

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3991966号
(P3991966)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02 D
HO 1 M	4/38	(2006.01)	HO 1 M	4/38 Z
HO 1 M	4/40	(2006.01)	HO 1 M	4/40
HO 1 M	10/40	(2006.01)	HO 1 M	10/40 Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-317400 (P2003-317400)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成15年9月9日(2003.9.9)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2005-85633 (P2005-85633A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(74) 代理人	100098785
審査請求日	平成16年12月20日(2004.12.20)		弁理士 藤島 洋一郎
前置審査		(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 鑑
			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) 【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、

前記負極活物質層は、ケイ素(Si)またはゲルマニウム(Ge)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種を含み、

負極容量の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の少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有し、

前記負極活物質層は、ケイ素(Si)またはゲルマニウム(Ge)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種を含み、

負極容量の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負極。

【請求項3】

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、

前記負極活物質層は、ケイ素(Si)またはゲルマニウム(Ge)の単体、合金および

10

20

化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、初回充放電前に負極容量の5%以上40%以下のリチウムを吸蔵している

ことを特徴とする電池。

【請求項4】

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の少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有し、

前記負極活物質層は、ケイ素(Si)またはゲルマニウム(Ge)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種を含み、初回充放電前に負極容量の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砕して微細化し、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ことと共に、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。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1参照。)、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

10

20

30

40

50

気化学的に担持させた負極（特許文献2参照。）、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3参照。）、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4参照。）、炭素材料に金属リチウムを短絡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リチウム二次電池（特許文献5参照。）、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6参照。）の報告がなされている。

【0006】

しかし、このような炭素系負極においては、リチウムを予め吸蔵させておくことにより炭素材料の不可逆容量分を改善することはできるが、一般に炭素系負極は上述した高容量負極と異なり充放電効率が高く、さらにリチウム吸蔵量が少ないので、予めリチウムを吸蔵させることは負極容量の大きな低下につながり、実際のエネルギー密度的な観点におけるメリットは少ない。

10

【0007】

また、炭素以外の負極においても、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7参照。）、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8参照。）が報告されている。

20

【特許文献1】特開平7-326345号公報

【特許文献2】特許第3255670号公報

【特許文献3】特許第3063320号公報

【特許文献4】特開平10-270090号公報

【特許文献5】特開平11-185809号公報

【特許文献6】特開2001-297797号公報

【特許文献7】特開2002-93411号公報

【特許文献8】特開平11-219724号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかしながら、特許文献7に記載の技術では、予め注入するリチウムイオン濃度が 1×10^{16} イオン/cm²~ 1×10^{18} イオン/cm³程度と微量であるので、サイクル劣化を補うためのリザーバーとしての役割は果たせず、その効果も小さい。さらに、特許文献7に図示されているような、プラズマを用いてごく微量のドーピングを行うイオン注入装置は、装置構成も複雑化する上、効果を得られる量のリチウムを簡便に注入することが難しい。また、特許文献8は、正極および負極を共に活物質がアルカリ金属を挿入しうる状態で作製するもの、すなわち放電開始型の正極を用いるものであり、電池反応に關与するリチウム量に比べて過剰なりチウムを負極内に予め吸蔵させることにより特性の向上を図るものではない。

40

【0009】

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、負極にリチウムを吸蔵させておくことにより、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】

【0010】

本発明による第1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物質層とを有し、負極活物質層は、ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、負極容量の5%以上40%以下のリチウムを吸蔵しているもので

50

ある。

【0011】

本発明による第2の負極は、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の少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有し、負極活物質層は、ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、負極容量の5%以上40%以下のリチウムを吸蔵しているものである。

【0012】

本発明による第1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物質層とを有し、負極活物質層は、ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、初回充放電前に負極容量の5%以上40%以下のリチウムを吸蔵しているものである。

【0013】

本発明による第2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負極活物質層とを有し、負極活物質層は、ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含み、初回充放電前に負極容量の5%以上40%以下のリチウムを吸蔵しているものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明の負極によれば、所定量のリチウムを吸蔵させるようにしたので、例えば本発明の電池に適用すれば、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、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。更に、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。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。

また、負極活物質層が、ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにしたので、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。更に、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。

【0015】

特に、リチウムの吸蔵量を、金属リチウムの厚みに換算して、単位面積当たり0.02 μm以上20 μm以下の範囲内とすれば、より高い効果を得ることができると共に、取り扱い性および製造性を向上させることができる。

【0016】

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、取り扱いを容易とすることができる。また、吸蔵させるリチウムの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、負極活物質層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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

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

10

【0021】

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またはゲルマニウムの単体、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

20

【0022】

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またはゲルマニウムの単体、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

30

【0023】

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、ケイ素またはゲルマニウムの単体、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。ケイ素またはゲルマニウムの単体、合金および化合物は、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。

40

【0024】

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。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。

【0025】

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1

50

2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。

【0026】

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。

10

【0027】

負極活物質層12には、予めリチウムが吸蔵されている。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がケイ素またはゲルマニウムの単体、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。

20

【0028】

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。

30

【0029】

また、負極活物質層12におけるリチウムの吸蔵量は、金属リチウムの厚みに換算して、単位面積当たり0.02 μm 以上20 μm 以下であればより好ましい。製造方法にもよるが、単位面積当たり0.02 μm 未満では取り扱い雰囲気による酸化によりリチウムが失活してしまい、十分な効果を得ることができないからである。また、20 μm を超えると、負極活物質層12が厚くなり、負極集電体11にかかる応力が著しく大きくなってしまい、更に、製造方法によっては取り扱い性および製造性が極度に低下してしまうからである。

【0030】

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。

40

【0031】

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て負極活物質層12を成膜するようにしてもよい。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

50

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 1 2 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 1 1 と負極活物質層 1 2 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。

【0032】

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。

10

【0033】

次いで、負極活物質層 1 2 に予め負極容量の 0.5% 以上 40% 以下の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 1 2 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 1 2 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 1 2 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

【0034】

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ふからである。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。

【0035】

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 1 2 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皮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 1 2 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 1 2 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。

30

【0036】

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 1 2 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 1 2 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。

40

【0037】

また、気相法を用いる場合には特に、リチウムの吸蔵量を、金属リチウムの厚みに換算して、単位面積当たり 0.02 μm 以上 20 μm 以下とすることが好ましい。上述したように、0.02 μm 未満では酸化によるリチウムの失活により十分な効果を得ることができず、20 μm を超えると、製造性が低下してしまうからである。これにより図 1 に示した負極 10 が得られる。

【0038】

この負極 10 は、例えば、次のような二次電池に用いられる。

50

【0039】

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。つまり、負極10には、初回充電前（初回充放電前）に負極容量の0.5%以上40%以下のリチウムが予め吸蔵されている。

【0040】

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。

10

【0041】

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。

【0042】

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 $0.05 < x < 1.10$ 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。

20

【0043】

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。

30

【0044】

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。

【0045】

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。

40

【0046】

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。

【0047】

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。

50

【 0 0 4 8 】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極 4 0 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極 1 0 に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極 1 0 からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極 4 0 に吸蔵される。その際、負極 1 0 には予めリチウムが吸蔵されているので、負極 1 0 の表面には充放電前にリチウムと電解液との反応により生成された被膜が形成されている。よって、正極 4 0 から供給されたリチウムが電解液との反応などにより消費されることが抑制されると共に、一部消費されたとしても、負極 1 0 からリチウムが補充される。また、放電末期には、負極 1 0 の電位上昇が抑制される。更に、充放電に伴う膨張収縮により負極集電体 1 1 にかかる応力が緩和される。よって、優れた充放電サイクル特性が得られる。

10

【 0 0 4 9 】

本実施の形態に係る負極 1 0 は、次のような二次電池に用いてもよい。

【 0 0 5 0 】

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 1 1 1 , 1 1 2 が取り付けられた電極巻回体 1 2 0 をフィルム状の外装部材 1 3 1 , 1 3 2 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。

【 0 0 5 1 】

リード 1 1 1 , 1 1 2 は、それぞれ、外装部材 1 3 1 , 1 3 2 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 1 1 1 , 1 1 2 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。

20

【 0 0 5 2 】

外装部材 1 3 1 , 1 3 2 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 1 3 1 , 1 3 2 は、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体 1 2 0 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 1 3 1 , 1 3 2 とリード 1 1 1 , 1 1 2 との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム 1 3 3 が挿入されている。密着フィルム 1 3 3 は、リード 1 1 1 , 1 1 2 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。

30

【 0 0 5 3 】

なお、外装部材 1 3 1 , 1 3 2 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。

【 0 0 5 4 】

図 4 は、図 3 に示した電極巻回体 1 2 0 の I - I 線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体 1 2 0 は、負極 1 0 と正極 1 2 1 とをセパレータ 1 2 2 および電解質層 1 2 3 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 1 2 4 により保護されている。

40

【 0 0 5 5 】

負極 1 0 は、負極集電体 1 1 の片面あるいは両面に負極活物質層 1 2 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 4 0 % 以下のリチウムを予め吸蔵している。正極 1 2 1 も、正極集電体 1 2 1 A の片面あるいは両面に正極活物質層 1 2 1 B が設けられた構造を有しており、正極活物質層 1 2 1 B の側が負極活物質層 1 2 と対向するように配置されている。正極集電体 1 2 1 A , 正極活物質層 1 2 1 B およびセパレータ 1 2 2 の構成は、それぞれ上述した正極集電体 4 1 , 正極活物質層 4 2 およびセパレータ 5 0 と同様である。

【 0 0 5 6 】

電解質層 1 2 3 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

50

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。

【0057】

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。

【0058】

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。そのうち、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。

10

【0059】

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。

20

【0060】

このように本実施の形態では、負極10が初回充電前（初回充放電前）に負極容量の0.5%以上40%以下のリチウムを吸蔵しているようにしたので、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。また、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、負極10の電位上昇に伴う劣化を抑制することができる。更に、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。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。

【0061】

特に、リチウムの吸蔵量を、金属リチウムの厚みに換算して、単位面積当たり0.02 μm 以上20 μm 以下の範囲内とすれば、より高い効果を得ることができると共に、取り扱い性および製造性を向上させることができる。

30

【0062】

また、負極活物質層12に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、吸蔵させるリチウムの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もできる。また、金属リチウムを堆積させる過程において負極活物質層12にリチウムを吸蔵させることもできるので、負極10の取り扱いを容易とすることができる。更に、負極活物質層12を気相法により形成する場合には、連続成膜も可能であり、製造工程を簡素化することができる。

40

【0063】

更に、負極活物質層12が、ケイ素またはゲルマニウムの単体、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、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】**【0064】**

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、

50

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。

【0065】

(実施例1-1~1-7)

まず、厚み15 μm の銅箔よりなる負極集電体11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12を形成した。次いで、負極活物質層12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 nm/s よりも大きくした。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12に予め吸蔵させるリチウムの量は、実施例1-1~1-7で負極活物質層12の有するリチウム吸蔵容量の0.5%、1%、5%、10%、20%、30%、40%と順に変化させた。また、負極活物質層12の厚みは、負極活物質層12の持つ容量から予め吸蔵させるリチウムの容量を差し引いた容量が一定となるようにした。すなわち負極活物質層12の厚みは、実施例1-1では5.03 μm 、実施例1-2では5.05 μm 、実施例1-3では5.26 μm 、実施例1-4では5.56 μm 、実施例1-5では6.25 μm 、実施例1-6では7.14 μm 、実施例1-7では8.33 μm とした。この負極活物質層12の厚みはSEM(Scanning Electron Microscope; 走査型電子顕微鏡)により確認した。

10

【0066】

金属リチウムを堆積させたのち、真空槽にアルゴンガスを注入して大気圧とし負極10を取り出したところ、その段階ですでに金属リチウムは負極活物質層12に合金化して吸蔵されており、金属リチウムとしては存在していなかった。これにより実施例1-1から1-7の負極10を得た。

20

【0067】

続いて、作製した実施例1-1~1-7の負極10を用いて、図2に示した直径20 mm 、厚み16 mm のコイン型の二次電池を作製した。正極40は、正極活物質である平均粒径5 μm 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、厚み15 μm のアルミニウムよりなる正極集電体41に塗布して乾燥させ、加圧して正極活物質層42を形成することにより作製した。電解液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 mol/dm^3 となるように溶解させたものを用いた。セパレータ50にはポリプロピレン製フィルムを用いた。

30

【0068】

作製した実施例1-1~1-7の二次電池について、25 $^{\circ}\text{C}$ 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 mA/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 mA/cm^2 に達するまで行い、放電は、1 mA/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10の容量から予め吸蔵させたり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10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。

40

【0069】

【表 1】

	負極活物質	負極活物質層の厚み(μm)	Li吸蔵量(%)	容量維持率(%)
実施例 1-1	Si	5.03	0.5	88
実施例 1-2	Si	5.05	1	92
実施例 1-3	Si	5.26	5	95
実施例 1-4	Si	5.56	10	98
実施例 1-5	Si	6.25	20	97
実施例 1-6	Si	7.14	30	95
実施例 1-7	Si	8.33	40	95
比較例 1-1	Si	5.00	0	71
比較例 1-2	Si	5.02	0.3	73
比較例 1-3	Si	10.00	50	—

10

【0070】

20

実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 に対する比較例 1 - 1 として、負極に予めリチウムを吸蔵させないことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして負極を作製した。また、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 に対する比較例 1 - 2 , 1 - 3 として、負極に予め吸蔵させるリチウムの量を負極活物質層の有するリチウム吸蔵容量の 0 . 3 % または 5 0 % としたことを除き、他は実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして負極を作製した。更に、作製した比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 の負極を用いて、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして二次電池を作製した。但し、比較例 1 - 3 については、リチウムを吸蔵させたことによる負極の変形が大きく、電池を作製することができなかった。比較例 1 - 1 , 1 - 2 の二次電池についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 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 に合わせて示す。

30

【0071】

表 1 から分かるように、負極 1 0 に予めリチウムを吸蔵させた実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 によれば、リチウムを吸蔵させていない比較例 1 - 1 およびリチウムの吸蔵量が少ない比較例 1 - 2 よりも高い容量維持率が得られた。すなわち、負極 1 0 に負極容量の 0 . 5 % 以上のリチウムを予め吸蔵させるようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0072】

また、予め吸蔵させるリチウムの量を 5 0 % とした比較例 1 - 3 では負極の変形が大きく、電池の製造が困難であった。すなわち、負極 1 0 に予め吸蔵させるリチウムの量は負極容量の 4 0 % 以下が好ましいことも分かった。

40

【0073】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 7)

負極活物質層 1 2 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 - 7 と同様にして実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 の負極 1 0 を作製し、同様にして二次電池を作製した。また、実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 に対する比較例 2 - 1 ~ 2 - 3 として、負極に予め吸蔵させるリチウムの量を表 2 に示したように変えたことを除き、他は実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。但し、比較例 2 - 3 については、比較例 1 - 3 と同様に、リチウムを吸蔵させたことによる負極の変形が大きく、電池を作製することができなかった。作製した実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 および比較例 2 - 1 , 2 - 2 の二次電池についても、実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 と同様にして、充放電試験

50

を行い、50サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	負極活物質	負極活物質層の厚み(μm)	Li吸蔵量(%)	容量維持率(%)
実施例 2-1	Ge	5.03	0.5	83
実施例 2-2	Ge	5.05	1	86
実施例 2-3	Ge	5.26	5	89
実施例 2-4	Ge	5.56	10	92
実施例 2-5	Ge	6.25	20	90
実施例 2-6	Ge	7.14	30	92
実施例 2-7	Ge	8.33	40	90
比較例 2-1	Ge	5.00	0	68
比較例 2-2	Ge	5.02	0.3	71
比較例 2-3	Ge	10.00	50	—

10

20

【0075】

表2から分かるように、負極10に予めリチウムを吸蔵させた実施例2-1~2-7によれば、実施例1-1~1-7と同様に、リチウムを吸蔵させていない比較例2-1およびリチウムの吸蔵量が少ない比較例2-2よりも高い容量維持率が得られた。すなわち、負極活物質にゲルマニウムを用いても、ケイ素を用いた場合と同様に、負極10に負極容量の0.5%以上のリチウムを予め吸蔵させるようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0076】

また、予め吸蔵させるリチウムの量を50%とした比較例2-3では、比較例1-3と同様に、電池の製造が困難であった。すなわち、負極10に予め吸蔵させるリチウムの量は負極容量の40%以下が好ましいことも分かった。

30

【0077】

(実施例3-1, 3-2)

負極活物質層12の厚みを0.60 μm または0.45 μm 、予め吸蔵させるリチウムの量を負極活物質層12の有するリチウム吸蔵容量の1%としたことを除き、実施例1-1~1-7と同様にして負極10を作製し、二次電池を作製した。その際、実施例3-1では予め吸蔵させるリチウムの量を単位面積当たりの金属リチウムの厚みに換算して0.026 μm とし、実施例3-2では単位面積当たりの金属リチウムの厚みに換算して0.019 μm とした。また、実施例3-1, 3-2に対する比較例3-1として、負極活物質層12の厚みを0.45 μm とし、リチウムを予め吸蔵させないことを除き、実施例3-1, 3-2と同様にして負極を作製し、二次電池を作製した。作製した実施例3-1, 3-2および比較例3-1の二次電池についても、実施例1-1~1-7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。その結果を表3に示す。

40

【0078】

【表 3】

	負極活物質	負極活物質層の厚み(μm)	Li吸蔵量(%)	金属Liの厚み(μm)	容量維持率(%)
実施例 3-1	Si	0.60	1	0.026	95
実施例 3-2	Si	0.45	1	0.019	85
比較例 3-1	Si	0.45	0	—	83

10

【0079】

表3から分かるように、負極10に予めリチウムを吸蔵させた実施例3-1, 3-2によれば、リチウムを吸蔵させていない比較例3-1よりも高い容量維持率が得られた。また、実施例3-1と実施例3-2とを比較すると、予め吸蔵させるリチウムの量を単位面積当たりの金属リチウムの厚みに換算して0.026μmとし実施例3-1の方が0.019μmとした実施例3-2に比べて高い容量維持率が得られた。すなわち、予め吸蔵させるリチウムの量を単位面積当たりの金属リチウムの厚みに換算して0.02μm以上とすれば好ましいことが分かった。

【0080】

なお、上記実施例では、負極活物質層12をスパッタリング法により形成し、金属リチウムを真空蒸着法により堆積させるようにしたが、他の方法により形成するようにしても同様の結果を得ることができる。

20

【0081】

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を含む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。

【0082】

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。

30

【0083】

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】

【0084】

【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。

40

【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。

【図3】図1に示した電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。

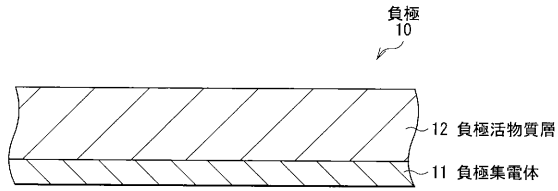
【符号の説明】

【0085】

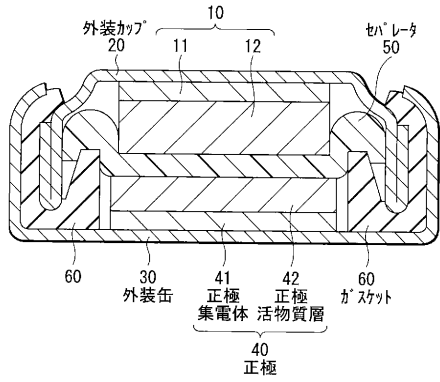
10...負極、11...負極集電体、12...負極活物質層、20...外装カップ、30...外装缶、40...正極、41...正極集電体、42...正極活物質層、50...セパレータ、60...ガスカート、111, 112...リード、120...電極巻回体、121...正極、121A...正極集電体、121B...正極活物質層、122...セパレータ、123...電解質層、124...保護テープ

50

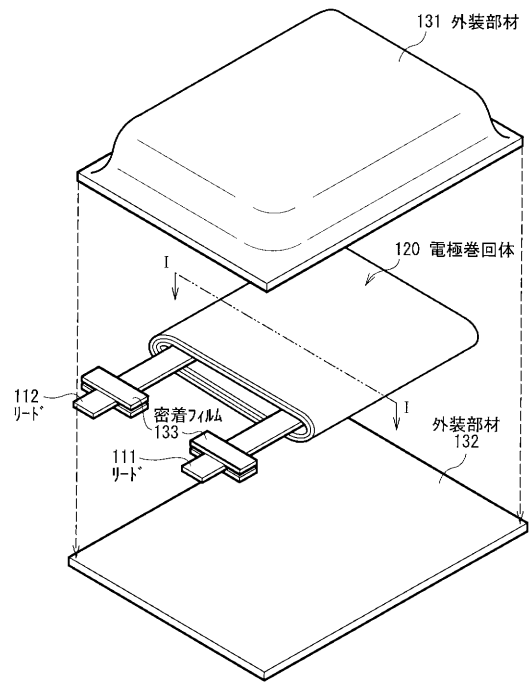
【 図 1 】



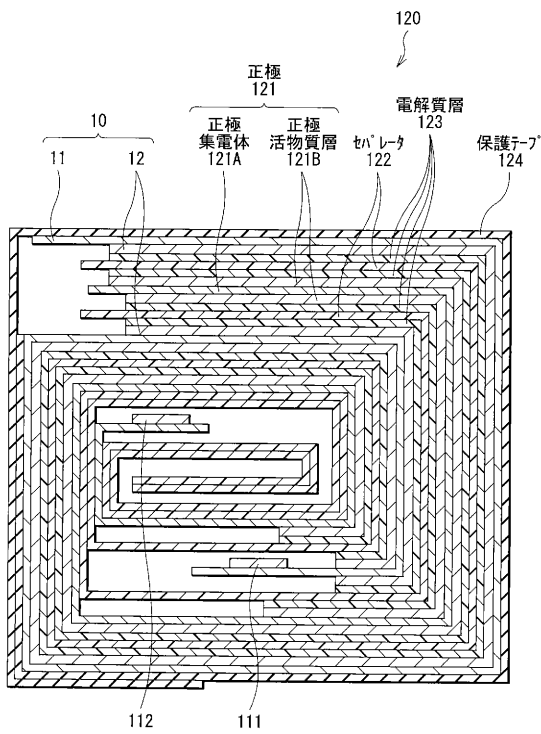
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (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

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2005-063805(JP,A)
特開2004-087251(JP,A)
国際公開第01/031721(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 4/38 |
| H01M | 4/40 |
| H01M | 10/40 |