



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96134302

※申請日期：96年09月13日

※IPC分類：H01M 10/36 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 非水電解質蓄電池及其製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
代表人：(中) 1. 金川千尋
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO
地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 宮脇悟
(英) MIYAWAKI, SATORU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 荒又幹夫
(英) ARAMATA, MIKIO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 檉田周
(英) KASHIDA, MEGURU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/14 ; 2006-248967 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：非水電解質蓄電池及其製造方法

本發明係提供一種，於使用含有可吸附·釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極，與使用含有可吸附·釋放鋰離子之氧化物、硫化物或有機高分子化合物的正極活性物質之正極，及使用含鋰鹽之非水電解液之非水電解質蓄電池中，負極之至少於正極側具有含有鋰之膜者為其特徵之非水電解質蓄電池。

藉由本發明製造方法，可提供一種以簡便之方法可補強殘留於負極中不可逆容量之鋰，提昇電池能量，於露點約 -40°C 下易於使用之非水電解質蓄電池。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關非水電解質蓄電池及其製造方法，特別有關鋰離子蓄電池及其製造方法。

【先前技術】

近年來，使用具有高能量密度之鋰離子蓄電池作為個人電腦、手機、數位相機之攜帶式電源增加中。又，對於環境有保護作用之作為汽車可期待實用化之電動車之電源者其鋰離子蓄電池亦被研討之。

目前為止之鋰離子蓄電池係於負極以碳材料作為活性物質被使用之，而近年要求提昇容量，考量使用可期待高度充放電容量之矽等之與鋰作成合金化之金屬及其氧化物作為負極活性物質。惟，以此合金化金屬作為活性物質使用後，雖可期待高容量，卻於初次充電時，使正極材料中之鋰導入負極材料中，該鋰經由全部放電後，無法取出，殘留一定量於負極中產生不可逆容量之鋰。其結果出現降低電池的放電容量，降低電池能力之課題。為解決該課題，目前為止被提出諸多方法被實施，專利文獻亦介紹許多。

亦即，專利文獻 1(特開平 5-226003 號公報)中，被揭示有藉由不可逆容量份之有機鋰化合物之補充方法，專利文獻 2(特開平 10-223259 號公報)中，將金屬鋰配置於電池箱上部之方法，專利文獻 3(專利第 3403858 號公報)中被

揭示有往正極截面方向經由配置鋰後，使不可逆容量份之鋰進行補強之方法。又，專利文獻 4(特開 2003-234125 號公報)中，使金屬鋁箔貼附於電池箱，將非水電解液之注入後負極電位於 $2.5V < E < 3.2V$ 之範圍進行初期充電後，抑制雜質金屬離子之析出，防止微少短路，提昇循環特性之方法。此雖對於電池能力的降低為有益之方法，惟其步驟極為複雜，受限於無鋰反應之雰圍下作業之極複雜等運作場所，工業上難以實現。

[專利文獻 1]特開平 5-226003 號公報

[專利文獻 2]特開平 10-223259 號公報

[專利文獻 3]特許第 3403858 號公報

[專利文獻 4]特開 2003-234125 號公報

【發明內容】

本發明鑑於上述狀況，其目的在於提供一種以簡便之方法可補強殘留於負極中不可逆容量之鋰，提昇電池能力，且於製造時使用性良好之非水電解質蓄電池及其製造方法。

本發明者為達成該目的，進行精密研討後結果發現，以簡便方法，且於露點約 -40°C 下易於使用之方法，進而完成本發明。亦即，使金屬鋰加工呈粉末狀之金屬鋰粉末之使用後，所製成之含鋰膜形成於負極後可補強殘留於負極中之不可逆容量之鋰，提昇電池能力之方法。

因此，本發明係提供一種下述之非水電解質蓄電池及

其製造方法。

(1)使用含有可吸附・釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極，與使用含有可吸附・釋放鋰離子之氧化物，硫化物或有機高分子化合物的正極活性物質之正極，及使用含鋰鹽之非水電解液之非水電解質蓄電池中，其特徵負極之至少於正極側具有含有鋰之膜之非水電解質蓄電池。

(2)含鋰之膜係由含有以金屬鋰粉末或有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料之混合物所成之(1)所載之非水電解質蓄電池。

(3)負極具備集電體薄片、於該負極集電體薄片之單面上形成負極活性物質層，同時於該負極活性物質層上形成含鋰之膜之(1)或(2)所載之非水電解質蓄電池。

(4)負極具備集電體薄片，於該負極集電體薄片之雙面上分別形成負極活性物質層，同時於該兩負極活性物質層上分別形成含有鋰之膜之(1)或(2)所載之非水電解質蓄電池。

(5)於使用含有可吸附・釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極、與使用含有可吸附・釋放鋰離子之氧化物，硫化物或有機高分子化合物之正極活性物質之正極及使用含鋰鹽之非水電解液之非水電解質蓄電池之製造中，其特徵係負極之至少於正極側形成含鋰之膜之步驟之非水電解質蓄電池之製造方法。

(6)含有於負極之至少正極側之面直接塗佈以金屬鋰

粉末或有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料所成之混合物，於負極之至少正極側之面上進行含鋰之膜之製膜步驟之(5)所載之非水電解質蓄電池之製造方法。

(7)負極為具備集電體薄片，含有於集電體薄片之單面上形成負極活性物質層，同時於該負極活性物質層上塗佈該混合物後，進行含鋰之膜之製膜步驟之(6)所載之非水電解質蓄電池之製造方法。

(8)負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之雙面上分別形成負極活性物質層，同時於該雙面負極活性物質層上分別塗佈該混合物後，進行含鋰膜之製膜步驟之(6)所載之非水電解質蓄電池之製造方法。

(9)含有預先由含有以金屬鋰粉末或有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料之混合物進行含鋰之膜之製膜後，將此黏貼於負極之至少正極側之面的步驟之(5)所載之非水電解質蓄電池之製造方法。

(10)負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之單面上形成負極活性物質層，同時於該負極活性物質層上黏貼含有該鋰之膜之步驟之(9)所載之非水電解質蓄電池之製造方法。

(11)負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之雙面上分別形成負極活性物質層，同時於該雙負極活性物質層上分別黏貼該含有鋰之膜之步驟之(9)所載之非水電

解質之製造方法。

根據本發明之製造方法，可提供一種可以簡便方法補強殘留於負極中不可逆容量之鋰，提昇電池能力，於露點約 -40°C 下易於使用之非水電解質蓄電池之製造方法。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

本發明之非水電解質蓄電池係使用含有可吸附・釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極，與使用含有可吸附・釋放鋰離子之氧化物、硫化物或有機高分子化合物的正極活性物質之正極，及使用含鋰鹽之非水電解液。

其中，作為正極活性物質者如：可吸附及釋放鋰離子之氧化物、硫化物或有機高分子化合物例，使用此等任意 1 種或 2 種以上。具體例如： TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 $\text{Mg}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ 等未含鋰之金屬硫化物、氧化物、或含鋰之鋰複合氧化物例，又，亦可為 Se_2 等之複合金屬例。其中為提高能量密度，又以以 $\text{Li}(\text{Met})_x\text{O}_2$ 為主體之鋰複合氧化物為較佳。另外，Met 之具體例有鈷、鎳、鐵及錳之至少 1 種者宜， x 通常為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 之範圍內之值。作為此鋰複合氧化物之具體例者如：具有層構造之 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_x\text{NiyCo}_{1-y}\text{O}_2$ (其中， $0.05 \leq x \leq 1.10$ ， $0 \leq y \leq 1$)、尖晶石構造之 LiMn_2O_4 及斜方晶之 LiMnO_2 之例。更作為高電壓對應型者，亦使用取代尖晶石錳化合物 $\text{LiMet}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ (其中， $0 \leq x \leq 1$)，此時

之 Met 例如：鈦、鉻、鈷、銅及鋅等例。

又，上述鋰複合氧化物係使如：鋰之碳酸鹽、硝酸鹽、氯化物或氫氧化物與過渡金屬之碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物因應所期待之組成進行粉碎混合後，於氧氛圍中， $600\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 之範圍溫度下，經由燒成後進行調製。

作為正極活性物質者，更可使用有機高分子化合物。其例如：聚乙炔、聚吡咯、聚對苯撐、聚苯胺、聚噻吩、聚銀、聚硫醚化合物等之導電性聚合物等高分子化合物。

作為負極活性物質者，如：含有可吸附・釋放鋰離子之矽的活性物質之例。具體而言，含有使金屬雜質濃度各 1ppm 以下之高純度二氧化矽粉末、以鹽酸洗淨後之氟化氫酸及以氟化氫酸與硝酸之混合物進行處理後去除金屬離質之化學梯度之二氧化矽粉末及冶金精製之金屬矽加工成粉末狀者，更藉由與其合金、矽之低級氧化物、部份氧化物、矽之氮化物、部份氮化物、進一步為使此等導電化處理之碳材料進行混合，機械合金等進行合金化者，藉由濺鍍法、鍍敷法以金屬等之導電材料進行被覆者，以有機氣體析出碳者。

此時，作為負極活性物質者以如：特開 2004-47404 號公報所載之 $1\sim 500\text{nm}$ 大小之矽的微結晶為矽系化合物，特別是以碳塗佈具有分散於二氧化矽之構造的粒子表面者宜。

針對正極、負極之製作方法並未特別限定。通常，於

溶媒中加入活性物質、黏著劑、導電劑等作成漿料，塗佈於集電體薄片，進行乾燥，壓延後製作之。

作為黏著劑例者，一般如：聚氟化亞乙烯、聚四氟乙烯、苯乙烯、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、各種聚醯亞胺樹脂等例。

作為導電劑例者，一般如：石墨、碳黑等碳系材料、銅、鎳等金屬材料例者。

作為集電體例者，於正極用如：鋁、或其合金，於負極用如：銅、不鏽鋼、鎳等之金屬或其合金等例。

用於正極與負極間之分離器只要對於電解液為穩定者，具良好保液性者即可，未特別限定，一般如：聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴之多孔質薄片，或不織布之例。

本發明非水電解液為含有電解質鹽及非水溶媒。作為電解質鹽例者如：輕金屬鹽之例，輕金屬鹽中有鋰鹽、鈉鹽、或鉀鹽等之鹼金屬鹽、或鎂鹽或鈣鹽等之鹼土類金屬鹽、或鋁鹽等，依其目的任選 1 種或多種。只要為鋰鹽即可，如： LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{MLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NKi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 或 $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ 之例，可使用其中任意 1 種，或混合 2 種以上。

非水電解液之電解質鹽濃度，由其導電性面視之，理想者為 $0.5\sim 2.0\text{ml/L}$ 。又，此電解質之溫度 25°C 時，理想

的導電率為 0.01S/m 以上，依其電解質鹽之種類或其濃度進行調整。

作為用於本發明之非水電解液用溶媒者，只要可作為非水電解質用者即可，並未特別限定。一般如：乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、丁烯碳酸酯、 γ -丁內酯等之非質子性高介電率溶媒、二甲基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯、二丙基碳酸酯、二乙醚、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,3-二氧雜茂烷、環丁碼、甲基環丁碼、乙腈、丙腈、茴香醚、甲基乙酸酯等之乙酸酯類或丙酸酯類等之非質子性低黏度溶媒例。理想者以適當混合比併用此等非質子性高介電率溶媒與非質子性低黏度溶媒。更可使用具有咪唑鎓、銨、及吡啶鎓型之陽離子之離子性液體。一對陰離子並未特別限定，一般如： BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等例。離子性液體可與前述之非水電解液溶媒混合後使用之。

作成固定電解質、凝膠電解質時，可含有聚矽氧凝膠、聚矽氧聚醚凝膠、丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚(亞乙烯氟化物)等作為高分子材料。另外，此等可預先聚合，亦可注液後聚合。可單獨使用亦可作成混合物使用之。

本發明非水電解液中更可於必要時添加各種添加劑。如：為提昇循環壽命之目的，如：乙烯撐碳酸酯、甲基乙炔撐碳酸酯、乙基乙炔撐碳酸酯、4-乙炔乙炔碳酸酯等，以抗過度充電為目的之聯苯、烷基聯苯、環己苯、t-丁苯、二苯醚、苯並呋喃等、脫酸、脫水為目的之各種碳酸酯

化合物、各種羧酸酐、各種含氮及含硫化合物例。

電池形狀為任意地，未特別限定。一般如：呈銅幣型穿孔之電極與層合分離器之銅幣型、電極薄片與分離器作成螺旋狀之圓筒型等例。

本發明之該非水電解質蓄電池中，該負極之至少於正極側藉由塗佈或貼附含鋰之膜所形成者。

亦即，含有上述之矽的負極活性物質相較於先行技術所使用之石墨，較具高度充放電容量，惟於初次之充電下，導入負極材料之鋰，無法經由放電完全取出呈殘留一定量於負極中之不可逆容量之鋰，特別是矽的低級氧化物之氧化矽雖顯示良好循環特性，卻有大量不可逆容量之鋰，實用化出現問題點，惟藉由上述之含鋰之膜的 formed 後，該問題可迎刃而解。

此時，含鋰之膜為含有金屬鋰粉末或表面被塗佈之金屬鋰粉末、與黏合劑及導電材料之混合物之膜者宜。

本發明之金屬鋰粉末為使用穩定化處理之鋰粉末者宜。將鋰粉末進行穩定化處理後，則露點 -40°C 之乾燥室中仍不會促使鋰粉末之變質。其中鋰粉末之穩定化處理係指，於鋰粉末之表面以環境穩定良好之物質、如：NBR(腈丁二烯橡膠)、SBR(苯乙烯丁二烯橡膠)等之有機橡膠、EVA(乙烯乙烯醇共聚樹脂)等之有機樹脂、 Li_2CO_3 等之金屬碳酸鹽等之無機化合物等進行塗佈者，有市售品之 FMC 公司製之 SLMP Aldrich 公司製之鋰粉末等。

又，作為黏合劑例者如：聚氟化亞乙烯，苯乙烯、丁

二烯共聚物、聚四氟乙烯樹脂、三丁二烯橡膠、乙烯乙醇共聚物樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂等例，黏合劑之使用量對於 100 質量份之上述金屬鋰時，為 0.1~70 質量份者宜，特別以 0.2~10 質量份為最佳。

作為導電材料例者如：乙炔黑、石墨、碳纖維、銅、不鏽鋼、鎳等之金屬粉末、金屬纖維或此等 2 種以上之合金粉末、纖維等例，其使用量對於 100 質量份上述金屬鋰時，為 0.1~70 質量份者宜，特別以 0.2~10 質量份為最佳。

由該金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料所成之混合物係於此中加入脫水之溶劑，如：N-甲基吡咯烷酮、甲苯、二甲苯、丁酮等，作成漿料，將此於露點 -40℃ 之氮工具袋中塗佈於負極，將此乾燥後作成鋰塗佈負極，或將該漿料呈膜狀之製膜後，將此含鋰之膜貼附於負極，乾燥此後，可作成貼附鋰之負極。

此時，含鋰之膜形成於負極之至少正極側，該負極集電體薄片之負極活性物質所塗佈之面經由塗佈或貼附含鋰之膜後形成者宜。亦即，於集電體薄片之單面上形成負極活性物質層，於其上形成含鋰之膜，或於集電體薄片之雙面分別形成負極活性物質層，於此等兩負極活性物質層上分別形成含鋰之膜者宜。含鋰之膜配置於面對正極者，而此時，如：於集電體薄片之單面上形成負極活性物質層，含鋰之膜之形態係適用於銅幣型電池中，於集電體薄片之

雙面中分別形成負極活性物質層、含鋰之膜之形態係適用於圓筒型之電池。

本發明非水電解質蓄電池之該鋰被膜其於集電體薄片上所形成之鋰經初次充電後擴散於負極活性物質層內部進行作用之。該鋰被膜係為補強負極之不可逆容量份而利用者，因此，其添加量以僅補強負極之不可逆容量份即可之量以下為宜。鋰之最適添加量係依負極活性物質之量，材質而變化，依其添加量減少不可逆容量份，而太多則於負極析出鋰，反而降低電池容量。因此，最適之鋰添加量以由另途求取負極之初期效率後決定者宜，又依電池設計中負極之厚度(使用量)而決定之。

[實施例]

以下顯示實施例與比較例，具體說明本發明，惟本發明並未受限於下述之實施例。另外，下述例中，%代表質量%。

[實施例 1]

[負極活性物質(導電性矽複合物)之製作]

負極活性物質之導電性矽複合物係依特開 2004-47404 號公報之記載為基準所製作。以下記載其製作方法。

將等莫耳混合二氧化矽粉末(BET 比表面積 = $200\text{m}^2/\text{g}$)與化學梯度用金屬矽粉末(BET 比表面積 = $4\text{m}^2/\text{g}$)之混合粉

末於 $1,350^{\circ}\text{C}$ 、 0.1 Torr 之高溫減壓氛圍下進行熱處理，使產生之 SiO_x 氣體於冷卻之 SUS 製基體中析出。接著，將此析出物回收後，於己烷中以球磨機進行 5 小時粉碎，取得 $d_{50}=8\mu\text{m}$ 之氧化矽粉末 (SiO_x : $x=1.02$)。將此取得之粉末經由 $\text{Cu-K}\alpha$ 線進行 X 線繞射，取得之粉末確定為不定形之氧化矽 (SiO_x) 粉末。

將取得之氧化矽粉末利用旋轉窯爐型之反應器，於甲烷-氫混合氣體通氣下， $1,150^{\circ}\text{C}$ 、平均滯留時間約 2 小時之條件下，進行氧化矽之不均勻化，同時進行熱 CVD。結束運轉後，進行降溫，回收黑色粉末。所得黑色粉末之蒸鍍碳量為 22.0%，由 X 線繞射圖案取得之黑色粉末為不同於氧化矽粉末，存在歸屬於 $2\theta=28.4^{\circ}$ 附近之 $\text{Si}(111)$ 之繞射線，由此繞射線之半價幅度以歐拉法求出結晶之大小，分散於二氧化矽之矽的結晶大小為 11nm ，由此微細之矽 (Si) 結晶製作分散於二氧化矽 (SiO_2) 中之導電性矽複合物粉末。

[負極之製作]

負極之製作係依以下方式進行。

於 5g 之導電性矽複合物粉末中加入 10% 之聚醯亞胺，更加入 N-甲基吡咯烷酮，作成漿料，將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔的單面上，(導電性矽複合物粉末之塗佈量： $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$)，於 80°C 下進行 1 小時真空乾燥後，藉由旋轉加壓使電極加壓成形，於 350°C 下進行 1 小時真空乾

燥作成負極。

[含鋰焊錫膏的製作]

含鋰焊錫膏的製作係依以下方式進行。

於 1g 之 Aludrich 公司製鋰粉 50~150 μm (Cat.No.590584) 中加入 0.5g 之乙炔黑，進一步對於此組成物加入聚氟化亞乙烯作成 3%。於此以分子篩加入脫水之 N-甲基吡咯烷酮，作成漿料，於露點 -40 $^{\circ}\text{C}$ 之氮工具袋中塗佈於之前製作之負極銅箔之另一面，於 100 $^{\circ}\text{C}$ 下進行 1 小時真空乾燥，作成含鋰之膜形成負極，呈 2 cm^2 之穿孔。

[電池之製作]

作為正極材料者，使用以 LiCoO_2 為活性物質，利用集電體之鋁箔之單層薄片 (pionix(股份)製，商品名；Pioxel C-100)，呈 2 cm^2 穿孔，作成正極。

使取得正極及含鋰之負極於工具袋(露點 -80 $^{\circ}\text{C}$ 以下)中，將作為非電解質之六氟化磷酸鋰於乙烯碳酸酯與二乙基碳酸酯之 1/1(體積比)混合液中使用以 1 莫耳/L 之濃度所溶解之非水電解質溶液，於分離器中使用厚度 30 μm 之聚乙烯製微多孔質薄膜，於 2032 型銅幣電池依正極、分離器及含鋰之膜形成負極之順序重疊後置入非水電解質溶液後，製作評定用鋰離子蓄電池。此時，負極係配置其含鋰之膜存在於正極側者。

所製作之鋰離子蓄電池係於室溫放置 1 晚後，利用蓄

電池充放電試驗裝置((股份)長野製)，使充電電流達到試驗槽之電壓為 4.2V 為止以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流進行充電。放電係以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之定電流進行，槽電壓為 2.5V 以下時結束放電，求出放電容量。重覆 50 次進行以上之本充放電試驗，求出 50 循環後之循環保持率。其結果示於表 1。

[實施例 2]

使用實施例 1 所製作之負極活性物質(導電性矽複合物粉末)5g，於此加入 10%之聚氟化亞乙烯，更加入 N-甲基吡咯烷酮，作成漿料，將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔的單面，於 120°C 下進行 1 小時真空乾燥後，藉由旋轉加壓使負極電極加壓成形。

於 1g 之 Aldrich 公司製鋰粉 $50\sim 150\mu\text{m}$ (Cat.No.590584) 中加入 0.5g 之乙炔黑。更於此組成物中對於組成物加入旭化成(股份)製 SBR taftec M1943 之二甲苯溶液入作成 2%，進一步加入以分子篩進行脫水之二甲苯，作成漿料。將此漿料於氮工具袋(露點 -40°C) 中塗佈於上述負極電極之銅箔的另一面，於 100°C 下進行 1 小時真空乾燥，作成含鋰之膜，呈 2cm^2 之穿孔。

正極係使用 Pionix(股份)製，商品名：Pioxel C-100，呈 2cm^2 之穿孔，作成正極。

將取得之正極及含鋰之膜形成負極置入氬工具袋(露點 -80°C) 中，使作為非水電解質之六氟化磷酸鋰於乙烯碳

酸酯與二乙基碳酸酯之 1/1(體積比)混合液中使用以 1 莫耳/L 之濃度所溶解之非水電解質溶液，於分離器中使用厚度 $30\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微多孔質薄膜，於 2032 型銅幣電池中依正極，分離器及含鋰之膜形成負極之順序重疊後，置入非水電解質溶液，製作評定用鋰離子蓄電池。此時，負極配置其含鋰之膜存在於正極側者。

所製作之鋰離子蓄電池與實施例 1 同法，求出循環特性。其結果示於表 1。

[比較例 1]

使用實施例 1 所製作之負極活性物質(導電性矽複合物粉末)，於此加入 10%之聚氟化亞乙烯，更加入 N-甲基吡咯烷酮，作成漿料，將此漿料塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔的單面，於 120°C 下進行 1 小時真空乾燥後，藉由旋轉加壓使負極電極加壓成形，呈 2cm^2 之穿孔，作成負極。

正極係使用 pionix(股份)製，商品名；pioxel C-100，呈 2cm^2 之穿孔，作成正極。

將取得之正極及負極置入氬工具袋(露點 -80°C 以下)，使作成非水電解質之六氟化磷酸鋰於乙基碳酸酯與二乙基碳酸酯之 1/1(體積比)混合液中使用 1 莫耳/L 之濃度所溶解之非水電解質溶液，於分離器中使用厚度 $30\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微多孔質薄膜，於 2032 型銅幣電池中依正極、分離器及負極之順序重疊後，置入非水電解質溶液，製作評定用鋰離子蓄電池。

所製作之鋰離子蓄電池係與實施例 1 同法求出循環特性。其結果示於表 1。

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	比較例 1
初次充電量[mAh]	4.10	4.10	4.10
初次放電量[mAh]	3.77	3.73	2.87
第 50 次放電量[mAh]	3.69	3.65	2.81
第 50 次容量維持率[%]	98	98	98

十、申請專利範圍

1. 一種非水電解質蓄電池，其係於使用含有可吸附·釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極，與使用含有可吸附·釋放鋰離子之氧化物、硫化物或有機高分子化合物的正極活性物質之正極，及使用含鋰鹽之非水電解液之非水電解質蓄電池中，其特徵為

該負極之至少於正極側為具有含鋰之膜者，

該含鋰之膜係由含有以有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末、與黏合劑及導電材料之混合物所成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池，其中負極具備集電體薄片，於該負極集電體薄片之單面上形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該負極活性物質層上形成含鋰之膜。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之非水電解質蓄電池，其中負極具備集電體薄片，於該負極集電體薄片之雙面上分別形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該兩負極活性物質層上分別形成含鋰之膜。

4. 一種非水電解質蓄電池之製造方法，其係於使用含有可吸附·釋放鋰離子之矽的負極活性物質之負極，與使用含有可吸附·釋放鋰離子之氧化物、硫化物或有機高分子化合物之正極活性物質之正極，及使用含鋰鹽之非水電解液之非水電解質蓄電池之製造中，其特徵為

包含於該負極之至少於正極側形成含鋰之膜之步驟，

該含鋰之膜係由含有以有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末、與黏合劑及導電材料之混合物所成者。

5.如申請專利範圍第 4 項之非水電解質蓄電池之製造方法，其係含有於負極之至少正極側之面直接塗佈以金屬鋰粉末或有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料所成之混合物，於負極之至少正極側之面上進行含鋰之膜之製膜步驟。

6.如申請專利範圍第 5 項之非水電解質蓄電池之製造方法，其中負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之單面上形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該負極活性物質層上塗佈該混合物後，進行含鋰之膜之製膜步驟。

7.如申請專利範圍第 5 項之非水電解質蓄電池之製造方法，其中負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之雙面上分別形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該雙面負極活性物質層上分別塗佈該混合物後，進行含鋰膜之製膜步驟。

8.如申請專利範圍第 4 項之非水電解質蓄電池之製造方法，其係含有預先由含有以金屬鋰粉末或有機橡膠、有機樹脂或金屬碳酸鹽進行表面塗佈之金屬鋰粉末與黏合劑及導電材料之混合物進行含鋰之膜之製膜後，將此黏貼於負極之至少正極側之面的步驟。

9.如申請專利範圍第 8 項之非水電解質蓄電池之製造

方法，其中負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之單面上形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該雙負極活性物質層上黏貼含有該鋰之膜之步驟。

10.如申請專利範圍第 8 項之非水電解質蓄電池之製造方法，其中負極為具備集電體薄片，含有於該集電體薄片之雙面上分別形成由含有矽的負極活性物質所成的負極活性物質層，同時於該雙負極活性物質層上分別黏貼該含鋰之膜之步驟。