準備した。この粒子混合物85重量部に、バインダー溶液としてのポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液50重量部（最終的に得られるポリイミド10重量部に相当）、及び平均粒径 D_{50} が $5\mu\text{m}$ となるように調整された天然黒鉛粉末5重量部を混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、負極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に $150\times 80\text{mm}$ の四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて 125°C で5分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成形を行い、再び乾燥炉にて 300°C で10分間の乾燥処理を行って、負極集電体の両面に負極活物質層を形成した。

【0075】

その際、負極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位0.02Vに達したときの負極の初回充電容量。以下、負極において同様）1.2Ahに相当する重量とした。

【0076】

このようにして負極集電体の両面に負極活物質層を形成したものを1枚作製し、それを $160\times 90\text{mm}$ の四角形の形状に打ち抜いた。

【0077】

さらに、負極集電体の両面に形成された負極活物質層の上に、活物質容量（負極にドーブされたりチウムの容量。以下、金属リチウムにおいて同様）0.10Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着して、負極とした。

【0078】

一方、ニッケル酸リチウムからなる正極活物質粒子92重量部に、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン4重量部、及び導電剤としてのカーボン粉末（非晶質炭素粉末）4重量部を混合し、さらに溶剤としてのNMPを加えて溶解・分散させることで、正極電極材料のスラリーを作製した。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に $150\times 80\text{mm}$ の四角形の形状に塗布し、乾燥炉にて 125°C で5分間の乾燥処理を行った後、ロールプレスにて圧縮成型を行うことで、正極集電体の片面に正極活物質層を形成した。

【0079】

その際、正極活物質層の重量は、活物質容量（金属リチウムに対して電位4.3Vに達したときの正極の初回充電容量。以下、正極において同様）1.0Ahに相当する重量とした。

【0080】

このようにして正極集電体の片面に正極活物質層を形成したものを2枚作製し、それを $160\times 90\text{mm}$ の四角形の形状に打ち抜いて、正極とした。

【0081】

次いで、ポリプロピレンの多孔性フィルムからなる $170\times 100\text{mm}$ の四角形の形状のセパレータを用意した。そして、下から、正極、セパレータ、負極、セパレータ、正極の順にこれらを重ね合わせた積層体を得た。

【0082】

次いで、負極集電体に、電極の引き出しのためのニッケルからなる負極端子を、超音波接合によって融着した。

【0083】

次に、負極端子の反対側で2枚の正極集電体を重ね合わせた。次いで、その重ね合わせた部分に電極の引き出しのためのアルミニウムからなる正極端子を、超音波接合によって融着した。こうして、正極端子および負極端子を対向する長辺部分に配置した。

【0084】

得られた積層体の両側から、接着層が積層セル側となるように外装フィルムを重ね合わせた後、外装フィルムの外周部が重なり合っている四辺中三辺を、ヒートシールにより熱融着（封止）させた。その後、電解液を注入し、真空下にて残りの一辺を熱融着させた。ここで、電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DE

10

20

30

40

50

C) 及びエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比で 3 : 5 : 2 の割合で混合した溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/l の濃度で溶解させたものを用いた。

【0085】

こうして得られたラミネート型電池では、負極端子及び正極端子の先端が、外装フィルムから互いに反対方向に向いて外部に突出している。このラミネート型電池を 7 個作製した。

【0086】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、定格である 4.2 V までのフル充電を行った後、2.7 V までの放電を行った。

【0087】

そのうちの 1 個のセルについて、外装フィルムを剥がして正極及び負極を取り出した。この正極及び負極におけるリチウム量 M_{c2} 及び M_{a2} を、ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析) による定量分析を行うことにより求めた。

【0088】

次に、残りの 1 個について、さらに定格である 4.2 V までのフル充電を行った後、上記と同様にして外装フィルムを剥がして正極及び負極を取り出した。この正極及び負極におけるリチウム量 M_{c1} 及び M_{a1} を、ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析) による定量分析を行うことにより求めた。

【0089】

負極に挿入されるリチウム量 M_a は、充電状態における負極のリチウム量 M_{a1} から放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} の差で求められる。すなわち、

$$M_a = M_{a1} - M_{a2} \text{ の関係が成り立つ。}$$

【0090】

一方、正極から放出されるリチウム量 M_c は、放電状態における正極のリチウム量 M_{c2} から充電状態における正極のリチウム量 M_{c1} の差で求められる。すなわち、

$$M_c = M_{c2} - M_{c1} \text{ の関係が成り立つ。}$$

【0091】

また、負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} は、放電状態における負極のリチウム量 M_{a2} に相当する。すなわち、

$$M_{Li} = M_{a2} \text{ の関係が成り立つ。}$$

【0092】

以上の分析により求めた、 M_a 、 M_c 及び M_{Li} を表 1 に示す。表中のリチウム量は、実施例 1 の M_c を基準 (1) とする原子数の相対比で示している。

【0093】

(初回放電容量、サイクル特性、及びセル厚さ増加率の評価)

得られた 5 個のラミネート型電池に対し、まず、20 °C の定温雰囲気下において、定格である 4.2 V までのフル充電を行った後、2.7 V までの放電を行ったときの放電容量を測定した。これを初回放電容量 (すなわち充放電容量) とした。

【0094】

次いで、45 °C の定温雰囲気下において、各ラミネート型電池に対して 4.2 V までの充電と 2.7 V まで放電とを 1 C レートにより 100 回繰り返し、その 100 サイクル後の放電容量を 20 °C で測定した。なお、1 C レートとは、公称容量 (Ah) を 1 時間で充放電する電流値をいう。そして、初回放電容量に対する 100 サイクル後の放電容量の割合を計算し、これをサイクル特性とした。

【0095】

さらに、サイクル開始前と 100 サイクル後のそれぞれにおいて、各ラミネート型電池の厚さを測定し、セル厚さ増加率を計算した。

【0096】

得られた 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性、及びセル厚さ増加率のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0097】

(実施例2)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.2Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.15Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0098】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0099】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率のそれぞれの平均値を表1に示す。

10

【0100】

(実施例3)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.4Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.10Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0101】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

20

【0102】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0103】

(実施例4)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.4Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.35Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0104】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

30

【0105】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0106】

(実施例5)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.6Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.10Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

40

【0107】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0108】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0109】

(実施例6)

50

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.6 A h に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.50 A h に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0110】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

【0111】

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

10

【0112】

(実施例 7)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.8 A h に相当する重量とし、その上に、活物質容量 0.15 A h に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0113】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

【0114】

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

20

【0115】

(実施例 8)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.8 A h に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.70 A h に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0116】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

30

【0117】

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0118】

(実施例 9)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.9 A h に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.20 A h に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0119】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

40

【0120】

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0121】

(実施例 10)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 1.9 A h に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.80 A h に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と

50

同様に実施した。

【0122】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0123】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0124】

(実施例11)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.20Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.18Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られた M_a 、 M_c 及び M_{Li} 並びに評価結果を表1に示す。

【0125】

(実施例12)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.85Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.17Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られた M_a 、 M_c 及び M_{Li} 並びに評価結果を表1に示す。

【0126】

(実施例13)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.85Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.70Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。得られた M_a 、 M_c 及び M_{Li} 並びに評価結果を表1に示す。

【0127】

(比較例1)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.2Ahに相当する重量とし、その上に金属リチウムの蒸着を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0128】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0129】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0130】

(比較例2)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.1Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.05Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0131】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0132】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0133】

(比較例3)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.2Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.25Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と

10

20

30

40

50

同様に実施した。

【0134】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0135】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0136】

(比較例4)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.4Ahに相当する重量とし、その上に金属リチウムの蒸着を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0137】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0138】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0139】

(比較例5)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.4Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.45Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0140】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0141】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0142】

(比較例6)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.6Ahに相当する重量とし、その上に金属リチウムの蒸着を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0143】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

【0144】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0145】

(比較例7)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.6Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.65Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0146】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

。

【0147】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0148】

(比較例8)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.8Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.05Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0149】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

。

【0150】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を、表1に示す。

【0151】

(比較例9)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.8Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.85Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0152】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

。

【0153】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0154】

(比較例10)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.9Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.10Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0155】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

。

【0156】

また、得られたラミネート型電池のうちの5個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表1に示す。

【0157】

(比較例11)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量1.9Ahに相当する重量とし、その上に活物質容量0.95Ahに相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例1と同様に実施した。

【0158】

得られたラミネート型電池のうちの2個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーブされたリチウム量 M_{Li} を表1に示す。

。

【0159】

10

20

30

40

50

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0160】

(比較例 12)

形成した負極活物質層の重量を活物質容量 2.0 Ah に相当する重量とし、その上に活物質容量 0.50 Ah に相当する重量の金属リチウムを蒸着したこと以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0161】

得られたラミネート型電池のうちの 2 個について、負極に挿入されるリチウム量 M_a 、正極から放出されるリチウム量 M_c 及び負極にドーピングされたリチウム量 M_{Li} を表 1 に示す。

10

【0162】

また、得られたラミネート型電池のうちの 5 個のラミネート型電池における、初回放電容量、サイクル特性及びセル厚さ変化率の評価結果のそれぞれの平均値を表 1 に示す。

【0163】

【表 1】

	活物質容量 (Ah)				条件			リチウム量 (実施例 1 の M_0 を基準 とする原子数比)				条件		評価結果		
	C_a	C_{Li}	C_c	C_0	C_a / C_0	$C_a / (C_0 + C_{Li})$	M_a	M_{Li}	M_0	M_a / M_0	$M_a / (M_0 + M_{Li})$	初回 放電容量 (mAh)	サイクル 特性 (%)	セル厚さ 増加率 (%)		
実施例 1	1.20	0.10	1.00	1.00	1.20	1.09	1.24	0.10	1.00	1.24	1.13	749	85	8		
実施例 2	1.20	0.15	1.00	1.00	1.20	1.04	1.21	0.15	1.01	1.20	1.04	764	82	9		
実施例 3	1.40	0.10	1.00	1.00	1.40	1.27	1.40	0.10	1.00	1.40	1.27	747	84	8		
実施例 4	1.40	0.35	1.00	1.00	1.40	1.04	1.39	0.35	0.98	1.42	1.05	796	81	9		
実施例 5	1.60	0.10	1.00	1.00	1.60	1.45	1.62	0.10	1.01	1.60	1.46	756	83	9		
実施例 6	1.60	0.50	1.00	1.00	1.60	1.07	1.64	0.50	0.99	1.66	1.10	828	82	10		
実施例 7	1.80	0.15	1.00	1.00	1.80	1.56	1.84	0.15	1.02	1.80	1.57	775	80	9		
実施例 8	1.80	0.70	1.00	1.00	1.80	1.06	1.81	0.70	1.02	1.77	1.05	842	81	10		
実施例 9	1.90	0.20	1.00	1.00	1.90	1.58	1.87	0.20	0.99	1.89	1.57	783	81	10		
実施例 10	1.90	0.80	1.00	1.00	1.90	1.06	1.92	0.80	1.01	1.90	1.06	850	80	10		
実施例 11	1.20	0.18	1.00	1.00	1.20	1.02	1.19	0.18	1.00	1.19	1.01	768	79	9		
実施例 12	1.85	0.17	1.00	1.00	1.85	1.58	1.84	0.17	1.00	1.84	1.57	782	80	9		
実施例 13	1.85	0.70	1.00	1.00	1.85	1.09	1.86	0.70	1.01	1.84	1.09	849	81	10		
比較例 1	1.20	0.00	1.00	1.00	1.20	1.20	1.22	0.00	1.00	1.22	1.22	676	80	10		
比較例 2	1.10	0.05	1.00	1.00	1.10	1.05	1.08	0.05	1.02	1.06	1.01	712	77	8		
比較例 3	1.20	0.25	1.00	1.00	1.20	0.96	1.20	0.25	0.97	1.24	0.98	758	67	10		
比較例 4	1.40	0.00	1.00	1.00	1.40	1.40	1.39	0.00	0.98	1.42	1.42	683	71	8		
比較例 5	1.40	0.45	1.00	1.00	1.40	0.97	1.42	0.45	0.99	1.43	0.99	789	62	9		
比較例 6	1.60	0.00	1.00	1.00	1.60	1.60	1.56	0.00	1.02	1.53	1.53	695	73	9		
比較例 7	1.60	0.65	1.00	1.00	1.60	0.97	1.60	0.65	0.99	1.62	0.98	819	56	10		
比較例 8	1.80	0.05	1.00	1.00	1.80	1.71	1.86	0.05	1.03	1.81	1.72	727	69	9		
比較例 9	1.80	0.85	1.00	1.00	1.80	0.97	1.79	0.85	1.00	1.79	0.97	837	49	9		
比較例 10	1.90	0.10	1.00	1.00	1.80	1.73	1.88	0.10	1.01	1.86	1.69	736	67	10		
比較例 11	1.90	0.95	1.00	1.00	1.90	0.97	1.91	1.05	0.99	1.93	0.94	832	42	10		
比較例 12	2.00	0.50	1.00	1.00	2.00	1.33	2.03	0.50	1.02	1.99	1.34	846	73	13		

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池では、比較例 1 のラミネート型電池が有する初回放電容量と比較して少なくとも 10 % 以上の容量の増加が可能になる。すなわち、初回放電容量に関しては、比較例 1 の初回放電容量より 10 % 大きい 744 mAh 以上の優位な効果を得ることができる。

【0165】

45℃100 サイクルのサイクル特性に関しては、比較例 1 のサイクル特性である 80 % 以上の優位な効果を得ることができる。

【0166】

さらに、セル厚さ変化率に関しても、比較例 1 のセル厚さ増加率程度以下、すなわち 10 % 以下の優位な効果を得ることができる。

【0167】

実施例 1～10 で得られたラミネート型電池は、式 (1) 及び式 (2)、あるいはさらに式 (3) 及び式 (4) の条件を満たしているため、このような優位な効果を得ることができる。

【0168】

表 1 に示した実施例 1～10 及び比較例 1～12 の評価結果によると、以下のことが分かる。すなわち、リチウムイオン二次電池において、負極の初回充電容量 C_a と正極の初回充電容量 C_c の比 C_a/C_c 、あるいは負極に挿入されるリチウム量 M_a と正極から放出されるリチウム量 M_c の比 M_a/M_c を、1.2 以上とすることにより、特に初回放電容量を改善することができる。この改善効果は、 C_a/C_c あるいは M_a/M_c が大きいほど大きくなる傾向にある。また、 $C_a/(C_c+C_{Li})$ あるいは $M_a/(M_c+M_{Li})$ を 1.0 より大きく 1.6 より小さくすることにより、特に 45℃100 サイクル後のサイクル特性が優れ、同時に初回放電容量の改善もみられる。なお、セル厚さ増加率はいずれも同等であるので、初回放電容量の増加はそのまま電池エネルギー密度の増加につながる。

【0169】

一方、比較例 2 のように C_a/C_c 及び M_a/M_c が 1.2 より小さい場合、リチウムのドーブによる初回放電容量の増加が小さい。これは、負極にドーブさせるリチウムの容量 C_{Li} を大きくできないためである。また、比較例 12 のように C_a/C_c 及び M_a/M_c が 1.9 より大きい場合、サイクル特性が低下する傾向がある。これは、負極へのリチウムのドーブ量が過剰になり、負極の劣化を招いていると考えられる。

【0170】

さらに、比較例 3、5、7、9 及び 11 のように $C_a/(C_c+C_{Li})$ 及び $M_a/(M_c+M_{Li})$ が 1.0 以下の場合、サイクル特性が低下する傾向がある。これは、負極上に余剰なリチウムが析出しやすくなるためと考えられる。

【0171】

また、比較例 8 及び 10 のように $C_a/(C_c+C_{Li})$ 及び $M_a/(M_c+M_{Li})$ が 1.6 以上の場合も同様に、45℃100 サイクル後のサイクル特性が低下する傾向がある。これは、放電時の負極劣化が大きくなるためと考えられる。

【0172】

比較例 1、4、6、8 及び 10 は負極にドーブさせるリチウムの容量 C_{Li} が 0 もしくは小さいため、リチウムのドーブによる初回放電容量の増加も小さい。比較例 12 は C_a/C_c 及び M_a/M_c が 1.9 より大きく、この場合は、充放電による体積変化（セル厚さの変化）が大きく、またサイクル特性の低下が見られた。

【0173】

図 3 には、実施例および比較例のリチウム二次電池におけるリチウム量の関係を示し、図 4 には、実施例および比較例のリチウム二次電池における容量の関係を示す。図 3 において、外側の点線の四角形で示される領域は、式 (1) 及び式 (2) を満たす範囲を示し、内側の点線の四角形で示される領域は好ましい範囲を示す。この範囲において、点線の斜めの直線 ($M1/M2 = 1.05$ あるいは $M1/M2 = 1.10$) より上方側の領域がより好ましい。図 4 において、外側の点線の四角形で示される領域は、式 (3) 及び式 (

10

20

30

40

50

4) を満たす範囲を示し、内側の点線の四角形で示される領域は好ましい範囲を示す。この範囲において、点線の斜めの直線 ($C1/C2 = 1.05$ あるいは $C1/C2 = 1.10$) より上方側の領域がより好ましい。なお、外側の点線の四角形で示される領域内に比較例のプロット (×) があるが、これらの比較例では負極にリチウムがドーピングされていない。

【0174】

以上示したように、本実施形態によれば、サイクル特性を損なうことなく、電池の初期特性を高めることができ、エネルギー密度の高い二次電池を得ることができる。

【0175】

以上、実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は、上記実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

【産業上の利用可能性】

【0176】

本実施形態によるリチウムイオン二次電池は、電気自動車におけるエネルギー回生用途、エンジン駆動、太陽電池との組合せによる蓄電用途、産業機器の非常用電源、民生機器の駆動など、リチウムイオン二次電池を適用し得る製品に利用することができる。

【符号の説明】

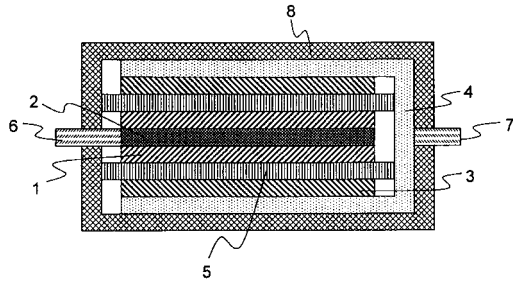
【0177】

- 1 負極活物質層
- 2 負極集電体
- 3 正極活物質層
- 4 正極集電体
- 5 セパレータ
- 6 負極端子
- 7 正極端子
- 8 外装体

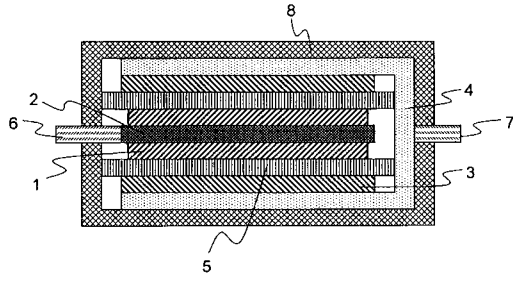
10

20

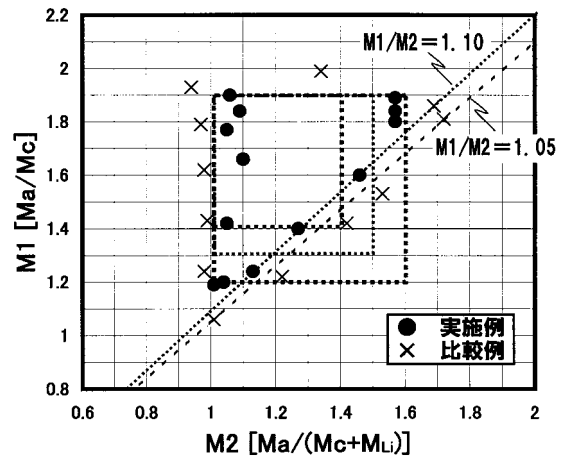
【図 1】



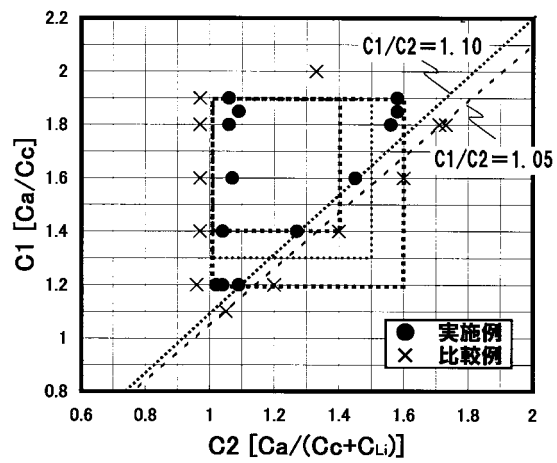
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/058 (2010.01)	H 0 1 M 10/00 1 1 5	
H 0 1 M 4/1395 (2010.01)	H 0 1 M 4/02 1 1 2	

(72)発明者 笠原 竜一
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 入山 次郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 川崎 大輔
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 沼田 達治
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 梶田 徹也
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 高橋 浩雄
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL01 AL06 AL11 AM02 AM07 BJ04
CJ02 CJ03 CJ08 CJ22 HJ01 HJ07
5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07 CB02 CB07 CB11 DA11 EA23
FA02 GA02 GA03 GA10 GA16 GA22 HA01 HA07