

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710004764.8

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/70 (2006.01)

H01M 4/64 (2006.01)

H01M 10/38 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100524903C

[22] 申请日 2007.1.30

[21] 申请号 200710004764.8

[30] 优先权

[32] 2006.1.30 [33] JP [31] 021465/06

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小西池勇 川瀬贤一 藤田茂

足立百惠

[56] 参考文献

CN1415123A 2003.4.30

CN1382309A 2002.11.27

CN1591933A 2005.3.9

JP11-135115A 1999.5.21

US6051340A 2000.4.18

审查员 朱 科

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于二次电池的负极和使用这种负极的二次
电池

[57] 摘要

用于二次电池的负极包括负极集电体和
在负极集电体内提供的并至少在其和负极集电体之间的部分界面处与负极集电体合金化的负极活性材料层，其中负极集电体具有负极活性材料层在其上形成的第一表面和负极活性材料层没有在其上形成的第二表面，该负极具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分。

1. 一种用于二次电池的负极, 包括:

负极集电体; 和

负极活性材料层, 其提供在所述负极集电体上, 并至少在该负极活性材料层和所述负极集电体之间的部分界面处与所述负极集电体合金化, 其中所述负极集电体具有其上形成所述负极活性材料层的第一表面和其上不形成所述负极活性材料层的第二表面, 所述负极具有其中所述负极集电体的所述第二表面彼此相对的部分。

2. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中通过选自气相方法、液相方法和烧结方法中的至少一种方法, 在所述负极集电体上形成所述负极活性材料层。

3. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中所述负极活性材料层含有选自硅(Si)和锡(Sn)中的至少一种的元素。

4. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中所述负极集电体的十点平均粗糙度 R_z 范围为 1.2 微米 - 9.0 微米。

5. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中所述负极集电体的所述第二表面的十点平均粗糙度 R_z 范围为 1.5 微米 - 9.0 微米。

6. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中所述负极活性材料层含有氧浓度范围为 3 原子% - 45 原子%的氧。

7. 权利要求6的用于二次电池的负极, 其中所述负极活性材料层包括其每个通过交替层压氧含量不同的第一和第二层形成的负极活性材料层。

8. 权利要求6的用于二次电池的负极, 其中当 A 设为在厚度方向上将所述负极活性材料层分成两部分得到的负极集电体侧的平均氧含量, 和 B 设为表面侧的平均氧含量时, 负极集电体侧的平均氧含量 A 大于表面侧的平均氧含量 B, 且差 A-B 的范围为 2 原子% - 30 原子%。

9. 权利要求1的用于二次电池的负极, 其中所述负极集电体具有其中所述第二表面通过不同于所述负极集电体的材料彼此相对的部分。

10. 一种二次电池, 它是电池, 所述电池包括:

正极, 负极和电解质, 其中所述负极包括负极集电体和负极活性材料层, 该负极活性材料层至少在它和所述负极集电体之间的部分界面处与所述负极集电体合金化, 所述负极集电体包括其上形成所述负极活性材料层的第一表面和其上不

形成所述负极活性材料层的第二表面，且所述负极具有其中所述负极集电体的第二表面彼此相对的部分。

11. 权利要求 10 的二次电池，其中所述电解质含有包括卤素原子的碳酸酯衍生物。

12. 权利要求 10 的二次电池，其中所述电解质含有磺内酯化合物。

13. 权利要求 10 的二次电池，其中所述电解质含有砷化合物。

14. 权利要求 10 的二次电池，其中通过选自气相方法、液相方法和烧结方法中的至少一种方法，在所述负极集电体上形成所述负极活性材料层。

15. 权利要求 10 的二次电池，其中所述负极活性材料层含有选自硅(Si)和锡(Sn)中的至少一种的元素。

16. 权利要求 10 的二次电池，其中所述负极集电体的十点平均粗糙度 R_z 范围为 1.2 微米 - 9.0 微米。

17. 权利要求 10 的二次电池，其中所述所述负极集电体的所述第二表面的十点平均粗糙度 R_z 范围为 1.5 微米 - 9.0 微米。

18. 权利要求 10 的二次电池，其中所述负极活性材料层含有氧浓度范围为 3 原子% - 45 原子%的氧。

19. 权利要求 18 的二次电池，其中所述负极活性材料层包括其每个通过交替层压氧含量不同的第一和第二层形成的负极活性材料层。

20. 权利要求 18 的二次电池，其中当 A 设为在厚度方向上将所述负极活性材料分成两部分得到的负极集电体侧的平均氧含量，和 B 为表面侧的平均氧含量时，负极集电体侧的平均氧含量 A 大于表面侧的平均氧含量 B，且差 A-B 的范围为 2 原子% - 30 原子%。

21. 权利要求 10 的二次电池，其中所述负极集电体具有其中所述第二表面通过不同于所述负极集电体的材料彼此相对的部分。

用于二次电池的负极和使用这种负极的二次电池

相关申请的交叉引用

本发明包含与在日本专利局于 2006 年 1 月 30 日提交的日本专利申请 JP 2006-021465 相关的主题，它的全部内容在此通过参考引入。

技术领域

本发明涉及用于二次电池的负极，其中在负极集电体上提供负极活性材料层，和涉及使用用于二次电池的这种负极的二次电池。

背景技术

近年来，随着移动通讯设备的高性能和多功能制造，已要求作为电源的锂离子二次电池的高容量制造。

然而，目前使用的锂离子二次电池使用氧化锂钴作为正极活性材料和石墨作为负极材料，和基于已接近理论容量的容量，使用根据这些材料的锂二次电池，使得它处于其更高容量的制造极其困难的情况。

由于这一原因，近年来，已积极进行高容量的负极的研究，所述高容量的负极使用硅(Si)、锡(Sn)等作为负极活性材料，然而，当这些电极反复充电和放电时，其集电能力下降，这是因为活性材料反复剧烈地膨胀和收缩以及破碎和粉化。此外，随着负极表面积增加，加速电解质的分解，其中循环特性的劣化剧烈

因此，除了过去涂布含粒状粘合剂等的浆料的方法以外，还考察了通过使用气相方法、液相方法、烧结方法、喷涂方法等形成用于负极集电体的负极活性材料的方法(例如，参见专利文献 1：日本未审专利公开 No. H8-50922，专利文献 2：日本专利 No. 2948205 和专利文献 3：日本未审专利公开 No. H11-135115)。根据这一方法，与过去的涂布类型的电极相比，可抑制粉化，且与此同时，可使负极集电体和负极活性材料层一体化，使得在负极内的电子传导率变得极其有利，且在容量以及在循环寿命方面预期高性能的制造。

然而，即使在其中按照这一方式使集电体和活性材料层一体化的负极中，发生因活性材料层的膨胀或收缩导致的集电体和活性材料层的剥离，使得难以获得

充足的特性。

因此，例如，提出了其中负极集电体的组分在负极活性材料层内扩散，负极集电体和负极的材料层的粘合性提高，且与此同时，在扩散区域内膨胀和收缩受到抑制的方法(例如，参见专利文献 4: Pamphlet 的 PCT 未审公开 No. WO01/029912)。此外，提出了其中在负极活性材料层内添加杂质并通过在厚度方向上改变杂质浓度使用倾斜结构的方法(例如，参见专利文献 5: Pamphlet 的 PCT 未审公开 No. WO01/031721)。

发明内容

然而，如上所述，甚至在其中负极集电体和负极活性材料层坚固地一体化的负极内，也难以充分地抑制负极活性材料层膨胀和收缩。当负极活性材料层剧烈地膨胀和收缩时，在负极集电体上施加大的负载，使得电极变形，且不可避免地破碎。结果，产生问题：难以改进电池特性，例如循环特性。

为了解决以上提及的问题，本发明打算提供其中当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时可缓和施加到负极集电体上的应力的负极，和使用这种负极的二次电池。

根据本发明的一个方面，提供用于二次电池的负极，所述负极包括负极集电体，和在负极集电体内提供的负极活性材料层，且该负极活性材料层至少在其和负极集电体之间的部分界面处与负极集电体合金化。其中，负极集电体具有负极活性材料层在其上形成的第一表面和负极活性材料层没有在其上形成的第二表面，该负极具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分。

根据本发明的另一方面，提供一种二次电池，它是一种电池，该电池包括正极、负极和电解质，其中负极包括负极集电体和负极活性材料层，该负极活性材料层至少在其和负极集电体之间的部分界面处与负极集电体合金化。此外，负极集电体包括负极活性材料层在其上形成的第一表面和负极活性材料层没有在其上形成的第二表面，且负极具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分。

根据本发明的负极的上述配置，由于其中负极集电体与负极活性材料层部分合金化的负极具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分，因此当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时，可缓和施加到负极集电体上的应力。

根据本发明的以上提及的二次电池，当二次电池充电时，锂离子从正极中脱出，并且它们通过电解质嵌入到负极内。当二次电池放电时，锂离子从负极中脱

出, 并且它们通过电解质嵌入到正极内。由于二次电池具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分, 因此当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时, 可缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力。

根据本发明的负极, 即使当在充电和放电时负极活性材料层反复膨胀和收缩时, 也可抑制在负极内产生的应力, 并可防止负极变形和破碎。

因此, 即使当使用本发明的负极的二次电池反复充电和放电时, 本发明的二次电池可抑制电池容量下降, 且它可改进电池特性, 例如循环特性。

附图说明

图 1 是显示根据本发明第一个实施方案的负极的配置的截面图;

图 2 是显示根据本发明第一个实施方案的负极的其它配置的截面图;

图 3 是显示根据本发明第二个实施方案的负极的配置的截面图;

图 4 是显示根据本发明第三个实施方案的负极的配置的截面图; 和

图 5 是显示使用由根据本发明的负极形成的电极卷绕体的二次电池配置的示意性截面图。

具体实施方式

以下将参考附图, 详细地描述本发明的实施方案。

首先, 附图中的图 1 示出了根据本发明的第一个实施方案。

在图 1 中, 通常用附图标记 10 表示的负极, 包括负极集电体 11, 以及均在负极集电体 11 的第一表面上形成的负极活性材料层 12 和沉积膜 13。

负极集电体 11 包括负极活性材料层 12 在其上形成的第一表面和负极活性材料层 12 没有在其上形成的第二表面。更具体地, 在负极集电体 11 的一侧表面上形成负极活性材料层 12。

然后, 以负极集电体 11 的第二表面可彼此相对的这一方式, 使两个负极 10A 和 10B 成对。

在负极 10 中, 可一起层压独立的两个负极 10A 和 10B, 使得负极集电体 11 的第二表面可彼此相对。或者, 如图 2 所示, 可将单一的负极 10A 或 10B 折叠起来, 使得负极集电体 11 的第二表面可彼此相对。

根据以上所述的负极 10 的配置, 当随着充电和放电使负极活性材料层 12 膨胀和收缩时, 可缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力。换句

话说,根据以上所述的配置,负极集电体 11 可在其中负极集电体 11 的第二表面彼此相对的部分处自由地膨胀和收缩。由于这一原因,与其中在负极集电体 11 的两个表面上形成负极活性材料层 12 的情况相比,当应力施加到负极集电体 11 上时,可在增加的自由度下使负极集电体 11 变形,且于是可缓和施加到负极集电体 11 上的应力。

负极集电体 11 应当优选由含有至少一种金属元素的金属材料制成,所述金属元素不能与锂形成金属间化合物。当与锂形成金属间化合物时,随着充电和放电,负极集电体 11 膨胀或者收缩,且负极集电体 11 的结构破碎,结果集电速度不可避免地下降。此外,负极集电体 11 降低其支持负极活性材料层 12 的能力,使得负极活性材料层 12 可变得容易与负极集电体 11 分离。

铜(Cu)、镍(Ni)、钛(Ti)、铁(Fe)或铬(Cr)应当优选作为不能与锂形成金属间化合物的金属元素。

此外,负极集电体 11 应当优选由可与负极活性材料层 12 合金化的金属元素形成。例如,当负极活性材料层 12 含有硅(Si)或锡(Sn)作为构成元素时,负极活性材料层 12 显著地反复膨胀和收缩,使得负极活性材料层 12 可变得容易与负极集电体 11 分离。由于这一原因,负极活性材料层 12 和一部分的负极集电体 11 彼此合金化,且它们强烈地结合在一起,由此可抑制负极活性材料层 12 从负极集电体 11 分离。

铜(Cu)、镍(Ni)和铁(Fe)可用作不能与锂形成金属间化合物且可与负极活性材料层 12 合金化的金属元素。从强度和导电性的角度考虑,优选这些金属元素铜(Cu)、镍(Ni)和铁(Fe)。

应当注意,可由单层或者多层形成负极集电体 11。当负极集电体 11 具有多层结构时,优选的是,与负极活性材料层 12 接触的层应当由可与负极活性材料层 12 合金化的金属材料,例如铜(Cu)、镍(Ni)和铁(Fe)构成。此外,优选的是,在与负极活性材料层的界面表面以外的其它部分处,负极集电体 11 应当由可不与锂形成金属间化合物的至少一种金属元素制成的金属材料构成。

优选的是,负极集电体 11 中的负极活性材料层 12 在其上形成的第一表面的表面粗糙度,更具体地,在 JIS B0601-1994 中定义的十点平均粗糙度 R_z , 其范围应当为 1.2 微米 - 9.0 微米。

通过选择负极集电体 11 的第一表面的十点平均粗糙度 R_z 大于 1.2 微米,则可改进在负极集电体 11 和负极活性材料层 12 之间的锚固效果,使得可改进负极集

电体 11 和负极活性材料层 12 之间的粘合性。

此外,若负极集电体 11 含有可与负极活性材料层 12 合金化的金属元素,则可加速负极集电体 11 和负极活性材料层 12 可以彼此合金化的速度。

由于这一原因,当反复充电和放电时,可防止负极活性材料层 12 通过粉碎而粉化,并因此可改进循环特性。

在负极活性材料层 12 没有在其上形成的第二表面处,负极集电体 11 的表面粗糙度,更具体地,在 JIS B0601-1994 中定义的十点平均粗糙度 R_z ,应当优选选择在 1.2 微米-9.0 微米范围内。

若选择负极集电体 11 的第二表面的十点平均粗糙度 R_z 大于 1.5 微米,则可在负极集电体 11 彼此接触的表面上形成用于缓和由当反复充电和放电时膨胀和收缩的负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力的空间。

应当注意,负极集电体 11 的第一和第二两个表面的十点平均粗糙度 R_z 超过 9.0 微米时,循环特性下降,从而降低容量保持率。

优选的是,负极活性材料层 12 应当含有硅(Si)或锡(Sn)作为构成元素,这是因为硅(Si)和锡(Sn)嵌入和脱出锂的能力高,使得它们能获得高的能量密度。硅(Si)和锡(Sn)可作为单质包含在负极活性材料层 12 内,或者它们可以作为与其它金属的合金或者作为与其它材料的化合物。

例如,可通过选自气相方法、喷涂方法和烧结方法中的至少一种方法形成负极活性材料层 12。由于可抑制通过这些方法形成的负极活性材料层 12 随着充电和放电时的膨胀与收缩,且可将负极集电体 11 和负极活性材料层 12 整体地形成作为一个主体,可改进负极活性材料层 12 内的电子传导率。此外,由于可减少或者除去粘合剂和间隙,因此,可以高密度形成负极活性材料层 12,且可降低负极 10 的厚度。

此外,当负极活性材料层 12 膨胀和收缩时,为了使负极活性材料层 12 可以不与负极集电体 11 分离,优选的是,应当至少在负极活性材料层 12 和负极集电体 11 之间的部分界面处,使负极活性材料层 12 与负极集电体 11 合金化。

具体地说,负极集电体 11 中的元素和负极活性材料层 12 中的元素在界面内应当朝彼此扩散,或者在界面内,一种应当扩散到另一种内。应当注意,本发明的合金化可包括以上所述的元素的扩散。

此外,负极活性材料层 12 含有氧作为构成元素。

当负极活性材料层 12 含有氧时,可抑制负极活性材料层 12 随着充电和放电

而膨胀和收缩。

氧可结合到负极活性材料层 12 上,或者氧可以不结合到负极活性材料层 12 上。应当优选选择在负极活性材料层 12 内的平均氧含量在 3 原子% - 45 原子% 范围内。

此外,优选的是,负极活性材料层 12 中的负极集电体 11 侧的氧含量应当大于沉积膜 13 侧的氧含量。

现在假设当负极活性材料层 12 在厚度方向上分成两部分时, A 是负极集电体 11 一侧的平均氧含量,和 B 是沉积膜 13 一侧的平均氧含量,则优选的是差值 $A - B$ 应当落在 2 原子% - 30 原子% 范围内。

若以上所述地定义在负极活性材料层 12 内的氧含量,则可抑制负极活性材料层 12 膨胀和收缩。特别地,可有效抑制负极活性材料层 12 在负极集电体 11 一侧上膨胀和收缩。

应当注意,平均氧含量是在通过例如 FIB(聚焦离子束)切开负极活性材料层 12 的截面之后,当使用 AES(俄歇电子能谱),通过截面线分析,测量负极活性层 12 的厚度方向上的多个部分的组成获得平均结果。优选的是应当存在多个待测量的部分。例如,优选的是,应当随机选择所测量的部分的数量大于 5,且更优选应当随机选择所测量的部分的数量大于 10。

假定在负极活性层 12 和负极集电体 11 之间的界面是其中活性材料的含量和构成负极集电体 11 的金属元素的含量反转(invert)的部分。更具体地说,负极活性层 12 始于其中活性材料的含量大于构成负极集电体 11 的金属元素的含量的部分。

假定负极活性材料层 12 和沉积膜 13 之间的界面是其中活性材料的含量和除了活性材料以外的元素的含量反转的部分。更具体地说,负极活性材料层 12 形成直到其中活性材料的含量大于其它元素的含量的部分。此外,当计算平均氧含量时,若负极活性材料层 12 破裂,则从其中待测量平均氧含量的部分中排除这一破裂部分。

根据这一负极 10,负极 10 具有其中每一表面分离的负极结构,且它具有其中负极集电体 11 形成其中负极集电体 11 彼此相对而没有负极活性材料层 12 的部分。因此,当在充电和放电时,负极活性材料层 12 膨胀和收缩时,可缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力。

此外,由于负极集电体 11 的表面以粗糙表面形式形成,可显著地缓和应力。

此外,根据这一负极 10,由于包含在负极活性材料层 12 内的氧使得在负极集

电体 11 一侧上的平均氧含量 A 大于表面一侧上的平均氧含量 B, 因此, 可抑制负极活性材料层 12 在充电和放电时的膨胀与收缩, 尤其可在靠近负极集电体 11 的部分处抑制负极活性材料层 12 膨胀和收缩。因此, 可抑制负极活性材料层 12 与负极集电体 11 分离。

此外, 由于选择负极活性材料层 12 内的平均氧含量小于 45 原子%, 选择负极集电体 11 一侧上的平均氧含量 A 大于在表面一侧上的平均氧含量 B, 且选择 A - B 之差在 2 原子% - 30 原子% 范围内, 因此可抑制负极活性材料层 12 膨胀和收缩, 尤其在靠近负极集电体 11 的部分处。结果, 可抑制负极活性材料层 12 与负极集电体 11 分离, 并因此可改进电池特性, 例如循环特性。

接下来, 参考图 3 描述本发明的第二个实施方案。

如图 3 所示, 可配置负极 10A 和 10B, 以具有其中通过交替层压氧含量不同的第一和第二层 12A 和 12B 形成负极活性材料层 12 的多层。负极活性材料层 12 的表面可形成为由氧化物或者氢氧化物制成的沉积膜 13(参考图 1)。

应当注意, 除了其中负极活性材料层 12 由多层组成的布置以外的元件和部件与图 1 中所示的负极 10A 和 10B 中的那些相同。因此, 在图 3 中, 与图 1 中的那些相同的元件和部件用相同的附图标记表示且不需要描述。

图 3 所示的负极活性材料层 12 包括从负极集电体 11B 的一侧起, 以第一层 12A 和第二层 12B 的顺序交替层压的氧含量不同的多个第一和第二层 12A 和 12B, 由此可显著地抑制负极活性材料层 12 充电和放电时的膨胀和收缩, 且因此可抑制负极活性材料层 12 的结构破碎。

具体地, 第一层 12A 含有硅(Si)或锡(Sn)的单质或其合金或其化合物中的任意一种或者两种或以上作为负极活性材料。如果必要, 第一层 12A 可含有其它负极活性材料。优选, 在第一层 12A 内的负极活性材料的含量应当大于 90 原子%, 以便可获得较大的容量。尽管第一层 12A 可含有氧, 但在第一层 12A 内的氧含量应当小于第二层 12B。优选第一层 12A 中的氧含量应当尽可能低。

第二层 12B 除了含有负极活性材料以外, 还含有氧, 且如果必要, 其可含有其它元素。例如, 当第一层 12A 含有硅(Si)的合金时, 例举可与硅(Si)合金化的元素作为其它元素。应当注意, 包含在第二层 12B 内的氧主要结合到硅(Si)或锡(Sn)或者其它元素上, 以便它可作为氧化物存在。应当优选选择在第二层 12B 内的硅(Si)或锡(Sn)的含量, 使得硅(Si)的含量小于 90 原子%和氧(O)的含量大于 10 原子%, 以便当负极活性材料层 12 膨胀和收缩时, 可有效地抑制负极活性材料层 12

破碎。

应当注意，位于第一层 12A 和 12A 之间的第二层 12B 的平均厚度小于 0.5 微米，因为若第二层 12B 太厚，则整个负极活性材料层 12 的电子传导性能或者锂离子的扩散性能可下降。然而，由于经常观察到最上面的表面层 12B 自然地氧化，因此第二层 12B 的厚度可以大于 0.5 微米。此外，应当注意，横跨第一层 12A 的相邻间隔，具体地说，在第二层 12B 的厚度方向上，在中心之间的距离小于 2 微米。其原因是若在两层 12B 和 12B 之间的间隔太宽，则不能充分地实现各种效果。

应当注意，可与上述方法类似地测量平均氧含量。例如，平均氧含量是在通过 FIB(聚焦离子束)切开负极活性材料层 12 的截面之后，当使用 AES(俄歇电子能谱)，通过截面线分析，测量负极活性层 12 的厚度方向上的多个部分的组成时获得结果的平均值。优选应当存在多个待测量的部分。例如，优选，应当随机选择所测量的部分的数量大于 5，且更优选应当随机选择所测量的部分的数量大于 10。

假定在负极活性材料层 12 和负极集电体 11 之间的界面是其中活性材料的含量和构成负极集电体 11 的金属元素的含量反转的部分。更具体地说，负极活性层 12 始于其中活性材料的含量大于构成负极集电体 11 的金属元素的含量的部分。

假定负极活性材料层 12 和沉积膜 13 之间的界面是其中活性材料的含量和除了活性材料以外的元素的含量反转的部分。更具体地说，负极活性材料层 12 形成直到其中活性材料的含量大于其它元素的含量的部分。此外，当计算平均氧含量时，若负极活性材料层 12 破裂，则从其中待测量平均氧含量的部分中排除这一破裂部分。

根据本发明的第二个实施方案，如图 3 所示，通过在负极活性材料层 12 内交替层压氧含量不同的第一和第二层 12A 和 12B，当二次电池充电和放电时，可抑制负极活性材料层 12 膨胀和收缩，因此可改进二次电池的循环特性。

接下来，参考图 4 描述本发明的第三个实施方案。

图 4 所示的负极 15 包括负极集电体 11、在负极集电体 11 的第一表面上设置的负极活性材料层 1、沉积膜 13 和层间材料 21，并配置两个电极 10A 和 10B，使得负极集电体 11 和 11 的第二表面通过层间材料 21 彼此相对。

应当注意，图 4 所示的负极 15 与图 1 所示的负极 10 相同，除了在负极集电体 11 和 11 的第二表面之间插入层间材料 21。因此，在图 4 中，与图 1 的那些相同的元件和部件用相同的附图标记表示，因此不需要描述。

层间材料 21 由不同于负极集电体 11 的材料制成，且优选层间材料 21 应当由

高柔性的材料例如塑料膜制成。当层间材料 21 由高柔性材料制成时,在负极活性材料层 12 随着反复充电和放电而膨胀和收缩时,层间材料 21 能显著缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力。在这一情况下,不仅在负极集电体 11 和 11 之间插入层间材料 21,而且可通过熔化-结合或者通过使用粘合剂,将层间材料 21 和负极集电体 11 结合在一起。

此外,应当注意,除了高柔性的材料例如塑料膜以外,可通过使用金属锂形成层间材料 21。若金属锂用作层间材料 21,则不仅当负极活性材料层 12 随着反复充电和放电而膨胀和收缩时,层间材料 21 可实现缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力的大的效果,而且多余的锂可储存在电池内,并可实现锂补充的效果。因此,更加可以改进循环特性。

当金属锂用作层间材料 21 时,金属锂和负极活性材料层 12 可以通过合适的方法例如穿孔而短路。

根据本发明第三个实施方案,如图 4 所示,由于本发明的二次电池包括其中负极集电体 11 的第二表面通过由柔性材料例如塑料膜或者金属锂制成的层间材料 21 彼此相对的负极 15,因此当负极活性材料层 12 随着充电和放电而膨胀和收缩时,可缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力。此外,由于多余的锂可插入到负极 15 内,因此可抑制电池的膨胀变化比升高,可获得高的容量保持率,并可改进二次电池的循环特性。

可通过下述方法制造具有图 1 和 4 所示配置的负极 10A 和 10B。

首先,通过气相方法或者喷涂方法,在其两个表面或者一个表面粗糙化的金属箔的负极集电体 11 的第一表面上沉积负极活性材料,且由此沉积负极活性材料层 12。或者,通过烘烤方法将由捏合粉末状负极活性材料和粘合剂得到的产物涂布在负极集电体 11 的第一表面上,并通过热处理所得产物,沉积负极活性材料层 12。

应当注意,气相方法、喷涂方法和烘烤方法中的两种或三种方法可结合用作应用于沉积负极活性材料层 12 的方法。

此刻,若通过气相方法或者喷涂方法沉积负极活性材料层 12,则通过将氧引入到气氛内,可在负极活性材料层 12 内包含氧。可通过调节气氛的氧浓度等来控制负极活性材料层 12 内氧的分布。

此外,可通过改变氧含量,将负极活性材料层 12 分成负极活性材料层 12 的两个层。

若通过烘烤方法沉积负极活性材料层 12, 则通过在粒状负极活性材料内混合氧化硅粉末, 形成前体层, 且由此氧可包含在负极活性材料层 12 内。可通过形成具有不同含量混合氧化硅粉末的多层前体层, 来调节氧的分布。

此外, 如图 3 所示, 可通过交替层压氧含量不同的第一和第二层 12A 和 12B, 形成负极活性材料层 12。

首先, 通过气相方法, 在其中两个表面或者一个表面粗糙化的金属箔的负极集电体 11 的第一表面上沉积负极活性材料。接下来, 通过氧化如此沉积的负极活性材料的表面, 形成第一和第二层 12A 和 12B。可通过反复上述工艺数次, 形成具有图 3 所示配置的负极活性材料层 12。

在以上所述的负极活性材料层 12 中, 可通过使用气相方法, 高精度地形成第一和第二层 12A 和 12B。

物理沉积方法和化学沉积方法例如可例举作为气相方法。具体地, 可使用真空沉积方法、溅射方法、离子镀方法、激光烧蚀方法、CVD(化学气相沉积)方法等作为气相方法。

等离子体喷涂方法、高速气体火焰喷涂方法、电弧喷涂方法等可用作喷涂方法。

作为烘烤方法和气氛烘烤方法、反应性烘烤方法、热压烘烤方法等可利用的已知方法可用作烘烤方法。

应当注意, 可通过使用这些气相方法、喷涂方法和烘烤方法, 至少在负极活性材料层 12 和负极集电体 11 之间的部分界面处形成与负极集电体 11 合金化的负极活性材料层 12。还应当注意, 当负极集电体 11 和负极活性材料层 12 之间的界面进一步合金化时, 如果必要, 应当在真空气氛下或者在非氧化气氛下, 进一步热处理负极集电体 11 和负极活性材料层 12。此外, 尽管经常观察到在形成负极活性材料层 12 之后, 通过自然氧化形成沉积膜 13, 但如果必要, 可相应于该目的形成沉积膜 13。因此, 可获得图 1 所示的负极 10A 和 10B。

可通过粘结由上述方法获得的负极 10A 和 10B 来制造负极 10, 使得负极集电体 11 的第二表面可彼此相对。

此外, 如图 4 所示, 可通过在负极集电体 11 的相对的第二表面之间形成层间材料 21, 从而制造负极 15。

这一负极 10 能用于下述二次电池。

图 5 是显示上述二次电池配置的示意性剖面图。如图 5 所示, 该二次电池包

括其中容纳具有附着的引线 31 和 32 的电极卷绕体 30 的膜状外部组件 41。

尽管没有示出,但通过卷绕通过隔膜层压负极和正极而构成的层压体,而生产电极卷绕体 30。电极卷绕体 30 的最外围部分受到保护带(未示出)保护。然后,可通过在层压体中的负极和正极之间提供的电解质,激发电极卷绕体 30 中的负极和正极。

引线 31 和 32 分别与电极卷绕体 30 中负极和正极中的集电体相连,且它们沿着相同方向引出到外部组件 41 之外。

引线 31 和 32 由薄板状或鱼网状金属材料制成,且铝、铜、镍或不锈钢等可用作引线 31 和 32 的金属材料。

外部组件 41 由从外侧起顺序为尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜形成的矩形铝层压的膜组成。

布置外部组件 41,使得聚乙烯膜侧和电极卷绕体 30 可彼此相对。外部组件 41 的外缘部分通过熔化-结合或者粘合剂彼此闭合。

在外部组件 41 和引线 31 和 32 之间插入具有粘合性的组件像聚烯烃树脂,例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯作为粘合膜 42。

应当注意,可通过具有其它结构的层压膜、聚合物膜例如聚丙烯、金属膜等代替上述铝层压膜来形成外部组件 41。

应当注意,尽管在图 5 中外部组件 41 形成为上述膜状壳,但它可通过铁壳、铝壳等形成。

负膜具有其中在负极集电体的第一表面上提供负极活性材料层的结构,且它具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分。此外,负极可具有其中在负极集电体的第二表面之间夹有层间材料的配置。

负极集电体和负极活性材料层的配置类似于图 1 和 4 所示的上述负极集电体和上述负极活性材料层的配置。

正极包括正极集电体和正极活性材料层,且布置正极活性材料层,以与负极活性材料层相对。

正极集电体由铝、镍、不锈钢等制成。此外,优选应当由可插入和脱出锂的至少一种以上的材料作为正极活性材料形成正极活性材料层。如果必要,可通过上述材料以及导电材料例如碳和粘合剂例如聚(偏二氟乙烯)和苯乙烯丁二烯树脂一起形成正极活性材料层。

由通式 Li_xMIO_2 表示的含锂的金属复合氧化物应当优选用作可插入和脱出锂

的正极材料。

通过使用含锂的金属复合氧化物,可增加当二次电池放电时所要求的电压。此外,由于含锂的金属复合氧化物的密度高,因此可制造容量较大的二次电池。

应当注意,在以上通式内的MI是一种以上的过渡金属,且优选,应当使用选自钴(Co)、镍(Ni)和锰(Mn)中的一种以上的金属。此外,在通式内的X可根据电池的充电和放电状态而不同,且它可在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 范围内。

LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 应当优选用作含锂的金属复合氧化物,且可混合两种以上的这些含锂的金属复合氧化物。

应当注意,可在捏合正极活性材料、导电材料和粘合剂,将所得产物分散在分散介质例如N-甲基-2-吡咯烷酮内以产生混合物浆料,并在带状金属箔正极集电体上涂布这一混合物浆料和干燥之后,通过压缩模塑,形成正极活性材料层,从而制造正极。

隔膜能将正极和负极彼此分离,由此防止当正极和负极彼此接触时的电路短路。该隔膜由聚烯烃树脂例如聚乙烯和聚丙烯制成。

由溶剂和电解质盐制造电解质,且如果必要,电解质可含有添加剂等。

非水溶剂例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯可例举作为溶剂。例如,优选,可通过混合高沸点溶剂例如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯和低沸点溶剂例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯,而获得高的离子传导率。

此外,可通过混合具有不饱和键的环状碳酸酯例如1,3-二氧杂环戊烯(dioxololium)-2-酮或4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮与溶剂,抑制容量过多地下降。

特别地,可优选通过同时使用1,3-二氧杂环戊烯-2-酮和4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮,来实现较大的效果。

此外,可通过在溶剂内混合具有卤素原子的碳酸酯衍生物来抑制容量下降。

在这一情况下,优选可通过在溶剂内混合具有不饱和键的环状碳酸酯,来实现较大的效果。

具有卤素原子的碳酸酯衍生物可以是或者环状化合物或者链状化合物,且应当优选使用环状化合物,以便可实现较大的效果。4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、4-溴-1,3-二氧戊环-2-酮或4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等可例举作为环状化合物。

特别地,优选可通过使用4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮实现较大的效果。

此外,若溶剂含有其中-SO₂-O-基团结合到碳链或碳环上的磺内酯化合物,则可改进电解液的化学稳定性,并可抑制电极和电解液的副反应。结果可抑制因副反应生成的气体,且可提高抑制电池膨胀的效果。1,3-丙烯磺内酯、1,3-丙磺酸内酯、戊烷-2,5-磺内酯可例举作为磺内酯化合物。

在这些磺内酯化合物当中,应当优选在环内具有不饱和键的磺内酯化合物,且可例如优选 1,3-丙磺酸内酯。类似地,溶剂可含有砜化合物,且可使用二乙烯基砜等。

可优选 LiPF₆、LiCF₃SO₃ 和 LiClO₄ 作为电解质盐,且可混合两种以上电解质盐。

此外,也可由其中电解液通过载体支持的凝胶状电解质制造电解质。凝胶状电解质能获得高的离子传导率,且它也可防止液体从电池中泄漏,或者它也可防止电池在高温下膨胀。作为支持电解液的载体,可使用聚合物材料例如聚(偏二氟乙烯)、聚丙烯腈、聚氧化乙烯和聚氧化丙烯。

可如下所述制造这种二次电池。

首先,将引线 31 和 32 焊接到由带状薄膜形成的正和负极集电体的端部。接下来,在通过隔膜层压引线 31、32 附着到其上的负和正极之后,纵向缠绕所得层压体,并通过将保护带粘结到最外围部分,从而形成电极卷绕体 30。接下来,将电极卷绕体 30 容纳在电解液注入其内的外部组件 41 中,且由此通过真空浸渍处理电极卷绕体 30。接下来,通过热熔结合,将外部组件 41 的外缘部分紧密地粘结在一起,且由此通过外部组件 41 密封电极卷绕体 30。在这一情况下,在引线 31、32 和外部组件 41 之间插入紧密接触膜 42。由此完成图 5 所示的二次电池。

当这一二次电池充电时,锂离子从正极中脱出,并通过电解液插入到负极内。当这一二次电池放电时,锂离子从负极中脱出,并通过电解液插入到正极内。在这一情况下,如图 1 所示,若二次电池具有其中每一个侧面分离的负极结构,且二次电池包含具有其中负极集电体 11 的第二表面彼此相对的部分的负极结构,则当在充电和放电时负极活性材料层 12 膨胀和收缩时,可缓和由负极活性材料层 12 施加到负极集电体 11 上的应力。此外,由于负极集电体 11 的表面粗糙化,因此可显著缓和应力。

此外,由于负极活性材料层 12 含有氧,因此在负极集电体 11 一侧上的平均氧含量 A 大于在表面一侧上的平均氧含量 B。因此,可抑制在充电和放电时,负极活性材料层 12 膨胀和收缩,尤其可抑制在负极集电体 11 附近的部分处负极活性材料层 12 膨胀和收缩。结果,可抑制负极活性材料层 12 与负极集电体 11 分离。

此外,如图4所示,可通过在相对的负极集电体11的第二表面之间形成柔性材料例如塑料膜和由金属锂制成的层间材料,更多地缓和应力。

以下参考本发明的实施例来描述本发明。

(发明实施例1)

首先,通过使用厚度为12微米和十点平均粗糙度 $R_z=1.3$ 微米的铜箔形成负极集电体,通过粗糙化加工,仅处理其上待形成负极活性材料层的第一表面,以便满足十点平均粗糙度 $R_z=2.5$ 微米。

接下来,通过电镀方法,在其上待形成负极活性材料层的表面上形成主要由锡制成的厚度为8微米的负极活性材料层,并在200℃下处理20小时。

按照这一方式,制造具有在其一侧上形成的负极活性材料层的负极(下文称为“单侧负极”),其中负极集电体的第一表面是负极活性材料层,和其中第二表面是负极集电体。

通过层压两个单侧负极,使得它们的负极集电体可以彼此相对,从而制造其中在两个表面上形成负极活性材料层且负极集电体彼此相对的负极

此外,以氧化锂钴:炭黑:聚(偏二氟乙烯)=92:3:5的质量比混合作为正极活性材料的平均粒径为5微米的氧化锂钴粉末、作为导电材料的炭黑和作为粘合剂的聚(偏二氟乙烯),将其注入充当分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮内,以获得混合物浆料。之后,在由铝箔形成的正极集电体上涂布这一混合物浆料,干燥并加压,以形成正极活性材料层并产生正极。

通过隔膜层压这些正和负极,纵向缠绕所得层压体,并通过将保护带粘结到最外围部分,从而形成电极卷绕体。接下来,将电极卷绕体容纳在电解液注入其内的由铝层压膜形成的外部组件中,并由此通过真空浸渍处理电极卷绕体。接下来,真空密封外部组件的外缘部分。

应当注意,聚乙烯膜用作隔膜。此外,电解液是其中浓度为 1mol/dm^3 的电解质盐 LiPF_6 溶解在溶剂内的电解液,在所述溶剂内以30:70的质量比混合碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,并进一步添加对于整个溶液量的10重量%的碳酸亚乙烯酯。

按照这一方式,制造发明实施例1的二次电池。

(发明实施例2)

首先,仅仅在它的其上将形成负极活性材料层的第一表面上粗糙化将成为负极集电体的十点平均粗糙度 $R_z=1.3$ 微米的12微米厚的铜箔,以便满足十点平均粗糙度 $R_z=2.5$ 微米。

接下来,在其上将形成负极活性材料层的表面上,通过溅射方法,借助硅靶沉积主要由硅(Si)制成的6微米厚的负极活性材料层。在这一情况下,放电气(discharge gas)是氩气(Ar),和放电气的流速保持恒定在 $50\text{cm}^3/\text{分钟}$ 。

按照这一方式,制造其中集电体的第一表面是负极活性材料层,第二表面是负极集电体的单侧负极。

通过层压两个上述单侧负极,使得它们的负极集电体可以彼此相对,从而制造具有在两个表面上形成的负极活性材料层和其中负极集电体彼此相对的负极。

类似于发明实施例1制造发明实施例2的二次电池,除了使用上述负极。

(对比例1)

首先,在它的两个表面上粗糙化将成为负极集电体的24微米厚的铜箔,以满足十点平均粗糙度 $R_z=2.5$ 微米。

接下来,通过类似于发明实施例2的方法,制造其中在负极集电体的两个表面上形成主要由锡(Sn)制造的8微米厚的负极活性材料层的负极。

类似于发明实施例1制造对比例1的二次电池,除了使用上述负极。

(对比例2)

首先,在它的两个表面上粗糙化将成为负极集电体的24微米厚的铜箔,以满足十点平均粗糙度 $R_z=2.5$ 微米。

接下来,通过类似于发明实施例2的方法,制造其中在负极集电体的两个表面上形成主要由硅(Si)制造的6微米厚的负极活性材料层的负极。

类似于发明实施例1制造对比例2的二次电池,除了使用上述负极。

(充电和放电试验)

在 25°C 的条件下,对如此制造的二次电池进行充电和放电试验,并测量容量保持率和膨胀变化比。

在这一情况下,仅仅在第一循环的充电和放电中,在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下对二次电池充电,直到电池电压达到4.2V之后,在4.2V的恒定电压下对二次电池充电,直到电流密度达到 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下对二次电池放电,直到电池电压达到2.5V。在第二次循环之后的循环中,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下对二次电池充电,直到电池电压达到4.2V之后,在4.2V的恒定电压下对二次电池充电,直到电流密度达到 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下对二次电池放电,直到电池电压达到2.5V。应当注意,当二次电池充电时,负极的容量利用系数达到90%,使得金属锂可以不在负极上沉积。

容量保持率计算为在第 50 次循环中获得的放电容量相对于在第二次循环时获得的放电容量之比, 即, $(\text{在第 50 次循环中获得的放电容量} / \text{在第二次循环时获得的放电容量}) \times 100$ 。下表 1 示出了所得结果。

此外, 膨胀变化比计算为当电池充电 50 次循环时所要求的电池厚度与当电池充电一次循环时所要求的电池厚度之差相对于当电池充电一次循环时所要求的电池厚度的比值, 即, $\{(\text{当电池充电 50 次循环时所要求的电池厚度} - \text{当电池充电一次循环时所要求的电池厚度}) / \text{当电池充电一次循环时所要求的电池厚度}\} \times 100$ 。下表 1 示出了所得结果。

此外, 在如此制造的发明实施例 1 和 2 以及对比例 1 和 2 的二次电池充电和放电一次循环之后, 拆卸它们, 并从二次电池中取出其负极。通过碳酸二甲酯溶液漂洗这些负极, 干燥, 并通过聚焦离子束(FIB)方法切开负极的截面。之后, 相对于如此切开的截面, 通过俄歇电子能谱(AES)的线分析, 测量在负极活性材料层内的氧含量。测量从负极活性材料层中随机选择的五个部分的氧含量, 并计算平均值。这些所得结果也示于下表 1 中。

表 1

	活性材料	表面粗糙度 Rz [μm]		负极的 氧含量 [原子%]	膨胀 变化 比 [%]	容量 保持 率 [%]
		具有活性材料层的表面	不具有活性材料层的表面			
发明实施例 1	Sn	2.5	1.3	4	5	78
发明实施例 2	Si	2.5	1.3	5	4	85
对比例 1	Sn	2.5	—	4	9	68
对比例 2	Si	2.5	—	5	7	77

如表 1 所示, 与其中在负极集电体的两个表面上形成负极活性材料层的对比例 1 和 2 相比, 具有其中在负极集电体的第一表面上形成锡(Sn)或硅(Si)作为负极活性材料和其中单侧负极的第二表面彼此结合的结构发明实施例 1 和 2, 可抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。

更具体地, 由于负极包含具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分的

结构，因此当充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时，可缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力，并可改进二次电池的循环特性。

(发明实施例 3 - 14)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了通过使用形成负极集电体的厚度为 12 微米且十点平均粗糙度 $R_z=1.3$ 微米的铜箔，粗糙化形成负极活性材料层的第一表面，同时如表 2 所示变化第一表面的十点平均粗糙度。作为发明实施例 3 - 14，使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 15 - 24)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了在负极活性材料层的第一表面处粗糙化形成负极集电体的铜箔，以便满足十点平均粗糙度 $R_z=2.5$ 微米，并粗糙化不具有负极活性材料层的第二表面，同时如表 2 所示变化其十点平均粗糙度 R_z 。作为发明实施例 15 - 24，使用如此制造的二次电池。

(对比例 3 和 4)

通过类似于对比例的方法制造二次电池，除了将形成负极集电体的 24 微米厚的铜箔的两个表面粗糙化，同时如表 2 所示变化其十点平均粗糙度 R_z 。作为对比例 3 和 4，使用如此制造的二次电池。

类似于发明实施例 1 和 2 以及对比例 1、2，对如此制造的发明实施例 3 - 24 以及对比例 3 和 4 的二次电池进行充电放电试验，并测量容量保持率和膨胀变化比。此外，测量负极活性材料层内的氧含量。下表 2 中示出了测量结果。

表 2

	活性材料	表面粗糙度		负极的 氧含量 [原子%]	膨胀 变化 比 [%]	容量 保持 率 [%]
		Rz [μm]				
		具有活性材 料层的表面	不具有活性材 料层的表面			
发明实施例 3	Si	1.1	1.3	5	3	70
发明实施例 4	Si	1.3	1.3	5	4	78
发明实施例 5	Si	1.6	1.3	5	3	80
发明实施例 6	Si	2.1	1.3	5	4	83
发明实施例 7	Si	3.6	1.3	5	4	79
发明实施例 8	Si	4	1.3	5	3	79

发明实施例 9	Si	4.5	1.3	5	5	77
发明实施例 10	Si	6.1	1.3	6	5	74
发明实施例 11	Si	7	1.3	6	6	75
发明实施例 12	Si	8.1	1.3	6	8	73
发明实施例 13	Si	8.8	1.3	6	9	73
发明实施例 14	Si	9.5	1.3	6	11	70
发明实施例 15	Si	2.5	1.4	5	5	85
发明实施例 16	Si	2.5	1.5	5	4	88
发明实施例 17	Si	2.5	2.1	5	4	91
发明实施例 18	Si	2.5	3	5	4	93
发明实施例 19	Si	2.5	3.9	5	4	90
发明实施例 20	Si	2.5	5.2	5	4	88
发明实施例 21	Si	2.5	6.5	5	5	88
发明实施例 22	Si	2.5	7.7	5	6	86
发明实施例 23	Si	2.5	8.7	5	6	86
发明实施例 24	Si	2.5	9.3	5	9	82
对比例 3	Si	1.4	—	5	5	68
对比例 4	Si	7	—	6	13	57

如表 2 所示, 根据具有其中在负极集电体的第一表面上形成锡(Sn)或硅(Si)作为负极活性材料和其中单侧负极的第二表面彼此结合的结构发明实施例 3-24, 可抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。

此外, 根据发明实施例 4-13, 由于与发明实施例 3 和 14 相比, 可更加抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得更高的容量保持率, 因此优选, 应当选择负极集电体的第一表面的十点平均粗糙度 R_z , 以在 1.2 微米-9.0 微米范围内。

此外, 根据发明实施例 16-23, 由于与发明实施例 15 和 24 相比, 可更加抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得更高的容量保持率, 因此优选, 应当选择负极集电体的第二表面的十点平均粗糙度 R_z , 以落在 1.5 微米-9.0 微米范围内。

更具体地, 由于负极具有其中负极集电体的第二表面彼此相对的部分的结构,

因此当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时，可缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力，并可改进二次电池的循环特性。

此外，通过确定负极集电体的第一表面的十点平均粗糙度 R_z 在 1.2 微米 - 9.0 微米范围内，以及还通过确定负极集电体的第二表面的十点平均粗糙度 R_z 在 1.5 微米 - 9.0 微米范围内，当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时，可进一步缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力。因此，可更加改进二次电池的循环特性。

(发明实施例 25 - 30)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了通过如表 3 所示改变负极活性材料层内的氧含量，来控制负极活性材料内的氧含量以外，且作为发明实施例 25 - 30，使用如此制造的二次电池。

应当注意，当控制负极活性材料内的氧含量时，当通过溅射方法，在负极集电体上形成主要由硅(Si)制造的负极活性材料层时，通过选择放电气的流速为 $50\text{cm}^3/\text{分钟}$ ，同时改变氩气与氧气的流速之比，将氧混合到负极活性材料内。如上所述，通过在放电气内混合氧，来控制在负极活性材料内的氧含量。

(发明实施例 31 - 34)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了在负极活性材料层内形成氧浓度不同的第一和第二层，并通过如表 3 所示改变层压层的数量来控制负极活性材料内的氧含量以外，且作为发明实施例 31 - 34，使用如此制造的二次电池。

应当注意，以这样的方式控制负极活性材料内第一和第二层的氧含量，使得当通过溅射方法，在负极集电体上形成主要由硅(Si)制造的负极活性材料层时，重复其中空气不释放且具有氧气浓度 10% 的氩气(Ar)流入到真空室内以氧化活性材料层的表面的方法，且交替层压氧浓度不同的第一和第二层。此外，通过在氩气内混合氧来控制活性材料内的氧含量。

应当注意，可以通过在负极活性材料层内包含大量氧的第二层的数量来表示层压层的数量。

类似于发明实施例 1、2 和对比例 1、2，对如此制造的发明实施例 25 - 34 的二次电池进行充电和放电试验，并测量容量保持率和膨胀变化比。此外，测量在负极活性材料层内的氧含量，在下表 3 中示出了测量结果。

表 3

	活性材料	负极氧含量 [原子%]	层压层的数量	膨胀变化比 [%]	容量保持率 [%]
发明实施例 25	Si	2.7	1	8	81
发明实施例 26	Si	3.2	1	5	84
发明实施例 27	Si	15	1	3	86
发明实施例 28	Si	30	1	2	88
发明实施例 29	Si	44	1	4	85
发明实施例 30	Si	47	1	6	80
发明实施例 31	Si	14	2	4	90
发明实施例 32	Si	16	4	4	90
发明实施例 33	Si	16	6	3	90
发明实施例 34	Si	18	10	3	92

如表 3 所示, 通过使负极活性材料包含氧, 可抑制电池的膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。

此外, 根据表 3 上的发明实施例 31-34, 通过交替层压其中负极活性材料中的氧含量不同的第一和第二层, 可抑制电池的膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。

此外, 根据发明实施例 26-29, 由于与发明实施例 25 和 30 相比, 可在电池膨胀变化比和容量保持率方面实现较大的效果, 因此优选, 负极活性材料内的氧浓度应当在 3 原子% - 45 原子% 的范围内。

更具体地, 通过使负极活性材料包含氧, 和通过交替层压其中负极活性材料中的氧含量不同的第一和第二层, 可抑制当二次电池充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩, 并可改进二次电池的循环特性。

此外, 通过确定负极活性材料内的氧含量, 使得它可落在 3 原子% - 45 原子% 范围内, 可进一步抑制当电池充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩, 并可

更加改进二次电池的循环特性。

(发明实施例 35 - 41)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了通过如表 4 所示改变在负极活性材料内集电体一侧的平均氧含量 A 与表面侧的平均氧含量 B 之差，来控制负极活性材料内的氧含量以外，且作为发明实施例 35 - 41，使用如此制造的二次电池。

应当注意，当控制负极活性材料内的氧含量时，混合氩气(Ar)和氧气，并用作当在负极集电体上形成主要由硅(Si)制造的负极活性材料层时所要求的放电气，从负极活性材料层开始在负极集电体上沉积直到负极活性材料层的厚度下降到一半。之后，仅仅氩气用作放电气。放电气的流速保持恒定在 50cm³/分钟下。如上所述，通过在放电气内混合氧，来控制在负极活性材料内的氧含量。

类似于发明实施例 1、2 和对比例 1、2，对如此制造的发明实施例 35 - 41 的二次电池进行充电和放电试验，并测量容量保持率和膨胀变化比。此外，测量在负极活性材料层内的氧含量，在下表 4 中示出了测量结果。

表 4

	活性材料	负极氧含量 [原子%]	层压层的 数量	膨胀变化比 [%]	容量保持 率[%]
发明实施例 35	Si	16	2.6	4	88
发明实施例 36	Si	17	3.2	4	88
发明实施例 37	Si	18	5.4	3	89
发明实施例 38	Si	17	10.8	2	89
发明实施例 39	Si	19	18.9	2	93
发明实施例 40	Si	20	29.3	2	90
发明实施例 41	Si	20	32	4	83

如表 4 所示，由于设定负极活性材料内的集电体侧的平均氧含量 A 大于表面侧的平均氧含量 B，因此可抑制电池的膨胀变化比，并可获得高的容量保持率。

此外，根据发明实施例 35 - 40，由于与发明实施例 41 相比，可在电池膨胀比

和容量保持率方面获得较大的效果，因此优选在负极活性材料内的集电体一侧的平均氧含量A和表面侧的平均氧含量B之差应落在2原子% - 30原子%的范围内。

更具体地，通过确定在负极活性材料内的集电体一侧的平均氧含量 A 和表面侧的平均氧含量 B 之差，可抑制当二次电池充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩，并可更加改进二次电池的循环特性。

此外，通过确定在负极活性材料内的集电体一侧的平均氧含量 A 和表面侧的平均氧含量 B 之差，以便它可落在2原子% - 30原子%的范围内，当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时，可进一步缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力，并可改进二次电池的循环特性。

(发明实施例 42)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了当层压单侧负极时，在负极集电体的第二表面之间夹有 10 微米厚的聚丙烯(PP)膜作为层间材料 21 以外，且作为发明实施例 42，使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 43)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了当层压单侧负极时，在负极集电体的第二表面之间夹有 10 微米厚的聚丙烯(PP)膜作为层间材料 21，且此外通过施加热到负极上，将负极和 PP 膜热熔结合以外，且作为发明实施例 43，使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 44)

通过类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了当层压单侧负极时，在负极集电体的第二表面上气相沉积金属锂，以具有厚度 10 微米，且此外，其中通过给部分电极穿孔，使负极活性材料和金属锂短路的单侧负极以外，且作为发明实施例 44，使用如此制造的二次电池。

类似于发明实施例 1、2 和对比例 1、2，对如此制造的发明实施例的二次电池进行充电和放电试验，并测量容量保持率和膨胀变化比。此外，测量在负极活性材料层内的氧含量，在下表 5 中示出了测量结果。

表 5

	活性材料	负极氧含量[原子%]	负极结构	膨胀变化比[%]	容量保持率[%]
发明实施例 42	Si	5	PP 膜层间材料	3	89

发明实施例 43	Si	5	热熔结合的 PP 膜 层间材料	2	91
发明实施例 44	Si	7	气相沉积的金属锂	2	95

如表 5 所示, 根据其中负极集电体的第二表面通过 PP 膜彼此相对的发明实施例 42, 可抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。此外, 根据其中热熔结合层间材料的 PP 膜和负极集电体的第二表面的发明实施例 43, 可更加抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得更高的容量保持率。

根据其中在负极集电体的第二表面上气相沉积金属锂, 使得第二表面彼此相对的发明实施例 44, 由于可预先在负极内插入多余的锂, 因此可抑制电池膨胀变化比升高, 并可获得高的容量保持率。

更具体地, 由于形成其中负极集电体的第二表面通过不同于负极集电体的材料彼此相对的负极, 因此当在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩时, 可缓和由负极活性材料层施加到负极集电体上的应力。因此, 可改进二次电池的循环特性。

(发明实施例 45)

类似于发明实施例的方法制造二次电池, 除了 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)用作电解液代替碳酸亚乙酯以外, 且作为发明实施例 45, 使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 46)

类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池, 除了将其中添加相对于电解液总量的 2 重量%的 1,3-丙烯磺内酯(PRS)的溶液用作电解液以外, 且作为发明实施例 46, 使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 47)

类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池, 除了 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮用作电解液代替碳酸亚乙酯, 且其中添加相对于液量的 2 重量%的 1,3-丙烯磺内酯的溶液进一步用作电解液以外, 且作为发明实施例 47, 使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 48)

类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池, 除了将其中添加相对于电解液总量的 2 重量%的二乙烯基砷(DBS)的溶液用作电解液以外, 且作为发明实施例 48, 使用如此制造的二次电池。

(发明实施例 49)

类似于发明实施例 2 的方法制造二次电池，除了 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮用作电解液代替碳酸亚乙酯，且将其中添加相对于液量的 2 重量%的二乙烯基砷的溶液进一步用作电解液以外，且作为发明实施例 49，使用如此制造的二次电池。

类似于发明实施例 1、2 和对比例 1、2，对如此制造的发明实施例 45-47 的二次电池进行充电和放电试验，并测量容量保持率和膨胀变化比。此外，测量在负极活性材料层内的氧含量，在下表 6 中示出了测量结果。

表 6

	活性材料	负极氧含量[原子%]	电解液	膨胀变化比[%]	容量保持率[%]
发明实施例 45	Si	4	FEC	2	94
发明实施例 46	Si	6	2 原子%PRS	1	87
发明实施例 47	Si	6	FEC, 2 原子%PRS	1	96
发明实施例 48	Si	6	2 原子%DBS	1	85
发明实施例 49	Si	6	FEC, 2 原子%DBS	1	95

如表 6 所示，根据其中卤化物加入到部分电解液的发明实施例 45，可抑制电池的膨胀变化比增加并可获得高的容量保持率。

此外，根据其中 2%重量 PRS 加入到电解液中的发明实施例 46 和其中 2%重量的 DBS 加入到电解液中的发明实施例 48，可显著地抑制电池的膨胀变化比。

此外，根据其中卤化物加入到部分电解液中且其中 2%重量 PRS 加入到电解液中的发明实施例 47，和其中 2%重量的 DBS 加入到电解液中的发明实施例 49，可抑制电池的膨胀变化比增加并可获得高的容量保持率。

更具体地说，通过添加卤化物到部分电解液中或者通过添加磺内酯化合物或者砷化合物到电解液中，可抑制在充电和放电时负极活性材料层膨胀和收缩，并可改进二次电池的循环特性。

尽管已参考实施方案和发明实施例描述了本发明，但本发明不限于这些实施方案和这些发明实施例，且可进行各种改性。

例如，尽管可在上述实施方案和发明实施例中使用液体状电解质，但替代液体状电解质，聚合物材料可用作电解质的载体。此外，无机导电材料例如氮化锂和磷酸锂可用作载体，且可混合氮化锂和磷酸锂作为载体。

此外，尽管已在上述实施方案和发明实施例中描述了其中在负极集电体上提供负极活性材料层的负极，但本发明不限于此，且负极可具有在负极集电体和负极活性材料层之间提供的其它层。

此外，尽管已在上述实施方案和发明实施例中描述了卷绕层压体类型的二次电池，但根据本发明的电池中的电极的形状不限于此，且本发明可类似地应用到包括圆柱形电极、正方形电极、薄电极、大电极、层压层的层压体电极等的二次电池。

本领域的技术人员应当理解，取决于设计要求和其它因素，可发生各种改进、组合、再组合和变化，只要它们在所附权利要求的范围或其等价物的范围内即可。

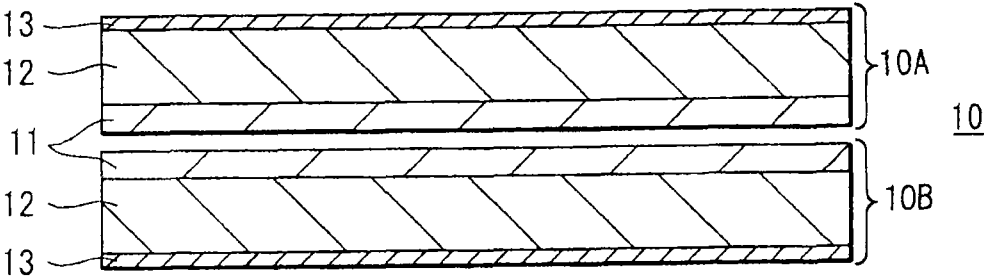


图 1

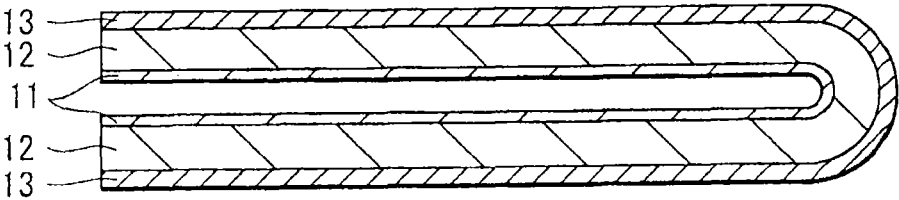


图 2

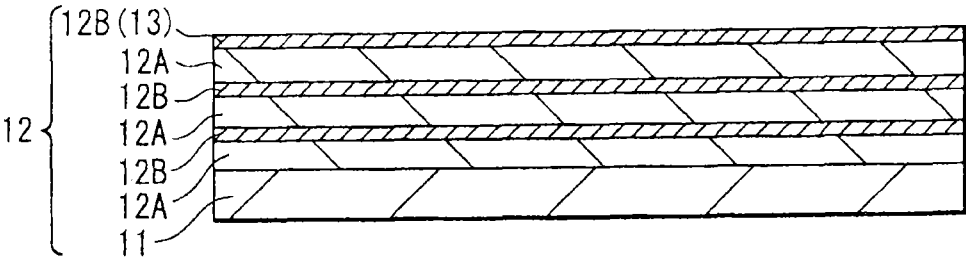


图 3

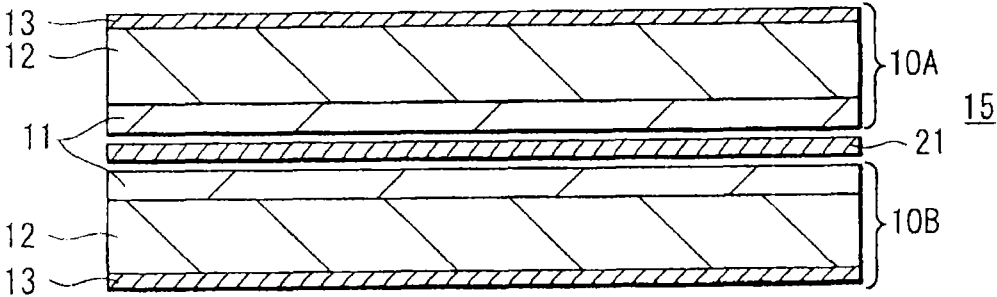


图 4

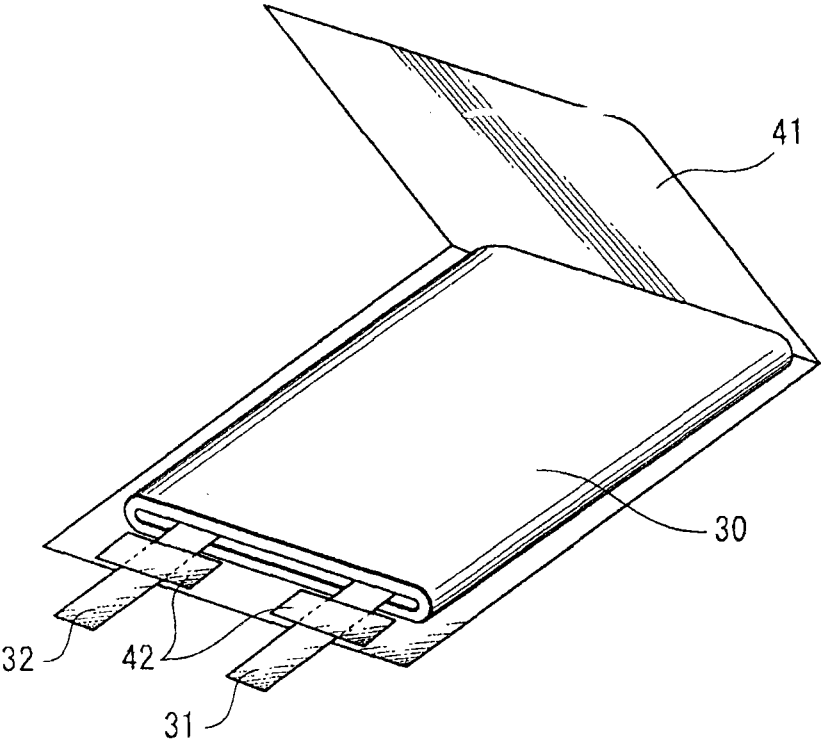


图 5