

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： 97/122236

※ 申請日期： 97.6.13

※IPC 分類：~~H01M10/40~~——

一、發明名稱：(中文/英文)

陽極、電池及其製造方法

ANODE, BATTERY, AND METHODS OF MANUFACTURING THEM

H01M4/02 (2006.01)
H01M4/38 (2006.01)
H01M4/04 (2006.01)
H01M10/36 (2006.01)

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)

日本東京都港區港南1丁目7番1號

1-7-1 KONAN, MINATO-KU, TOKYO, 108-0075, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 中井 秀樹
NAKAI, HIDEKI
2. 井原 將之
IHARA, MASAYUKI
3. 山口 裕之
YAMAGUCHI, HIROYUKI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 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；2007年07月23日；特願2007-190977

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】

本發明係關於一種在陽極集電器上具有陽極活性材料層之陽極、使用該陽極之電池及其製造方法。

本發明含有與2008年7月23日在日本專利局(Japanese Patent Office)申請之日本專利申請案JP 2007-190977相關之標的物，該案之全部內容以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

近年來，攜帶型電子裝置(諸如組合相機(錄像機)、數位靜態相機、移動電話、個人數位助理及筆記本型個人電腦)已廣泛使用，且強烈需要減小其尺寸及重量且實現其長壽命。因此，已發展能夠提供高能量密度之電池(尤其輕量二次電池)作為攜帶型電子裝置之電源。

特別地，非常期望使用鋰嵌入及脫嵌進行充電及放電反應之二次電池(所謂鋰離子二次電池)，此係因為與鉛電池及鎳鎘電池之能量密度相比，該二次電池提供更高之能量密度。鋰離子二次電池包括陰極、陽極及電解溶液。碳材料已廣泛用作陽極之活性材料(陽極活性材料)。

近年來，隨著高效能攜帶型電子裝置之發展，需要進一步改良電池容量。因此，已考慮使用矽、錫或其類似物來代替碳材料作為陽極活性材料(例如，參考美國專利第4950566號)。因為矽之理論容量(4199 mAh/g)及錫之理論容量(994 mAh/g)顯著高於石墨之理論容量(372 mAh/g)，所以期望電池容量藉此而高度改良。

然而，在使用矽或其類似物作為陽極活性材料之鋰離子二次電池中，已存在以下問題。嵌入鋰之陽極活性材料在充電時經高度活化，且因此電解溶液易於分解且鋰易於失活。因此，當重複充電及放電時，放電容量易於降低，且因此難以獲得充分之週期特性。

為改良由週期特性所代表之電池特徵，已提議各種技術。特定言之，已瞭解一種在陽極表面上形成諸如碳酸鋰及氟化鋰之塗層作為惰性層的技術(例如，參見日本未審查專利申請公開案第2005-166469號)。此外，已瞭解一種將鏈狀二磺酸酐、環狀磺酸/羧酸酐或其類似物作為添加劑添加至電解溶液中之技術(例如，參見日本未審查專利申請公開案第10-189041號、第2002-008718號、第2002-313418號及第2005-502179號)。

【發明內容】

近期攜帶型電子裝置之高效能及多功能日益發展。因此，存在二次電池之充電及放電頻繁重複的趨勢且因此電解溶液之分解反應傾向於易於進行。因此，已期待對二次電池之週期特性的進一步改良。

鑒於上文，在本發明中，需要提供一種能夠改良週期特性之陽極及電池及其製造方法。

根據本發明之一實施例，提供一種在提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上包括塗層之陽極。陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料。塗層含有具有硫及氧之金屬

鹽。根據本發明之一實施例，提供一種製造陽極之方法，其中在陽極集電器上形成含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料的陽極活性材料層之後，藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽的溶液在陽極活性材料層上形成塗層。

根據本發明之一實施例，提供一種包括陰極、陽極及電解溶液之電池。陽極在提供於陽極集電器上之陽極活性材料上具有塗層。陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料。塗層含有具有硫及氧之金屬鹽。根據本發明之一實施例，提供一種製造包括陰極、陽極及電解溶液之電池的方法，其中陽極在提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上具有塗層。在該方法中，在陽極集電器上形成含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料的陽極活性材料層之後，藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽的溶液在陽極活性材料層上形成塗層。

根據本發明之另一實施例，提供一種包括陰極、陽極及電解溶液之電池。陽極具有提供於陽極集電器上之陽極活性材料層。陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料。電解溶液含有具有磺基之化合物。藉由在充電及放電後使用飛行時間次級離子質譜對陽極進行表面分析來獲得選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及

SO₂⁻組成之群之離子的至少一個峰。

根據本發明實施例之陽極及其製造方法或電池及其製造方法，陽極之陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料。在此狀況下，在充電及放電之前於陽極活性材料層上形成含有具有硫及氧之金屬鹽之塗層的狀況下，陽極之化學穩定性得以改良且因此抑制電解溶液之分解反應。另外，在電解溶液中含有具有磺醯基之化合物的狀況下，一旦進行充電及放電，即在陽極活性材料層上形成含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層。在此狀況下，藉由在充電及放電後使用飛行時間次級離子質譜對陽極進行表面分析來獲得選自由正次級離子(Li₃SO₄⁺、Li₃SO₃⁺、Li₂SO₃⁺及Li₂SO₂⁺)及負次級離子(LiSO₄⁻、LiSO₃⁻、SO₃⁻及SO₂⁻)組成之群之離子的至少一個峰，且因此抑制電解溶液之分解反應。因此，週期特性可得以改良。在此狀況下，因為塗層係藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液而形成，所以與使用需要特定環境條件(諸如，減壓環境)之方法的狀況相比，可易於形成有利之塗層。

本發明之其他及進一步目標、特徵及優點自以下描述將更完全顯而易見。

【實施方式】

下文中將參考圖式詳細描述本發明之實施例。

第一實施例

圖1顯示根據本發明之第一實施例之電池的橫截面結

構。電池為(例如)鋰離子二次電池，其中陽極電容量係基於作為電極反應物之鋰的嵌入及脫嵌來表示。本發明之陽極應用於下述二次電池。

在二次電池中，呈近似空心圓筒形狀之電池殼11中含有螺旋纏繞電極體20及一對絕緣板12及13，在該螺旋纏繞電極體20中陰極21與陽極22由其間之隔板23分層且螺旋纏繞。電池殼11係由(例如)鍍鎳鐵製成。電池殼11之一端閉合，且其另一端打開。該對絕緣板12及13分別垂直於纏繞外圍面排列，以便使螺旋纏繞電極體20夾在絕緣板12與13之間。使用圓筒狀電池殼11之電池結構稱為圓筒型。

在電池殼11之開口端，電池蓋14及提供於電池蓋14內部之安全閥機構15及正溫度係數(PTC)裝置16藉由以墊片17填塞來連接。因此使電池殼11內部密封。電池蓋14(例如)由類似於電池殼11之材料製成。安全閥機構15經由PTC裝置16與電池蓋14電連接。若由於內部短路、外部加熱或其類似情況使電池內壓達到某一位準或更大，則圓盤15A翻轉以切斷電池蓋14與螺旋纏繞電極體20之間的電連接。PTC裝置16藉由增加與上升溫度有關之電阻來限制電流以防止由大電流引起之異常發熱。墊片17係由(例如)絕緣材料製成且其表面塗有瀝青。

中心銷24可嵌在螺旋纏繞電極體20之中心。在螺旋纏繞電極體20中，由鋁或其類似物製成之陰極引線25連接至陰極21，且由鎳或其類似物製成之陽極引線26連接至陽極22。陰極引線25藉由焊接至安全閥機構15而與電池蓋14電

連接。陽極引線26經焊接且與電池殼11電連接。

圖2顯示圖1中所示之螺旋纏繞電極體20的放大部分。

陰極21具有(例如)具有一對相對面之陰極集電器21A及提供於陰極集電器21A之兩面上的陰極活性材料層21B。陰極活性材料層21B可僅提供於陰極集電器21A之單一面上。

陰極集電器21A係由(例如)金屬材料(諸如鋁、鎳及不鏽鋼)製成。陰極活性材料層21B含有一或多種能夠嵌入及脫嵌作為電極反應物之鋰的陰極材料作為陰極活性材料。陰極活性材料層21B可根據需要含有電導體、黏合劑或其類似物。

陰極材料為(例如)含鋰化合物，諸如氧化鋰、硫化鋰、含鋰之嵌入化合物及磷酸鋰化合物。特別地，含鋰及過渡金屬元素之複合氧化物或含鋰及過渡金屬元素之磷酸鹽化合物為較佳的。特定言之，含有選自由鈷、鎳、錳、鐵、鋁、鈮及鈦組成之群之至少一者作為過渡金屬元素的化合物係較佳的，因為藉此獲得高能量密度。其化學式係由(例如) $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在該式中，M1及M2代表一或多種過渡金屬元素。x及y之值根據電池之充電及放電狀態而變化，且一般在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 及 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 之範圍內。

列舉(例如)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($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2 (z < 1)$)、鋰-鎳-鈷-錳複合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2 (v+w < 1)$)、

具有尖晶石型結構之鋰-錳複合氧化物(LiMn_2O_4)及其類似物作為含有鋰及過渡金屬元素之複合氧化物。特別地，含鎳複合氧化物為較佳的，因為藉此獲得高電容量及優良週期特性。列舉(例如)鋰-鐵磷酸鹽化合物(LiFePO_4)、鋰-鐵-錳磷酸鹽化合物($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4(u<1)$)或其類似物作為含有鋰及過渡金屬元素的磷酸鹽化合物。

除上述化合物外，舉例而言，陰極活性材料層21B可含有其他金屬化合物、聚合物化合物或其類似物作為陰極活性材料。列舉(例如)氧化物(諸如氧化鈦、氧化釩及二氧化錳)、二硫化物(諸如二硫化鐵、二硫化鈦及二硫化鉬)及硫族化物(諸如硒化鉍)作為其他金屬化合物。列舉(例如)聚苯胺、聚噻吩或其類似物作為聚合物化合物。

列舉(例如)碳材料(諸如石墨、碳黑、乙炔黑及科琴黑(Ketjen black))作為電導體。可單獨使用該碳材料或可藉由混合來使用其複數者。電導體可為金屬材料、導電聚合物或其類似物，只要該材料具有導電性即可。

列舉(例如)合成橡膠(諸如苯乙烯-丁二烯橡膠、氟化橡膠及乙烯丙烯二烯)或聚合物材料(諸如聚偏二氟乙烯)作為黏合劑。可單獨使用其一者或可藉由混合來使用其複數者。

陽極22具有具有一對相對面之陽極集電器22A、提供於陽極集電器22A之兩面上的陽極活性材料層22B及提供於陽極活性材料層22B上之塗層22C。陽極活性材料層22B可僅提供於陽極集電器22A之單一面上。塗層22C亦可僅提

供於陽極活性材料層22B之單一面上。

陽極集電器22A較佳由具有有利電化學穩定性、導電性及機械強度之金屬材料製成。列舉(例如)銅、鎳、不鏽鋼及其類似物作為金屬材料。特別地，銅為較佳的，因為藉此獲得高導電性。

陽極活性材料層22B含有一或多種能夠嵌入及脫嵌作為電極反應物之鋰且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者作為元素之陽極材料作為陽極活性材料，此係因為藉此獲得高能量密度。陽極活性材料層22B可根據需要含有電導體、黏合劑或其類似物。

陽極材料可為金屬元素或非金屬元素之單質、合金或化合物，或可為至少部分地具有其一或多相之材料。除由兩種或兩種以上金屬元素構成之合金以外，本發明中之"合金"包括含有一或多種金屬元素及一或多種非金屬元素之合金。此外，本發明中之"合金"可含有非金屬元素。其質地包括固體溶液、共晶體(共晶混合物)、金屬間化合物及其兩種或兩種以上共存之質地。

列舉(例如)能夠與鋰形成合金之金屬元素或非金屬元素作為上述金屬元素或上述非金屬元素。特定言之，列舉鎂、硼、鋁、鎳、銦、矽、鍺(Ge)、錫、鉛(Pb)、鈹、鎘(Cd)、銀、鋅、鈦、鈳、釷(Y)、鈀(Pd)、鉑(Pt)及其類似物。特別地，選自由矽及錫組成之群之至少一者為較佳的。矽及錫具有嵌入及脫嵌鋰之高能力，且因此提供高能量密度。

列舉(例如)矽之單質、合金或化合物、錫之單質、合金或化合物或至少部分地具有其一或多相之材料作為含有矽與錫中至少一者之陽極材料。可單獨使用其任一者或可藉由混合來使用其複數者。

列舉(例如)含有單質矽作為主體之材料作為具有單質矽之陽極材料。含有該種陽極材料之陽極活性材料層22B具有(例如)其中氧及除矽以外之第二元素存在於單質矽層之間的結構。陽極活性材料層22B中矽及氧之總含量較佳為50 wt%或50 wt%以上，且特定言之，單質矽之含量較佳為50 wt%或50 wt%以上。列舉(例如)鈦、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銮、銀、鎂、鋁、鍺、錫、鉍、銻(Sb)及其類似物作為除矽以外之第二元素。含有含單質矽作為主體之材料的陽極活性材料層22B係藉由共蒸發矽及其他元素而形成。

列舉(例如)含有選自由錫、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、銮、銀、鈦、鍺、鉍、銻及鉻組成之群之至少一者作為除矽以外之第二元素的材料作為矽合金。列舉(例如)含有氧或碳之材料作為矽之化合物，且可含有上述除矽以外之第二元素。矽之合金或化合物之實例包括(例如)SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、SiO_v(0<v≤2)、SnO_w(0<w≤2)、LiSiO或其類似物。

列舉(例如)含有選自由矽、鎳、銅、鐵、鈷、錳、鋅、

銦、銀、鈦、鎢、鈹、銻及鉻組成之群之至少一者作為除錫以外之第二元素的材料作為錫合金。列舉(例如)含有氧或碳之化合物作為錫之化合物。化合物可含有上述除錫以外之第二元素。錫之合金或化合物之實例包括 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 或其類似物。

特定言之，作為含有矽與錫中至少一者之陽極材料，例如含有除作為第一元素之錫以外的第二元素及第三元素之材料為較佳的。第二元素為選自由鈷、鐵、鎂、鈦、鈮、鉻、錳、鎳、銅、鋅、鎳、鋳、鈳、鈮、鉬、銀、銦、銻、鉛、鋁、鎢、鈹及矽組成之群之至少一者。第三元素為選自由硼、碳、鋁及磷組成之群之至少一者。當含有第二元素及第三元素時，獲得高能量密度。

特別地，具有錫、鈷及碳之其中碳含量在 9.9 wt% 至 29.7 wt% 範圍內且鈷與錫及鈷總量之比率 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 在 30 wt% 至 70 wt% 範圍內的含 SnCoC 之材料為較佳的。在該組成範圍內，獲得高能量密度。

含 SnCoC 之材料可根據需要另外含有其他元素。例如矽、鐵、鎳、鉻、銦、鈮、鎢、鈦、鉬、鋁、磷、鎳、鈹或其類似物作為其他元素係較佳的。可含有其中兩者或兩者以上，因為能量密度藉此得以進一步改良。

含 SnCoC 之材料具有含有錫、鈷及碳之相。該相較佳具有低結晶結構或非晶形結構。此外，在含 SnCoC 之材料中，作為元素之碳的至少部分較佳與作為另一元素之金屬元素或非金屬元素鍵結。藉此抑制錫或其類似物之黏附或

結晶。

可藉由(例如)將各元素之原材料混合，將所得混合物在電爐、高頻感應爐、電弧熔爐或其類似物中溶解且接著使所得物固化來形成含SnCoC之材料。另外，可藉由各種霧化方法(諸如氣體霧化及水霧化)、各種滾軋方法或使用機械化學反應之方法(諸如，機械熔合法及機械研磨法)來形成含SnCoC之材料。特別地，含SnCoC之材料較佳係藉由使用機械化學反應之方法來形成，因為藉此陽極活性材料具有低結晶結構或非晶形結構。對於使用機械化學反應之方法而言，例如可使用諸如行星式球磨機設備及attliter之設備。

列舉(例如)X射線光電子光譜法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)作為用於檢查元素鍵結狀態之量測方法。在XPS中，在石墨之狀況下，在進行能量校準以便在84.0 eV下獲得金原子之4f軌道(Au4f)峰的設備中觀測到在284.5 eV下之碳的1s軌道(C1s)峰。在表面污染碳之狀況下，觀測到在284.8 eV下之峰。同時，在碳元素之更高電荷密度的狀況下，例如當碳與金屬元素或非金屬元素鍵結時，在低於284.5 eV之區域中觀測到C1s峰。亦即，當在低於284.5 eV之區域中觀測到針對含SnCoC之材料所獲得之C1s複合波之峰時，含SnCoC之材料中所含之碳的至少部分與作為其他元素之金屬元素或非金屬元素鍵結。

在XPS中，例如C1s之峰係用於校正光譜之能量軸。因為表面污染碳一般存在於表面上，所以將表面污染碳之

C1s峰設定在284.8 eV(其係用作能量參考)。在XPS中，獲得呈包括表面污染碳之峰及含SnCoC之材料中碳之峰之形式之C1s峰波形。因此，舉例而言，藉由使用市售軟體進行分析，將表面污染碳之峰與含SnCoC之材料中碳之峰分離。在波形分析中，將存在於最低結合能側上之主峰的位置設定為能量參考(284.8 eV)。

可藉由(例如)氣相沈積法、液相沈積法、噴霧法、燃燒法或兩種或兩種以上該等方法之組合來形成使用含有矽之單質、合金或化合物、錫之單質、合金或化合物或至少部分地具有其一或多相之材料的陽極材料之陽極活性材料層22B。在此狀況下，陽極集電器22A與陽極活性材料層22B較佳在其至少部分界面中熔合。特定言之，在其界面處，陽極集電器22A之元素可擴散於陽極活性材料層22B中；或陽極活性材料層22B之元素可擴散於陽極集電器22A中；或該等元素可擴散於彼此中。因此，由於與充電及放電有關之陽極活性材料層22B之膨脹及收縮而引起的損壞受到抑制，因而陽極集電器22A與陽極活性材料層22B之間的電導率得以改良。

列舉(例如)物理沈積法或化學沈積法作為氣相沈積法。特定言之，列舉真空蒸發法、濺鍍法、離子電鍍法、雷射切除法、熱化學氣相沈積(CVD)法、電漿CVD法及其類似方法。可使用諸如電解電鍍及無電極電鍍之已知技術作為液相沈積法。燃燒法為(例如)一種將與黏合劑或其類似物混合之顆粒狀陽極活性材料分散於溶劑中且用所得物塗佈

陽極集電器且接著在高於黏合劑或其類似物熔點之溫度下提供熱處理的方法。對於燃燒法而言，亦可用已知技術，諸如氣氛燃燒法、反應燃燒法及熱壓燃燒法。

除上述之外，舉例而言，陽極活性材料層 22B 可含有碳材料作為能夠嵌入及脫嵌鋰之材料。列舉(例如)可石墨化之碳、(002)平面之間距為 0.37 nm 或 0.37 nm 以上之不可石墨化之碳、(002)平面之間距為 0.34 nm 或 0.34 nm 以下之石墨及其類似物作為碳材料。更特定言之，列舉熱解碳、焦炭、玻璃狀碳纖維、有機聚合物化合物燃燒體、活性碳、碳黑或其類似物。在上述中，焦炭包括瀝青焦炭、針狀焦炭、石油焦炭及其類似物。有機聚合物化合物燃燒體係藉由在適當溫度下燃燒及碳化酚系樹脂、呋喃樹脂或其類似物而獲得。在碳材料中，與鋰嵌入及脫嵌有關之晶體結構的變化非常小。因此，藉由使用碳材料，獲得高能量密度且獲得優良週期特性。此外，碳材料亦充當電導體，且因此較佳使用碳材料。碳材料之形狀可為纖維狀、球形、粒狀及鱗片狀中之任一者。

此外，舉例而言，陽極活性材料層 22B 可含有金屬氧化物、聚合物化合物及其類似物作為能夠嵌入及脫嵌鋰之材料。列舉(例如)氧化鐵、氧化鈮、氧化鉬或其類似物作為金屬氧化物。列舉(例如)聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯或其類似物作為聚合物化合物。

作為陽極活性材料，陽極材料可單獨使用，或可藉由混合來使用陽極材料與上述碳材料，只要包括具有金屬元素

與非金屬元素中至少一者之陽極材料即可。

在二次電池中，較佳藉由調節陰極活性材料之量及能夠嵌入及脫嵌鋰之陽極活性材料之量，使得陽極活性材料之充電容量大於陰極活性材料之充電容量。

電導體及黏合劑之類型類似於陰極21中所述之彼等類型。當陰極21與陽極22螺旋纏繞時，具有可撓性之苯乙烯-丁二烯橡膠、氟化橡膠或其類似物為較佳的。

塗層22C可覆蓋陽極活性材料層22B之整個表面或可覆蓋其部分。然而，塗層22C較佳覆蓋其大部分。此時，塗層22C之部分可侵入陽極活性材料層22B中。當塗層22C提供於陽極活性材料層22B上時，陽極22之化學穩定性得以改良，且因此抑制充電及放電時電解溶液之分解反應。

塗層22C可含有一或多種具有硫及氧作為元素之金屬鹽。

按陰離子類型分類，列舉(例如)硫酸氫鹽、次硫酸鹽或硫代硫酸鹽、藉由以鹵素取代其至少部分氫而獲得之鹽(例如氟代硫酸鹽)及其類似物作為金屬鹽。特別地，硫酸氫鹽、次硫酸鹽及硫代硫酸鹽中之至少一者為較佳的，且次硫酸鹽更佳，因為藉此陽極22之化學穩定性得以進一步改良。

按陽離子類型分類，雖然金屬鹽之類型不受特別限制，但與作為電極反應物之鋰為相同類型之金屬鹽(鋰鹽)為較佳的。在此狀況下，與金屬鹽為除鋰以外之金屬之鹽的狀況相比，陽極22之化學穩定性得以進一步改良。

金屬鹽之特定實例包括硫酸鋰(Li_2SO_4)、次硫酸鋰(Li_2SO_3)或硫代硫酸鋰($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)及其類似物。該等金屬鹽可單獨使用或可藉由混合來使用其複數者。

特定言之，因為塗層 22C 提供於陽極活性材料層 22B 上，所以較佳藉由使用飛行時間次級離子質譜(TOF-SIMS)對陽極 22 進行表面分析來獲得由塗層 22C 之存在所引起之特定次級離子峰。特定次級離子為選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^- 組成之群的至少一者。

在此狀況下，作為在輻射 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)作為初級離子時所偵測之正次級離子的偵測量(離子計數)， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數較佳為 10000 或 10000 以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數較佳為 9000 或 9000 以上。因此，陽極 22 之化學穩定性得以改良。

列舉(例如)液相沈積法(諸如塗佈法及浸漬法(所謂浸塗法))、氣相沈積法(諸如蒸發法、濺鍍法及化學氣相沈積(CVD)法)或其類似方法作為形成塗層 22C 之方法。該等方法中之一者可單獨使用或可一起使用其複數者。特別地，使用含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液的液相沈積法為較佳的，此係因為藉此可易於形成具有優良化學穩定性之有利塗層 22C。雖然上述金屬鹽溶解於其中之溶劑並不受特別限制，但水為較佳的。水具有高極性。因此，水易於溶解金屬鹽。此外，因為在此狀況下形成水性塗層 22C，所以當與以非水性溶劑為主之電解溶液組合使用時，塗層 22C

幾乎不溶解。

圖3顯示圖2中所示之陰極21及陽極22的平面結構。在圖3中，形成陰極21之陰極活性材料層21B的範圍具備半色調網點，且形成陽極22之陽極活性材料層22B及塗層22C的範圍具備半色調網點。

在二次電池中，舉例而言，陰極活性材料層21B部分提供於陰極集電器21A上，而陽極活性材料層22B提供於陽極集電器22A之整個區域上。在此狀況下，塗層22C(例如)提供於陽極活性材料層22B之整個區域上，亦即塗層22C提供於與陰極活性材料層21B相對之區域R1及不與陰極活性材料層21B相對之區域R2兩者中。

隔板23將陰極21與陽極22分離，防止由於兩電極接觸而引起電流短路，且傳送鋰離子。隔板23係由(例如)用合成樹脂(諸如聚四氟乙烯、聚丙烯及聚乙烯)製成之多孔薄膜或陶瓷多孔薄膜製成。隔板23可具有其中兩種或兩種以上上述多孔薄膜分層之結構。特別地，由聚烯烴製成之多孔薄膜為較佳的，此係因為該薄膜具有優良之短路預防作用且可藉由斷路效應改良電池安全性。特定言之，聚乙烯為較佳的，此係因為聚乙烯在100°C至160°C下提供斷路效應且具有優良之電化學穩定性。此外，聚丙烯亦為較佳的。此外，只要保證化學穩定性，即可使用由與聚乙烯或聚丙烯共聚合或摻合所形成之樹脂。

使呈液體電解質形式之電解溶液滲透於隔板23中。電解溶液含有溶劑及溶解於溶劑中之電解質鹽。

溶劑含有(例如)一或多種非水性溶劑，諸如有機溶劑。列舉(例如)碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、N-甲基噁唑啉酮、硝基甲烷、硝基乙烷、環丁砜、二甲亞砜、磷酸三甲酯、亞硫酸乙二酯、雙三氟甲基磺醯亞胺、三甲基己基銨及其類似物作為非水性溶劑。特別地，碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸乙基甲酯中之至少一者為較佳的。因此，獲得優良電容量、優良週期特性及優良儲存特徵。在此狀況下，特定言之，高黏度(高介電常數)溶劑(例如，比電容量 $\epsilon \geq 30$)(諸如碳酸乙二酯及碳酸丙二酯)與低黏度溶劑(例如，黏度 $\leq 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)(諸如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯及碳酸二乙酯)之混合物為較佳的。因此，電解質鹽之解離特性及離子遷移率得以改良，且因此獲得更高效應。

溶劑較佳含有具有不飽和鍵之環狀酯碳酸酯、具有鹵素作為元素之鏈狀酯碳酸酯、具有鹵素作為元素之環狀酯碳酸酯或其類似物，此係因為藉此週期特性得以改良。列舉(例如)碳酸伸乙烯酯、乙烯基伸乙基碳酸酯及其類似物作為具有不飽和鍵之環狀酯碳酸酯。列舉(例如)碳酸氟甲基甲酯、雙(氟甲基)碳酸酯、碳酸二氟甲基甲酯及其類似物

作為具有鹵素之鏈狀酯碳酸酯。列舉(例如)4-氟-1,3-二氧戊環-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊環-2-酮及其類似物作為具有鹵素之環狀酯碳酸酯。可單獨使用其一者或可藉由混合來使用其複數者。

電解質鹽含有(例如)一或多種輕金屬鹽，諸如鋰鹽。列舉(例如)六氟磷酸鋰(LiPF_6)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、高氯酸鋰(LiClO_4)、六氟砷酸鋰(LiAsF_6)、雙(五氟乙烷磺基)鹽亞胺鋰($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、三氟甲烷磺酸鋰(LiCF_3SO_3)、雙(三氟甲烷磺基)鹽亞胺鋰($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、參(三氟甲烷磺基)甲基化鋰($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、氯化鋰(LiCl)、溴化鋰(LiBr)及其類似物作為鋰鹽。藉此獲得優良電容量、優良週期特性及優良儲存特徵。特別地，六氟磷酸鋰為較佳的，因為內電阻降低且因此獲得更高效應。

電解質鹽之含量較佳在每公斤溶劑0.3 mol至3.0 mol之範圍內。在含量不超出此範圍之狀況下，離子傳導率降低且因此存在可能無法獲得足夠電池容量之可能性。

在二次電池中，充電時，例如鋰離子經由隔板23中所滲透之電解溶液而自陰極21脫嵌且嵌入陽極22中。同時，放電時，例如鋰離子經由隔板23中所滲透之電解溶液而自陽極22脫嵌且嵌入陰極21中。

二次電池可(例如)藉由以下程序製造。

首先，藉由在陰極集電器21A之兩面上形成陰極活性材料層21B來形成陰極21。當形成陰極活性材料層21B時，將(例如)陰極活性材料粉末、電導體及黏合劑混合以製備

陰極混合物，將其分散於溶劑中以形成糊狀陰極混合物漿料。隨後，用陰極混合物漿料均勻塗佈陰極集電器21A。在所得物乾燥之後，藉由滾壓機將所得物壓縮成形。

此外，藉由在陽極集電器22A之兩面上形成陽極活性材料層22B且接著在陽極活性材料層22B上形成塗層22C來形成陽極22。當形成陽極活性材料層22B時，例如藉由使用氣相沈積法將陽極活性材料沈積於陽極集電器22A上。當形成(例如)呈含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液形式的塗層22C時，製備金屬鹽溶解於其中之水溶液。將其上形成有陽極活性材料層22B之陽極集電器22A浸入該溶液中數秒鐘，且接著拉出且在室溫下乾燥。另外，製備上述溶液且用該溶液塗佈陽極活性材料層22B之表面。此後，將所得物乾燥。

接著，藉由焊接使陰極引線25連接至陰極集電器21A，且藉由焊接使陽極引線26連接至陽極集電器22A。此後，將陰極21與陽極22以其間之隔板23螺旋纏繞以形成螺旋纏繞電極體20。隨後，將陰極引線25之末端焊接至安全閥機構15，且將陽極引線26之末端焊接至電池殼11。此後，當螺旋纏繞電極體20夾在一對絕緣板12與13之間時，螺旋纏繞電極體20含於電池殼11中。隨後，將電解溶液注入電池殼11中，且滲透於隔板23中。最後，藉由以墊片17填塞，將電池蓋14、安全閥機構15及PTC裝置16固定在電池殼11之開口端。藉此製造二次電池。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之圓筒型二

次電池及其製造方法，在充電及放電之前，在陽極活性材料層22B上形成含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層22C。藉由使用TOF-SIMS對陽極22進行表面分析來獲得選自由正次級離子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+)及負次級離子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-)組成之群之離子的至少一個峰。因此，與不形成塗層22C之狀況相比，陽極22之化學穩定性得以改良且電解溶液之分解反應受到抑制。因此，即使重複充電及放電時，電解溶液仍幾乎不分解。因此改良週期特性。

在此狀況下，因為藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液形成塗層22C，特定言之，因為使用利用上述溶液之諸如浸漬處理及塗佈處理的簡單處理，所以與使用需要特定環境條件(諸如減壓環境)之方法的狀況相比，可更易於形成有利之塗層22C。

特定言之，因為在充電及放電之前在陽極活性材料層22B上形成塗層22C，所以塗層22C之固定特徵、物理耐久性及其類似特徵比在充電及放電時形成塗層22C之狀況改良得更多。因此，進一步改良週期特性。此外，當藉由使用水溶液作為上述溶液形成塗層22C時，在與以非水性溶劑為主之電解溶液組合使用的狀況下，塗層22C之抗溶解性得以改良。因此，進一步改良週期特性。

將描述上述二次電池之結構特徵。亦即，在如圖2及圖3所示之上述二次電池中，在形成陽極22之步驟中形成塗層22C且在二次電池充電及放電之前的階段中已形成塗層

22C。在此狀況下，如圖3中所示，當陽極活性材料層22B及塗層22C形成於陽極集電器22A之整個區域(兩區域R1及R2)上時，塗層22C即使在充電及放電後亦應保持在兩區域R1及R2中。

第二實施例

圖4顯示根據本發明之第二實施例之電池的分解透視結構。在電池中，陰極引線31及陽極引線32連接之螺旋纏繞電極體30主要含於薄膜包裝構件40中。電池為如第一實施例中之鋰離子二次電池。使用薄膜包裝構件40之電池結構稱為層壓薄膜型。

陰極引線31及陽極引線32分別沿同一方向自包裝構件40之內部導出至外部。陰極引線31係由(例如)金屬材料(諸如鋁)製成，且陽極引線32係由(例如)金屬材料(諸如銅、鎳及不鏽鋼)製成。構成陰極引線31及陽極引線32之金屬材料係呈(例如)薄板或篩網之形狀。

包裝構件40係由長方形鋁層壓薄膜製成，其中例如耐綸(nylon)薄膜、鋁箔及聚乙烯薄膜以此次序黏合在一起。在包裝構件40中，例如聚乙烯薄膜及螺旋纏繞電極體30係彼此相對，且各別外緣藉由熔融接合或黏著劑而彼此接觸。防止外界空氣進入之黏著薄膜41係插在包裝構件40與陰極引線31、陽極引線32之間。黏著薄膜41係由與陰極引線31及陽極引線32具有接觸特徵之材料製成，例如由聚烯烴樹脂(諸如聚乙烯、聚丙烯、經改質之聚乙烯及經改質之聚丙烯)製成。

包裝構件40可由具有其他結構之層壓薄膜、由聚丙烯或其類似物製成之聚合物薄膜或金屬薄膜代替上述三層鋁層壓薄膜而製成。

圖5顯示沿圖4中所示之螺旋纏繞電極體30的線V-V之橫截面結構。圖6顯示圖5中所示之螺旋纏繞電極體30的放大部分。在螺旋纏繞電極體30中，陰極33及陽極34由其間之隔板35及電解質36分層且接著螺旋纏繞。其最外圍由保護帶37來保護。

陰極33具有(例如)其中陰極活性材料層33B提供於陰極集電器33A之兩面上的結構。陽極34具有(例如)其中陽極活性材料層34B及塗層34C提供於陽極集電器34A之兩面上的結構。陰極集電器33A、陰極活性材料層33B、陽極集電器34A、陽極活性材料層34B、塗層34C及隔板35之結構分別類似於第一實施例中陰極集電器21A、陰極活性材料層21B、陽極集電器22A、陽極活性材料層22B、塗層22C及隔板23之彼等結構。

電解質36為所謂凝膠狀，其含有電解溶液及固持電解溶液之聚合物化合物。凝膠電解質為較佳，因為藉此獲得高離子傳導率(例如，在室溫下1 mS/cm或1 mS/cm以上)，且藉此防止電池漏電。

列舉(例如)醚聚合物化合物(諸如聚氧化乙烯及含有聚氧化乙烯之交聯體)、酯聚合物化合物(諸如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯聚合物化合物)或偏二氟乙烯之聚合物(諸如聚偏二氟乙烯及偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物)作為聚合

物化合物。可單獨使用其一者或可藉由混合來使用其複數者。特定言之，根據氧化還原穩定性，氟化聚合物化合物（諸如偏二氟乙烯聚合物）或其類似物為較佳的。雖然電解溶液中聚合物化合物之添加量根據其間之相容性而變化，但較佳在 5 wt% 至 50 wt% 之範圍內。

電解溶液之組成類似於上述第一實施例中電解溶液之組成。然而，在此實施例中，溶劑意謂不僅包括液體溶劑而且亦包括具有能夠解離電解質鹽之離子傳導率之溶劑的廣泛概念。因此，當使用具有離子傳導率之聚合物化合物時，該聚合物化合物亦包括在溶劑內。

可直接使用電解溶液代替其中藉由聚合物化合物固持電解溶液之電解質 36。在此狀況下，電解溶液滲透於隔板 35 中。

在二次電池中，充電時，例如鋰離子經由電解質 36 而自陰極 33 脫嵌且嵌入陽極 34 中。同時，放電時，鋰離子經由電解質 36 而自陽極 34 脫嵌且嵌入陰極 33 中。

包括凝膠電解質 36 之二次電池可（例如）藉由以下三種製造方法來製造。

在第一種製造方法中，首先，藉由類似於第一實施例中製造方法之程序，藉由在陰極集電器 33A 之兩面上形成陰極活性材料層 33B 來形成陰極 33，且藉由在陽極集電器 34A 之兩面上形成陽極活性材料層 34B 及塗層 34C 來形成陽極 34。隨後，製備含有電解溶液、聚合物化合物及溶劑之前驅體溶液。在用前驅體溶液塗佈陰極 33 及陽極 34 之後，

使溶劑揮發以形成凝膠電解質36。隨後，將陰極引線31及陽極引線32分別連接至陰極集電器33A及陽極集電器34A。隨後，將以電解質36形成之陰極33及陽極34以其間之隔板35分層以獲得層狀體。此後，將層狀體縱向螺旋纏繞，將保護帶37黏附至其最外圍以形成螺旋纏繞電極體30。最後，舉例而言，在螺旋纏繞電極體30夾在薄膜包裝構件40之兩片之間後，藉由熱熔融接合或其類似方法使包裝構件40之外緣接觸以使螺旋纏繞電極體30封閉。接著，將黏著薄膜41插在陰極引線31、陽極引線32與包裝構件40之間。藉此製造二次電池。

在第二種製造方法中，首先，將陰極引線31及陽極引線32分別連接至陰極33及陽極34。此後，將陰極33及陽極34以其間之隔板35分層且螺旋纏繞。將保護帶37黏附至其最外圍，且藉此形成呈螺旋纏繞電極體30之前驅體的螺旋纏繞體。隨後，在將螺旋纏繞體夾在薄膜包裝構件40之兩片之間後，將除一側以外之最外圍熱熔融接合以獲得袋形狀態，且使螺旋纏繞體含於袋樣包裝構件40中。隨後，製備用於含有電解溶液、作為聚合物化合物之原料的單體、聚合引發劑及(若必要)其他材料(諸如聚合抑制劑)之電解質的物質組合物，將其注入袋樣包裝構件40中。此後，藉由熱熔融接合或其類似方法將包裝構件40之開口密封。最後，使單體熱聚合以獲得聚合物化合物。藉此形成凝膠電解質36。因此，製造二次電池。

在第三種製造方法中，首先，以與上述第一種製造方法

相同之方式，形成螺旋纏繞體且使其含於袋樣包裝構件40中，例外之處在於使用兩面均塗有聚合物化合物之隔板35。列舉(例如)含有偏二氟乙烯作為組份之聚合物(亦即，均聚物、共聚物、多組份共聚物)及其類似物作為隔板35所塗之聚合物化合物。特定言之，列舉聚偏二氟乙烯、含有偏二氟乙烯及六氟丙烯作為組份之二元共聚物、含有偏二氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯作為組份之三元共聚物及其類似物。作為聚合物化合物，除含有偏二氟乙烯作為組份之上述聚合物外，可使用另外一或多種聚合物化合物。隨後，製備電解溶液且將其注入包裝構件40中。此後，藉由熱熔融接合或其類似方法將包裝構件40之開口密封。最後，將所得物加熱，同時對包裝構件40施加重量，且藉由陰極33與陽極34之間之聚合物化合物使隔板35與陰極33及陽極34接觸。藉此使電解溶液滲透至聚合物化合物中，且使聚合物化合物膠凝以形成電解質36。因此，製造二次電池。

在第三種製造方法中，與第一種製造方法相比，改良溶脹特徵。此外，在第三種製造方法中，與第二種製造方法相比，作為聚合物化合物原料之單體、溶劑及其類似物幾乎不保持在電解質36中，且形成聚合物化合物之步驟可有利地予以控制。因此，在陰極33/陽極34/隔板35與電解質36之間獲得足夠之接觸特徵。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之層壓薄膜型二次電池及其製造方法，陽極34具有類似於上述第一實

施例之陽極22的結構。因此，改良週期特性。其他作用及其他效應類似於上述第一實施例之彼等作用及效應。

第三實施例

圖7顯示根據本發明之第三實施例之電池的橫截面結構。在二次電池中，陰極51含於包裝殼54中，且陽極52係黏結至包裝杯55，所得物以其間滲透有電解溶液之隔板53分層，且所得層狀體以墊片56填塞。二次電池為(例如)如上述第一實施例中之鋰離子二次電池。使用包裝殼54及包裝杯55之電池結構稱為硬幣型。

包裝殼54、包裝杯55及墊片56之結構分別類似於上述第一實施例中之電池殼11及墊片17的結構。

陰極51具有(例如)其中陰極活性材料層51B提供於陰極集電器51A之單一面上的結構。陽極52具有(例如)其中陽極活性材料層52B及塗層52C提供於陽極集電器52A上之結構。陰極集電器51A、陰極活性材料層51B、陽極集電器52A、陽極活性材料層52B、塗層52C、隔板53及電解溶液之結構分別類似於上述第一實施例中之陰極集電器21A、陰極活性材料層21B、陽極集電器22A、陽極活性材料層22B、塗層22C、隔板23及電解溶液的彼等結構。

二次電池可(例如)藉由以下程序來製造。首先，藉由類似於上述第一實施例中製造方法之程序，藉由在陰極集電器51A上形成陰極活性材料層51B來形成陰極51，且藉由在陽極集電器52A上形成陽極活性材料層52B及塗層52C來形成陽極52。隨後，陰極51及陽極52經沖孔成具有給定直

徑之小球。最後，使陰極51含於包裝殼54中，且使陽極52黏結至包裝杯55，所得物以其間滲透有電解溶液之隔板53分層，且層狀體以墊片56填塞。藉此製造二次電池。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之硬幣型二次電池及其製造方法，陽極52具有類似於上述第一實施例之陽極22的結構。因此，改良週期特性。其他作用及其他效應類似於上述第一實施例之彼等作用及效應。

第四實施例

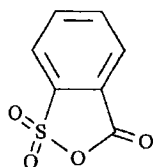
圖8為根據本發明之第四實施例及對應於圖2之電池主要部分的橫截面結構。在該電池中，不同於其中塗層22C在充電及放電之前已形成於陽極活性材料層22B上的第一實施例之電池，塗層22C在充電及放電時形成於陽極活性材料層22B上。電池為具有與第一實施例之電池結構相同之結構的圓筒型鋰離子二次電池，例外之處描述如下。

在二次電池中，電解溶液含有具有磺醯基($>SO_2$)之化合物，而非在充電及放電之前的階段中在陽極活性材料層22B上形成塗層22C。具有磺醯基之化合物在充電及放電時分解，且藉此隨後在陽極活性材料層22B上形成塗層22C。磺醯基之數目可為一或多個。此外，電解溶液中具有磺醯基之化合物的濃度可自動設定。

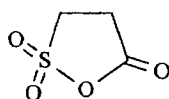
具有磺醯基之化合物可具有任何結構，只要該化合物具有磺醯基即可，但較佳為酸酐。因為酸酐具有抗還原性，所以藉此改良週期特性及溶脹特徵。列舉(例如)化學式1、化學式2及化學式3中所示之化合物作為具有磺醯基之化合

物。在上述化合物中，化學式1及化學式2中所示之化合物為磺酸/羧酸酐，且化學式3中所示之化合物為二磺酸酐。該等化合物可單獨使用或可藉由混合來使用其複數者。

化學式1



化學式2



化學式3

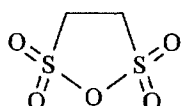


圖9顯示陰極21及陽極22之平面結構且對應於圖3。在圖9中，形成陰極21之陰極活性材料層21B的範圍具備淡半色調網點，形成陽極22之陽極活性材料層22B的範圍具備淡半色調網點，且陽極22之塗層22C具備深半色調網點。

在二次電池中，舉例而言，在陽極22中，陽極活性材料層22B係提供於區域R1及R2中，而塗層22C僅提供於區域R1中，此係因為塗層22C僅在充電及放電時形成於進行電極反應之區域(區域R1)中。然而，形成塗層22C之範圍未必僅限於區域R1。視充電及放電條件(例如，電流密度)及其類似物而定，亦可在靠近與區域R1之界面處的區域R2中形成塗層22C之部分。

在二次電池中，當進行充電及放電時，電解溶液中具有磺醯基之化合物分解。因此，如圖2中所示，在陽極活性材料層22B上形成含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層22C。用於形成塗層22C所需之足夠充電及放電數目為至少一次。因此，藉由在充電及放電後使用TOF-SIMS對陽極22進行表面分析來獲得選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^- 組成之群之離子的至少一個峰。在此狀況下，當 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)用作初級離子時， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數較佳為10000或10000以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數較佳為9000或9000以上。

可藉由類似於上述第一實施例之製造方法的程序來製造二次電池，例外之處在於具有磺醯基之化合物含於電解溶液中，而非在陽極活性材料層22B上形成塗層22C。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之圓筒型二次電池及其製造方法，電解溶液含有具有磺醯基之化合物。因此，當進行充電及放電時，塗層22C係形成於陽極活性材料層22B上。此外，藉由在充電及放電後使用TOF-SIMS對陽極22進行表面分析來獲得選自由正次級離子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+)及負次級離子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-)組成之群之離子的至少一個峰。因此，由於類似於第一實施例之電池的作用，週期特性得以改良。除以上描述以外之作用及效應類似於第一個實施例之電池的彼等作用及效應。

將描述上述二次電池之結構特徵。亦即，在上述二次電池中，如圖9中所示，塗層22C並非在形成陽極22之步驟中形成，而在二次電池首次充電及放電時形成塗層22C。在此狀況下，即使當陽極活性材料層22B形成於陽極集電器22A之整個區域(兩區域R1及R2)上時，塗層22C應僅存在於區域R1中。

第五實施例

圖10為根據本發明之第五實施例及對應於圖6之電池主要部分的橫截面結構。電池為具有類似於第二實施例之電池結構之結構的層壓薄膜型鋰離子二次電池，例外之處在於塗層34C並非在充電及放電之前形成於陽極活性材料層34B上，而如第四實施例中塗層34C係在充電及放電時形成於陽極活性材料層34上，且可藉由類似於第二實施例之製造方法的程序來製造。

在二次電池中，因為如第四實施例中電解溶液含有具有磺醯基之化合物，所以當進行充電及放電時，如圖6中所示，塗層34C係形成於陽極活性材料層34B上。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之層壓薄膜型二次電池及其製造方法，電解溶液含有具有磺醯基之化合物。因此，當進行充電及放電時，塗層34C形成於陽極活性材料層34B上。此外，藉由在充電及放電後使用TOF-SIMS對陽極22進行表面分析來獲得選自由正次級離子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+)及負次級離子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-)組成之群之離子的至少一個

峰。因此，由於類似於第一實施例之作用，週期特性得以改良。除以上描述以外之作用及效應類似於第一個實施例之電池的彼等作用及效應。

第六實施例

圖 11 顯示根據本發明之第六實施例且對應於圖 7 之電池的橫截面結構。電池為具有類似於第三實施例之電池結構之結構的硬幣型鋰離子二次電池，例外之處在於塗層 52C 並非在充電及放電之前形成於陽極活性材料層 52B 上，而如第四實施例中塗層 52C 係在充電及放電時形成於陽極活性材料層 52B 上，且可藉由類似於第三實施例之製造方法的程序來製造。

在二次電池中，因為如第四實施例中電解溶液含有具有磺醯基之化合物，所以當進行充電及放電時，如圖 7 中所示，塗層 52C 形成於陽極活性材料層 52B 上。

根據此實施例之陽極及其製造方法及使用其之硬幣型二次電池及其製造方法，電解溶液含有具有磺醯基之化合物。因此，當進行充電及放電時，塗層 52C 形成於陽極活性材料層 52B 上。此外，藉由在充電及放電後使用 TOF-SIMS 對陽極 22 進行表面分析來獲得選自由正次級離子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+) 及負次級離子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-) 組成之群之離子的至少一個峰。因此，由於類似於第一實施例之作用，週期特性得以改良。除以上描述以外之作用及效應類似於第一實施例之電池的彼等作用及效應。

實例

將詳細描述本發明之特定實例。

實例 1-1

作為上述電池之代表，圖7中所示之硬幣型鋰離子二次電池係藉由第三實施例中製造電池之方法來製造。

首先，形成陰極51。首先將碳酸鋰(Li_2CO_3)與碳酸鈷(CoCO_3)以0.5:1之莫耳比率混合。此後，將混合物在空氣中在900°C下燃燒5小時。藉此獲得鋰鈷複合氧化物(LiCoO_2)。隨後，將91重量份作為陰極活性材料之鋰鈷複合氧化物、6重量份作為電導體之石墨及3重量份作為黏合劑之聚偏二氟乙烯混合以獲得陰極混合物。此後，將陰極混合物分散於N-甲基-2-吡咯啉酮中以獲得糊狀陰極混合物漿料。隨後，用陰極混合物漿料均勻塗佈由鋁箔(厚度：20 μm)製成之陰極集電器51A，將其乾燥。此後，藉由滾壓機將所得物壓縮成形以形成陰極活性材料層51B。最後，將其上形成有陰極活性材料層51B之陰極集電器51A沖孔成具有15.5 mm直徑之小球。

隨後，形成陽極52。首先藉由使用電子束蒸發法將矽沈積於由銅箔(厚度：10 μm)製成之陽極集電器52A上而形成陽極活性材料層52B。隨後，將其上形成有陽極活性材料層52B之陰極集電器52A沖孔成具有16 mm直徑之小球。隨後，製備呈含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液形式的2%硫酸鋰水溶液。此後，將小球浸入溶液中歷時數秒鐘。最後，將小球自溶液中拉出，乾燥以形成塗層52C。

隨後，將陰極51、陽極52及由多微孔聚丙烯薄膜製成之隔板53分層以便使陰極活性材料層51B與陽極活性材料層52B以其間之隔板53而相對，且接著使所得層狀體含於包裝殼54中。隨後，將作為溶劑之碳酸乙二酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)混合以獲得混合物。此後，將作為電解質鹽之六氟磷酸鋰溶解於該混合物中以製備電解溶液。以重量比計，溶劑組成為EC:DEC=30:70，且電解溶液中六氟磷酸鋰之濃度為1 mol/kg。最後，在將電解溶液注入且滲透至隔板53中之後，將包裝杯55置於其上且用墊片56填塞所得物。因此，製造硬幣型二次電池。

實例 1-2 至 1-7

以與實例 1-1 相同之方式進程序，例外之處在於使用次硫酸鋰(實例 1-2)、硫代硫酸鋰(實例 1-3)、硫酸鋰與次硫酸鋰之混合物(實例 1-4)、硫酸鋰與硫代硫酸鋰之混合物(實例 1-5)、次硫酸鋰與硫代硫酸鋰之混合物(實例 1-6)或硫酸鋰、次硫酸鋰及硫代硫酸鋰之混合物(實例 1-7)作為具有硫及氧之金屬鹽。混合物之組成對於雙組份混合物而言為 1:1，且對於三組份混合物而言為 1:1:1。

比較實例 1

以與實例 1-1 相同之方式進程序，例外之處在於不形成塗層 52C。

當檢查實例 1-1 至 1-7 及比較實例 1 之二次電池的週期特性時，獲得表 1 中所示之結果。

在檢查週期特性中，在該氣氛中在 23℃ 下進行充電及放

電2次循環以量測放電容量，且接著在相同氣氛中連續進行充電及放電，直至循環總數為100次循環以量測放電容量。此後，計算放電容量滯留比(%)=(第100次循環時之放電容量/第2次循環時之放電容量) $\times 100$ 。當充電及放電條件為1次循環時，以1 mA/cm²之恆定電流密度進行充電直至電池電壓達到4.2 V，在4.2 V恆定電壓下連續進行充電直至電流密度達到0.02 mA/cm²。此後，以1 mA/cm²之恆定電流密度進行放電直至電池電壓達到2.5 V。

當檢查週期特性時，亦藉由使用TOF-SIMS對陽極52進行表面分析來檢查作為正次級離子代表之Li₃SO₄⁺及Li₃SO₃⁺的偵測量(離子計數)。使用TOF-SIMS V(由ION-TOF GmbH製造)作為分析設備。作為分析條件，初級離子為Bi³⁺(9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)，離子槍之加速電壓為25 keV，分析模式為聚束模式，照射離子之電流(以脈衝束量測)為0.3 pA，脈衝頻率為10 kHz，重量範圍為1 amu至800 amu，掃描範圍為200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ，且重量解析度M/ ΔM 為6800(C₂H₅⁺)及5900(CH₂⁺)。供參考，圖12及圖13顯示使用TOF-SIMS對實例1-7之二次電池進行表面分析之結果，且分別顯示正次級離子之分析結果及負次級離子之分析結果。

用於檢查週期特性及其類似物之上述程序及上述條件類似地應用於以下實例及比較實例。

表 1

	陽極活性材料層 (形成方法)	塗層	正次級離子之偵測量 (計數)		放電容量 滯留比 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
實例1-1	矽(蒸發法)	Li_2SO_4	678580	85037	79
實例1-2		Li_2SO_3	51021	1642011	80
實例1-3		$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10000	9000	77
實例1-4		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3$	530922	901103	81
實例1-5		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	239424	10833	80
實例1-6		$\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	11904	739821	79
實例1-7		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	399810	865498	83
比較實例1	矽(蒸發法)	-	-	-	27

如表 1 中所示，在其中形成塗層 52C 之實例 1-1 至 1-7 中，放電容量滯留比與其中不形成塗層 52C 之比較實例 1 相比增加大得多。在此狀況下，集中關注塗層 52C 之類型，放電容量滯留比傾向於以硫代硫酸鋰、硫酸鋰及次硫酸鋰之次序增加。

特定言之，在實例 1-1 至 1-7 中，如表 1、圖 12 及圖 13 中所示，藉由使用 TOF-SIMS 進行表面分析獲得正次級離子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+) 及負次級離子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-)。在此狀況下， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為 10000 或 10000 以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為 9000 或 9000 以上。同時，在其中不形成塗層 52C 之比較實例 1 中，藉由使用 TOF-SIMS 進行表面分析未獲得正次級離子。

因此，在本發明之二次電池中，證實在陽極含有矽(蒸發法)作為陽極活性材料之狀況下，當在陽極活性材料層

上形成含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層時，週期特性得以改良。在此狀況下，較佳藉由使用TOF-SIMS對陽極進行表面分析獲得正次級離子及負次級離子， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為10000或10000以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為9000或9000以上。此外，當使用次硫酸鋰作為具有硫及氧之金屬鹽時，週期特性得以進一步改良。

實例 2-1 及 2-2

以與實例 1-2 及 1-7 相同之方式進行程序，例外之處在於藉由使用燒結法形成陽極活性材料層 52B。當形成陽極活性材料層 52B 時，將 90 重量份作為陽極活性材料之矽粉(平均粒徑：1 μm)與 10 重量份作為黏合劑之聚偏二氟乙烯混合以獲得陽極混合物。此後，將陽極混合物分散於 N-甲基-2-吡咯啉酮中以獲得糊狀陽極混合物漿料。隨後，用陽極混合物漿料均勻塗佈陽極集電器 52A，將其乾燥。此後，藉由滾壓機將所得物壓縮成形，且接著在 400°C 下加熱 12 小時。

比較實例 2

以與比較實例 1 相同之方式進行程序，例外之處在於藉由使用如實例 2-1 及 2-2 中之燒結法形成陽極活性材料層 52B。

當檢查實例 2-1 及 2-2 及比較實例 2 之二次電池的週期特性及其類似特徵時，獲得表 2 中所示之結果。

表 2

	陽極活性材料層(形成方法)	塗層	正次級離子之偵測量 (計數)		放電容量 滯留比 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
實例2-1	矽(燒結法)	Li_2SO_3	48127	134215	40
實例2-2		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	291832	714266	43
比較實例2	矽(燒結法)	-	-	-	32

如表2中所示，當藉由使用燒結法形成塗層52C時，亦獲得類似於表1結果之結果。亦即，在其中形成塗層52C之實例2-1及2-2中， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為10000或10000以上， Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為9000或9000以上，且放電容量滯留比高於其中不形成塗層52C之比較實例2的放電容量滯留比。

因此，在本發明之二次電池中，證實當陽極含有矽(燒結法)作為陽極活性材料時亦改良週期特性。

實例3-1及3-2

以與實例1-2及1-7相同之方式進行程序，例外之處在於藉由使用含SnCoC之材料作為陽極活性材料形成陽極活性材料層52B。形成陽極活性材料層52B之程序如下。

首先，獲得含SnCoC之材料。首先將鈷粉、錫粉及鈹粉熔合以獲得鈷-錫-鈹合金粉，向其中添加碳粉。將所得物乾燥摻合。隨後，將20 g上述混合物連同約400 g具有9 mm直徑之剛玉一起裝入Ito Seisakusho CO., LTD之行星式球磨機的反應容器中。隨後，將反應容器內部以氬氣氛取代。此後，重複以250 rpm操作10分鐘及停止10分鐘，直

至總操作時間達成30小時。最後，將反應容器冷卻至室溫，且取出所合成之含SnCoC之材料。此後，藉由使用280目篩將粗粒自其移除。

對於所獲得之含SnCoC之材料，進行以下各種分析。首先，當分析含SnCoC之材料的組成時，錫含量為48 wt%，鈷含量為23 wt%，碳含量為20 wt%，且鈷與錫及鈷總量之比率為32.4 wt%。此刻，藉由感應耦合電漿(ICP)光發射光譜分析量測錫含量及鈷含量。藉由碳硫分析儀量測碳含量。其次，藉由X-射線繞射法分析含SnCoC之材料。因此，觀測到半寬在繞射角 $2\theta=20$ 至 50° 範圍內之繞射峰。第三，當藉由XPS分析含SnCoC之材料時，獲得如圖14中所示之峰P1。當分析峰P1時，獲得表面污染碳之峰P2及在低於峰P2之能量側上(低於284.5 eV之區域)含SnCoC之材料中C1s之峰P3。亦即，證實含SnCoC之材料中之碳與其他元素鍵結。

將80重量份作為陽極活性材料之含SnCoC之材料、11重量份作為電導體之石墨及1重量份作為電導體之乙炔黑及8重量份作為黏合劑之聚偏二氟乙烯混合以獲得陽極混合物。此後，將混合物分散於N-甲基-2-吡咯啉酮中以獲得糊狀陽極混合物漿料。此後，用陽極混合物漿料均勻塗佈陽極集電器52A，將其乾燥且藉由滾壓機壓縮成形以形成陽極活性材料層52B。

比較實例3

以與比較實例1相同之方式進行程序，例外之處在於如

實例 3-1 及 3-2 中藉由使用含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料形成陽極活性材料層 52B。

當檢查實例 3-1 及 3-2 及比較實例 3 之二次電池的週期特性及其類似特徵時，獲得表 3 中所示之結果。

表 3

	陽極活性材料層(形成方法)	塗層	正次級離子之偵測量(計數)		放電容量 滯留比 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
實例 3-1	含 SnCoC 之材料(塗佈法)	Li_2SO_3	19873	85331	53
實例 3-2		$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_3 + \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	98311	409831	56
比較實例 3	含 SnCoC 之材料(塗佈法)	-	-	-	48

如表 3 中所示，當藉由使用含 SnCoC 之材料形成陽極活性材料層 52B 時，亦獲得類似於表 1 結果之結果。亦即，在其中形成塗層 52C 之實例 3-1 及 3-2 中， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為 10000 或 10000 以上， Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為 9000 或 9000 以上，且放電容量滯留比高於其中不形成塗層 52C 之比較實例 3 的放電容量滯留比。

因此，在本發明之二次電池中，證實當陽極含有含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料時亦改良週期特性。

實例 4-1

以與實例 1-1 相同之方式進行程序，例外之處在於藉由第六實施例之製造方法在充電及放電時於陽極活性材料層 52B 上形成塗層 52C。在此狀況下，代替在充電及放電之前在陽極活性材料層 52B 上形成塗層 52C，將呈具有磺醯

基之化合物形式的化學式1中所示之化合物添加至電解溶液中，且藉此接著藉由使用充電及放電檢查週期特性，在陽極活性材料層52B上形成塗層52C。電解溶液中化學式1中所示化合物之含量為1 wt%。"wt%"意謂其中全部溶劑(排除化學式1中所示之化合物)為100 wt%之值(比率)。

實例4-2及4-3

以與實例4-1相同之方式進行程序，例外之處在於使用化學式2中所示之化合物(實例4-2)或化學式3中所示之化合物(實例4-3)作為具有磺醯基之化合物。

當檢查實例4-1至4-3之二次電池的週期特性及其類似特徵時，獲得表4中所示之結果。表4亦顯示比較實例1之結果。

表4

	陽極	電解溶液	正次級離子之偵測量(計數)		放電容量 滯留比(%)
	陽極活性材料層(形成方法)	具有磺醯基之化合物	Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
實例4-1	矽(蒸發法)	化學式1	149608	1500449	74
實例4-2		化學式2	184042	668580	80
實例4-3		化學式3	152287	163682	75
比較實例1	矽(蒸發法)	-	-	-	27

如表4中所示，當在充電及放電時形成塗層52C時，亦獲得類似於表1結果之結果。亦即，在其中形成塗層52C之實例4-1至4-3中，放電容量滯留比與其中不形成塗層52C之比較實例1之放電容量滯留比相比增加大得多。此外，如在圖13中所示之狀況下，藉由在充電及放電後使用TOF-

SIMS 進行表面分析獲得正次級離子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+) 及負次級離子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^-)，且 Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為 10000 或 10000 以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為 9000 或 9000 以上。

因此，在本發明之二次電池中，證實週期特性因以下原因而得以改良。亦即，當在陽極含有矽作為陽極活性材料之狀況下電解溶液含有具有磺醯基之化合物時，在充電及放電時於陽極活性材料層上形成含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層，且藉由在充電及放電後使用 TOF-SIMS 對陽極進行表面分析來獲得選自由正次級離子及負次級離子組成之群之離子的至少一個峰。在此狀況下，較佳 Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為 10000 或 10000 以上，且 Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為 9000 或 9000 以上。

在表 4 中，未揭示在陽極含有含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料之狀況下電解溶液含有具有磺醯基之化合物的實例。然而，由表 1 至表 3 之結果顯而易見，當於陽極活性材料層上提供塗層時，週期特性並不視陽極活性材料之類型而改良。因此，顯而易見當一起使用含 SnCoC 之材料及具有磺醯基之化合物時，週期特性亦改良。

當將其中在充電及放電之前形成塗層 52C 之表 1 至表 3 的結果與其中在充電及放電時形成塗層 52C 之表 4 的結果相比時，前者之放電容量滯留比傾向於高於後者之放電容量滯留比。該趨勢可由以下事實引起。亦即，當在充電及放電之前預先在陽極活性材料層 52B 上形成塗層 52C 時，塗層

52C之固定特徵、物理耐久性及其類似特徵得以進一步改良且電解溶液之分解反應比在充電及放電時形成塗層52C之狀況下受到更大抑制。因此，在本發明之二次電池中，證實當在充電及放電之前形成塗層時，週期特性得以進一步改良。

比較實例 5-1

以與實例 1-7 相同之方式進行程序，例外之處在於藉由使用碳材料作為陽極活性材料形成陽極活性材料層 52B。當形成陽極活性材料層 52B 時，將 90 重量份作為陽極活性材料之人造石墨粉與 10 重量份作為黏合劑之聚偏二氟乙烯混合以獲得陽極混合物。此後，將陽極混合物分散於 N-甲基-2-吡咯啉酮中以獲得糊狀陽極混合物漿料。隨後，用陽極混合物漿料均勻塗佈陽極集電器 52A，將其乾燥。此後，藉由滾壓機將所得物壓縮成形。

比較實例 5-2

以與比較實例 1 相同之方式進行程序，例外之處在於藉由使用如比較實例 5-1 中之碳材料形成陽極活性材料層 52B。

當檢查實例 5-1 及 5-2 之二次電池的週期特性及其類似特徵時，獲得表 5 中所示之結果。表 5 亦顯示實例 1-7、2-2 及 3-2 及比較實例 1 至 3 之結果。表 5 中所示之滯留比增加意謂與塗層 52C 形成有關之放電容量滯留比的增加量。

表 5

	陽極活性材料層(形成方法)	塗層	正次級離子之偵測量(計數)		放電容量 滯留比(%)	滯留比 增加
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+		
實例1-7	矽(蒸發法)	$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	399810	865498	83	+56
實例2-2	矽(燒結法)		291832	714266	43	+11
實例3-2	含SnCoC之材料(塗佈法)		98311	409831	56	+8
比較實例1	矽(蒸發法)	-	-	-	27	-
比較實例2	矽(燒結法)				32	-
比較實例3	含SnCoC之材料(塗佈法)				48	-
比較實例5-1	人造石墨(塗佈法)	$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	64773	291822	36	-2
比較實例5-2		-	-	-	38	-

如表 5 中所示，在使用碳材料作為陽極活性材料之狀況下，未獲得類似於表 1 結果之結果。更特定言之，在使用矽或含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料之狀況下，在其中形成塗層 52C 之實例 1-7、2-2 及 3-2 中，放電容量滯留比高於其中不形成塗層 52C 之比較實例 1 至 3 的放電容量滯留比(滯留比增加：+8 至 +56)。同時，在使用碳材料作為陽極活性材料之狀況下，在其中形成塗層 52C 之比較實例 5-1 中，放電容量滯留比低於其中不形成塗層 52C 之比較實例 5-2 的放電容量滯留比(滯留比增加：-2)。該等結果之原因如下。當使用碳材料作為陽極活性材料時，電解溶液傾向於基本上幾乎不分解，且因此藉由塗層 52C 對電解溶液之分解抑制作用未得以實施。同時，當使用矽或含 SnCoC 之

材料作為陽極活性材料時，電解溶液傾向於基本上易於分解，且因此藉由塗層 52C 對電解溶液之分解抑制作用得以充分實施。

特定言之，當在實例 1-7、2-2 及 3-2 中將滯留比之各別增加彼此相比時，其中使用矽之實例 1-7 及 2-2 之滯留比增加傾向於大於其中使用含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料之實例 3-2 的滯留比增加。此外，使用蒸發法之實例 1-7 之滯留比增加傾向於大於使用燒結法作為形成陽極活性材料層 52B 之方法的實例 2-2 之滯留比增加。

因此，在本發明之二次電池中，證實在使用矽或含 SnCoC 之材料作為陽極活性材料的狀況下，週期特性比在使用碳材料之狀況下極其改良得多。在此狀況下，證實在使用矽之狀況下的週期特性比在使用含 SnCoC 之材料之狀況下改良得多，且在使用蒸發法之狀況下的週期特性比在使用燒結法之狀況下改良得多。

如上述表 1 至表 5 之結果所證明，證實當在陽極之陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料的狀況下，含有具有硫及氧之金屬鹽的塗層在充電及放電之前或在充電及放電時形成於陽極活性材料層上時，週期特性並不視陽極活性材料層之類型及其形成方法而改良。特定言之，證實在此狀況下之週期特性比在使用碳材料之狀況下極其改良得多。

在表 1 至 5 中，已揭示採用硬幣型電池(例如)作為電池結

構之實例，且尚未揭示諸如圓筒型電池及層壓型電池之其他電池結構的實例。然而，因為上述效應並非視電池結構而實施，所以顯而易見在具有其他電池結構之電池中獲得類似效應。此外，當使用能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料時，電解溶液傾向於基本上易於分解。因此，顯而易見在使用與矽及含 SnCoC 之材料相同種類之陽極材料時亦獲得類似效應。

已參考若干實施例及若干實例來描述本發明。然而，本發明並不限於上述各別實施例及上述實例中所述之態樣，且可進行各種修改。舉例而言，本發明之陽極不一定用於電池，而可用於除電池以外之電化學裝置。列舉(例如)電容器或其類似物作為其他應用。

此外，在上述各別實施例及上述實例中，已描述使用電解溶液或其中由聚合物化合物固持電解溶液之凝膠電解質作為本發明電池之電解質的狀況。然而，可使用其他類型之電解質。列舉(例如)藉由混合離子導電無機化合物(諸如，離子導電陶瓷、離子導電玻璃及離子晶體)與電解溶液獲得之混合物、藉由混合其他無機化合物與電解溶液獲得之混合物、上述無機化合物與凝膠電解質之混合物或其類似物作為其他電解質。

此外，在上述各別實施例及上述實例中，已描述其中基於嵌入及脫嵌鋰來表示陽極電容量的鋰離子二次電池作為本發明之電池。然而，本發明之電池並不限於此。類似

地，本發明可應用於其中藉由將能夠嵌入及脫嵌鋰之陽極活性材料之充電容量設定為小於陰極活性材料之充電容量的值，陽極電容量包括基於鋰之嵌入及脫嵌的電容量及基於鋰之沈澱及溶解的電容量且陽極電容量表示為該等電容量之總和的二次電池。

此外，在上述各別實施例及上述實例中，已描述使用鋰作為電極反應物之狀況。然而，可使用短週期表中之其他1A族元素(諸如鈉(Na)及鉀(K))、2A族元素(諸如鎂及鈣(Ca))或其他輕金屬(諸如鋁)作為電極反應物。在此等狀況下，上述各別實施例中所述之陽極材料亦可用作陽極活性材料。

此外，在上述各別實施例及上述實例中，對本發明之電池而言，已描述具有圓筒型、層壓薄膜型及硬幣型之電池結構的特定電池實例，及其中電池元件具有螺旋纏繞結構之特定電池實例。然而，類似地，本發明可應用於具有其他結構之電池，諸如正方形類型電池及按鈕型電池，或其中電池元件具有其他結構(諸如層壓結構)之電池。類似地，本發明之電池可應用於除二次電池以外之其他電池類型，諸如原電池。

此外，在上述各別實施例及上述實例中，對於本發明之陽極或電池中之 Li_3SO_4^+ 或 Li_3SO_3^+ 的偵測量而言，已描述源自實例結果之其數值範圍作為適當範圍。然而，該描述未完全消除偵測量可能在上述範圍之外的可能性。亦即，上述適當範圍為對獲得本發明之效應而言尤其較佳之範

圍。因此，只要可獲得本發明之效應，偵測量可在某種程度上超出上述範圍。

熟習此項技術者應瞭解，可視設計需要及其他因素進行各種修改、組合、子組合及改變，只要其在隨附申請專利範圍或其等效物之範疇內即可。

【圖式簡單說明】

圖1為顯示根據本發明之第一實施例之電池結構的橫截面；

圖2為顯示圖1中所示之螺旋纏繞電極體之放大部分的橫截面；

圖3為顯示圖2中所示之陰極及陽極結構的平面圖；

圖4為顯示根據本發明之第二實施例之電池結構的分解透視圖；

圖5為顯示沿圖4中所示之螺旋纏繞電極體之線V-V之結構的橫截面；

圖6為顯示圖5中所示之螺旋纏繞電極體之放大部分的橫截面；

圖7為顯示根據本發明之第三實施例之電池結構的橫截面；

圖8為顯示根據本發明之第四實施例之電池的主要部分之結構的橫截面；

圖9為顯示圖8中所示之陰極及陽極結構的平面圖；

圖10為顯示根據本發明之第五實施例之電池的主要部分之結構的橫截面；

圖 11 為顯示根據本發明之第六實施例之電池結構的橫截面；

圖 12 為顯示藉由使用 TOF-SIMS 對實例 1-7 之二次電池進行表面分析之結果的圖表(正次級離子)；

圖 13 為顯示藉由使用 TOF-SIMS 對實例 1-7 之二次電池進行表面分析之結果的圖表(負次級離子)；及

圖 14 為顯示藉由使用 XPS 對含 SnCoC 之材料進行分析之結果的圖表。

【主要元件符號說明】

11	電池殼
12	絕緣板
13	絕緣板
14	電池蓋
15	安全閥機構
15A	圓盤
16	正溫度係數裝置/PTC裝置
17	墊片
20	螺旋纏繞電極體
21	陰極
21A	陰極集電器
21B	陰極活性材料層
22	陽極
22A	陽極集電器
22B	陽極活性材料層

22C	塗層
23	隔板
24	中心銷
25	陰極引線
26	陽極引線
30	螺旋纏繞電極體
31	陰極引線
32	陽極引線
33	陰極
33A	陰極集電器
33B	陰極活性材料層
34	陽極
34A	陽極集電器
34B	陽極活性材料層
34C	塗層
35	隔板
36	電解質
37	保護帶
40	薄膜包裝構件/袋樣包裝構件
41	黏著薄膜
51	陰極
51A	陰極集電器
51B	陰極活性材料層
52	陽極

52A	陽極集電器
52B	陽極活性材料層
52C	塗層
53	隔板
54	包裝殼
55	包裝杯
56	墊片
R1	與陰極活性材料層 21B 相對之區域
R2	不與陰極活性材料層 21B 相對之區域
V-V	螺旋纏繞之電極體 30 的線

五、中文發明摘要：

本發明提供一種能夠改良週期特性之電池。該電池包括陰極、陽極及電解溶液。該陽極在提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上具有塗層。該陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料。該塗層含有具有硫及氧之金屬鹽。

六、英文發明摘要：

A battery capable of improving the cycle characteristics is provided. The battery includes a cathode, an anode and an electrolytic solution. The anode has a coat on an anode active material layer provided on an anode current collector. The anode active material layer contains an anode material that is capable of inserting and extracting an electrode reactant and has at least one of a metal element and a metalloid element. The coat contains a metal salt having sulfur and oxygen.

十、申請專利範圍：

1. 一種陽極，其包含：

位於提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上的塗層，

其中該陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料，及

該塗層含有具有硫(S)及氧(O)之金屬鹽。

2. 如請求項1之陽極，其中該金屬鹽為選自由硫酸鹽、次硫酸鹽及硫代硫酸鹽組成之群的至少一者。

3. 如請求項1之陽極，其中該金屬鹽為與該電極反應物相同類型之金屬的鹽。

4. 如請求項1之陽極，其中藉由使用飛行時間次級離子質譜進行表面分析而獲得選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^- 組成之群之離子的至少一個峰。

5. 如請求項4之陽極，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)作為初級離子時， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為10000或10000以上。

6. 如請求項4之陽極，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)作為初級離子時， Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為9000或9000以上。

7. 如請求項1之陽極，其中該陽極材料為選自由以下各物

組成之群的至少一者：單質矽(Si)、矽之合金、矽之化合物、單質錫(Sn)、錫之合金及錫之化合物。

8. 如請求項1之陽極，其中該陽極材料為具有以下之材料：

錫作為第一元素，

選自由以下各物組成之群之至少一者作為第二元素：
鈷(Co)、鐵(Fe)、鎂(Mg)、鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鎳(Ga)、鋁(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、銀(Ag)、銦(In)、鈰(Ce)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、鎢(W)、鉍(Bi)及矽，及

選自由硼(B)、碳(C)、鋁(Al)及磷(P)組成之群之至少一者作為第三元素。

9. 一種製造陽極之方法，其中在陽極集電器上形成含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料的陽極活性材料層之後，藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽之溶液在該陽極活性材料層上形成塗層。

10. 一種電池，其包含：

陰極；

陽極；及

電解溶液，

其中該陽極具有位於提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上的塗層，

該陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且

具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料，且該塗層含有具有硫及氧之金屬鹽。

11. 如請求項10之電池，其中該金屬鹽為選自由硫酸鹽、次硫酸鹽及硫代硫酸鹽組成之群的至少一者。
12. 如請求項10之電池，其中該金屬鹽為與該電極反應物相同類型之金屬的鹽。
13. 如請求項10之電池，其中藉由使用飛行時間次級離子質譜對該陽極進行表面分析來獲得選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^- 組成之群之離子的至少一個峰。
14. 如請求項13之電池，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分))作為初級離子時， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為10000或10000以上。
15. 如請求項13之電池，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)作為初級離子時， Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為9000或9000以上。
16. 如請求項10之電池，其中該陽極材料為選自由以下各物組成之群的至少一者：單質矽、矽之合金、矽之化合物、單質錫、錫之合金及錫之化合物。
17. 如請求項10之電池，其中該陽極材料為具有以下之材料：

錫作為第一元素，

選自由以下各物組成之群的至少一者作為第二元素：

鈷、鐵、鎂、鈦、鈮、鉻、錳、鎳、銅、鋅、鎳、鋅、鋁、鈮、鈮、銀、鈮、鈮、鈮、鈮、鈮、鈮及矽，及

選自由硼、碳、鋁及磷組成之群之至少一者作為第三元素。

18. 如請求項10之電池，其中該陰極具有部分地提供於陰極集電器上之陰極活性材料層，且

該塗層係提供於與該陰極活性材料層相對之區域及不與該陰極活性材料層相對之區域兩者中。

19. 一種製造電池之方法，該電池包括陰極、陽極及電解溶液，其中該陽極具有位於提供於陽極集電器上之陽極活性材料層上的塗層，

其中在該陽極集電器上形成含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料的該陽極活性材料層之後，藉由使用含有具有硫及氧之金屬鹽的溶液在該陽極活性材料層上形成該塗層。

20. 一種電池，其包含：

陰極；

陽極；及

電解溶液，

其中該陽極具有提供於陽極集電器上之陽極活性材料層，

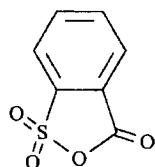
該陽極活性材料層含有能夠嵌入及脫嵌電極反應物且具有金屬元素與非金屬元素中至少一者之陽極材料，

該電解溶液含有具有磺基(>SO₂)之化合物，且

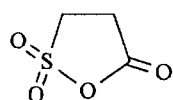
藉由在充電及放電後使用飛行時間次級離子質譜對該陽極進行表面分析來獲得選自由呈正次級離子形式之 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 及 Li_2SO_2^+ 及呈負次級離子形式之 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 及 SO_2^- 組成之群之離子的至少一個峰。

21. 如請求項20之電池，其中該具有磺醯基之化合物為酸酐。
22. 如請求項20之電池，其中該具有磺醯基之化合物為選自由化學式1、化學式2及化學式3中所示之化合物組成之群的至少一者。

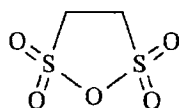
化學式1



化學式2



化學式3



23. 如請求項20之電池，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/平方公分)作為初級離子時， Li_3SO_4^+ 之偵測量計數為10000或10000以上。
24. 如請求項20之電池，其中當應用 Bi^{3+} (9.7952×10^{11} 個離子/

平方公分)作為初級離子時， Li_3SO_3^+ 之偵測量計數為9000或9000以上。

25. 如請求項20之電池，其中該陽極材料為選自由以下各物組成之群之至少一者：單質矽、矽之合金、矽之化合物、單質錫、錫之合金及錫之化合物。

26. 如請求項20之電池，其中該陽極材料為具有以下之材料：

錫作為第一元素，

選自由以下各物組成之群之至少一者作為第二元素：

鈷、鐵、鎂、鈦、鈮、鉻、錳、鎳、銅、鋅、鎳、鋅、鋁、鈾、銀、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾及矽，及

選自由硼、碳、鋁及磷組成之群之至少一者作為第三元素。

27. 如請求項20之電池，其中該陽極在充電及放電後具有位於該陽極活性材料層上之塗層，且

該塗層含有具有硫及氧之金屬鹽。

28. 如請求項20之電池，其中該陰極具有部分地提供於陰極集電器上之陰極活性材料層，且

該塗層係提供於與該陰極活性材料層相對之區域中。

十一、圖式：

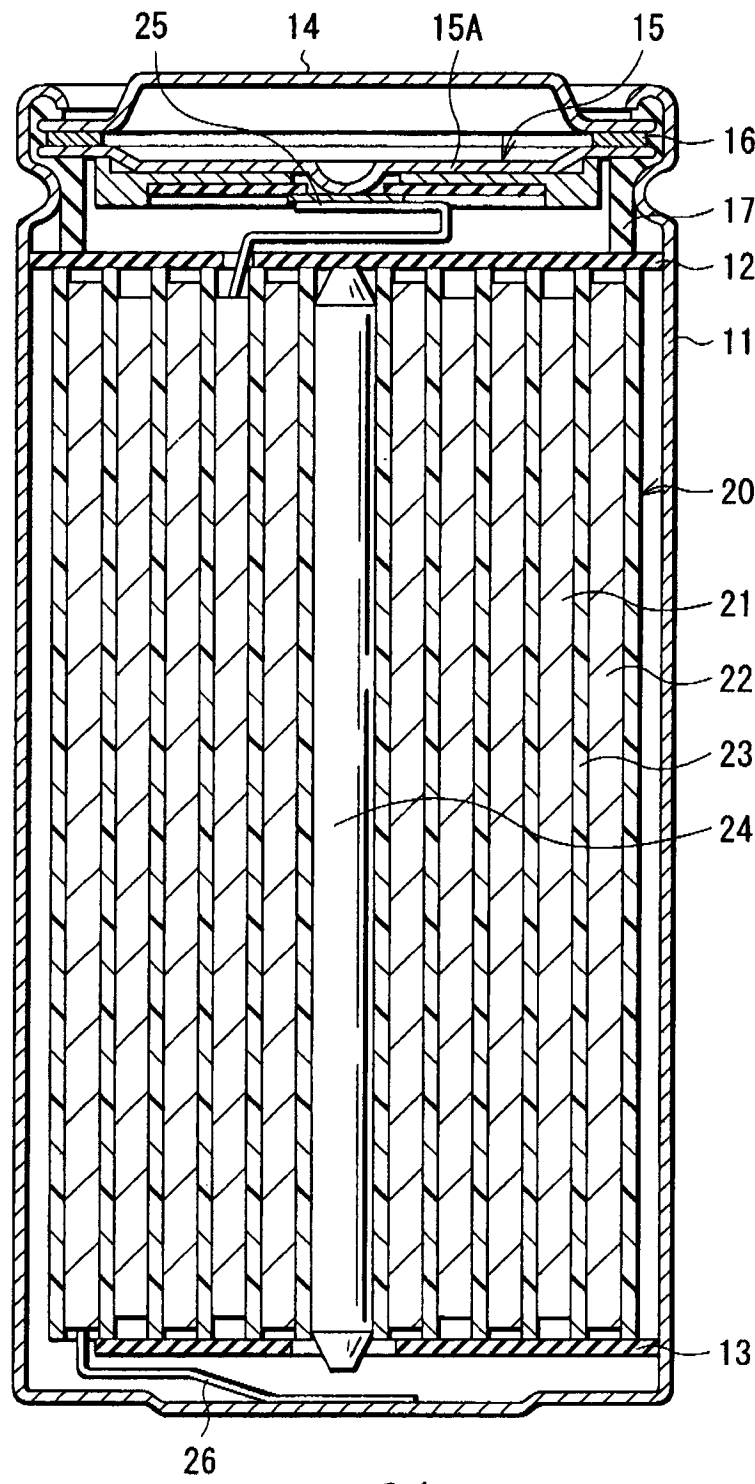


圖 1

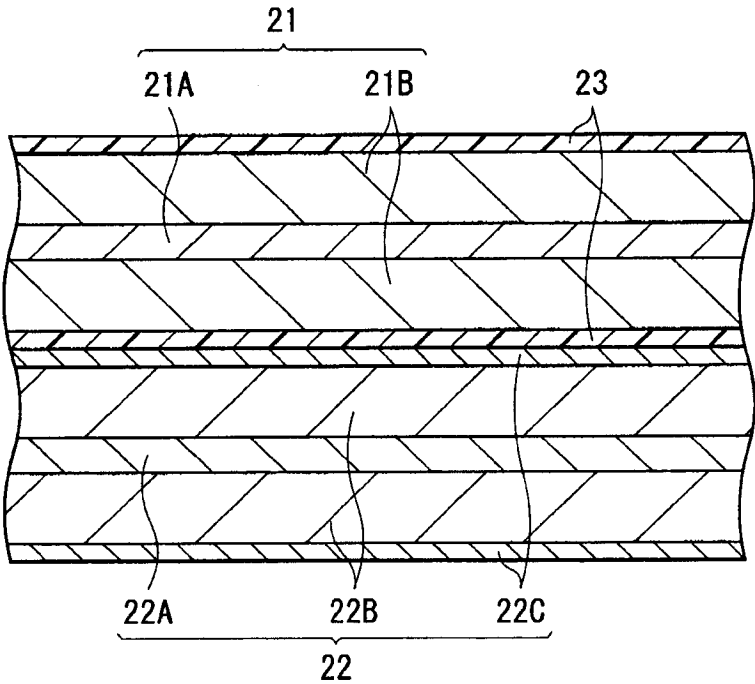


圖2

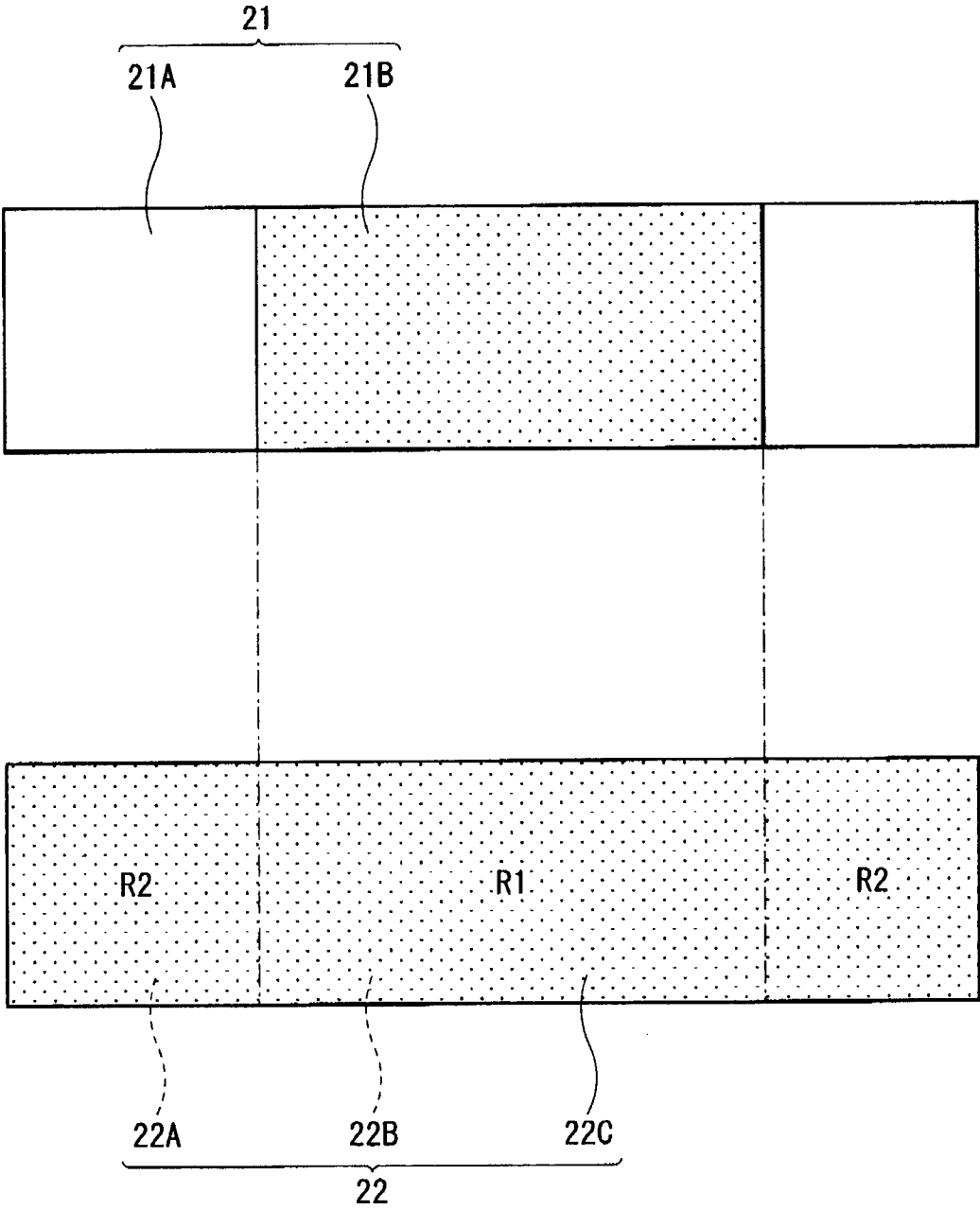


圖 3

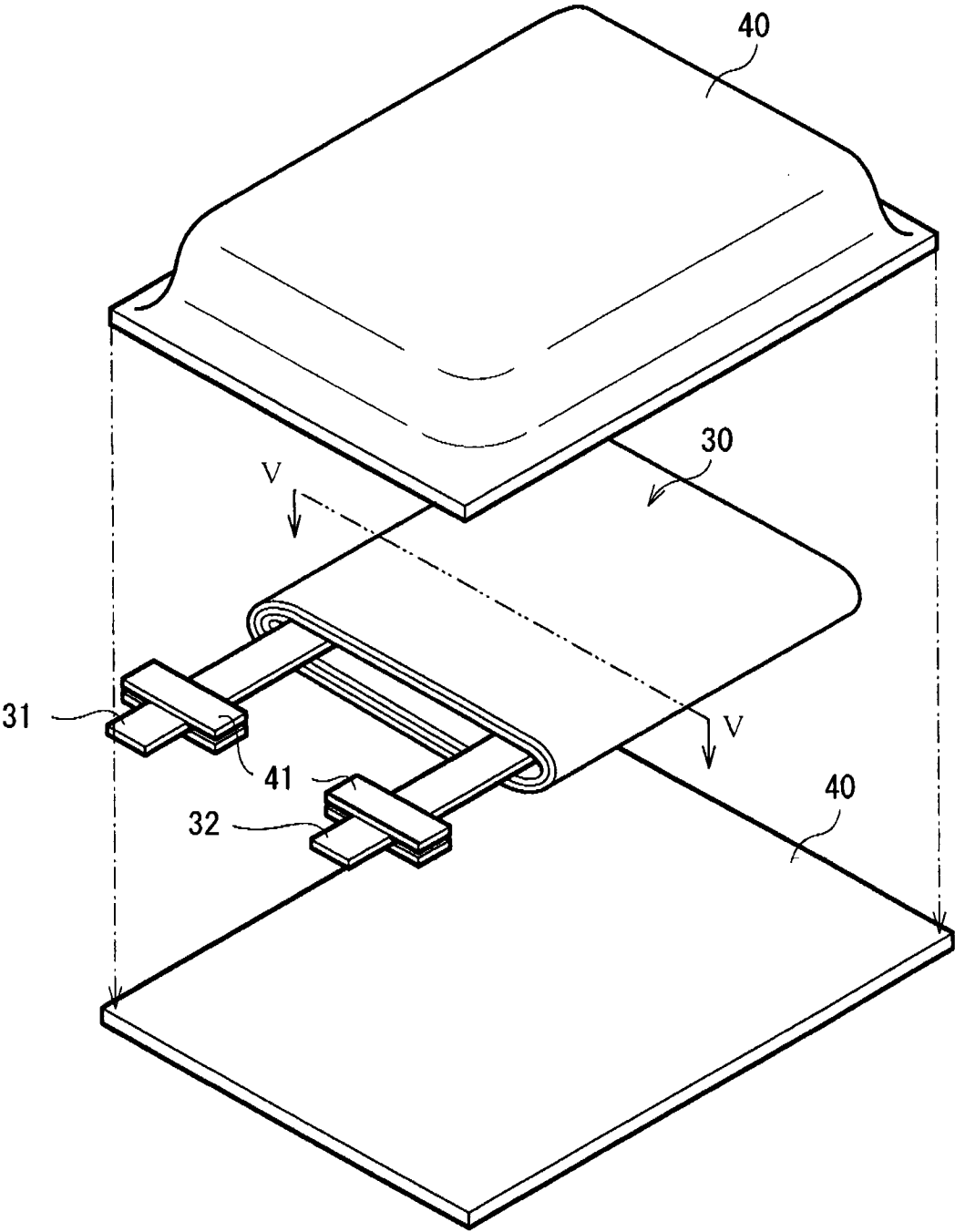


圖4

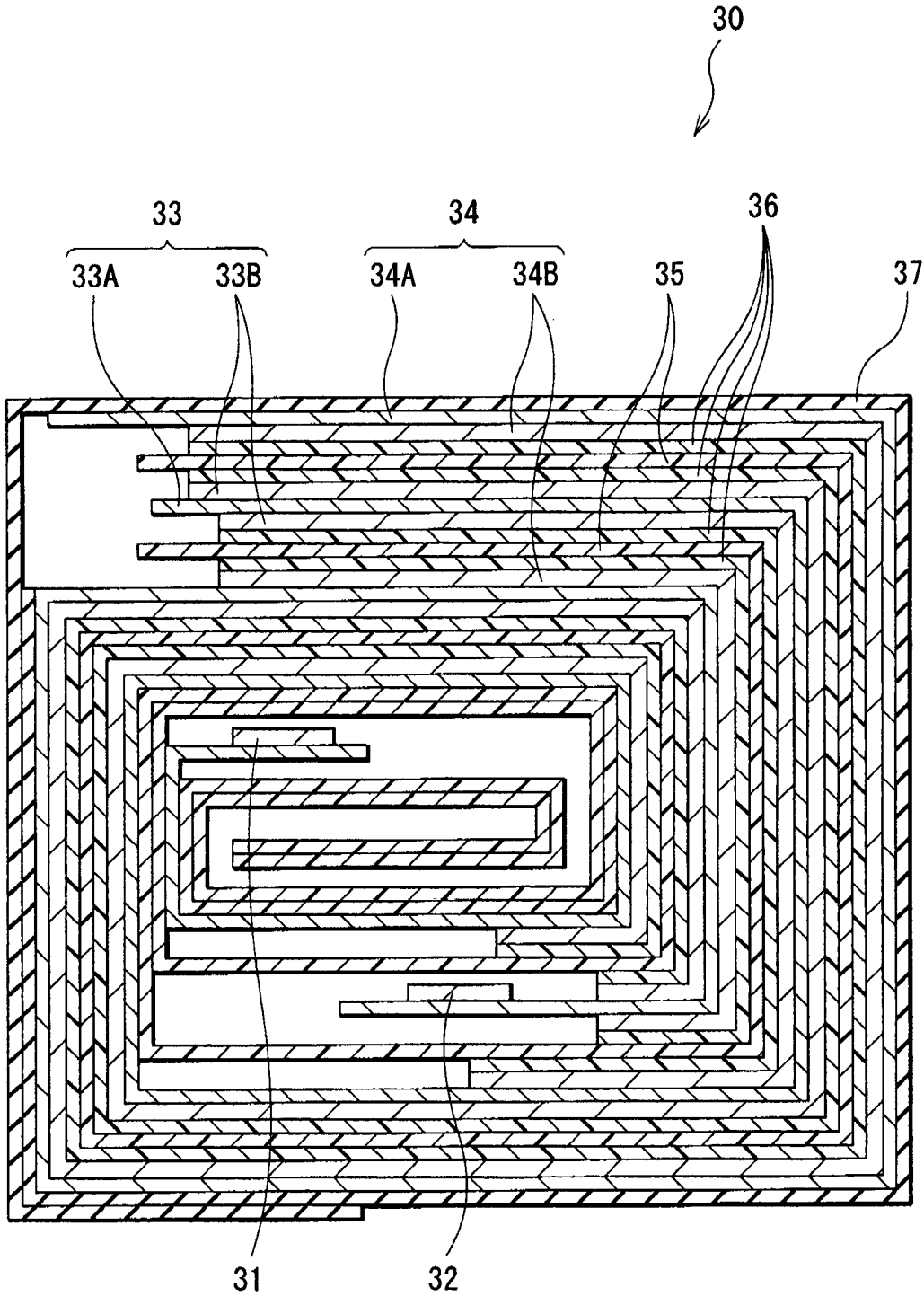


圖5

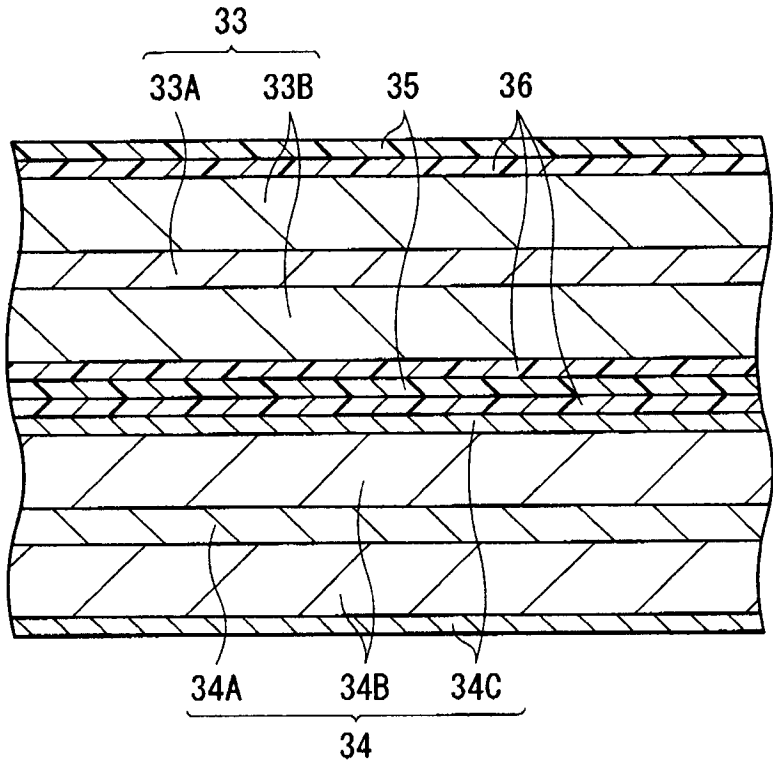


圖6

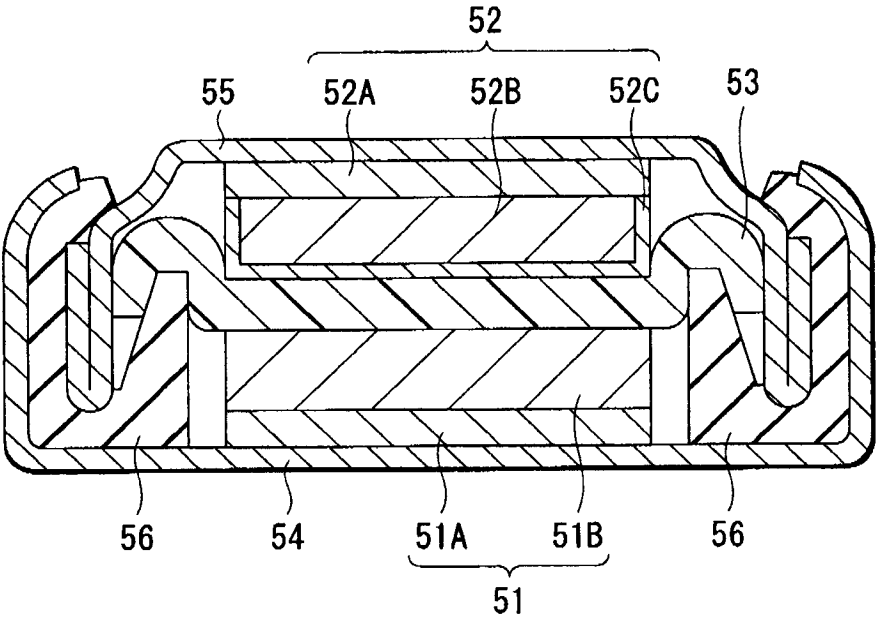


圖 7

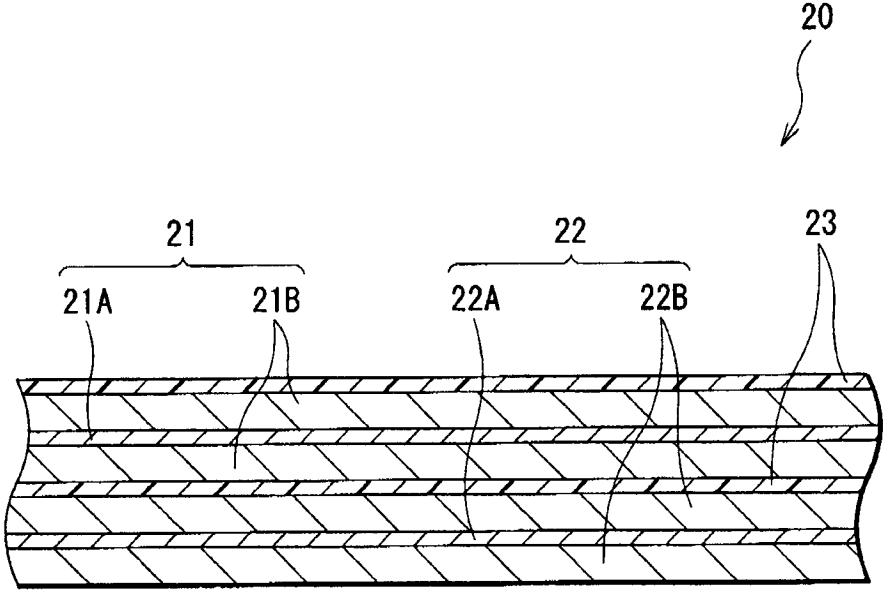


圖8

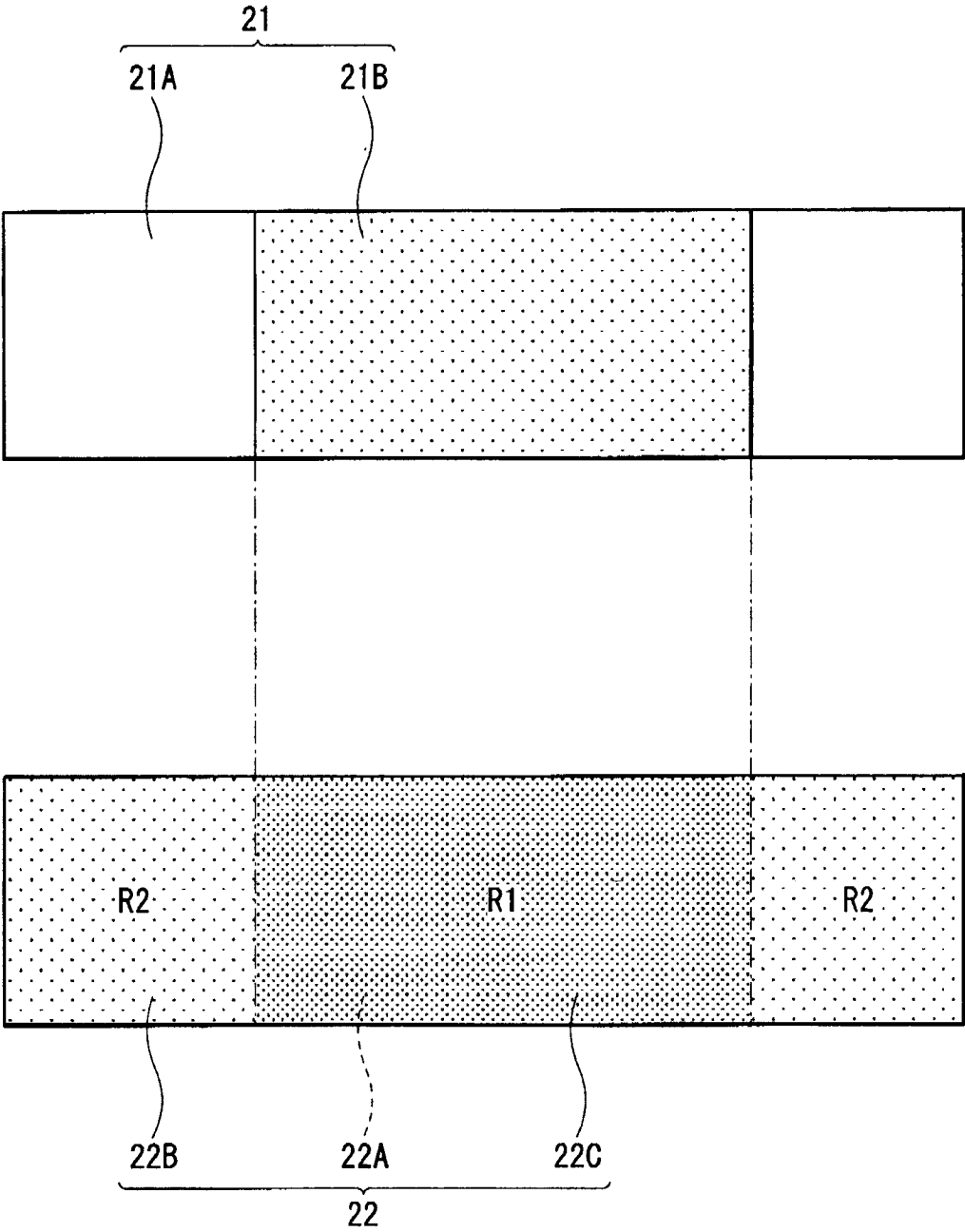


圖9

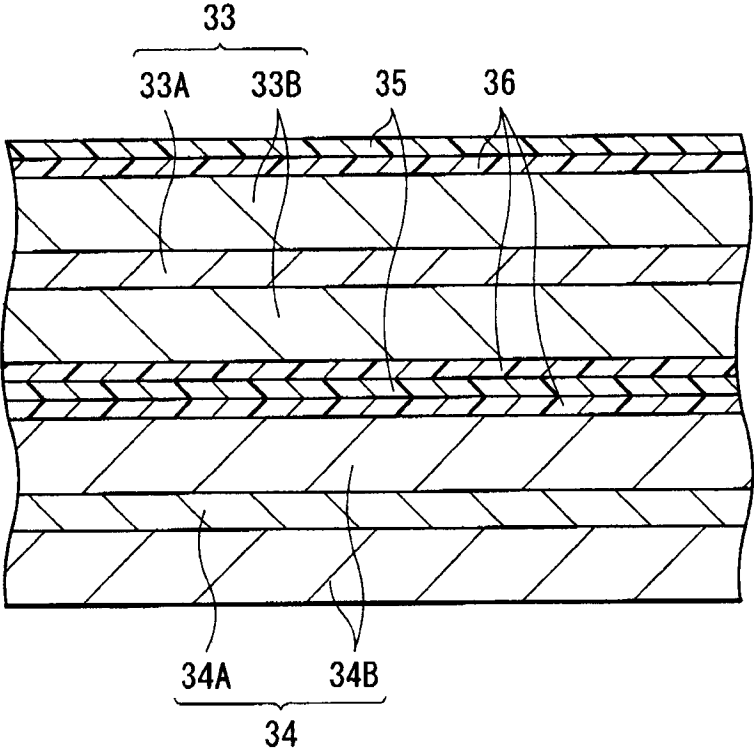


圖 10

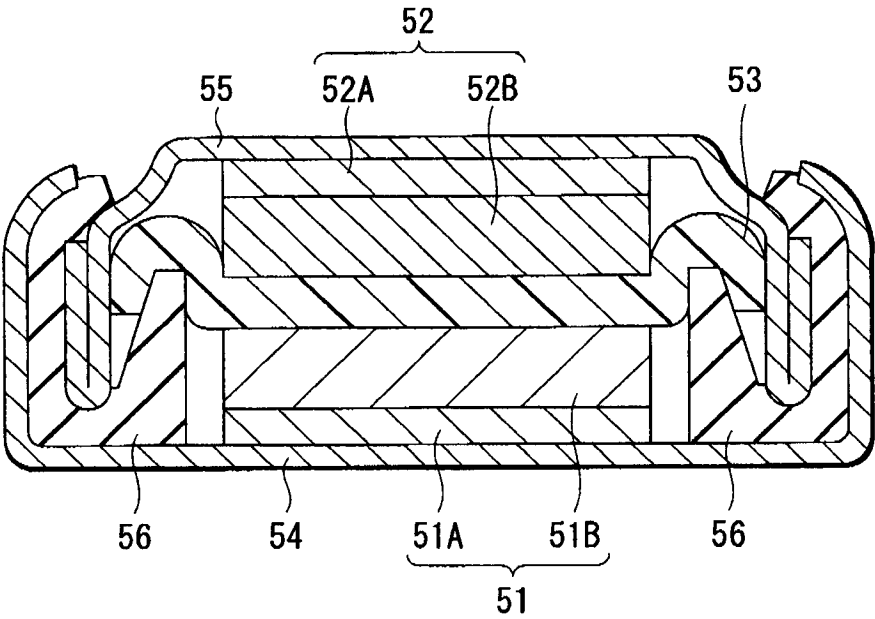


圖11

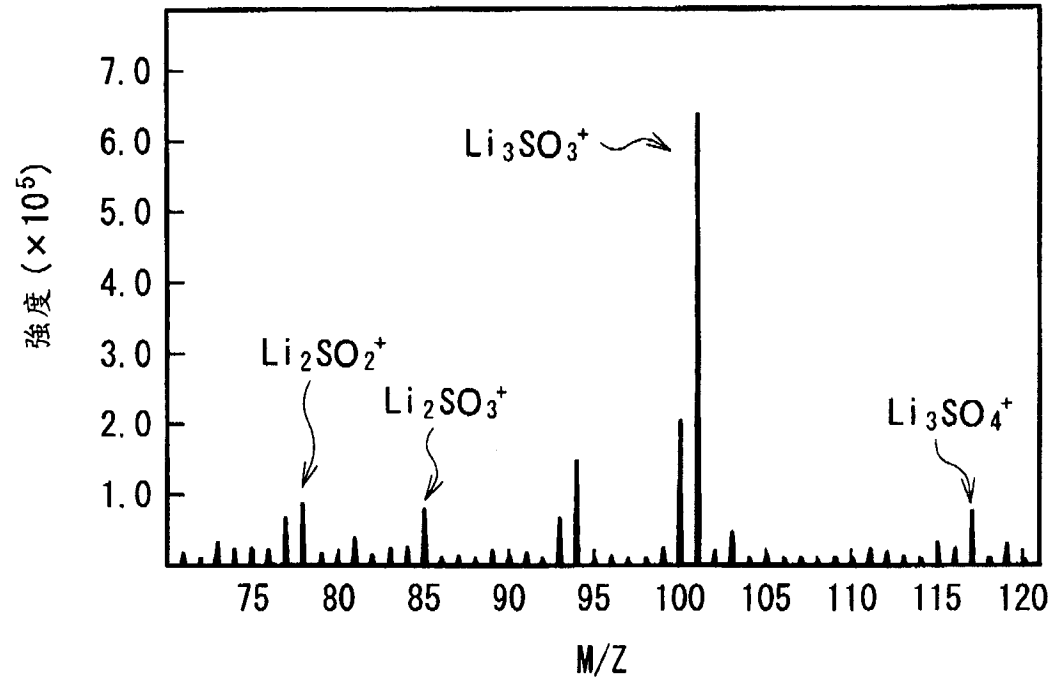


圖12

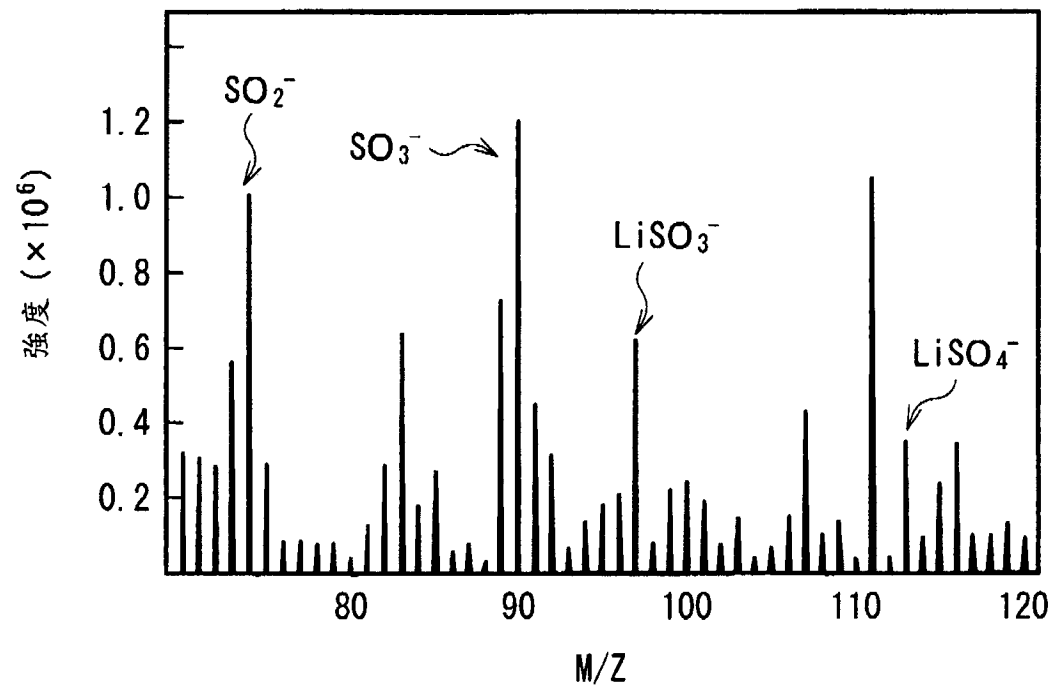


圖13

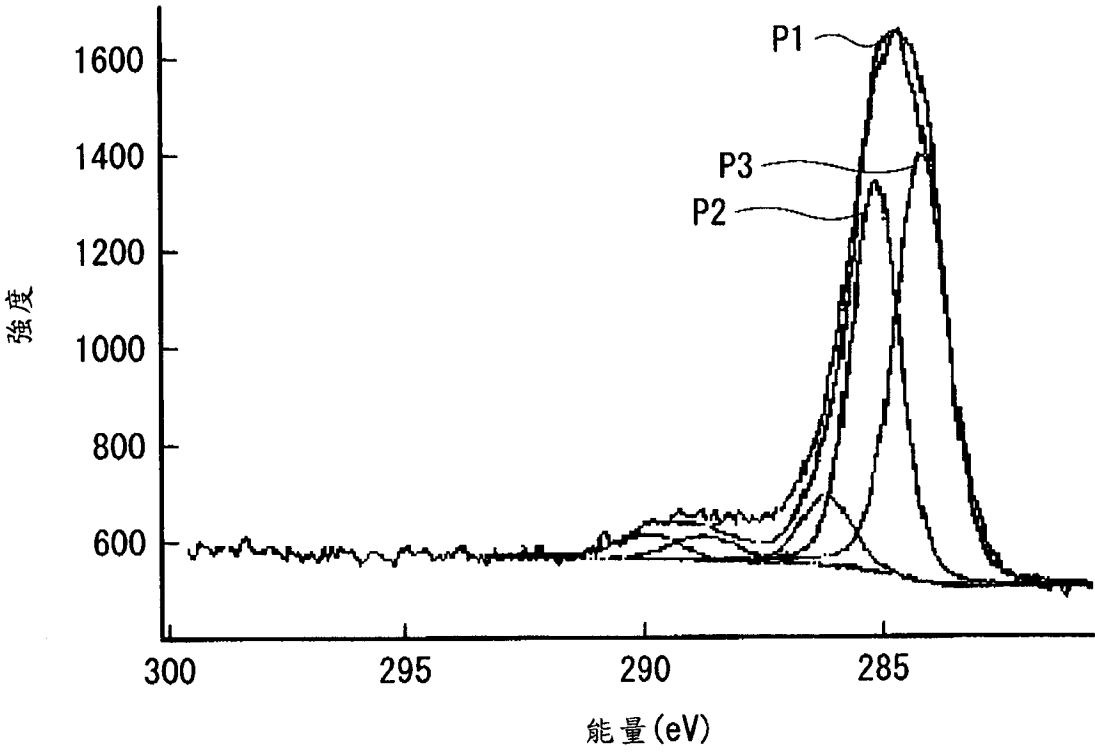


圖14

七、指定代表圖：

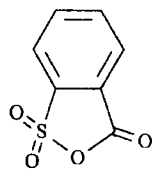
(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

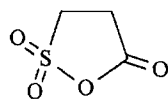
21	陰極
21A	陰極集電器
21B	陰極活性材料層
22	陽極
22A	陽極集電器
22B	陽極活性材料層
22C	塗層
23	隔板

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化學式 1



化學式 2



化學式 3

