



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212355 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100110173

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/134 (2010.01)*

H01M4/1395 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/26 日本

2010-073768

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：栗城和貴 KURIKI, KAZUTAKA (JP)；森若圭惠 MORIWAKA, TAMAE (JP)；村
上智史 MURAKAMI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：10 共 38 頁

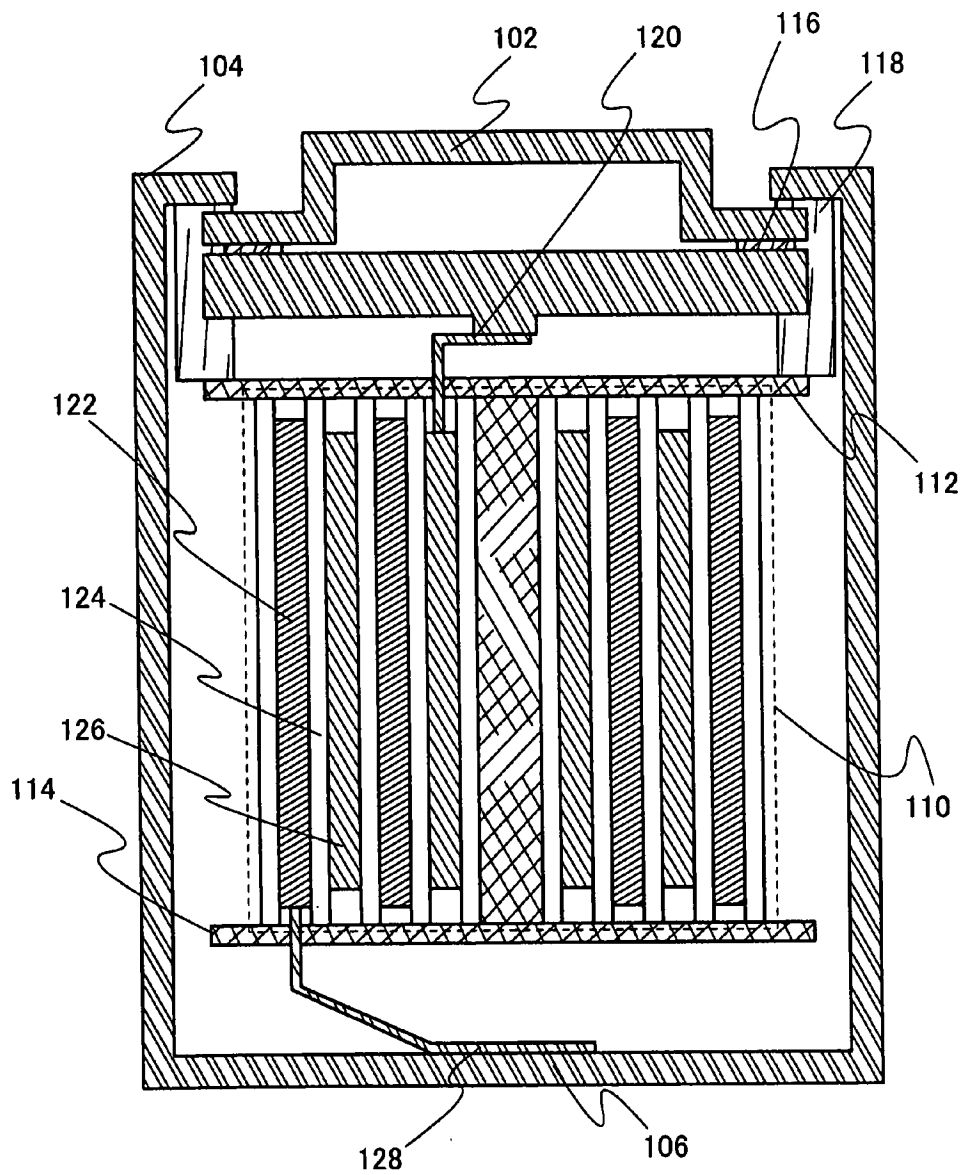
(54)名稱

二次電池及二次電池的電極的製造方法

SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR FORMING ELECTRODE OF SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

本發明的一個方式的目的是提供充放電迴圈特性優異的二次電池。本發明的一個方式提供一種二次電池，該二次電池具有包含矽或矽化合物的電極，該電極在金屬材料的層上設置有包含矽或矽化合物的層，在該金屬材料層與該包含矽或矽化合物的層之間設置有所述金屬材料和所述矽的混合層，所述金屬材料與氧的親和性比該金屬材料與該二次電池中進行電荷授受的離子的親和性高，並且，所述金屬材料的氧化物不具有絕緣性。進行電荷授受的離子可以為鹼金屬離子或鹼土金屬離子。



- 100：截面
- 102：電池蓋
- 104：電池側壁部
- 106：電池底部
- 110：電極體
- 112：絕緣板
- 114：絕緣板
- 116：電阻元件
- 118：墊片
- 120：導線
- 122：負極
- 124：隔離體
- 126：正極
- 128：導線



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212355 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100110173

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/134 (2010.01)*

H01M4/1395 (2010.01)

H01M4/66 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/26 日本

2010-073768

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：栗城和貴 KURIKI, KAZUTAKA (JP)；森若圭惠 MORIWAKA, TAMAE (JP)；村
上智史 MURAKAMI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：10 共 38 頁

(54)名稱

二次電池及二次電池的電極的製造方法

SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR FORMING ELECTRODE OF SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

本發明的一個方式的目的是提供充放電迴圈特性優異的二次電池。本發明的一個方式提供一種二次電池，該二次電池具有包含矽或矽化合物的電極，該電極在金屬材料的層上設置有包含矽或矽化合物的層，在該金屬材料層與該包含矽或矽化合物的層之間設置有所述金屬材料和所述矽的混合層，所述金屬材料與氧的親和性比該金屬材料與該二次電池中進行電荷授受的離子的親和性高，並且，所述金屬材料的氧化物不具有絕緣性。進行電荷授受的離子可以為鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域關於二次電池及二次電池的電極的製造方法。

【先前技術】

近年來，隨著人們對環境技術的意識的提高，對於其環境負擔比傳統的發電方式小的發電裝置（例如，太陽光發電）的研發非常活躍。在對發電技術進行開發的同時進行了蓄電裝置的研發。

例如，作為蓄電裝置的一個例子，可以舉出二次電池的鋰離子電池。鋰離子電池具有高能量密度且適於小型化，因此已經廣泛普及。作為鋰離子電池的電極材料，最好利用可插入和脫離鋰的材料，例如，可以舉出黑鉛及矽等。尤其是矽的理論電容比黑鉛大 10 倍左右，因此作為鋰的主體材料而被認為更有前途。

然而，在利用含矽或矽化合物的電極的二次電池中作為電解質應用 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiAsF_6 等時，存在有不能獲得充分的充放電迴圈特性及存儲特性的問題。專利檔案 1 公開了藉由將上述電解質中的至少一種的濃度設定為低於 0.1mol/cm^{-3} 而提供的具有充分的充放電迴圈特性及存儲特性的二次電池。

專利檔案 1 日本專利申請公開第 2001-176545 號公報

【發明內容】

本發明的一個方式的目的是在於提供一種充放電迴圈特性優異的二次電池。

尤其是，本發明的一個方式的目的是在於提供一種在維持（不減少）電解質所含的 LiPF_6 、 LiBF_4 或 LiAsF_6 等的濃度的情況下實現充放電迴圈特性優異的二次電池。

此外，本發明的一個方式的目的是在於利用簡單製程而製造所述二次電池的電極。

本發明的一個方式是一種二次電池，該二次電池具有包含矽或矽化合物的電極，該電極在金屬材料層上設置有包含矽或矽化合物的層，在該金屬材料層與該包含矽或矽化合物的層之間設置有所述金屬材料和所述矽的混合層，所述金屬材料與氧的親和性比該金屬材料與該二次電池中進行電荷授受的離子的親和性高，並且，所述金屬材料的氧化物具有導電性。進行電荷授受的離子可以為鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

在上述二次電池中，所述金屬材料的氧化物例如可以為氧化物半導體。作為這樣的金屬材料，例如可以舉出鈦。或者，也可以使用鎳、銅、銮、錫或銀等代替鈦。

另外，在將矽用作活性物質的情況下，例如，藉由等離子體 CVD 法或濺射法等集電體上形成矽膜，即可。

另外，最好設置與所述金屬材料層接觸且其導電性高於所述金屬材料層的材料層。更佳的是，作為該導電性高

的材料層，使用比所述金屬材料層的材料更廉價的材料。在所述金屬材料為鈦時，作為該導電性高的材料可舉出銅、鐵、鎳或不鏽鋼等。

另外，作為所述金屬材料與所述矽的混合層，例如可以舉出所述金屬材料的矽化物層。

根據本發明的一個方式，可以維持（不減少）電解質的濃度，而獲得充放電迴圈特性優異的二次電池。此外，可以利用簡單製程而製造所述二次電池。

【實施方式】

下面將參照附圖詳細描述本發明的實施方式。但是，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實，就是其方式和詳細內容可以被變換為各種各樣的形式而不侷限於以下說明。此外，本發明不應該被解釋為僅限定在以下所示的實施方式所記載的內容中。

在本實施方式中，參照附圖說明本發明的一個方式的二次電池。

圖 1 是示意性地表示本發明的一個方式的圓筒型二次電池的一個例子的透視圖。注意，不侷限於此，本發明的一個方式的二次電池可以是多角型。或者，本發明的一個方式的二次電池可以是硬幣型。

圖 1 所示的圓筒型二次電池包括由電池側壁部 104、電池蓋 102 和電池底部 106 圍繞的封閉空間。

圖 2 表示圖 1 所示的圓筒型二次電池的在截面 100 處

的截面圖。

電池側壁部 104 和電池底部 106 由導電材料形成，並且根據電池的使用環境選擇具有適當的機械強度和耐藥品性的材料，即可。作為電池側壁部 104 和電池底部 106 的材料，例如可以舉出鋁合金。在由電池側壁部 104、電池底部 106 和電池蓋 102 圍繞的電池內部設置有封閉空間。在該封閉空間中，例如設置有電極體 110。在圖 2 中，作為電極體 110 的一個例子示出捲繞電極體，但是不侷限於此。

電極體 110 被在其上部（電池蓋 102 一側）和下部（電池底部 106 一側）設置的絕緣板 112 和絕緣板 114 夾持，並且，從絕緣板 112 及絕緣板 114 分別引出導線 120 和導線 128。從上部（電池蓋 102 一側）的絕緣板 112 引出來的導線 120 最好藉由電阻元件 116 電連接到電池蓋 102。作為電阻元件 116，最好使用隨著溫度升高其電阻增大的熱感電阻元件。這是為了防止由於過電流導致的異常發熱。從下部（電池底部 106 一側）的絕緣板 114 引出來的導線 128 連接到電池底部 106。另外，電池底部 106 和電池側壁部 104 是電連接著的。

電池側壁部 104、電池蓋 102 以及上部（電池蓋 102 一側）的絕緣板 112 最好隔著墊片 118 而設置。墊片 118 最好具有絕緣性，但是不侷限於此，墊片 118 只要至少使電池蓋 102 與電池側壁部 104 絕緣，即可。

另外，雖然未圖示，也可以採用在電池內部設置有安

全閥的結構。在該結構中，在負極 122 與正極 126（與負極 122 相反的極性的電極）之間發生短路時，或者在電池被加熱而電池內部的壓力增大時，電池蓋 102 與電極體 110 的電連接被切斷。

此外，也可以將中心銷插入電極體 110 的中心，以固定電極體 110。

電極體 110 包括負極 122、正極 126 和設置在其間的隔離體 124。電極體 110 所具有的負極 122 藉由導線 128 電連接到電池底部 106。電極體 110 所具有的正極 126 藉由導線 120 電連接到電池蓋 102。

正極 126 包括正極集電體和設置在正極集電體的兩面上的正極活性物質層。另外，也可以僅在正極集電體的一個表面上設置正極活性物質層。該正極集電體的表面可以由鈦等的金屬箔形成，或者，可以用鈦覆蓋其導電性高於鈦的金屬箔而形成。或者，也可以使用鎳、銅、銦、錫或銀代替鈦。

正極活性物質層包括能夠使電極反應物質的離子插入和脫離的材料。作為進行電荷授受的離子，可以使用鹼金屬離子或鹼土金屬離子。作為進行電荷授受的離子，最好使用鋰離子。

作為上述能夠使離子插入和脫離的材料，可以舉出矽。

在將矽用作正極活性物質時，可以形成較薄的正極活性物質層，從而可以實現輕量化和小型化。例如，與將黑

鉛用作正極活性物質的情況相比，其厚度可以減小到 1/10 左右。或者，即使不將正極化性物質層形成得薄，也可以增大二次電池的容量。

或者，作為正極集電體，可以在玻璃襯底或塑膠襯底等的襯底上使用濺射法形成鈦膜等，並作為正極活性物質層，在該鈦膜等上利用等離子體 CVD 法形成矽膜。這裏，在形成矽膜時，最好使材料氣體中儘量不包含氫。

在此，參照圖 3A 至 3C 說明在襯底上形成電極的方法。

首先，在襯底 130 上形成集電體層 132，並在集電體層 132 上形成活性物質層 134（圖 3A）。例如，作為襯底 130 使用玻璃襯底，將該襯底 130 引入反應室中，利用濺射法在襯底 130 上形成鈦層作為集電體層 132，並利用等離子體 CVD 法在集電體層 132 上形成含磷的非晶矽層作為活性物質層 134，即可。如上所說明，可以將活性物質層 134 形成得薄，但是當形成的活性物質層過薄時，二次電池的容量會下降。由此，將活性物質層 134 的厚度設定為 50nm 以上且 10 μ m 以下，最好為 100nm 以上且 5 μ m 以下。

另外，作為襯底 130 例如最好使用其導電性比集電體層 132 的材料更高的金屬襯底。

接著，藉由對襯底 130 進行加熱處理，在集電體層 132 和活性物質層 134 之間形成集電體層 132 的材料和活性物質層 134 的材料的混合層 136（圖 3B）。例如，作為

混合層 136 形成鈦和矽的混合層，即可。另外，這裏的鈦和矽的混合層最好為鈦矽化物層。這裏，將加熱處理的溫度設定為能夠形成混合層 136 的溫度即可，可以設定為 500℃ 以上，最好為 700℃。另外，該加熱處理在低於襯底的應變點的溫度或不使襯底變形及變質的溫度下進行。或者，也可以進行加熱處理的同時形成集電體層 132。

另外，由於在集電體層 132 與活性物質層 134 之間具有混合層 136，可以緩和在集電體層 132 與活性物質層 134 之間的電導率的變化，所以這是較佳的。

接著，使活性物質層 134 中或者活性物質層 134 和混合層 136 的兩者中包含鋰，形成含鋰的層 138（圖 3C）。這裏，使用摻雜法以使該層中包含鋰，即可。

另外，作為活性物質層 134 形成的矽膜中最好包含磷。藉由使矽膜中包含磷，可以防止發生在鈦膜與矽膜之間的剝離。這裏，例如將磷化氫包含在材料氣體中，以使矽膜中包含磷。

另外，對作為活性物質層 134 形成的矽膜的結晶性沒有特別的限制。該矽膜既可以為非晶體，又可以具有結晶性。作為被形成作為活性物質層 134 的矽膜，例如可以舉出非晶矽膜、微晶矽膜或多晶矽膜。這裏，可以進行對矽膜的晶化步驟。當對矽膜進行晶化步驟時，在充分地減少矽膜中的氫濃度後，既可以對該矽膜進行加熱處理來進行晶化，又可以對該矽膜照射雷射光束來進行晶化。

如上所述那樣形成的本實施方式的矽膜的氫濃度最好

爲 $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上且 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

至於隔離體 124，由浸滲有液狀電解質的電解液的多孔膜形成，即可。作爲該多孔膜的材料，可以使用合成樹脂材料或陶瓷材料等。或者，作爲該多孔膜的材料，較佳的是，可以舉出聚乙烯或聚丙烯等。

另外，作爲隔離體 124，也可以使用紙張、不織布、玻璃纖維或諸如尼龍（聚醯胺）、維尼綸（也稱爲維納綸，其是聚乙烯醇纖維）、聚酯、丙烯酸、聚烯烴、聚氨酯之類的合成纖維等。但是，需要選擇在電解液中不溶解的材料。

另外，作爲浸滲隔離體 124 的電解液，例如可以使用在碳酸乙烯酯（EC：Ethylene Carbonate）和碳酸二乙酯（DEC：Diethyl Carbonate）的混合液中含有六氟化磷酸鋰（組成式： LiPF_6 ）的材料。另外，作爲電解質，可以使用氯化鋰（組成式： LiCl ）、氟化鋰（組成式： LiF ）、過氯酸鋰（組成式： LiClO_4 ）、氟硼酸鋰（組成式： LiBF_4 ）、雙（三氟甲基磺醯亞胺）鋰（組成式： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）、雙（五氟乙烷磺醯基亞胺）鋰（組成式： $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ）、三氟甲基磺酸鋰（組成式： LiCF_3SO_3 ）等。另外，當使用鋰以外的鹼金屬離子時，可以使用氯化鈉（組成式： NaCl ）、氟化鈉（組成式： NaF ）、過氯酸鈉（組成式： NaClO_4 ）、氟硼化鈉（組成式： NaBF_4 ）、氯化鉀（組成式： KCl ）、氟化鉀（組成式： KF ）、過氯酸鉀（組成式： KClO_4 ）、氟硼化鉀（組成式：

： KBF_4 ）等，可以單獨將上述物質中的一種溶於溶劑中而使用，或將兩種以上組合並溶於溶劑中而使用。

另外，至於溶劑，除了上述碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯之外，可以舉出碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯以及碳酸亞乙烯酯等環狀碳酸酯類；碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、甲基異丁基甲醇以及碳酸二丙酯等非環狀碳酸酯類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯以及丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯類； γ -丁內酯等 γ -內酯類；1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷以及乙氧基甲氧基乙烷等非環狀醚類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環等環狀醚類；磷酸三甲基、磷酸三乙基以及磷酸三辛酯等烷基磷酸酯；以及二甲亞碲等，可以混合上述物質中的一種或兩種以上而使用。或者，上述物質中的氫可以被氟取代。

在本發明的一個方式中，可以在維持（不減少）包含在電解液中的電解質的濃度的情況下提高二次電池的充放電迴圈特性。

在此，當相對電極的材料為鋰時，上述電極成為正極。相反地，當相對電極由氧化還原電位高於矽的金屬材料形成時，上述電極成為負極。另外，最好與正極同樣地用集電體和活性物質構成負極。或者，在集電體上形成用作活性物質的含鋰金屬的複合氧化物層，即可。另外，也可以使用其他鹼金屬代替鋰。

下面，對上述電極成為負極時的正極的例子進行說明。

作為正極活性物質，例如可以使用包含成為載子的離子及過渡金屬的材料。作為包含成為載子的離子及過渡金屬的材料，例如可以舉出通式 $A_xM_yPO_z$ ($x>0$ 、 $y>0$ 、 $z>0$) 所示的材料。在此，A 例如為如鋰、鈉、鉀等的鹼金屬或如鋁、鎂、鈣、鋇、銻等的鹼土金屬。M 例如為如鐵、鎳、錳、鈷等的過渡金屬。作為通式 $A_xM_yPO_z$ ($x>0$ 、 $y>0$ 、 $z>0$) 所示的材料，例如可以舉出磷酸鐵鋰、磷酸鐵鈉等。作為由 A 表示的材料及由 M 表示的材料，可以選擇上述材料中的一種或多種。

此外，作為正極活性物質，可以使用通式 $A_xM_yO_z$ ($x>0$ 、 $y>0$ 、 $z>0$) 所示的材料。在此，A 例如為如鋰、鈉、鉀等的鹼金屬或如鋁、鎂、鈣、鋇、銻等的鹼土金屬。M 例如為如鐵、鎳、錳、鈷等的過渡金屬。作為通式 $A_xM_yO_z$ ($x>0$ 、 $y>0$ 、 $z>0$) 所示的材料，例如可以舉出鈷酸鋰、錳酸鋰或鎳酸鋰等。作為由 A 表示的材料及由 M 表示的材料，可以選擇上述材料中的一種或多種。

正極活性物質層既可以藉由將正極活性物質混合在導電助劑或黏合劑中使其膠狀化，並將其塗敷在正極集電體上而形成，又可以藉由濺射法等而形成。另外，作為正極集電體的材料，可以舉出鈦等。

如上所說明，可以製造本發明的一個方式的二次電池。本實施方式的二次電池可以在維持（不減少）電解質的濃度的情況下實現良好的充放電迴圈特性。此外，可以利用簡單製程而製造二次電池。

實施例 1

在本實施例中，對製造本發明的一個方式的二次電池並檢驗該二次電池的特性的結果進行說明。在本實施例中，首先作為正極形成樣品 1 和樣品 2。

作為正極集電體，使用高純度鈦箔。

作為正極活性物質，使用矽。作為樣品 1 和樣品 2 的正極活性物質，使用非晶矽。該非晶矽藉由等離子體 CVD 法而在鈦集電體上形成。這裏，在利用等離子體 CVD 法形成非晶矽膜時，將矽烷的流量設定為 60sccm，將 5vol% 磷化氫（氫稀釋）的流量設定為 20sccm，將材料氣體引入反應室內並使其穩定，並且在處理室內的壓力為 133Pa、襯底溫度為 280℃、RF 電源頻率為 60MHz、RF 電源的脈衝頻率為 20kHz、脈衝的占空比為 70%、RF 電源的功率為 100W 的條件下進行等離子體放電。鈦集電體的厚度為 100 μ m，樣品 1 和樣品 2 的正極活性物質層的厚度為 3 μ m。

然後，僅對樣品 1 進行 700℃ 的加熱處理。該加熱處理在 Ar 氣圍中進行 6 小時。

像這樣，在正極集電體上形成正極活性物質層。藉由使用這樣形成的正極，製造硬幣型的二次電池。這裏，參照圖 10 簡單說明硬幣型的二次電池的製造方法。正極活性物質層的厚度為 3 μ m。

至於硬幣型的鋰離子二次電池單元的結構要素的正極

204、負極 232、環狀絕緣體 220 以及隔離體 210，使用市場上出售的產品。在正極 204 中，在集電體 200 上設置有正極活性物質層 202。在負極 232 中，由鋰箔形成負極活性物質層 230。作為隔離體 210，使用聚丙烯。並且，將上述正極 204、負極 232 及隔離體 210 浸在電解液中。至於將正極 204 及負極 232 電連接到外部的框體 206 及框體 244，也使用在市場上出售的產品。明確而言，框體 206 及框體 244 由不鏽鋼（SUS）形成。此外，準備由不鏽鋼（SUS）形成的間隔物 240 及墊圈 242。這些構件也使用在市場上出售的產品。

將浸在電解液中的正極 204、負極 232 以及隔離體 210 配置為圖 10 所示的狀態，即將框體 206 設置在下方，以墊圈 242、間隔物 240、負極 232、環狀絕緣體 220、隔離體 210、正極 204、框體 244 的順序層疊，並利用“硬幣單元嵌縫機（coin-cell caulking machine）”嵌縫框體 206 和框體 244，來形成硬幣型鋰離子二次電池單元。

作為電解液，使用將 LiPF_6 溶解在 EC 和 DEC 的混合溶劑中的電解液。

這裏，用圖 4 表示對樣品 1 和樣品 2 重複進行充放電的結果。充放電特性是用充放電測量儀而測量的。在該充放電的測量中，採用恆電流方式，以 0.2C 左右的速率用 2.0mA 的電流進行充放電，並將上限電壓設定為 1.0V，將下限電壓設定為 0.03V。另外，所有測量在室溫下進行。

根據對圖 4 的樣品 1 和樣品 2 的比較，可以知道與樣品 2 的充放電迴圈特性相比，樣品 1 的充放電迴圈特性的退化程度小。像這樣，可以知道在本發明的一個方式中藉由在用作正極活性物質的矽膜的形成後進行加熱處理，可以減輕退化程度。

接著，利用 SIMS 測量樣品 1 和樣品 2，獲得鈦、矽、氧、氫、碳、氮及氟的濃度。圖 5 至圖 8 表示其結果。

圖 5 表示樣品 1 的鈦和矽的 SIMS 資料。圖 6 表示樣品 1 的氧、氫、碳、氮和氟的 SIMS 數據。根據圖 5 可以知道，在應用本發明的一個方式的電極的製造方法而製造的以鈦為主要成分的層與以矽為主要成分的層之間具有鈦和矽的混合層，並且在混合層中的鈦濃度為 $3.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以上且 $6.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下。圖 9A 表示樣品 1 的 STEM 圖像。根據圖 9A，可以知道矽層（Si 層）的大部分被晶化。另外，根據 EDX 分析結果以及圖 9A 的分析結果，可以確認在圖 9A 的以鈦為主要成分的層中存在有矽。此外，根據圖 5 可以知道鈦擴散到以矽為主要成分的層中。此外，所存在的白色區域是空心洞。

圖 7 表示樣品 2 的鈦和矽的 SIMS 資料。圖 8 表示樣品 2 的氧、氫、碳、氮和氟的 SIMS 數據。根據圖 7，可以知道不存在有鈦和矽的混合層，並且沒有發生向以矽為主要成分的層中的鈦擴散。圖 9B 表示樣品 2 的 STEM 圖像。在圖 9B 中，矽層未被晶化，並且在鈦層與矽層之間沒有觀察到鈦和矽的混合層。

並且，在圖 8（樣品 2）中，以矽為主要成分的層中的氧濃度為 $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 以上且 $1.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 以下。另一方面，在圖 6（樣品 1）中，以矽為主要成分的層中的氧濃度為 $4.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以上且 $2.7 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 以下，可以知道樣品 2 的以矽為主要成分的層中的氧較少。這是因為如下緣故：由於在以矽為主要成分的層與以鈦為主要成分的層接觸而設置的狀態下對樣品 1 進行熱處理，鈦擴散到以矽為主要成分的層中，樣品 1 的矽表面被氧化而在其一部分形成了氧化矽，但是鈦還原了氧化矽，並且在以矽為主要成分的層中捕獲氧。在存在有氧化矽時，鋰被氧化而產生氧化鋰。這樣的鋰被氧化而產生氧化鋰的反應是不可逆反應，發生充放電迴圈特性的退化。在樣品 1 中，鈦擴散到以矽為主要成分的層中，由此可以抑制充放電迴圈特性的退化。另一方面，可以認為，在樣品 2 中，由於所摻雜的鋰在充放電時與氧結合而產生氧化鋰，所以傳送電荷的離子數量減小，因此充放電迴圈特性退化。

【圖式簡單說明】

在附圖中：

圖 1 是表示本發明的一個方式的圓筒型二次電池的一個例子的透視圖；

圖 2 是圖 1 所示的圓筒型二次電池的在截面 100 處的截面圖；

圖 3A 至 3C 是說明電極的製造方法的一個例子的圖

;

圖 4 是比較充放電迴圈特性的第一圖；

圖 5 是表示 SIMS 資料的第一圖；

圖 6 是表示 SIMS 資料的第二圖；

圖 7 是表示 SIMS 資料的第三圖；

圖 8 是表示 SIMS 資料的第四圖；

圖 9A 和 9B 是以鈦為主要成分的層和以矽為主要成分的層的 STEM 圖像；

圖 10 是表示本發明的一個方式的硬幣型二次電池的製造方法的一個例子的圖。

【主要元件符號說明】

100：截面

102：電池蓋

104：電池側壁部

106：電池底部

110：電極體

112：絕緣板

114：絕緣板

116：電阻元件

118：墊片

120：導線

122：負極

124：隔離體

- 126：正極
- 128：導線
- 130：襯底
- 132：集電體層
- 134：活性物質層
- 136：混合層
- 138：含鋰的層
- 200：集電體
- 202：正極活性物質層
- 204：正極
- 206：框體
- 210：隔離體
- 220：環狀絕緣體
- 230：負極活性物質層
- 232：負極
- 240：間隔物
- 242：墊圈
- 244：框體

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100110173

※申請日：100 年 03 月 24 日

※IPC 分類：

H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

二次電池及二次電池的電極的製造方法

Secondary battery and method for forming electrode of secondary battery

二、中文發明摘要：

本發明的一個方式的目的是提供充放電迴圈特性優異的二次電池。本發明的一個方式提供一種二次電池，該二次電池具有包含矽或矽化合物的電極，該電極在金屬材料的層上設置有包含矽或矽化合物的層，在該金屬材料層與該包含矽或矽化合物的層之間設置有所述金屬材料和所述矽的混合層，所述金屬材料與氧的親和性比該金屬材料與該二次電池中進行電荷授受的離子的親和性高，並且，所述金屬材料的氧化物不具有絕緣性。進行電荷授受的離子可以為鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

三、英文發明摘要：

An object is to provide a secondary battery having excellent charge-discharge cycle characteristics. A secondary battery including an electrode containing silicon or a silicon compound is provided, in which the electrode is provided with a layer containing silicon or a silicon compound over a layer of a metal material; a mixed layer of the metal material and the silicon is provided between the metal material layer and the layer containing silicon or a silicon compound; the metal material has higher oxygen affinity than that of ions which give and receive electric charges in the secondary battery; and an oxide of the metal material does not have an insulating property. The ions which give and receive electric charges are alkali metal ions or alkaline earth metal ions.

七、申請專利範圍：

1. 一種二次電池，包括：

電極，該電極包括：

包含金屬材料的第一層；

在該第一層上的包含矽或矽化合物的第二層，

其中，包含該金屬材料和矽的混合層設置在該第一層與該第二層之間，

並且，該混合層中的矽源自該第二層中的矽或矽化合物。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該金屬材料的氧化物具有導電性。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之二次電池，其中該金屬材料的氧化物是半導體。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該金屬材料選自鈦、鎳、銅、銮、錫和銀。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該混合層是該金屬材料的矽化物的層。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中該第一層設置在襯底上。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之二次電池，其中該襯底的導電性高於該金屬材料的導電性。

8. 根據申請專利範圍第 6 項之二次電池，其中該襯底的材料選自銅、鐵、鎳和不鏽鋼。

9. 一種二次電池，包括：

電極，該電極包括：

包含金屬材料的第一層；

在該第一層上的包含矽或矽化合物的第二層，

其中，包含該金屬材料和矽的混合層設置在該第一層與該第二層之間，

並且，該混合層中的矽源自該第二層中的矽或矽化合物，

並且，該金屬材料的氧親和性高於離子的氧親和性，該離子在該二次電池中進行電荷授受。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該金屬材料的氧化物具有導電性。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之二次電池，其中該金屬材料的氧化物是半導體。

12. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該金屬材料選自鈦、鎳、銅、銮、錫和銀。

13. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該混合層是該金屬材料的矽化物的層。

14. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該離子是鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

15. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該離子是鋰離子。

16. 根據申請專利範圍第 9 項之二次電池，其中該第一層設置在襯底上。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該

襯底的導電性高於該金屬材料的導電性。

18. 根據申請專利範圍第 16 項之二次電池，其中該襯底的材料選自銅、鐵、鎳和不鏽鋼。

19. 一種二次電池的電極的製造方法，包括如下步驟：

形成包含金屬材料的第一層；

藉由等離子體 CVD 法在該第一層上形成包含矽或矽化合物的第二層；

藉由加熱處理在該第一層與該第二層之間形成包含該金屬材料和矽的混合層，

其中，該混合層中的矽源自該第二層中的矽或矽化合物。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧化物具有導電性。

21. 根據申請專利範圍第 20 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧化物是半導體。

22. 根據申請專利範圍第 19 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料選自鈦、鎳、銅、銦、錫和銀。

23. 根據申請專利範圍第 19 項之二次電池的電極的製造方法，其中該混合層是該金屬材料的矽化物的層。

24. 根據申請專利範圍第 19 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧親和性高於離子的氧親和性，該離子在該二次電池中進行電荷授受。

25. 根據申請專利範圍第 24 項之二次電池的電極的製造方法，其中該離子是鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

26. 根據申請專利範圍第 24 項之二次電池的電極的製造方法，其中該離子是鋰離子。

27. 根據申請專利範圍第 19 項之二次電池的電極的製造方法，其中該第一層設置在襯底上。

28. 根據申請專利範圍第 27 項之二次電池的電極的製造方法，其中該襯底的導電性高於該金屬材料的導電性。

29. 根據申請專利範圍第 27 項之二次電池的電極的製造方法，其中該襯底的材料選自銅、鐵、鎳和不鏽鋼。

30. 一種二次電池的電極的製造方法，包括如下步驟：

形成包含金屬材料的第一層；

藉由等離子體 CVD 法在該第一層上形成包含矽或矽化合物的第二層；

進行加熱處理以使該第一層的一部分與該第二層的一部分起反應，而在該第一層與該第二層之間形成該金屬材料的矽化物的層。

31. 根據申請專利範圍第 30 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧化物具有導電性。

32. 根據申請專利範圍第 31 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧化物是半導體。

33. 根據申請專利範圍第 30 項之二次電池的電極的

製造方法，其中該金屬材料選自鈦、鎳、銅、銮、錫和銀。

34. 根據申請專利範圍第 30 項之二次電池的電極的製造方法，其中該金屬材料的氧親和性高於離子的氧親和性，該離子在該二次電池中進行電荷授受。

35. 根據申請專利範圍第 34 項之二次電池的電極的製造方法，其中該離子是鹼金屬離子或鹼土金屬離子。

36. 根據申請專利範圍第 30 項之二次電池的電極的製造方法，其中該離子是鋰離子。

37. 根據申請專利範圍第 30 項之二次電池的電極的製造方法，其中該第一層設置在襯底上。

38. 根據申請專利範圍第 37 項之二次電池的電極的製造方法，其中該襯底的導電性高於該金屬材料的導電性。

39. 根據申請專利範圍第 37 項之二次電池的電極的製造方法，其中該襯底的材料選自銅、鐵、鎳和不鏽鋼。

圖 1

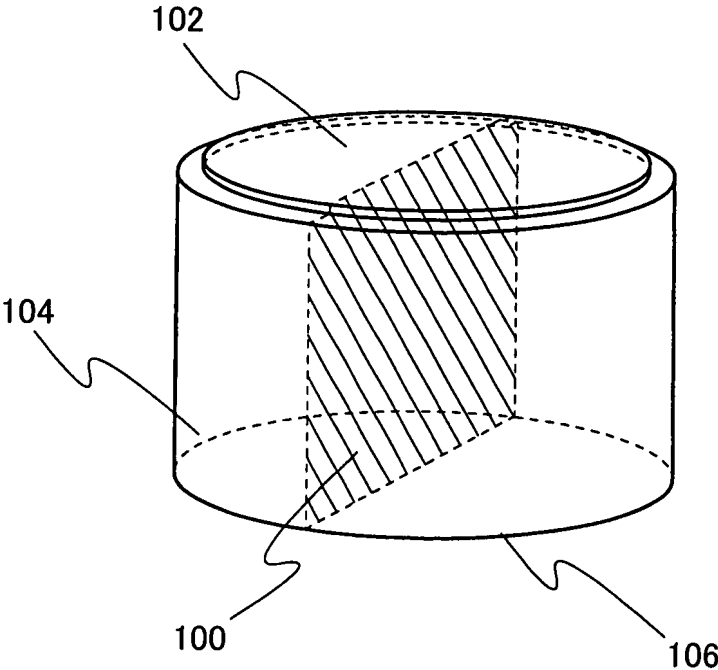


圖 2

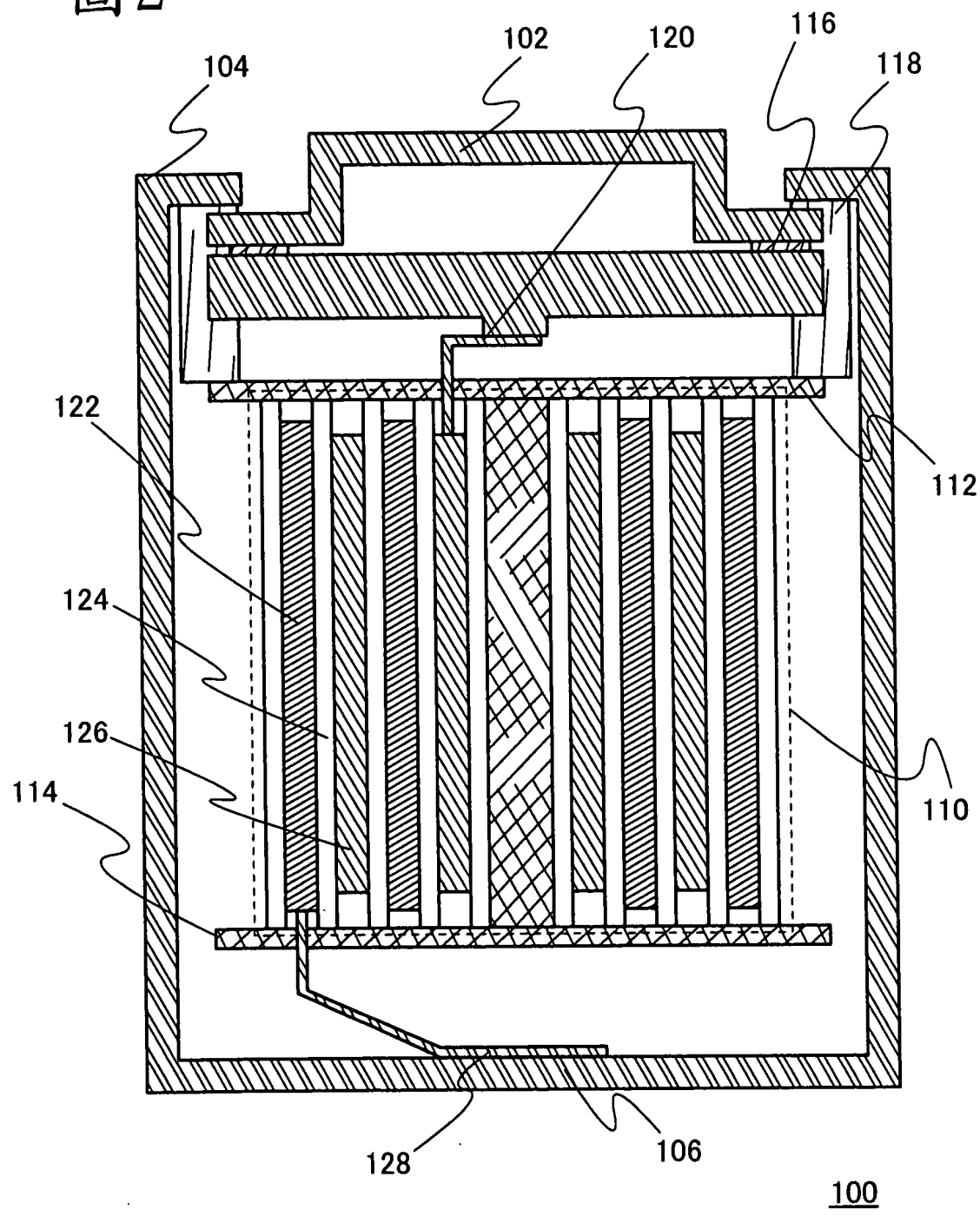


圖 3A

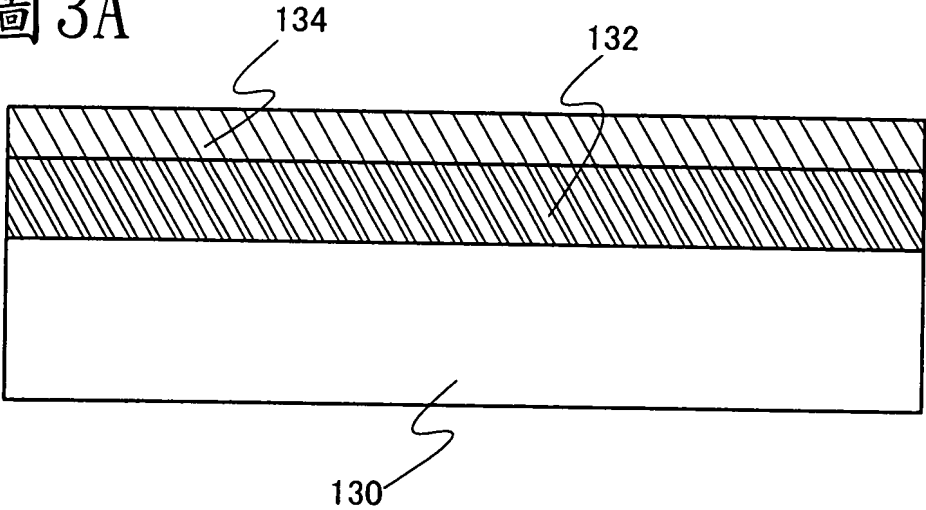


圖 3B

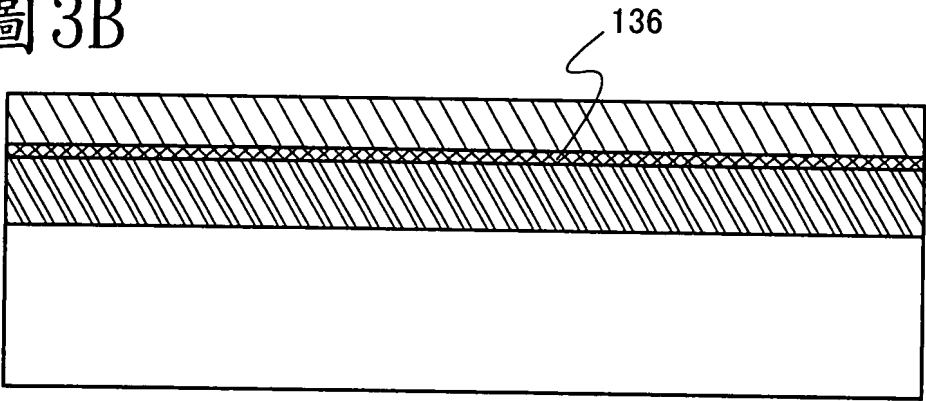


圖 3C

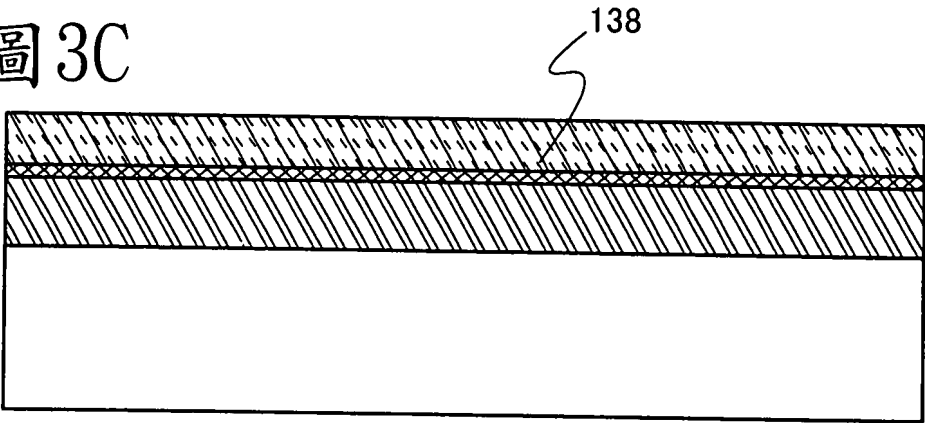


圖 4

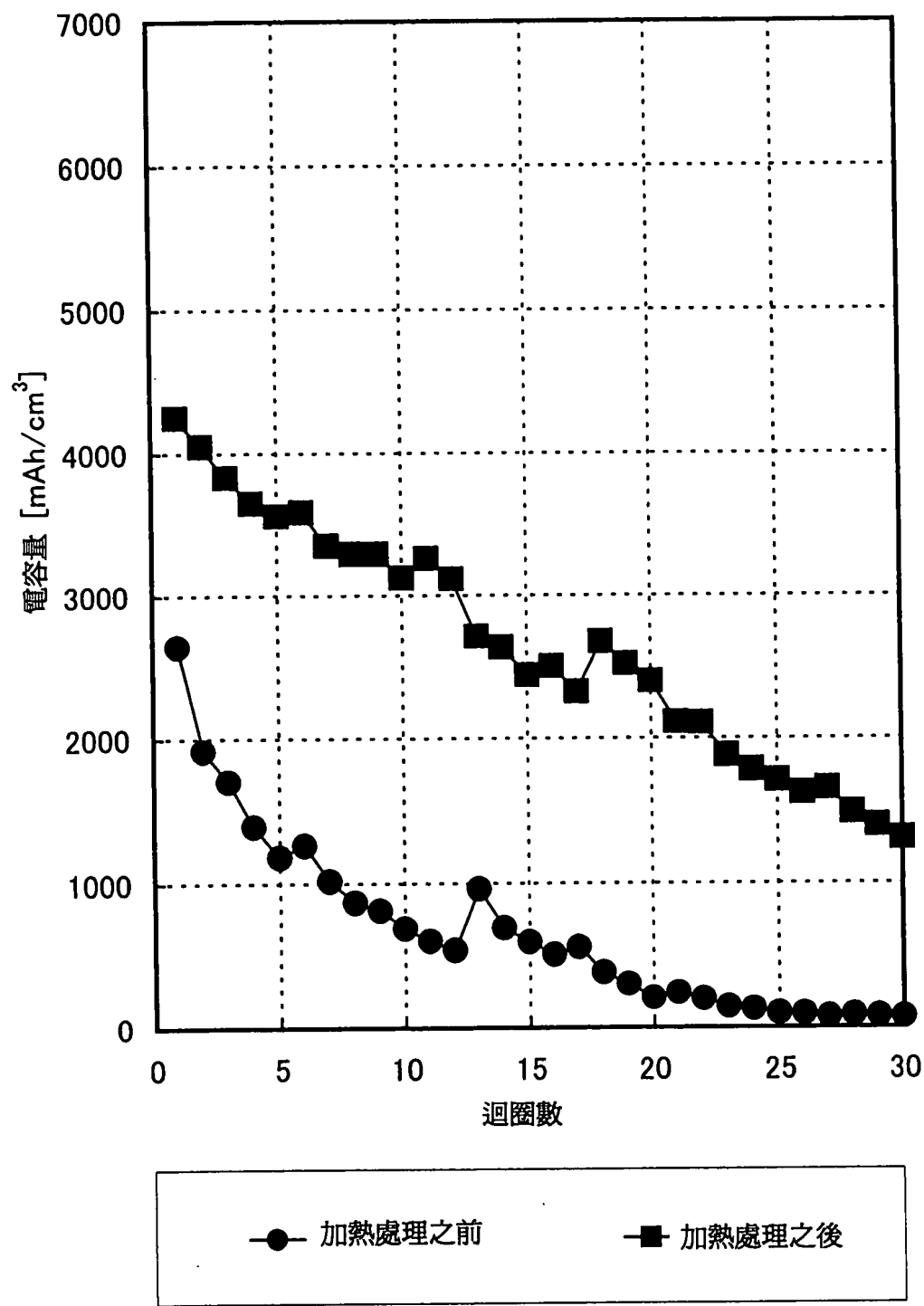


圖5

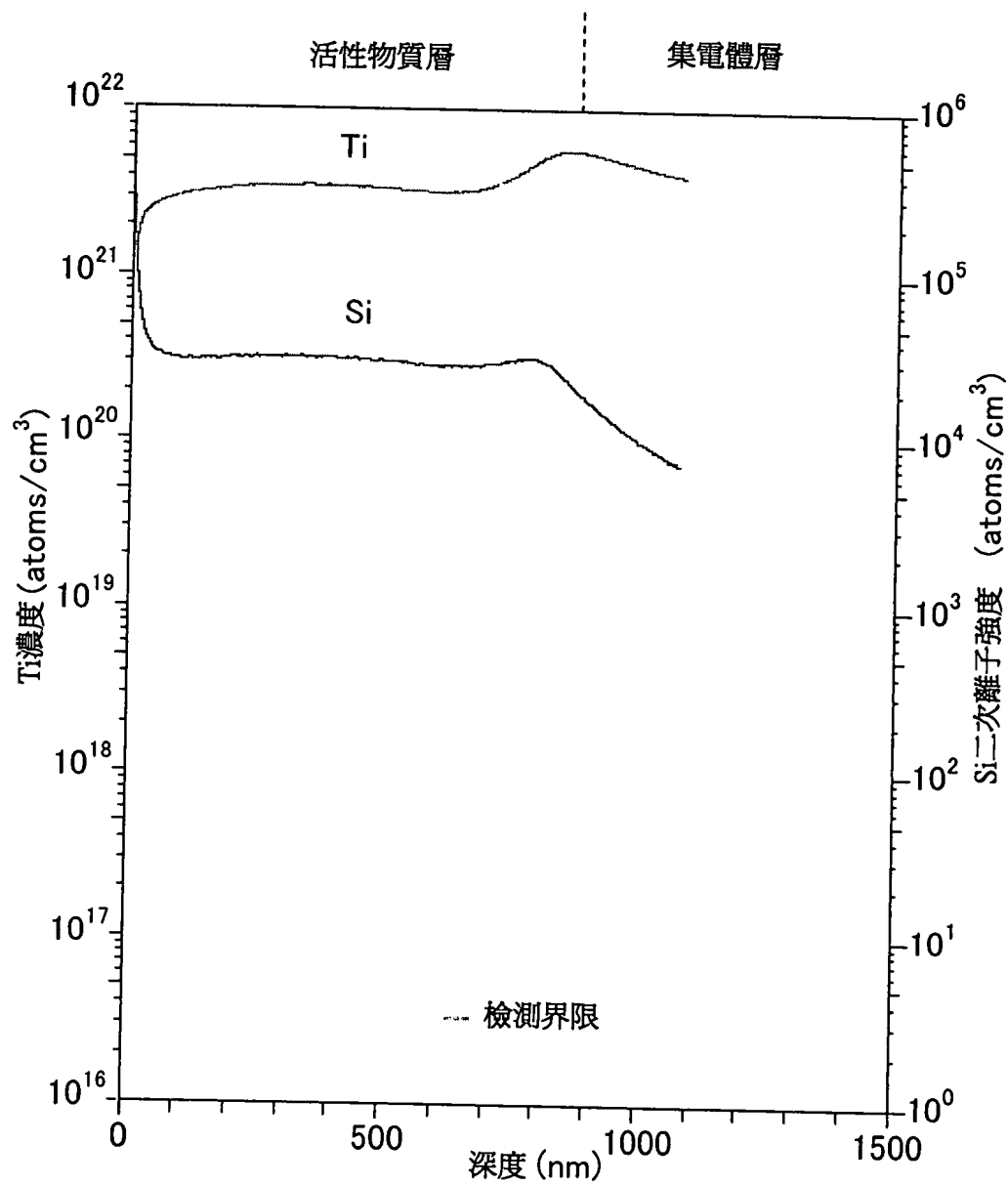


圖6

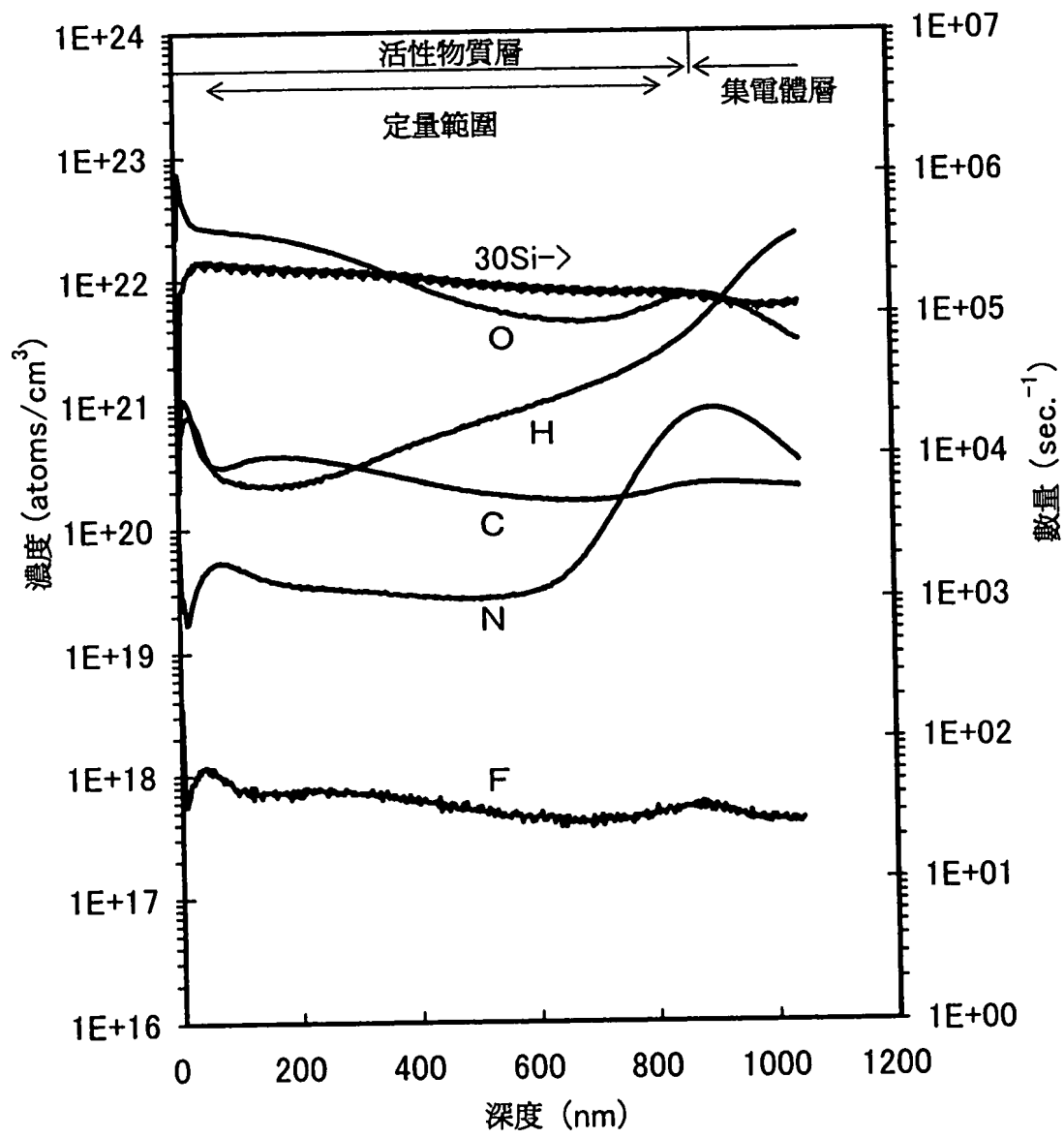


圖 7

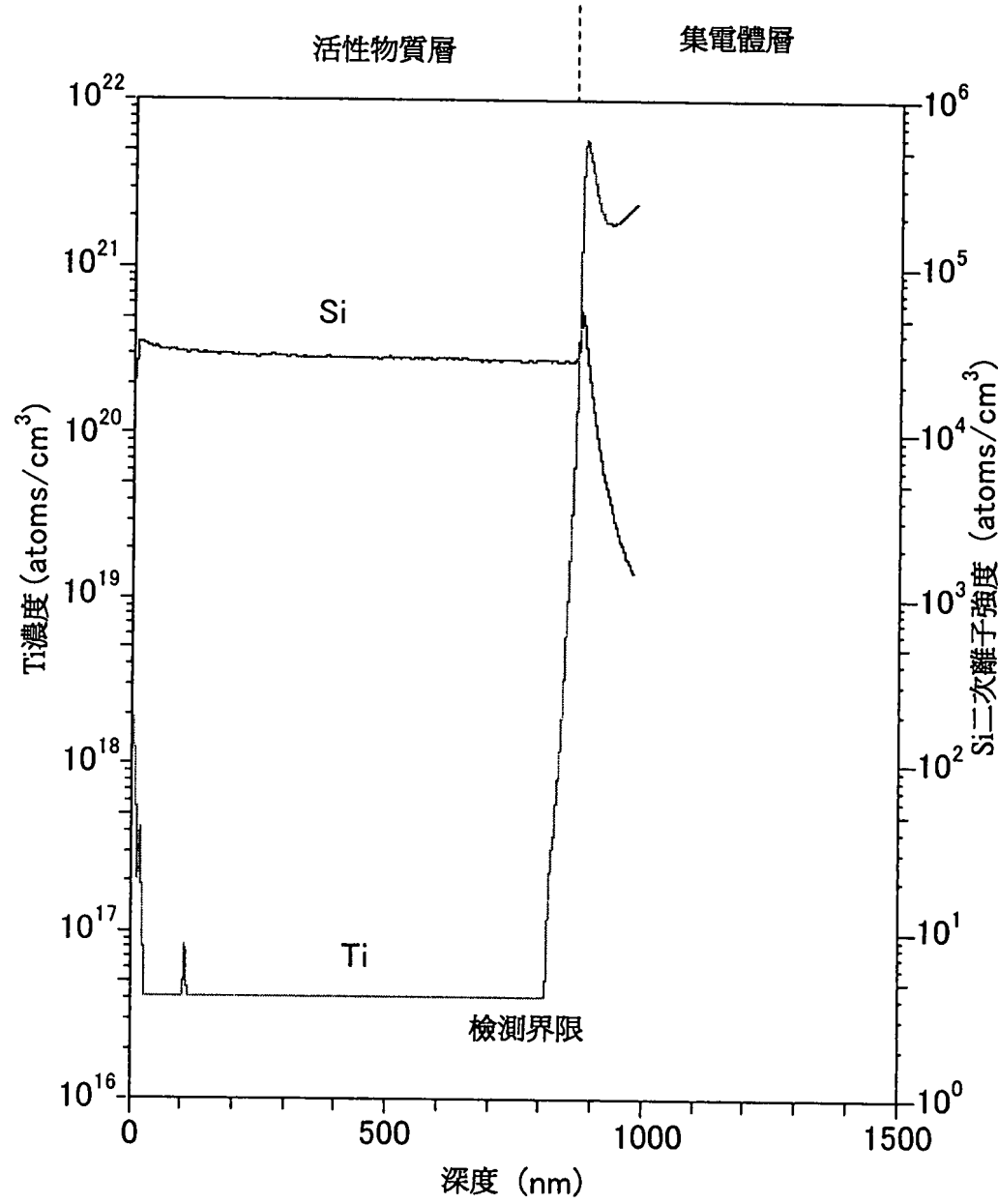


圖 8

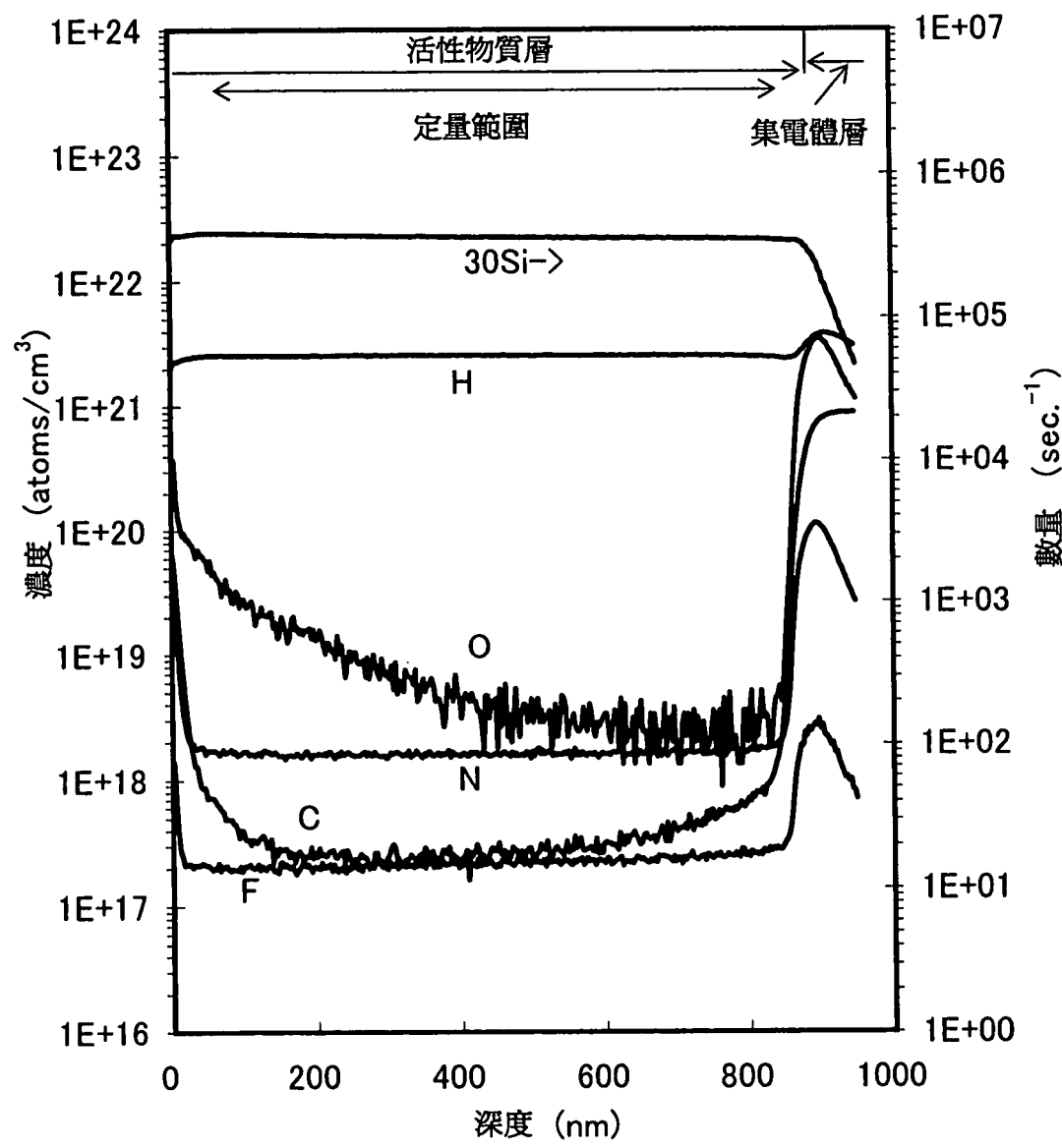


圖 9A

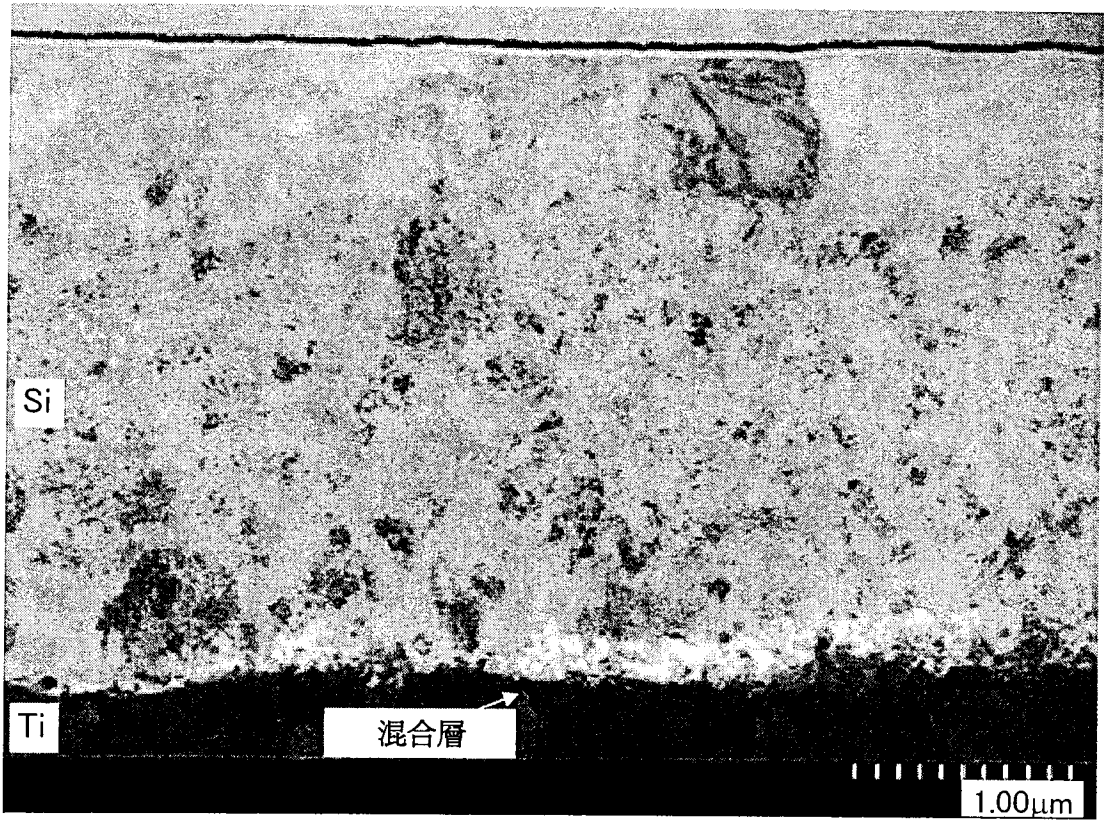


圖 9B

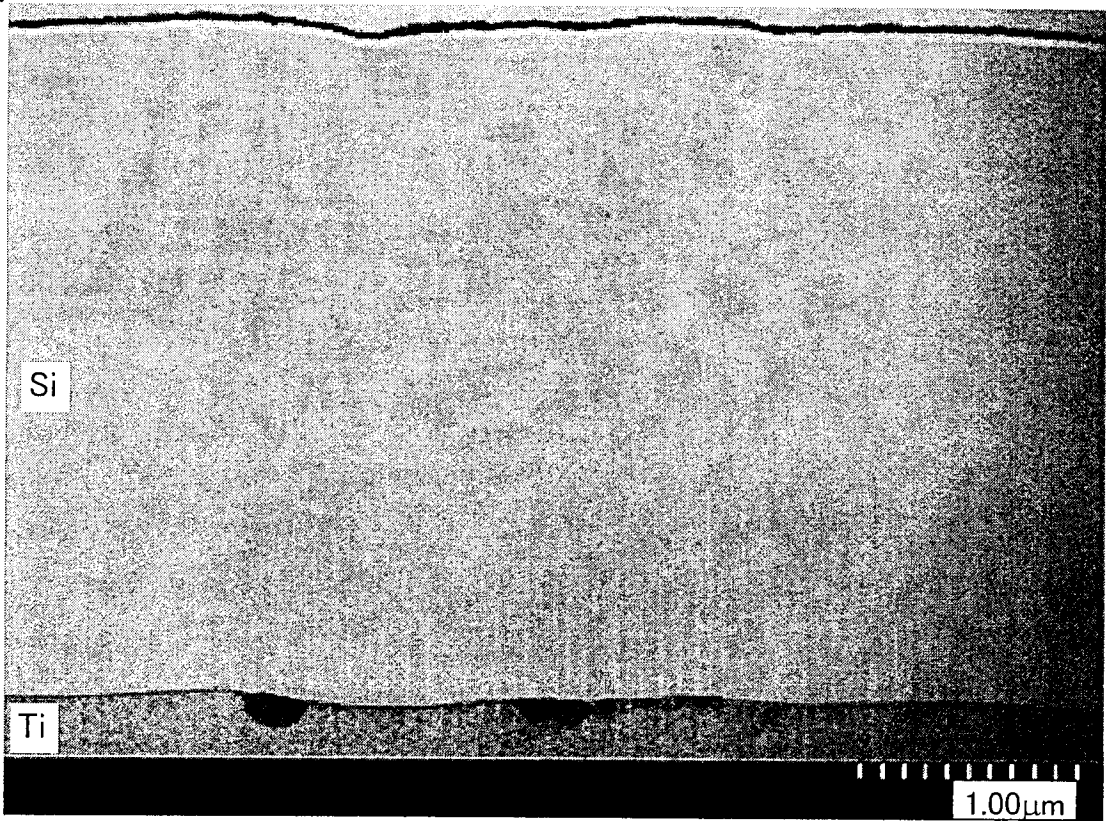
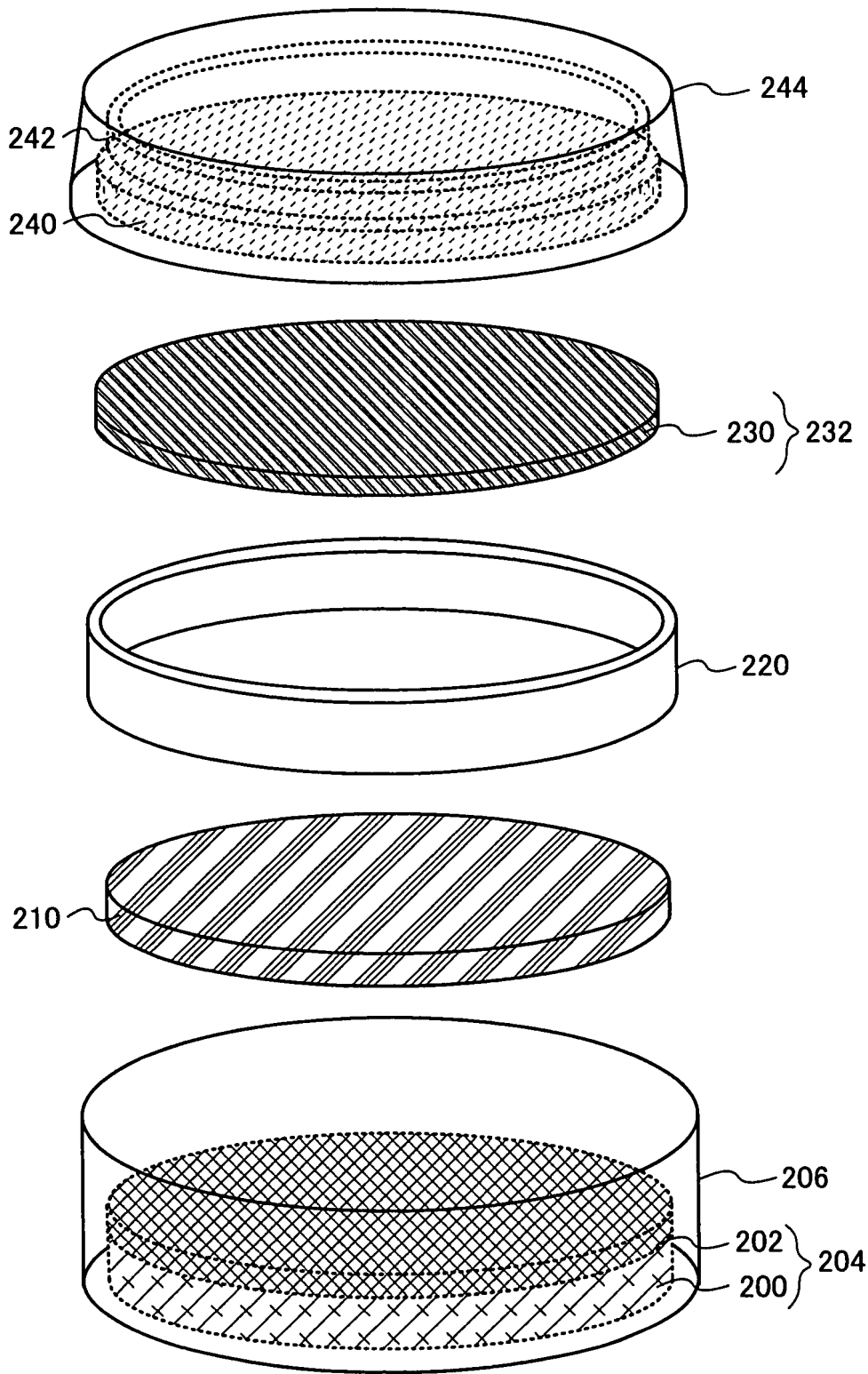


圖 10



四、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：

100：截面

102：電池蓋

104：電池側壁部

106：電池底部

110：電極體

112：絕緣板

114：絕緣板

116：電阻元件

118：墊片

120：導線

122：負極

124：隔離體

126：正極

128：導線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無