

發明專利說明書

(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：94115322

※申請日期：94.5.12

※IPC 分類：H01M4/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非水電解液二次電池用負極及其製造方法

NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY
BATTERY AND PROCESS OF PRODUCING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商三井金屬鑛業股份有限公司

MITSUI MINING & SMELTING COMPANY, LTD.

代表人：(中文/英文)

槇原 紘

MAKIHARA, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都品川區大崎 1 丁目 11 番 1 號

1-11-1 OSAKI, SHINAGAWA-KU, TOKYO 141-8584, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.本田 仁彦

HONDA, HITOHIKO

2.坂口 善樹

SAKAGUCHI, YOSHIKI

3.安田 清隆

YASUDA, KIYOTAKA

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均日本 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05月12日；特願2004-141981
2. 日本；2005年03月04日；特願2005-061280

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】

本發明係關於使用於鋰離子二次電池等的非水電解液二次電池之負極者。再者本發明係關於該負極的製造方法者。

【先前技術】

已有提案將金屬鋰貼付於非水電解液二次電池的負極可提高電池的耐過放電特性。例如已有提案，在正極使用遷移金屬的含鋰複合氧化物，並在負極使用碳素材，並於將正極板、負極板和隔板捲成旋渦狀之非水電解液二次電池，將金屬鋰箔貼付在相當負極板之最外周並且與正極板不相對的部分(參照特開平5-144472號公報、特開平5-144473號公報、特開平7-94211號公報)。

然而於上述負極，由於活性物質露出於最表面，其係和非水電解液相接的面，所以藉由起因於鋰離子的吸脫藏之活性物質的膨脹收縮易引起該活性物質的脫落。其結果電池的週期壽命易降低。再者，由於金屬鋰亦露出於最表面，所以依情況有可能形成鋰的樹枝狀結晶，其從負極脫落或貫穿隔板接觸正極，成為內部短路或起火的原因。

然而，於非水電解液二次電池，在其製造過程常常有微量的水分混入。在電池內水分和非水電解液反應，使其分解。因此，有提案可減低非水電解液二次電池所含的水分，提高充放電週期特性(參照特開2001-223030號公報)。然而，為將水分減低至應滿足的程度，需要過大的工夫和時間非常的不經濟。

造。本實施方式的負極1，作為其基本構成部件，具有兩個負極前驅體2及金屬鋰層3。金屬鋰層3挾持在負極前驅體2之間。

負極前驅體2具備集電用表面層4，及配在該集電用表面層4的一面之活性物質層5。如圖1所示，金屬鋰層3，於各負極前驅體2的活性物質層5彼此相對並且集電用表面層4向外之方式挾持在兩負極前驅體2之間。再者從圖1顯見之負極1不具有在先前的負極所使用的被稱為集電體的集電用的厚膜導電體(例如厚8~35 μm 左右的金屬箔或膨脹金屬)。

集電用表面層4負有集電機能。再者集電用表面層4亦用於防止包含活性物質層5的活性物質起因於藉由吸脫藏鋰離子之該活性物質層的膨脹收縮而脫落。集電用表面層4由可成為非水電解液的集電體的金屬所構成者為佳。尤其由可成為鋰二次電池的集電體的金屬所構成者為佳。作為該等金屬例如，可例舉鋰化合物的形成能力低的金屬材料。具言之可例舉銅、鎳、鈷或者該等金屬的合金等。該等金屬之中使用銅及鎳或其等的合金尤其合適。由提高負極1的強度之觀點觀之使用鎳為佳。兩個集電用表面層4其構成材料可相同，或者亦可不同。「鋰化合物的形成能力低」的意思為，不形成鋰和金屬間化合物或固溶體，或者即使形成鋰係微量或非常的不安定者。

各集電用表面層4係比用於先前的電極的集電用的厚膜導電體其厚度亦薄者。具言之0.3~10 μm 左右，尤其1~5 μm

左右的薄層為佳。藉此，可用所需最小限的厚度幾乎均勻的連續的覆蓋活性物質層5。其結果，可防止起因於充放電微粉化的活性物質的脫落。上述範圍的薄集電用表面層4如後所述藉由電解電鍍形成者為佳。此外兩個集電用表面層4其厚度可相同，或者亦可不同。

各集電用表面層4具有開孔於其表面並且具有與活性物質層5相通的多數個細微空隙6。細微空隙6向集電用表面層4的厚度方向延伸之方式存在於該集電用表面層4。藉由形成有細微空隙6，非水電解液可充分的向活性物質層5滲透，充分的發生和活性物質的反應。細微空隙6在剖面觀察集電用表面層4時其寬幅係大約從0.1 μm 至大約10 μm 左右的細微者。雖然細微，細微空隙6具有非水電解液的滲透可能的程度的寬幅。尤其非水電解液與水系的電解液相比表面張力小，所以細微空隙6的寬幅雖小卻可充分的滲透。細微空隙6較佳為在用電解電鍍形成集電用表面層4時同時形成。於此外本實施方式，雖在各集電用表面層4形成有細微空隙6，只要在至少一側的集電用表面層4形成有細微空隙6，可達成希望的效果。

藉由電子顯微鏡觀察平面方向集電用表面層4的表面，細微空隙6的平均開孔面積為0.1~50 μm^2 ，較佳為0.1~20 μm^2 ，更佳為0.5~10 μm^2 左右。藉由設定該範圍的開孔面積，可確保非水電解液的充分的滲透，並且可有效防止活性物質的脫落。再者可從充放電的初期階段提高充放電容量。活性物質係粒子者，從進一步有效防止該粒子的脫落的觀點，

於可在常溫形成塗膜，和以下所示的薄膜形成方法相比，在使用多成分系的活性物質粉時組成變化亦少。再者，藉由調整該方法的噴射條件(活性物質粒子徑、氣壓等)，可形成具有多數個空隙的活性物質膜層。再者活性物質層5亦可由藉由各種薄膜形成方法所成的活性物質的薄層所成。作為薄膜形成方法，可例舉化學蒸氣沈積法(CVD)、物理蒸氣沈積法(PVD)、噴濺沈積法、電解電鍍等。

活性物質層5包含活性物質的粒子7所構成者，作為該粒子7可例舉，例如1)矽單體或錫單體的粒子、2)至少矽或錫和碳的混合粒子、3)矽或錫和金屬的混合粒子、4)矽或錫和金屬的化合物粒子、5)矽或錫和金屬的化合物粒子、和金屬粒子的混合粒子、6)金屬被覆在矽單體或錫單體的粒子表面所成的粒子、7)包含該等的氧化物的粒子等。一旦使用2)、3)、4)、5)、及6)的粒子，和使用1)的矽單體或錫單體的粒子的情形相比，具有進一步抑制起因於鋰的脫吸藏的矽系材料的微粉化之優點。再者具有可向係半導體並缺乏電子電導性的矽賦予電子電導性之優點。

活性物質的粒子7其最大粒徑以50 μm 以下為佳，更佳在20 μm 以下。再者用 D_{50} 值表示粒子7則以0.1~8 μm 為佳，尤其1~5 μm 為佳。一旦最大粒徑為50 μm 強，亦容易引起粒子7的脫落，電極的壽命有變短的情況。粒徑的下限值尤其無限制的越小越好。鑒於粒子7的製造方法，下限值為0.01 μm 左右。粒子7的粒徑藉由雷射折射散亂式粒度分佈測定裝置、電子顯微鏡觀察所測定。

使消耗鋰，由於從金屬鋰層3供給鋰，所以鋰枯竭的問題得以解決。藉此可謀求負極1的長壽命化。此外，在以負極1為始的電池的構成材料(例如正極、電解液等)即使存在微量的水分，由於該水分和金屬鋰反應而被消耗，電池內的水分減少。此外，在集電體或活性物質不可避免的所包含之微量的氧由金屬鋰所捕捉。藉由其等，可減少初期不可逆容量，並且提高在各充放電週期的充放電效率(週期特性)。而且，金屬鋰層3未露出於負極1的表面，位置於負極1的內部，再者鋰由於插入於活性物質中，所以形成成為內部短絡或起火的原因的鋰的樹枝狀結晶的可能性減少。在鋰溶解後的金屬鋰層3產生空間，該空間由於緩和起因於充放電時的活性物質的膨脹・收縮，藉此具有可抑制活性物質的微粉化的優點。

金屬鋰的量對於負極活性物質的初期充放電理論容量為0.1%以上50%以下，由容量回復特性變良好視之為佳。更佳的範圍係5~50%，進一步較佳的範圍係10~40%，特別佳的範圍係20~40%。作為負極活性物質例如使用矽者，由於理論上矽直至由組成式 $\text{SiLi}_{4.4}$ 表示的狀態會吸藏鋰，所以鋰的吸藏量對於矽的初期充電理論容量為100%係指直至由組成式 $\text{SiLi}_{4.4}$ 表示的狀態，鋰被矽所吸藏。

具有以上構成的全體厚度一旦考慮提高負極1的強度維持或能量密度，以2~50 μm ，尤其10~50 μm 左右為佳。

以下對圖1所示之負極的較佳的製造方法一邊參照圖2進行說明。首先，製造負極前驅體2。在負極前驅體2的製造

如圖 2(a)所示準備載體箔 11。對載體箔 11 的材質無特別限制。載體箔 11 以導電性者為佳。此情形，只要具有導電性，載體箔 11 不係金屬製亦可。然而通過使用金屬製的載體箔 11，具有可在負極前驅體 2 的製造後溶解，製箔載體箔 11 而回收利用的優點。考慮到回收利用的容易性，載體箔的 11 的材質和藉由後述的電解電鍍而形成的集電用表面層 4 的材質相同為佳。載體箔 11 由係作為為製造負極前驅體 2 的支持體而使用者視之，具有於製造步驟不產生褶皺等的強度為佳。所以載體箔 11 其厚度為 10~50 μm 左右為佳。

載體箔 11 可由例如電解或壓延製造。通過藉由壓延製造，可獲得表面粗糙度低的載體箔 11。另一方面通過藉由電解製造載體箔 11，從載體箔 11 的製造至負極前驅體 2 的製造可以嵌入進行。以嵌入進行從負極前驅體 2 的安定製造及製造成本的減低的觀點係有利的。在藉由電解製造載體箔 11 時，將旋轉鼓作為陰極使用，在包含銅或鎳等金屬粒子的電解浴中進行電解在鼓周面析出金屬。通過將所析出的金屬從鼓周面剝離獲得載體箔 11。

以下如圖 2(b)所示，在載體箔 11 的一面上，形成與構成集電用表面層 4 的材料異質的材料所成之薄層的覆蓋體 12。其後藉由電解電鍍形成集電用表面層 4。藉由該操作，可容易的控制集電用表面層 4 所形成的細微空隙 6 的數量或開孔面積。

覆蓋體 12 通過使集電用表面層 4 的形成面的電子傳導性成為不均勻的狀態，用以於集電用表面層 4 形成多數個細微

空隙。覆蓋體 12 其厚度以形成 0.001~1 μm 為佳，尤其 0.002~0.5 μm 為佳，特別 0.005~0.2 μm 為佳。通過成為該程度的薄度，覆蓋體 12 會將載體箔的表面不連續的例如島狀地覆蓋。

覆蓋體 12 由與集電用表面層 4 的構成材料異質的材料所成。藉此於剝離步驟，可從載體箔 11 將集電用表面層 4 成功的完整剝離。尤其覆蓋體係由與集電用表面層 4 的構成材料異質的材料，並且包含 Cu、Ni、Co、Mn、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Ag、Au、C、Al、Si、Ti 及 Pd 之中的至少一種元素而構成為佳。

覆蓋體 12 的形成方法無特別限制。例如，在和集電用表面層 4 的形成方法的關係，可選擇覆蓋體 12 的形成方法。具言之，在將集電用表面層 4 通過電解電鍍形成者，覆蓋體 12 亦通過電解電鍍形成者由製造效率等視之為佳。其實藉由其他的方法，例如無電解電鍍、噴濺沈積法、物理蒸氣沈積法、化學蒸氣沈積法、溶膠凝膠法、或粒子電鍍法亦可形成覆蓋體 12。

在藉由電解電鍍形成覆蓋體 12 者，對應覆蓋體 12 的構成材料選擇適當的電鍍浴或電鍍條件。例如覆蓋體由錫構成者，電鍍浴可使用具有以下的組成者或硼氟化錫浴。使用該電鍍浴的浴溫為 15~30 $^{\circ}\text{C}$ 左右，電流密度為 0.5~10 A/dm^2 左右為佳。

- SnSO_4 30~70 g/l
- H_2SO_4 60~150 g/l

· 甲酚磺酸 70~100 g/l

如先前所述，覆蓋體12係用以使集電用表面層4的形成面的電子傳導性成不均勻的狀態。所以，覆蓋體12的構成材料的電子傳導性和載體箔11的電子傳導性大不相同，通過形成覆蓋體12使集電用表面層4的形成面的電子傳導性立即成不均勻的狀態。例如作為覆蓋體12的構成材料使用碳的情形。另一方面，作為覆蓋體12的構成材料，使用具有和載體箔11相同程度的電子傳導性的材料，例如以錫等為首的各種金屬材料者，藉由覆蓋體12的形成，集電用表面層4的形成面的電子傳導性不會立即成為不均勻的狀態。在此，在由該等材料構成覆蓋體12的情形，將覆蓋體12所形成的載體箔11在乾燥狀態下暴露於含氧環境，例如大氣中為佳。藉此將覆蓋體12的表面(及載體箔11的露出面)氧化(參照圖2(c))。藉由該操作，集電用表面層4的形成面的電子傳導性成不均勻的狀態。在該狀態下進行後述的電解電鍍，在覆蓋體12的表面和載體箔11的露出面電析速度產生差異，可容易的形成細微空隙6。氧化的程度於本發明不係臨界性的。藉由本發明者等的檢討已辨明例如只要將覆蓋體12所形成的載體箔11在大氣中放置10~30分左右就足夠。但不能禁止將覆蓋體12所形成的載體箔11強制性的氧化。

將形成有覆蓋體12的載體箔11暴露於含氧環境時使其為乾燥狀態的理由在於有效的氧化。例如藉由電解電鍍形成覆蓋體12時，將載體箔11從電鍍浴取出後用乾燥機將其乾

燥，而後在大氣中放置指定時間即可。覆蓋體12的形成方法在使用噴濺沉積法或各種沈積法等的乾式法中不需要乾燥步驟，覆蓋體12的形成後，按照原樣放置於大氣中即可。

將覆蓋體12氧化後，如圖2(d)所示，在其上施予剝離劑13。剝離劑13於後述的剝離步驟為用以從載體箔11將負極前驅體2成功完整剝離。剝離劑13使用有機化合物為佳，尤其使用含氮有機化合物或含硫有機化合物為佳。含氮有機化合物，使用例如苯并三氮唑(BTA)、羧基苯并三氮唑(CBTA)、甲苯基三氮唑(TTA)、N', N'-鈹(苯并三氮唑甲基)尿素(BTD-U)及3-氨基-1H-1,2,4-三氮唑(ATA)等的三氮唑系化合物為佳。作為含硫化合物，可例舉硫醇基苯并三氮唑(MBT)、硫醇三聚氰酸(TCA)、及2-苯并咪唑硫醇(BIT)等。施予剝離劑13步驟到底係為於後述的剝離步驟從載體箔11將負極前驅體2成功完整剝離而實行者。因此即使省略該步驟，亦可形成具有多數個細微空隙6的集電用表面層4。

其次如圖2(e)所示，在施予剝離劑13後，將集電用表面層4的構成材料藉由電解電鍍使其電析而形成集電用表面層4。在所形成的集電用表面層4，先前所述的直徑的細微空隙6以先前所述的存在密度多數形成。此外於圖2(e)，雖在覆蓋體12的頂點的位置形成有細微空隙6之方式而所描畫，此係簡略者，實際上，並不係在覆蓋體12的頂點位置一定形成有細微空隙6。電鍍浴或電鍍條件對應集電用表面層4的構成材料做適當選擇。例如在由Ni構成集電用表面層4者，電鍍浴可使用具有以下組成的瓦特浴或氨基磺酸浴。

鋰的體積增加比圖1所示的負極1更為減輕。再者，活性物質的粒子起因於吸藏鋰，在金屬鋰箔14（參照圖2(g)）的部分，形成有比圖1所示的負極大的空間。其結果，進一步緩和起因於活性物質粒子的膨脹收縮的應力的發生。

於圖3，雖於負極1金屬鋰箔14（參照圖2(g)）不殘存，並描繪為全部吸藏於活性物質粒子7，惟此為方便表示者，金屬鋰箔亦可殘存於負極1內，該情形亦可獲得具有所期望的性能的負極。金屬鋰箔是否殘存在負極1中，取決於使用的金屬鋰箔和活性物質的相對的量關係、熱擴散的溫度及時間。即使在充電前金屬鋰箔的一部殘存於負極1內，在反覆充放電時鋰被消耗，其量逐漸減少下去。

於圖4所示的負極1，在一對的集電用表面層4之間配置有一個活性物質層5及一個金屬鋰層3。於兩個活性物質層5之間夾置有金屬鋰層3的圖1所示的實施方式的負極1中，本實施方式的負極1相當於僅使用一層活性物質層5者。

於圖5所示的負極1係在於圖1所示的實施方式的負極1形成有多數個孔9者。孔9於負極1的各表面開孔並且向活性物質層5及各集電用表面層4的厚度方向延伸。於活性物質層5，活性物質層5露出於孔9的壁面。孔9的作用大略分為以下兩個。

一為於孔9的壁面通過露出的活性物質層5向活性物質層供給電解液的作用。因此，在形成孔9的情形，於集電用表面層4，亦可不形成先前所述的細微空隙6。於孔9的壁面，活性物質層5雖露出，在活性物質層內的活性物質的粒子7

之間，由於滲透有鋰化合物的形成能力低的金屬材料，所以防止了該粒子脫落。

另一個係在起因於充放電的活性物質層內的活性物質的粒子7體積變化者，緩和起因其體積變化的應力的作用。應力主要發生在負極1的平面方向。所以，即使藉由充電活性物質的粒子7的體積增加而產生應力，該應力由成為空間的孔9所吸收。其結果，有效的防止負極1的顯著的變形。

作為孔9的其他的作用，有可將發生在負極內的氣體向其外部放出的作用。詳細為起因於在負極中所含的微量的水分，而產生 H_2 、 CO 、 CO_2 等氣體。該等的氣體一旦蓄積在負極內分極則變大，成為充放電的損失的原因。藉由形成孔9，由於通過孔9上述的氣體向負極的外部放出，可減小起因於該氣體的分極。此外，作為孔9的其他的作用，有負極的散熱的作用。詳細為，由於藉由形成孔9負極的比表面積增大，所以伴隨鋰的吸藏所發生的熱可有效的向負極外部放出。此外，有一旦起因於活性物質的粒子的體積變化而發生應力，以其為原因而發生熱的情況。藉由形成孔9，由於其應力被緩和，所以熱的發生本身被抑制。

由將在活性物質層充分供給電解液的觀點及起因於活性物質的粒子的體積變化之應力有效的緩和之觀點觀之，於負極1的表面開孔的孔9的開孔率，即將孔9的面積的總和除以負極1的表面的外表的面積並乘以100的值为0.3~30%，尤其2~15%為佳。藉由同樣的理由，於負極1的表面開孔的孔9的開孔徑為5~500 μm ，尤其20~100 μm 為佳。此外，藉由孔

9的間隔設定以20~600 μm 為佳，更佳為45~400 μm ，可於活性物質層內充分供給電解液，再者可有效的緩和藉由活性物質的粒子7的體積變化的應力。此外，著眼於在負極1的表面的任意之部分者，在1 cm \times 1 cm的正方形的觀察視野內平均開孔有100~250000個，尤其1000~40000個，特別5000~20000個的孔9為佳。

孔9亦可貫穿負極1的厚度方向。然而，鑒於向活性物質層內充分供給電解液，並緩和起因於活性物質的粒子的體積變化的應力之孔9的作用，孔9不需要貫穿負極1的厚度方向，於負極1的表面開孔並且至少達至活性物質層5即可。

本實施方式的負極1可按照圖2所示的製造方法而製造。詳細為進行圖2(a)~圖2(f)所示的步驟而獲得負極前驅體。以下藉由指定的開孔加工於負極前驅體形成孔9。其後，進行圖2(g)及(h)所示的步驟。孔9的形成方法無特別限制。例如可由雷射加工形成孔9。或亦可藉由針或打孔機機械性的進行穿孔。比較兩者，使用雷射加工易獲得週期特性及充放電效率良好的負極。其理由為，雷射加工者，由於藉由加工經溶解·再凝固的金屬材料覆蓋存在於孔9的壁面的活性物質粒子的表面，防止活性物質直接露出，藉此防止活性物質從孔9的壁面脫落。使用雷射加工者，例如圖2(f)所示的步驟之後，向活性物質層5照射雷射即可。又，作為形成孔9的其他的方法，亦可使用噴砂，亦可利用光阻技術而形成孔9。孔9實質上成等間隔存在狀而形成者為佳。藉由如此，電極全體可均勻地發生反應。

作為圖5所示的負極的變形例，可例舉圖6所示的負極1。在圖6所示的負極，在金屬箔等的導電性箔10的各面形成有金屬鋰層3者，藉由一對的負極前驅體2所挾持。藉由本實施方式的負極1，達成和圖5所示的負極同樣的效果，加之，達成藉由導電性箔10於負極賦予進一步的高強度之效果。

本發明不受上述實施方式的限制。例如在圖3及圖4所示的實施方式的負極，亦可形成和在圖5及圖6所示的實施方式的負極所形成的孔9同樣的孔。此外，圖6所示的負極，亦可不形成孔9而使用。

此外，上述的各實施方式的負極，亦可將其單獨使用，或者亦可將複數個重疊使用。後者在相鄰的負極之間亦可夾置成為芯材的導電性箔(例如金屬箔)。

此外於上述的各實施方式，集電用表面層4為單層構造，亦可以至少一側的表面層為兩層以上的多層構造取而代之。例如通過將至少一側的表面層成為由鎳(鋰化合物的形成能力低的元素)及鋰化合物的形成能力高的元素所成之下層與銅(鋰化合物的形成能力低的元素)及鋰化合物的形成能力高的元素所成之上層的兩層構造，可進一步有效的防止起因於活性物質的體積變化的負極的顯著變形。集電用表面層為多層構造者，在該集電用表面層可將含有鋰化合物的形成能力低的金屬材料的至少一種，作為和滲透於活性物質層5的鋰化合物的形成能力低的金屬材料異種的材料。或者於各集電用表面層所含的鋰化合物的形成能力低的金屬材料的全部亦可為和滲透於活性物質層5的鋰化

化合物的形成能力低的金屬材料異種的材料。

再者集電用表面層的構成材料和滲透於活性物質層5中的材料相異者，滲透在活性物質層5中的金屬材料亦可存在至活性物質層5和集電用表面層的邊界部。或者，滲透在活性物質層5中的金屬材料亦可跨越該邊界部而構成集電用表面層之一部份。反之，集電用表面層的構成材料亦可跨越該邊界部而存在於活性物質層5內。

再者，在活性物質層5中，通過使用不同的兩種以上的電鍍浴而進行鋰化合物的形成能力低的金屬材料析出之操作，可將析出於活性物質層5中的金屬材料成為相異的兩種以上的多層構造。

此外於圖2所示的製造方法，由含有活性物質的粒子的導電性漿液形成活性物質層5，取而代之，使用化學蒸氣沈積法、物理蒸氣沈積法、噴濺沈積法、電解電鍍等的薄膜形成方法，亦可形成由活性物質的薄層所成的活性物質層5。

[實施例]

以下，藉由實施例更詳細的說明本發明。然而，本發明的範圍係不受限制於所舉的實施例者。

[實施例1]

製造圖5所示的負極。將藉由電解所得的銅製的載體箔(厚35 μm)於室溫酸洗淨30秒鐘。接著於室溫純水洗淨30秒鐘。其次在具有以下的電鍍浴組合的錫電鍍浴浸泡載體箔而進行電解電鍍形成由錫所成的覆蓋體。電流密度為2 A/dm^2 ，浴溫為30 $^{\circ}\text{C}$ 。陽極使用錫電極。電源使用直流電源。

前驅體。電子顯微鏡像觀察的結果，於該負極前驅體的集電用表面層，確認出形成有多數個細微空隙。

· NiSO ₄ · 6H ₂ O	250 g/l
· NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 g/l
· H ₃ BO ₄	30 g/l

向負極前驅體照射YAG雷射，規律的形成了貫穿該負極前驅體的孔。孔的直徑為24 μm，間隔為100 μm (10000孔/cm²)，開孔率為4.5%。

接著，準備負極前驅體以外的厚30 μm的金屬鋰箔，用一對負極前驅體挾入。挾入係於各負極前驅體活性物質層彼此成對向之方式進行。藉此將各負極前驅體和金屬鋰貼合並一體化。最後，將載體箔和集電用表面層剝離而獲得目標的負極。於負極的金屬鋰的量係對於含有負極的活性物質的初期充電理論容量30%。

使用所得的負極，用以下的方法製作非水電解液二次電池。用以下的方法測定、算出該電池的1週期後的放電容量、負極厚度變化率、及100週期後的容量維持率。將該等的結果示於以下的表1。

[非水電解二次電池的製作]

將在實施例及比較例所得的負極作為作用極，作為對極使用了LiCoO₂。對極係成4 mAh/cm²的方式，在厚度20 μm的Al箔上塗層LiCoO₂製造而成。正極容量和負極容量的比率(前者：後者)為1：2。將兩極介以隔板對向。作為非水電解液使用LiPF₆/聚乙炔碳酸鹽和二甲基碳酸鹽的混合液

(1 : 1 容量比)藉由通常的方法製作非水電解液二次電池。

[1週期後的放電容量]

測定負極的每單位面積的放電容量。

[負極厚度變化率]

使用寶泉股分有限公司HS變位胞，測定了於1週期伴隨充電的負極的厚度變化。在該變位胞，測定負極+隔板+正極 LiCoO_2 的全體的厚度變化。然而，正極藉由充放電幾乎不膨脹，由於負極的厚度變化的貢獻率大，所以所測定的厚度變化實質上可認作負極的厚度變化。

[100週期後的容量維持率]

測定100週期後的放電容量，將其值除以最大負極放電容量，並乘以100而算出。

[比較例1]

不使用金屬鋰箔，將一對的負極前驅體，該等的活性物質層彼此成對向之方式重合以外並藉由和實施例同樣的方法獲得負極。對於所得的負極，進行和實施例1同樣的評量。將其結果示於表1

表 1

	實施例1	比較例1
孔徑(μm)	24	24
間隔(μm)	100	100
開孔率(%)	4.5	4.5
孔密度	10000	10000
1週期後的 放電容量(mAh/cm^2)	8	8
負極厚度 變化率(%)	3	10
100週期後的 容量維持率(%)	98	85

由表1所示結果顯見之，得知使用有實施例1的負極的電池放電容量及容量維持率高。再者，得知負極厚度的變化率小。對此，得知未使用鋰箔的比較例1的負極的電池，負極厚度的變化率大，且容量維持率低。

[實施例2~4及比較例2]

在本實施例及比較例，藉由包含於負極金屬鋰的量的差異評量負極的性能的差異。將使用有YAG雷射的開孔加工不實施於負極前驅體，並且將金屬鋰的量為表2所示值以外並藉由和實施例1同樣的方式製作負極。所得負極係具有圖1所示構造者(但比較例1除外)。電子顯微鏡像觀察的結果，確認於集電用表面層多數形成有細微空隙。

對於所得負極，測定1週期後的充電容量及放電容量。將其結果示於表2。在表2，1週期後的容量可逆性亦一併記載。1週期後的容量可逆性係將1週期後的放電容量除以1週期後的充電容量，並對其乘以100之值。此外，對極使用金屬鋰。因此，不包含來自對極的不可逆容量，可主要估

算來自負極的不可逆容量。再者，由於不施行藉由對極的容量規範，所以可充放電負極的全容量。

表 2

	金屬鋰的量(%) (對Si的理論充電容量)	1週期後的 充電容量 (mAh)	1週期後的 放電容量 (mAh)	1週期後的 容量可逆性 (%)
實施例2	10	8	7.98	99.8
實施例3	20	8	8.88	111.0
實施例4	30	8	10.4	130.0
比較例2	0	8	7.16	89.6

由表2所示結果顯見之，得知各實施例的負極相對於比較例的負極1週期後的容量可逆性大。該理由可考慮係因為藉由各實施例的負極所包含的金屬鋰，除去對負極的性能有不良影響的水分，並且捕捉氧。再者，於實施例3及4，1週期後的容量可逆性超越100的理由係因為預先添加的金屬鋰於充放電反應發揮作用。

[實施例5及6並比較例3及4]

在本實施例及比較例，藉由負極所含的水分比率的差異評量負極的性能的差異。不實施使用有YAG雷射的開孔加工於負極前驅體，並且將金屬鋰的量相對於矽的初期充電理論容量為40%以外並藉由和實施例1同樣的方式製作負極。所得的負極係具有圖1所示的構造者。電子顯微鏡像觀察的結果，確認於集電用表面層多數形成有細微空隙。將所得的負極於160°C的條件下、真空室內乾燥1週，使水分比率為390 ppm (實施例5)。又，將所得的負極於160°C的條件下、真空室內乾燥3個小時，使水分比率為870 ppm (實施

例 6)。

在實施例 5 及 6 之外，另外將在比較例 2 所得的負極於 160 °C 的條件下、真空室內乾燥 1 週，使水分比率為 390 ppm (比較例 3)。又，將所得的負極於 160 °C 的條件下、真空室內乾燥 3 個小時，使水分比率為 870 ppm (比較例 4)。

使用所得的負極製作電池，並測定了週期特性。將結果示於圖 7 及圖 8。此外，對於實施例 5 進行測定直至 100 週期。此外，進行了測定直至 50 週期。作為電池的對極，使用了在厚度 20 μm 的 Al 箔上塗層 LiCoO_2 者。作為非水電解液使用了 LiPF_6 /聚乙炔碳酸鹽和二甲基碳酸鹽的混合液(1:1 容量比)。充放電條件如下。

- 初次充電：定電流·定電壓模式、電流密度 0.4 mA/cm^2 、切斷 4.15 V、 0.04 mA/cm^2

- 第 2 週期以後充電：定電流模式、電流密度 1.0 mA/cm^2 、切斷 3.95 V

- 初次放電：定電流·定電壓模式、電流密度 0.4 mA/cm^2 、切斷 2.7 V

- 第 2 週期以後放電：定電流模式、電流密度 1.0 mA/cm^2 、切斷 2.7 V

由圖 7 及圖 8 所示的結果顯見之，得知各實施例的負極在反復充放電之後亦無法見到有容量的低下。相對於此，得知各比較例的負極藉由充放電的反復容量逐漸的低下。

[實施例 7 及比較例 5]

在本實施例及比較例，藉由負極所含的氧的量的差異評

量負極的性能的差異。將在實施例5所得的負極(水分比率390 ppm)藉由在大氣中的熱處理氧化，使氧濃度為4000 ppm (實施例7)。又，將在實施例4所得的負極進一步乾燥使水分比率為390 ppm之後，藉由在大氣中的熱處理氧化，使氧濃度為4000 ppm (比較例5)。

評量在實施例7及比較例5所得的負極的充放電特性。將其結果示於圖9(a)。圖9(b)係將於圖9(a)的充放電曲線的起動部擴大而示之圖。於圖9(a)及圖9(b)所示的結果，尤其由在圖9(b)所示的結果顯見之，得知在比較例5的負極，相對於在被氧化的負極可見到的特有的肩部，而在實施例7的負極該肩部已消失。該理由可考慮係因為在實施例7的負極，於其所含的金屬鋰已捕捉氧。

如以上詳述，藉由本發明的負極，即使在充放電時消耗鋰，鋰從金屬鋰層溶解並供給。所以，解除了和負極活性物質的量(容量)相比較，正極活性物質層的量(容量)減少之在電池設計時所顧忌的，所謂「鋰枯竭」的問題。藉此，可減少初期不可逆容量，並提高在各充放電週期的充放電效率(週期特性)。此外，由於在充放電開始前活性物質已吸藏鋰，可減輕因在充電時吸藏鋰的體積增加。此對週期壽命的提高貢獻巨大。

再者，即使於以負極為首的電池的構成部件含有微量的水分或氧時，由於該水分或氧氣和金屬鋰反應而被消耗，減少電池內的水分或氧。藉此亦可減少初期不可逆容量，並提高在各充放電週期的充放電效率(週期特性)。

再者，在鋰溶解後的金屬鋰層產生空間，由於該空間緩和起因於充放電時的膨脹·收縮的應力，所以藉此抑制活性物質的微粉化。並且，即使發生活性物質的微粉化，由於活性物質不露出於電極的表面而包埋在電極的內部，所以可防止活性物質的脫落，此外即使反復充放電亦確保活性物質的集電性。而且由於金屬鋰層不露出於負極的表面，位置在內部，防止鋰的樹枝狀結晶的形成。

【圖式簡單說明】

圖1係揭示本發明之負極之一實施方式之構造之模式圖。

圖2(a)-圖2(h)係揭示製造示於圖1之負極之製造方法之步驟圖。

圖3係揭示本發明之負極之第2之實施方式之構造之模式圖。

圖4係揭示本發明之負極之第3之實施方式之構造之模式圖。

圖5係揭示本發明之負極之第4之實施方式之構造之模式圖。

圖6係揭示本發明之負極之第5之實施方式之構造之模式圖。

圖7係揭示使用有在實施例5及6所得之負極之電池之充放電特性之圖表。

圖8係揭示使用有在實施例3及4所得之負極之電池之充放電特性之圖表。

圖9(a)及(b)係揭示使用有在實施例7及比較例5所得之負

極之電池之充放電特性之圖表。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 負極 |
| 2 | 負極前驅體 |
| 3 | 金屬鋰層 |
| 4 | 集電用表面層 |
| 5 | 活性物質層 |
| 6 | 細微空隙 |
| 7 | 活性物質的粒子 |
| 8 | 金屬材料的粒子 |
| 9 | 孔 |
| 10 | 導電性箔 |
| 11 | 載體箔 |
| 12 | 覆蓋體 |
| 13 | 剝離劑 |

十一、圖式：

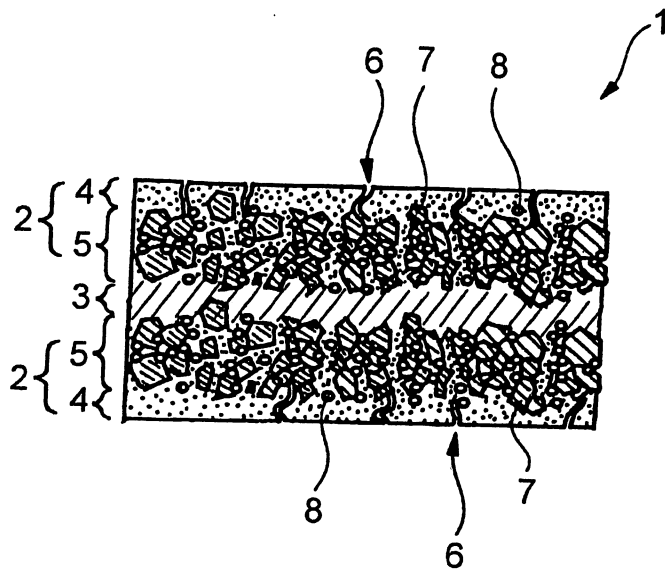
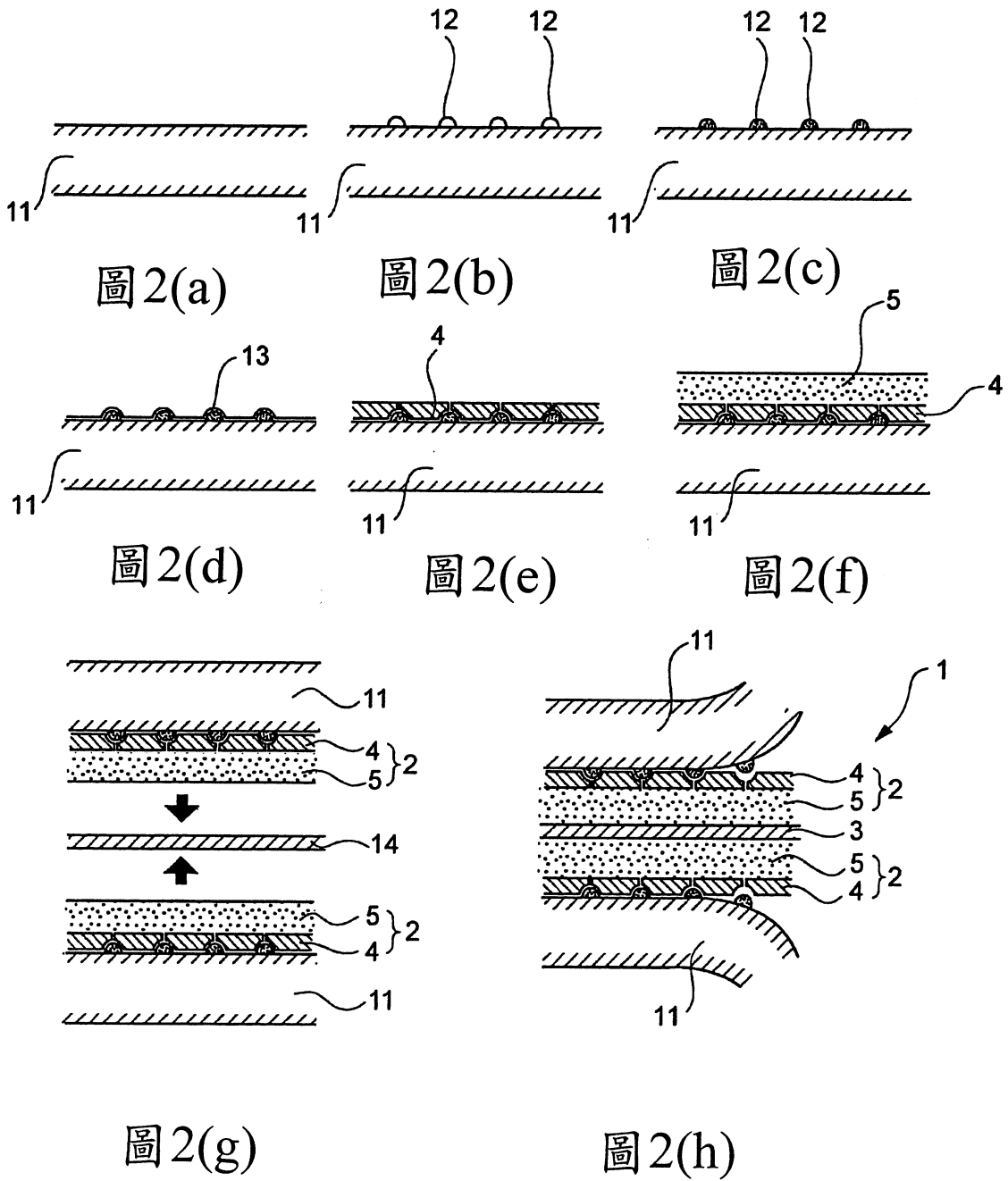


圖 1



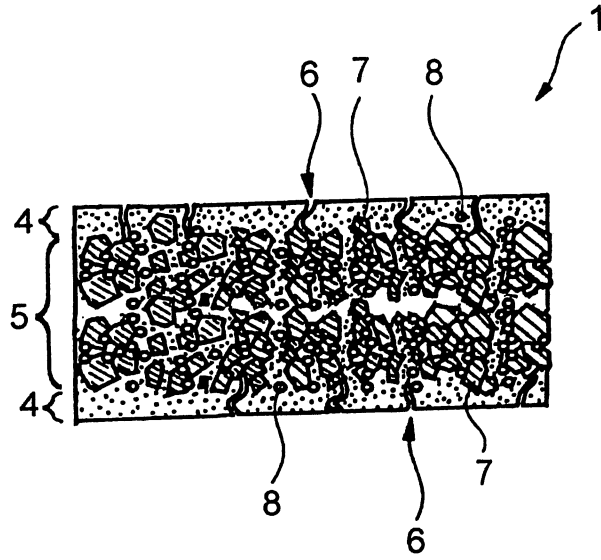


圖 3

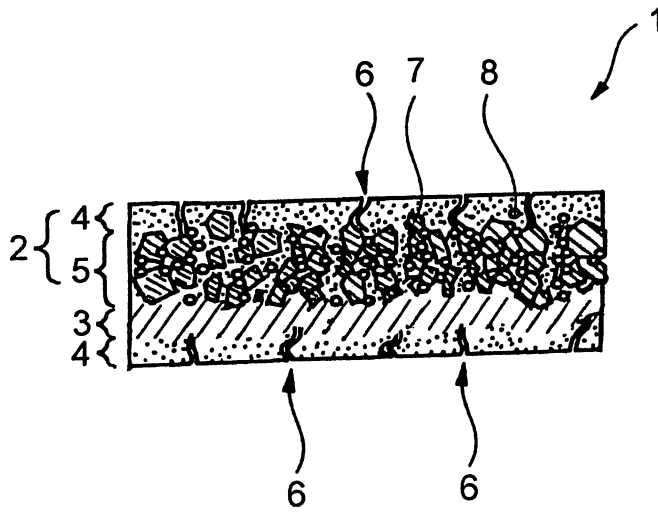


圖 4

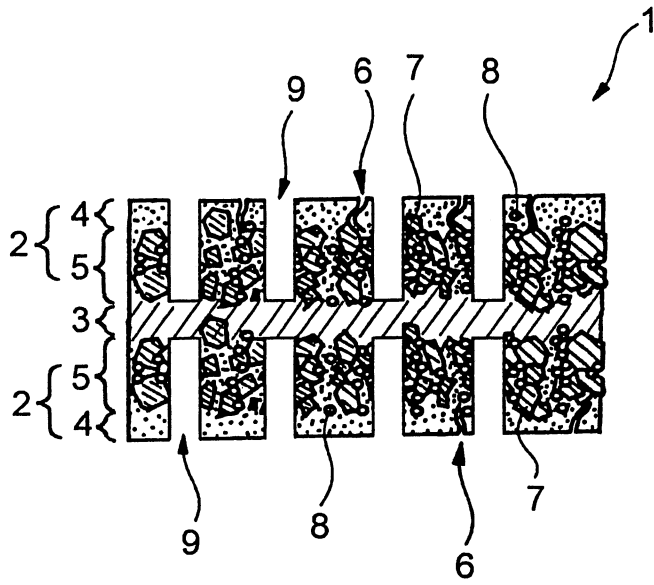


圖5

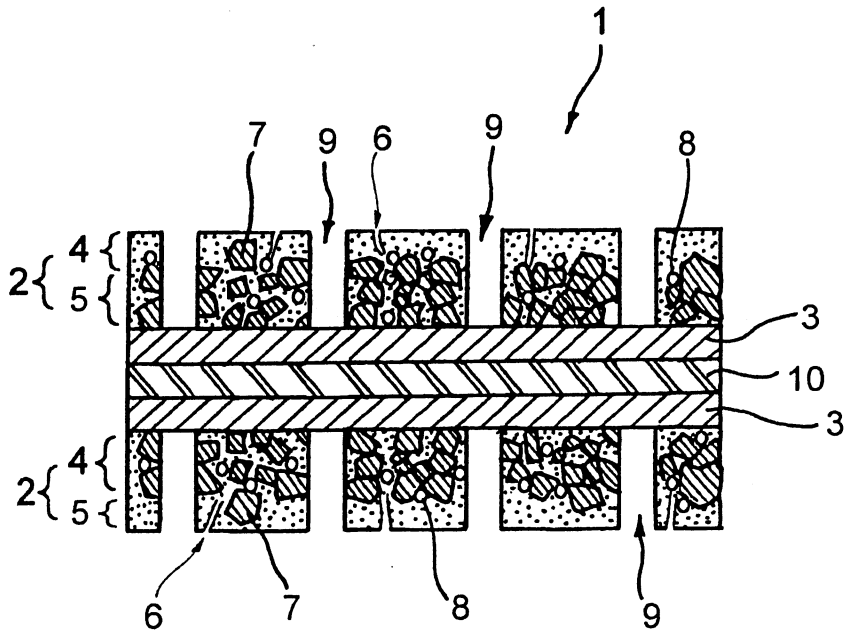


圖6

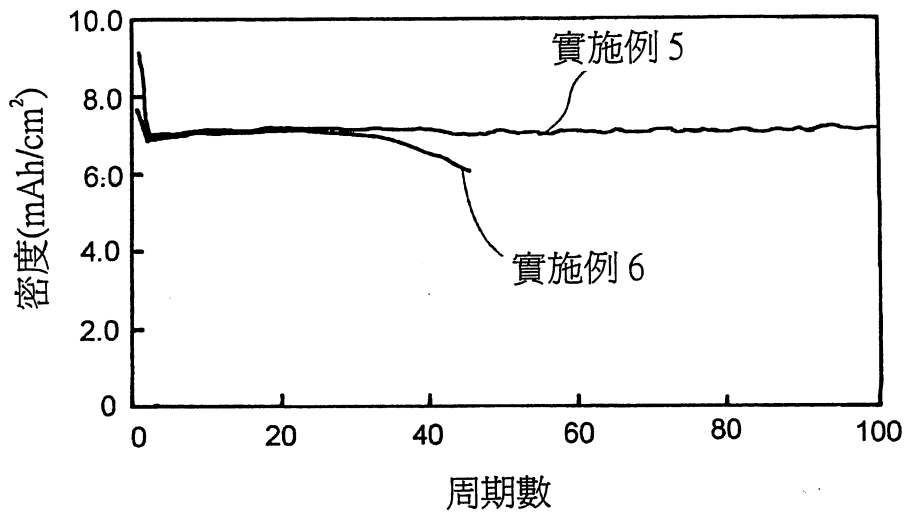


圖 7

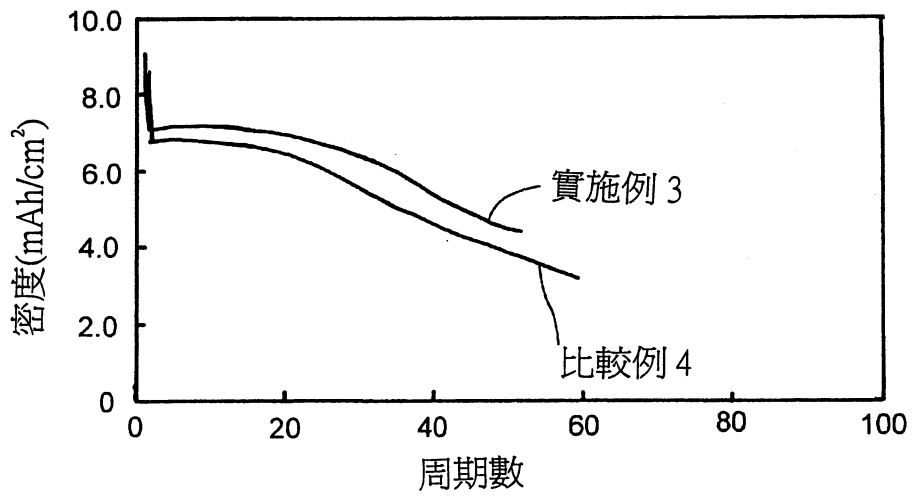


圖 8

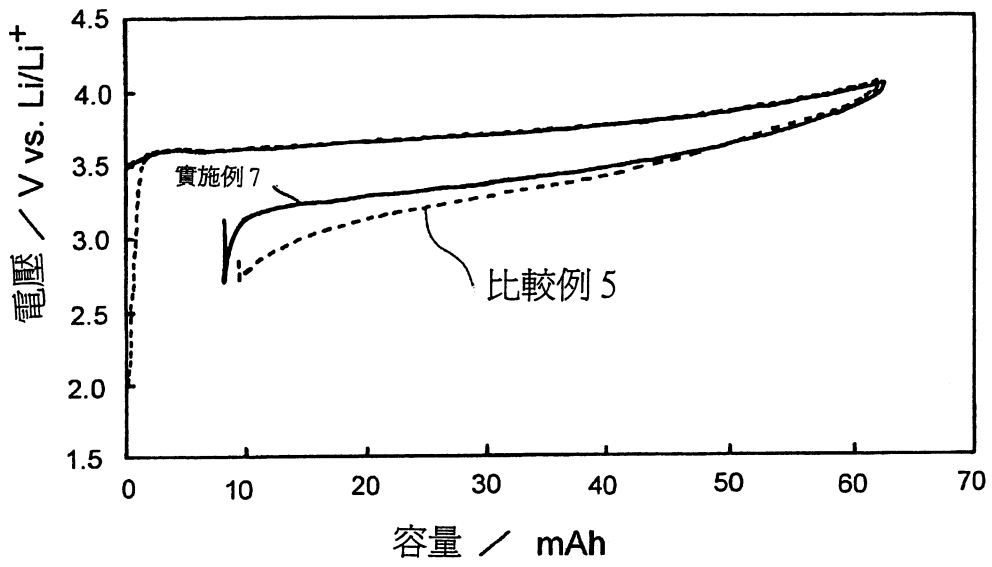


圖 9(a)

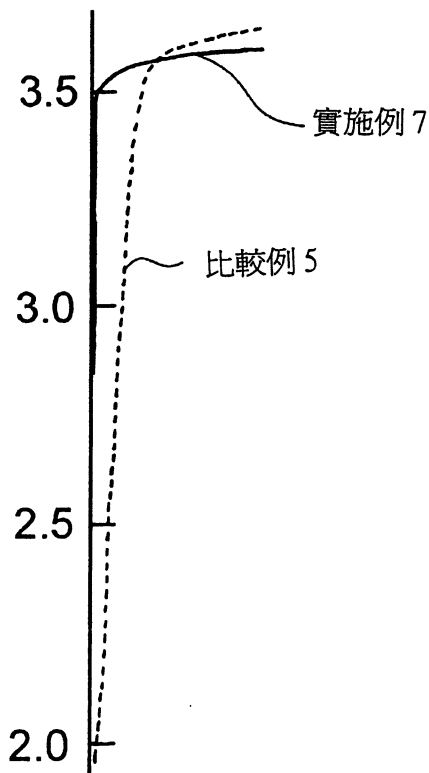


圖 9(b)

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|---------|
| 1 | 負極 |
| 2 | 負極前驅體 |
| 3 | 金屬鋰層 |
| 4 | 集電用表面層 |
| 5 | 活性物質層 |
| 6 | 細微空隙 |
| 7 | 活性物質的粒子 |
| 8 | 金屬材料的粒子 |

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)

除水分以外，在集電體或活性物質含有不可避免的微量的氧。氧在充放電時和鋰形成化合物。由於Li-O結合力比較強，所以藉由該化合物的形成減少了可使用的可逆性的鋰的量。即不可逆容量變大。

【發明內容】

所以本發明之目的在於，提供一種可解決上述先前技術所具有的種種的缺點之非水電解液二次電池用負極。

本發明藉由提供一種以在一對集電用表面層間具有活性物質層及金屬鋰層為特徵之非水電解液用二次電池用負極達成上述目的。

此外本發明係提供一種非水電解液二次電池用負極之製造方法者作為上述負極的較佳的製造方法，其特徵在於：

在載體箔上藉由電解電鍍形成集電用表面層，

在該集電用表面層上，形成活性物質層，並且在該載體箔上形成具有該集電用表面層與該活性物質層之順序的負極前驅體，

於各負極前驅體之上述活性物質層彼此成對向之方式，將金屬鋰箔挾入在兩負極前驅體間，藉由該金屬鋰箔和兩負極前驅體貼合而一體化，而後，

將上述載體箔從各負極前驅體剝離分離。

此外本發明係提供一種非水電解液二次電池用負極之製造方法者，其特徵在於：

在由鋰化合物的形成能力低的金屬材料所成之一對集電用表面層間具有活性物質層，

至少在一側的上述集電用表面層，於其表面形成多數個開孔並且向其厚度方向延伸並且非水電解液的可滲透之細微孔隙，

上述活性物質層，包含吸藏有鋰的鋰化合物的形成能力高的活性物質的粒子，再者，在該活性物質層，鋰化合物的形成能力低的金屬材料遍及該活性物質層的全體厚度方向而滲透，

不具備作為芯材的導電性金屬箔層。

此外本發明係提供一種非水電解液二次電池用負極之製造方法者，作為上述負極的較佳的製造方法，其特徵在於：

在載體箔上藉由電解電鍍形成集電用表面層，

在該集電用表面層上，塗佈包含活性物質之粒子之導電性漿液而形成活性物質層，並且在該載體箔上形成具有該集電用表面層與該活性物質層之順序的負極前驅體，

於各負極前驅體之上述活性物質層彼此成對向之方式，將金屬鋰箔挾入在兩負極前驅體間，藉由該金屬鋰箔和兩負極前驅體貼合而一體化，

鋰加熱至足以熱擴散之溫度，從上述金屬鋰箔將鋰向上述活性物質層擴散，而後，

將上述載體箔從各負極前驅體剝離分離。

【實施方式】

以下對本發明根據其較佳的實施方式一邊參照圖式進行說明。在圖1模式的揭示有本發明的負極的一實施方式的構

上述的平均開孔面積係活性物質的粒子的最大剖面面積的0.1~50%，尤其0.1~20%為佳。活性物質的粒子的最大剖面面積係指測定活性物質的粒子的粒徑(D_{50} 值)，將該粒子看作具有 D_{50} 值的直徑的球的情形的最大剖面面積。

藉由電子顯微鏡觀察平面方向集電用表面層4的表面時，對於觀察視野的面積細微空隙6的開孔面積的總和的比例(稱該比例為開孔率)為0.1~20%，較佳為0.5~10%。該理由係與將細微空隙6的開孔面積設在上述的範圍內相同的理由。再者藉由同樣的理由，藉由電子顯微鏡觀察平面方向集電用表面層4的表面時，取任何觀察視野，在 $100\ \mu\text{m}\times 100\ \mu\text{m}$ 的正方形的視野範圍內存在1個~2萬個，尤其10個~1千個，特別50個~500個的細微空隙6為佳。

位置在集電用表面層4的很近的內側的活性物質層5包含有鋰化合物的形成能力高的活性物質。作為該活性物質可例舉例如矽系材料或錫系材料、鋁系材料、鍍系材料等。各活性物質層5由於藉由各集電用表面層4被覆蓋，所以可有效的防止活性物質起因於吸脫藏鋰離子而脫落。由於活性物質通過細微空隙6可接觸電解液，亦不會妨礙電極反應。

活性物質層5例如圖1所示，由塗佈包含活性物質的粒子7的導電性漿液所成。取代塗佈漿液的手法，亦可使用氣體沈積法。氣體沈積法係在將活性物質粒子粉(Si等)於減壓空間和載體氣體(氮、氫等)混合，而成氣溶膠化的狀態下，藉由噴嘴噴射在基板(集電箔)表面將膜壓連接形成的手法。由

一旦對於負極1全體的活性物質的量過少則難以充分的提高電池的能量密度，反而過多會具有易引起活性物質的脫落的傾向。有鑒於該等，活性物質的量對於負極1全體以5~80重量%為佳，更佳為10~50重量%、進一步以20~50重量%更佳。活性物質5的厚度對應對於負極全體的活性物質的量的比例等可適宜調節，於本實施方式不係特別臨界者。活性物質層5包含活性物質的粒子7所成的厚度，一般為1~100 μm ，尤其3~40 μm 左右。

在活性物質層5包含有活性物質的粒子7時，鋰化合物的形成能力低的金屬材料遍及該活性物質層5之全體厚度方向滲透為佳。而且以在滲透的該材料中存在活性物質的粒子7為佳。即活性物質的粒子7以實質上不露出負極1的表面而包埋在集電用表面層4的內部為佳。藉此，活性物質層5和集電用表面層4的黏著力變強固，進一步防止活性物質的脫落。而且由於通過滲透在活性物質層5中的上述材料在集電用表面層4和活性物質之間可確保電子傳導性，可有效防止形成電性孤立的活性物質，尤其在活性物質層5的深部形成電性孤立的活性物質，確保集電機能。其結果，可抑制作為負極的機能下降。此外可謀求負極的長壽命化。其有利於使用作為活性物質者係半導體並缺乏電子傳導性的材料，尤其例如矽系材料時。

遍及活性物質層5的全體厚度方向而滲透的鋰化合物的形成能力低的金屬材料，最好係和構成集電用表面層4的金屬材料同種的材料。然而，如果鋰化合物的形成能力低，

使用和構成集電用表面層4的金屬材料異種的材料亦無礙。

鋰化合物的形成能力低的金屬材料向其厚度方向貫穿活性物質層5為佳。藉此兩個集電用表面層4通過上述金屬材料及金屬鋰層3電性導通，作為負極1全體的電子傳導性進一步提高。即本實施方式的負極1具其全體作為一體的集電機能。鋰化合物的形成能力低的金屬材料遍及活性物質層5的全體厚度方向而滲透之事可藉由以該材料為測定對象的電子顯微鏡製圖而求得。後述為用以將鋰化合物的形成能力低的金屬材料滲透於活性物質層5中的較佳方法。

在活性物質層5中加之活性物質的粒子7以包含導電性碳素材料或導電性金屬材料的粒子8為佳。藉此進一步賦予電子導電性於負極1賦予。由該觀點觀之包含在活性物質層5中的導電性碳素材料或導電性金屬材料的粒子8的量以活性物質層5作為基準為0.1~20重量%，尤其1~10重量%為佳。作為導電性碳素材料使用例如乙炔墨或石墨等的粒子。該等的粒子的粒徑為40 μm 以下，尤其20 μm 以下，由電子傳導性的進一步賦予之觀點觀之為佳。該粒子的粒徑的下限值無特別的限制越小越好。鑒於該粒子的製造方法，其下限值為0.01 μm 左右。

在兩個活性物質層5間所夾置的金屬鋰層3，在非水電解液的存在下，與活性物質(負極活性物質)之間構成局部電池。藉此金屬鋰從金屬鋰層3電氣化學插入於附近的活性物質中。或者由於鋰的濃度傾向造成鋰插入活性物質中。如此，金屬鋰層3作用為鋰的供應源。其結果，藉由充放電即

使用該等電鍍浴時的浴溫為40~70℃左右，電流密度為0.5~20 A/dm²左右為佳。

- NiSO₄ · 6H₂O 150~300 g/l
- NiCl₂ · 6H₂O 30~60 g/l
- H₃BO₃ 30~40 g/l

下面如圖2(f)所示在集電用表面層4上，塗佈包含活性物質的粒子的導電性漿液而形成活性物質層5。漿液包含活性物質的粒子、導電性碳材料或導電性金屬材料的粒子、黏接劑及稀釋溶劑等。該等成分之中，作為黏接劑使用有聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯(PE)、乙烯-丙烯三共聚物(EPDM)等。作為稀釋溶劑使用有N-甲基吡咯烷酮、環己烷等。於漿液中的活性物質的量為14~40重量%左右為佳。導電性碳材料或導電性金屬材料的粒子的量為0.4~4重量%左右為佳。黏接劑的量為0.4~4重量%左右為佳。在該等成分添加稀釋溶劑調製漿液。此外，取代塗佈漿液的手法，如先前所述，亦可使用氣體沈積法形成活性物質層。由於藉由該手法可不使用稀釋溶劑形成活性物質層，所以有不需後面之乾燥步驟的優點。乾燥步驟對活性物質粒子的氧化、及黏接劑或漿液稀釋溶劑有影響。所以不需要乾燥步驟的氣體沈積法由於可抑制對負極的影響至最小限度，係較佳的手法。

漿液的塗膜乾燥而活性物質層5形成之後，將形成有該活性物質層5的載體箔11浸泡於含有鋰化合物的形成能力低的金屬材料的電鍍浴中而進行電解電鍍。藉由向電鍍浴的

浸泡使電鍍液滲入活性物質層5內，達至活性物質層5和集電用表面層4的界面，在其狀態下進行電解電鍍。其結果，在(a)活性物質層5的內部、及(b)活性物質層5的內面之側(即和集電用表面層4對向的面之側)，析出鋰化合物的形成能力低的金屬材料，該材料遍及活性物質層5的全體厚度方向而滲透。如此，在載體箔11上形成負極前驅體2。

作為電解電鍍的條件，例如作為鋰化合物的形成能力低的金屬材料使用銅時，在使用硫酸銅系溶液時，使銅的濃度為30~100 g/l，硫酸的濃度為50~200 g/l，氯的濃度為30 ppm以下，液溫為30~80°C，電流密度為1~100 A/dm²即可。在使用吡咯磷酸銅系溶液時，銅的濃度為2~50 g/l，吡咯磷酸鉀的濃度為100~700 g/l，液溫為30~60°C，pH為8~12，電流密度為1~10 A/dm²即可。藉由適宜調節該等的電解條件，金屬材料遍及活性物質層5的全體厚度方向而滲透。

如此在載體箔11上形成具有集電用表面層4與活性物質層5的順序之負極前驅體2。使用其一對，如圖2(g)所示，於各負極前驅體2活性物質層5彼此成對向的方式，將金屬鋰箔14挾入兩負極前驅體2之間。藉此藉由將金屬鋰箔14和兩負極前驅體2貼合而一體化。此情形，藉由僅將金屬鋰箔14和兩負極前驅體2重合壓接的操作可將三者貼合。欲強固貼合者，使用導電性糊等的導電性黏著材料將三者貼合亦可。

最後，如圖2(h)所示，於集電用表面層4和載體箔11的界面，將負極前驅體2從載體箔11剝離分離。藉此獲得目標的

95年11月28日修(更)正替換頁

負極1。

如此所得的本發明形態的負極和周知的正極、隔板、非水系電解液共同使用而被成非水電解液二次電池。正極係將正極活性物質並根據需要將導電劑及黏著劑懸濁於適當的溶劑、製作正極合劑、將其塗佈在集電體，乾燥後，輾輪壓延，加壓而後藉由裁斷、貫穿等而得。作為正極活性物質，使用有鋰鎳複合氧化物、鋰錳複合氧化物、鋰鈷複合氧化物等的先前周知的正極活性物質。作為隔板，以使用合成樹脂製不織布、聚乙烯或聚丙烯多孔質薄膜等為佳。非水電解液在鋰二次電池者由將為支持電解質的鋰鹽溶解於有機溶劑的溶液所成。作為鋰鹽，例如例示有， LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等。

以下對於本發明的第2~第5的實施方式一邊參照圖3~圖6進行所明。關於該等之實施方式，對於未特別說明之點，可適用關於圖1所示的負極1詳細的說明。

於圖3所示的負極1係於在關於圖1所示的負極1的製造方法進行說明的圖2(a)~(h)所示的步驟圖中，於圖2(g)所示的貼合步驟後，藉由將貼合體加熱至指定溫度，從金屬鋰箔14將鋰熱擴散至活性物質的粒子中而得者。加熱溫度為鋰足以熱擴散的溫度即可，具言之為 $30\sim 160^\circ\text{C}$ ，尤其 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 為佳。

於如此所得的負極1，從充電開始前，活性物質的粒子為已將鋰充分吸藏的狀態。因此，可將在充電時起因於吸藏

覆蓋體不均勻的形成了20 nm之厚。從電鍍浴取出後，純水洗淨30秒鐘並在空氣中乾燥後，放置15分鐘而進行覆蓋體的氧化。

- SnSO₄ 50 g/l
- H₂SO₄ 100 g/l
- 甲酚磺酸 100 g/l

將形成了覆蓋體的載體箔在保持在40°C的3 g/l的CBTA溶液中浸泡30秒鐘。藉此進行了剝離層形成處理。剝離層形成處理後，從溶液中取出並以純水洗淨15秒鐘。

接著將載體箔浸泡在H₂SO₄/CuSO₄系的電鍍浴中進行電解電鍍。藉此將由銅所成的集電用表面層形成於載體箔形成有覆蓋體的面上。電鍍浴的組成，CuSO₄為250 g/l，H₂SO₄為70 g/l。電流密度為5 A/dm²。集電用表面層形成5 μm之厚。從電鍍浴取出後，純水洗淨30秒鐘後在大氣中乾燥。

接著，在集電用表面層上將含有負極活性物質的粒子的漿液塗佈膜厚20 μm而形成活性物質層。活性物質粒子由Si所成，平均粒徑為D₅₀=2 μm。漿液的組成為，活性物質：乙炔墨：苯乙丁二烯橡膠=98：2：1.7。

將形成有活性物質層的載體箔浸泡在具有以下浴組成的瓦特浴，藉由電解，對於活性物質層進行了鎳的滲透電鍍。電流密度為5 A/dm²，浴溫為50°C，pH為5。在陽極使用鎳電極。電源使用直流電源。從電鍍浴取出後，純水洗淨30秒鐘後在大氣中乾燥。藉此獲得了由載體箔所支持的負極

五、中文發明摘要：

本發明係一種非水電解液二次電池用負極1，其特徵在於在一對集電用表面4之間具有活性物質層5及金屬鋰層3。負極1具有兩個負極前驅體2，其具有集電用表面層4，及配置於該集電用表面層4之一面之活性物質層5，並且以各負極前驅體2之活性物質層5彼此成對向並且集電用表面層4面向外面之方式，將金屬鋰層3挾持於兩負極前驅體2間。於活性物質層5，鋰化合物之形成能力低的金屬材料，遍及該活性物質層全體之厚方向而滲透。

六、英文發明摘要：

A negative electrode 1 for nonaqueous secondary batteries characterized by having an active material layer 5 and a metallic lithium layer 3 both between a pair of current collecting surface layers 4. The negative electrode 1 has two negative electrode precursors 2 each composed of the current collecting surface layer 4 and the active material layer 5 on one side of the surface layer 4. The two negative electrode precursors 2 are united with their active material layers 5 facing each other and with the metallic lithium layer 3 sandwiched therebetween. A metallic material having low capability of forming a lithium compound penetrates through the whole thickness of the active material layer 5.

十、申請專利範圍：

1. 一種非水電解液二次電池用負極，其特徵在於在一對之集電用表面層間具有活性物質層及金屬鋰層者。
2. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中具有兩個負極前驅體，該負極前驅體具備：上述集電用表面層，及配置在該集電用表面層之一面之上述活性物質層，並且以各負極前驅體之上述活性物質層彼此成對向且上述集電用表面層朝外之方式，將上述金屬鋰層挾持在兩負極前驅體間。
3. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中在至少一側之上述集電用表面層，於其表面開孔，並形成複數個向其厚度方向延伸且非水電解液可滲透之細微空隙。
4. 如請求項3之非水電解液二次電池用負極，其中上述細微空隙之平均開孔面積係 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}^2$ 且開孔率係 $0.1\sim 20\%$ 。
5. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中於上述活性物質層，鋰化合物之形成能力低的金屬材料遍及該活性物質層全體之厚度方向而滲透，並且負極全體作為一體具有集電功能。
6. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中上述活性物質層係塗佈包含鋰化合物形成能力高之活性物質之粒子之導電性漿液而形成者。

7. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中

上述活性物質層，包含藉由薄膜形成方法所形成之鋰化合物形成能力高之活性物質之薄層。

8. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中

上述集電用表面層係藉由電解電鍍所形成者。

9. 如請求項1之非水電解液二次電池用負極，其中

上述集電用表面層包含鋰化合物形成能力低之金屬材料。

10. 一種非水電解液二次電池用負極之製造方法，其係製造如請求項2之非水電解液二次電池用負極者，其特徵在於：

在載體箔上藉由電解電鍍形成集電用表面層，

在該集電用表面層上形成活性物質層，並且在該載體箔上形成具有該集電用表面層與該活性物質層之順序的負極前驅體，

以各負極前驅體中上述活性物質層彼此成對向之方式，將金屬鋰箔挾入兩負極前驅體間，並且藉由該金屬鋰箔和兩負極前驅體貼合而一體化，而後，

將上述載體箔從各負極前驅體剝離分離。

11. 一種非水電解液二次電池用負極，其特徵在於：

在包含鋰化合物形成能力低之金屬材料的一對集電用表面層間具有活性物質層，

在至少一側之上述集電用表面層，於其表面開孔，並形成多數個向其厚度方向延伸且非水電解液可滲透之細

微空隙，

上述活性物質層包含吸藏有鋰之鋰化合物形成能力高之活性物質之粒子，此外於該活性物質層，鋰化合物形成能力低之金屬材料遍及該活性物質層全體之厚度方向而滲透，並且

不具備作為芯材的導電性金屬箔層。

12. 如請求項11之非水電解液二次電池用負極，其中

上述細微空隙之平均開孔面積係 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}^2$ 且開孔率係 $0.1\sim 20\%$ 。

13. 如請求項11之非水電解液二次電池用負極，其中

上述集電用表面層，藉由電解電鍍所形成。

14. 一種非水電解液二次電池用負極之製造方法，其係如請求項12之非水電解液二次電池用負極之製造方法，其特徵在於：

在載體箔上藉由電解電鍍形成集電用表面層，

在該集電用表面層上塗佈包含活性物質之粒子之導電性漿液而形成活性物質層，並且在該載體箔上形成具有該集電用表面層與該活性物質層之順序的負極前驅體，

以各負極前驅體中上述活性物質層彼此成對向之方式，將金屬鋰箔挾入兩負極前驅體間，並且藉由該金屬鋰箔和兩負極前驅體貼合而一體化，

鋰加熱至足以熱擴散之溫度，從上述金屬鋰箔將鋰向上述活性物質層擴散，而後，

將上述載體箔從各負極前驅體剝離分離。