



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104143625 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201410300299.2

(22)申请日 2008.07.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104143625 A

(43)申请公布日 2014.11.12

(30)优先权数据

2007-178365 2007.07.06 JP

(62)分案原申请数据

200810133033.8 2008.07.04

(73)专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 胁田真也 冈江功弥

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 张英 刘书芝

(51)Int.Cl.

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/136(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/04(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平9-147864 A,1997.06.06,权利要求1-2,说明书第0009,0016-0020段.

JP 特开平9-147864 A,1997.06.06,权利要求1-2,说明书第0009,0016-0020段.

CN 1773766 A,2006.05.17,摘要.

审查员 曹鹏

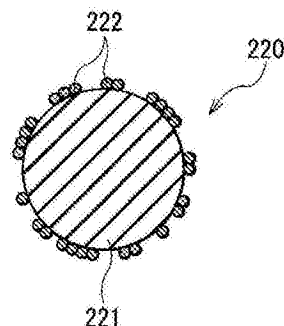
权利要求书3页 说明书28页 附图6页

(54)发明名称

负极材料、负极和电池以及它们的制造方法

(57)摘要

本发明涉及负极材料、负极和电池以及它们的制造方法。本发明提供了能够改善循环特性同时确保输入和输出特性的具有负极活性物质的负极材料、使用该负极材料的负极和电池以及它们的制造方法。该电池包括正极、负极、以及电解液。该负极在负极集电体上具有负极活性物质层。负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料。该多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种。本发明的电池能够改善循环特性,同时确保输入和输出特性。



1. 一种负极材料,包括:

包含碳材料的负极活性物质;

在能够嵌入和脱嵌电极反应物的所述负极活性物质的表面上的多个包覆颗粒,

其中,所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种,所述多个包覆颗粒与所述负极活性物质的比率在0.1wt%~10wt%的范围内,

负极活性物质层的体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,并且所述负极活性物质层的厚度在 $60\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ 的范围内,

其中,所述碱金属盐选自由氯化物盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,

其中,所述碱土金属盐选自由氯化物盐、碳酸盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,以及

其中,在首次充电之前所述多个包覆颗粒覆盖小于所述负极活性物质的整个表面,并且所述碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种存在于所述负极活性物质的表面上。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述多个包覆颗粒以膜状覆盖所述负极活性物质的表面的至少一部分。

3. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述碱金属盐是选自由氯化锂、氯化钠以及氯化钾组成的组中的至少一种,并且

所述碱土金属盐是碳酸镁和碳酸钙中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述碳材料为天然石墨。

5. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述负极活性物质包含含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料。

6. 根据权利要求5所述的负极材料,其中,所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是选自由硅的单质、硅的合金、硅的化合物、锡的单质、锡的合金以及锡的化合物组成的组中的至少一种。

7. 根据权利要求5所述的负极材料,其中,所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是包含以下元素的材料:

锡,作为第一元素,

选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌、钼、银、铟、铈、镧、铪、钨、铋以及硅组成的组中的至少一种,作为第二元素,以及

选自由硼、碳、铝以及磷组成的组中的至少一种,作为第三元素。

8. 一种负极,包括:

在负极集电体上的负极活性物质层,

其中,所述负极活性物质层包含负极材料,所述负极材料在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒,

所述负极活性物质包含碳材料,

所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种,所述多个包覆颗粒与所述负极活性物质的比率在0.1wt%~10wt%的范围内;

其中,所述负极活性物质层的体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,并且所述负极活性物质层的厚度在 $60\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ 的范围内,

其中,所述碱金属盐选自由氯化物盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,

其中,所述碱土金属盐选自由氯化物盐、碳酸盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,以及

其中,所述多个包覆颗粒覆盖小于所述负极活性物质的整个表面,并且在首次充电之前所述碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种存在于所述负极活性物质的表面上。

9. 根据权利要求8所述的负极,其中,所述多个包覆颗粒以膜状覆盖所述负极活性物质的表面的至少一部分。

10. 根据权利要求8所述的负极,其中,所述碱金属盐是选自由氯化锂、氯化钠以及氯化钾组成的组中的至少一种,并且

所述碱土金属盐是碳酸镁和碳酸钙中的至少一种。

11. 根据权利要求8所述的负极,其中,所述碳材料为天然石墨。

12. 根据权利要求8所述的负极,其中,所述负极活性物质包含含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料。

13. 根据权利要求12所述的负极,其中,所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是选自由硅的单质、硅的合金、硅的化合物、锡的单质、锡的合金以及锡的化合物组成的组中的至少一种。

14. 根据权利要求12所述的负极,其中,所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是包含以下元素的材料:

锡,作为第一元素,

选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锗、铋、钼、银、铟、铊、铅、铋、钨、铼以及硅组成的组中的至少一种,作为第二元素,以及

选自由硼、碳、铝以及磷组成的组中的至少一种,作为第三元素。

15. 一种电池,包括:

正极;

负极;以及

电解液,

其中,所述负极在负极集电体上具有负极活性物质层,

所述负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料,

所述负极活性物质包含碳材料,

所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种,所述多个包覆颗粒与所述负极活性物质的比率在0.1wt%~10wt%的范围内;

其中,所述负极活性物质层的体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,并且所述负极活性物质层的厚度在 $60\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ 的范围内,

其中,所述碱金属盐选自由氯化物盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,

其中,所述碱土金属盐选自由氯化物盐、碳酸盐、硫酸盐以及它们的混合物组成的组,以及

其中,所述多个包覆颗粒覆盖小于所述负极活性物质的整个表面,并且在首次充电之前所述碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种存在于所述负极活性物质的表面上。

16. 根据权利要求15所述的电池,其中,所述多个包覆颗粒以膜状覆盖所述负极活性物

质的表面的至少一部分。

17. 根据权利要求15所述的电池, 其中, 所述碱金属盐是选自由氯化锂、氯化钠以及氯化钾组成的组中的至少一种, 并且

所述碱土金属盐是碳酸镁和碳酸钙中的至少一种。

18. 根据权利要求15所述的电池, 其中, 所述负极材料具有涂层, 所述涂层覆盖所述多个包覆颗粒, 并且形成在所述负极与所述电解液之间具有电极反应物离子传导性但是没有电子传导性的稳定界面。

19. 根据权利要求15所述的电池, 其中, 所述碳材料为天然石墨。

20. 根据权利要求15所述的电池, 其中, 所述负极活性物质包含含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料。

21. 根据权利要求20所述的电池, 其中, 所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是选自由硅的单质、硅的合金、硅的化合物、锡的单质、锡的合金以及锡的化合物组成的组中的至少一种。

22. 根据权利要求20所述的电池, 其中, 所述含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料是包含以下元素的材料:

锡, 作为第一元素,

选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锗、铋、钼、银、镉、铟、铊、铋、铪以及硅组成的组中的至少一种, 作为第二元素, 以及

选自由硼、碳、铝以及磷组成的组中的至少一种, 作为第三元素。

负极材料、负极和电池以及它们的制造方法

[0001] 本发明是申请日2008年7月4日、标题为“负极材料、负极和电池以及它们的制造方法”申请号200810133033.8的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本发明包含于2007年7月6日向日本专利局提交的日本专利申请JP2007-178365号涉及的主题,将其全部内容结合于此作为参考。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种具有负极活性物质的负极材料、使用该负极材料的负极和电池,以及它们的制造方法。

背景技术

[0005] 近年来,便携式电子装置,例如组合摄像机(磁带录像机)、移动电话以及笔记本式计算机已被广泛使用,并且强烈要求减小它们的尺寸和重量并实现它们的长寿命。因此,已经开发了作为用于便携式电子装置的电源的电池,特别是能够提供高能量密度的轻量化二次电池。特别地,使用锂的嵌入和脱嵌用于充电和放电反应的二次电池(所谓的锂离子二次电池)是非常有希望的,因为与铅电池和镍镉电池相比,这样的二次电池能够提供更高的能量密度。

[0006] 锂离子二次电池具有正极、负极和电解液。该负极的负极集电体上具有负极活性物质层。作为负极活性物质层中的负极活性物质,诸如石墨的碳材料已被广泛使用。

[0007] 在碳材料用作负极活性物质的情况下,由于电池容量已经达到接近理论容量的水平,因此进一步改善电池容量是一个难题。为了解决这样的难题,已经提出了以下技术(例如,参考日本未审查专利申请公开号09-204936)。在该技术中,通过增加负极活性物质层的厚度,电池中负极活性物质层的占有率(occupancy ratio)比负极集电体和隔膜的占有率相对增加。在本说明书中,其中这样的有意增加负极活性物质层的厚度以实现高容量的技术被称为“增厚(thickening)负极活性物质层的”。

[0008] 增厚负极活性物质层的技术被用于改善电池容量。另一方面,该技术引起新的问题。具体地说,如前所述在恒定电池容积下,当进行设计使得负极活性物质层的厚度增加,同时保持材料和其密度时,电池中负极集电体的占有率降低,并且每单位面积的负极集电体形成的负极活性物质质量增加。因此,当充放电同样的电容量时,负极的电流密度相对增加。因此,在负极中,不能充分地产生锂离子的嵌入(插入)和脱嵌(脱出)。在某些情况下,锂析出,变成树枝状晶体(dendrite),并且失去其活性。结果,充放电时锂离子的输入和输出特性降低。而且,当重复进行充放电时,放电容量被大大降低,因此循环特性也被降低。

[0009] 上述问题除了实施增厚负极活性物质层的情况下发生外,同样也发生在增加负极活性物质层的体积密度以获得高电池容量的情况下。这是因为当增加负极活性物质层的体积密度时,锂离子移动的间隙变小,由此充电时锂离子的转移速率变慢。在本说明书中,这样的有意增加负极活性物质层的体积密度以获得高容量的技术被称为“增加负极活性物

质层的体积密度”。

[0010] 近年来,随着高性能和多功能的便携式电子装置的开发,需要进一步改善电池容量。因此,已经考虑使用硅、锡等代替碳材料(例如,参考美国专利第4950566号)。因为硅的理论容量(4199mAh/g)和锡的理论容量(994mAh/g)显著高于石墨的理论容量(372mAh/g),所以期望电池容量被大大提高。

[0011] 当使用具有高理论容量的硅等作为负极活性物质时,电池容量得到改善。另一方面,当嵌入锂离子时,负极活性物质变得高度活性。因此,电解液易于分解。因此,当反复进行充放电时,通过使用碳材料作为负极活性物质,在增厚负极活性物质层和增加负极活性物质层的体积密度的情况下,循环特性被降低。

[0012] 为了改善输入和输出特性以及循环特性,已经提出了各种技术。具体地说,已知以下技术:在使用碳材料作为负极活性物质的情况下,提供在结晶石墨核上添加了碱金属元素或碱土金属元素的碳壳的技术(例如,参考日本未审查专利申请公开号2000-164218);在负极活性物质的表面上提供包含诸如氢氧化物的含涂层元素(coating element)的化合物以及电导体(导电剂,electrical conductor)的表面处理层的技术(例如,参考日本未审查专利申请公开号2003-100296);以及在负极活性物质的表面上提供由金属或金属氧化物制成的薄膜的技术(例如,参考日本未审查专利申请公开号2003-249219)。

发明内容

[0013] 最近的便携式电子装置高性能和多功能化趋向于日益被开发。因此,期望进一步改善二次电池的输入和输出特性以及循环特性。特别是,在使用碳材料作为负极活性物质的情况下,即使执行增厚负极活性物质层和增加负极活性物质层的体积密度,也能改善输入和输出特性以及循环特性是很重要的。同时,在使用具有高理论容量的硅等作为负极活性物质的情况下,改善循环特性同时保持输入和输出特性是很重要的。

[0014] 考虑到上述,期望提供一种能够改善循环特性同时确保输入和输出特性的负极材料、负极和电池以及它们的制造方法。

[0015] 根据本发明的一个实施例,提供了一种在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上包括多个包覆颗粒(覆盖颗粒,covering particle)的负极材料,其中,所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种。根据本发明的一个实施例,提供了一种制备负极材料的方法,所述负极材料在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒,其中使碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种溶解,然后在负极活性物质的表面上析出,从而形成多个包覆颗粒。

[0016] 根据本发明的一个实施例,提供了一种在负极集电体上含有负极活性物质层的负极,其中,所述负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料,并且所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种。根据本发明的一个实施例,提供了一种制备在负极集电体上具有负极活性物质层的负极的方法,其中所述负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料。将碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种溶解,然后在负极活性物质的表面上析出,从而形成多个包覆颗粒。

[0017] 根据本发明的一个实施例,提供了一种包括正极、负极以及电解液的电池。所述负

极具有在负极集电体上的负极活性物质层,所述负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料,并且所述多个包覆颗粒包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种。根据本发明的一个实施例,提供了一种制备具有正极、负极和电解液的电池的方法,其中所述负极在负极集电体上具有负极活性物质层,并且所述负极活性物质层包含在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上具有多个包覆颗粒的负极材料。将碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种溶解,然后在负极活性物质的表面上析出,从而形成多个包覆颗粒。

[0018] 根据本发明实施例的负极材料及其制造方法,包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的所述多个包覆颗粒在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质的表面上形成。因此,电极反应物的嵌入和脱嵌易于在负极活性物质上发生,并且改善了负极活性物质的化学稳定性。从而,根据所述负极材料、使用制备所述负极材料的方法的负极或电池、或者制备所述负极或电池的方法,在电极反应中,电极反应物被平稳地嵌入和脱嵌,并且抑制了电解液的分解反应。因此,可以改善循环特性,同时确保输入和输出特性。

[0019] 通过以下描述,本发明的其它和另外的目的、特征以及优点将被更充分地呈现。

附图说明

[0020] 图1是示意性地示出了根据本发明第一实施例的负极材料的结构的剖视图;

[0021] 图2是示出了第一电池的结构的剖视图;

[0022] 图3是示出了图2所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的剖视图;

[0023] 图4是示意性地示出了用于第一电池的负极材料在首次充电之前的结构的剖视图;

[0024] 图5是示意性地示出了用于第一电池的负极材料在首次充电之后的结构的剖视图;

[0025] 图6是示出了第二电池的结构的分解透视图;

[0026] 图7是示出了沿图6所示的螺旋卷绕电极体的线VII-VII截取的结构剖视图;

[0027] 图8是示意性地示出了用于第二电池的负极材料在首次充电之前的结构的剖视图;

[0028] 图9是示意性地示出了用于第二电池的负极材料在首次充电之后的结构的剖视图;

[0029] 图10是示出了多个包覆颗粒与负极活性物质的比率与首次充放电效率/放电容量保持率之间的关系的示图(负极活性物质:MCMB);

[0030] 图11是示出了含SnCoC材料的XPS分析结果图;以及

[0031] 图12是示出了多个包覆颗粒与负极活性物质的比率与首次充放电效率/放电容量保持率之间的关系的示图(负极活性物质:含SnCoC材料)。

具体实施方式

[0032] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的实施例。

[0033] 第一实施例

[0034] 图1示意性地示出了根据本发明第一实施例的负极材料的剖视图。负极材料10例

如用于包括负极的电化学装置,例如电池。负极材料10具有能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质1和设置在其上的多个包覆颗粒2。

[0035] 负极活性物质1包含一种或多种能够嵌入和脱嵌电极反应物的材料,并且例如包含碳材料。在碳材料中,电极反应中(电极反应物的嵌入和脱嵌中)晶体结构的变化非常小,从而获得高能量密度。电极反应物的类型可以任意选择。例如,在负极材料用于锂离子二次电池的情况下,电极反应物为锂。

[0036] 作为碳材料,例如,可以列举石墨、非石墨化碳(难石墨化碳)、石墨化碳(易石墨化碳)等。更具体地说,可以列举热解碳、焦炭、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物烧成体、活性炭、炭黑等。在上述之中,焦炭包括沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等。有机高分子化合物烧成体是通过在适当的温度下,烧制并碳化酚醛树脂、呋喃树脂等而获得的。可以单独使用碳材料中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。碳材料的形状可以是纤维状、球状、粒状以及鳞片状中的任何一种。

[0037] 具体地说,作为碳材料,石墨是优选的,因为电化学当量很大,由此可以获得更高的能量密度。特别是,相对于人造石墨,优选天然石墨,这是因为由此可以获得更高的能量密度。

[0038] 作为石墨,优选其中通过X射线衍射法测量的在C轴方向上的晶格间距(点阵间距) d_{002} 为0.340nm以下的石墨,并且更优选其中通过X射线衍射法测量的在C轴方向上的晶格间距 d_{002} 在0.335nm至小于0.338nm范围内的石墨,这是因为由此可以获得更高的能量密度。

[0039] 作为非石墨化碳,其中通过X射线衍射法测量的在C轴方向上的晶格间距 d_{002} 为0.37nm以上,真密度小于 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$,并且在 700°C 以上、在空气中基于差热分析(DTA)观测不到放热峰的非石墨化碳是优选的,这是因为由此可以获得更高的能量密度。

[0040] 上述晶格间距 d_{002} 可以通过X射线衍射法测量,其中,例如CuK α 射线和高纯度硅分别用作X射线和标准物质。

[0041] 碳材料的诸如比表面积의 其它条件可以根据负极材料的使用用途、要求的性能等任意设定。

[0042] 多个包覆颗粒2包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种。当负极材料具有包覆颗粒2时,在负极活性物质1中易于发生电极反应物的嵌入和脱嵌,并可以改善负极活性物质1的化学稳定性。前者的作用使得即使负极的负极电流密度增加,也使电极反应易于进行。后者的作用使得即使负极活性物质1在电极反应中变得高度活性,负极活性物质1与其它物质之间也很难进行反应。这样的其它物质是,例如,在负极材料用于锂离子二次电池的情况下的电解液。

[0043] 碱金属的种类并没有特别的限制,只要碱金属是短周期型周期表中的1A族元素。特别地,优选锂、钠、或钾。碱土金属的种类并没有特别的限制,只要碱土金属是短周期型周期表中的2A族元素。特别地,优选镁或钙,因为这两种元素都能提供足够的效果。可以单独使用碱金属和碱土金属,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0044] 碱金属盐和碱土金属盐的种类并没有特别的限制。特别地,优选氯化物盐(盐酸盐, chloride salt)、碳酸盐、或硫酸盐,这是因为由此可以获得足够的效果。可以单独使用这样的氯化物盐等,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0045] 碱金属盐的具体实例如下。作为氯化物盐,可以列举氯化锂、氯化钠、氯化钾等。作

为碳酸盐,可以列举碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等。作为硫酸盐,可以列举硫酸锂(Li_2SO_4)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫酸钾(K_2SO_4)等。

[0046] 在碱土金属盐中,作为碳酸盐,例如,可以列举碳酸镁、碳酸钙等。

[0047] 多个包覆颗粒2存在于负极活性物质1的表面的至少一部分上是足够的。即,多个包覆颗粒2可以存在于负极活性物质1的表面的一部分上,或者存在于负极活性物质1的整个表面上。在这种情况下,多个包覆颗粒2可以形成聚集体(aggregation),从而膜状聚集体覆盖负极活性物质1的至少一部分表面。不用说,也可以混合包覆颗粒2的上述方面(aspect)。图1示出了多个包覆颗粒2形成单层结构的情况。然而,多个包覆颗粒2可以层叠在负极活性物质1上以形成层状结构(叠层结构)。在这种情况下,包覆颗粒2的总厚度(所谓的膜厚度)可以是均匀的,或者可以变化。

[0048] 多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率可以任意设定,但是优选在0.1wt%至10wt%的范围内。从而,电极反应物的嵌入和脱嵌易于发生,并且可以进一步改善负极活性物质1的化学稳定性。更具体地说,如果该比率小于0.1wt%,则包覆颗粒2的数量过少,结果存在电极反应物的嵌入和脱嵌不能充分进行并且不能充分地改善负极活性物质1的化学稳定性的可能性。同时,如果该比率大于10wt%,则包覆颗粒2的数量过多,并且内阻增大,结果存在不能获得足够的输入和输出特性的可能性。上述“多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率”表示多个包覆颗粒2的重量与负极活性物质1的重量的比率,并且表达为(多个包覆颗粒2的重量/负极活性物质1的重量) $\times 100$ 。

[0049] 可以计算多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率,例如在包覆颗粒2显示出溶解性的情况下,基于其上设置有包覆颗粒2的负极活性物质1的重量以及在溶解并除去包覆颗粒2后所测量的负极活性物质1的重量进行计算。

[0050] 为了易于说明负极活性物质1和多个包覆颗粒2的结构,图1示意性地示出了该结构。负极活性物质1和包覆颗粒2的形状、粒径、数量等可以任意设定,并且并不限于图1所示的方面(情况)。

[0051] 图1中所示的负极材料10的结构(其中在负极活性物质1的表面上存在多个包覆颗粒2的结构)可以通过元素分析(深度方向分析),利用例如用于化学分析的X射线电子能谱术(ESCA)来确认。当通过ESCA进行上述元素分析时,在负极活性物质1或包覆颗粒2中可能混入多个杂质等。在这种情况下,负极材料10的结构也可以通过ESCA来确认。这是因为在ESCA的元素分析中,负极活性物质1被测量为碳材料的富集区域,而包覆颗粒2被测量为碱金属盐富集区域。

[0052] 负极材料可以通过例如以下步骤来制备。

[0053] 首先,制备其中溶解有碱金属盐和碱土金属盐(在下文中,简称为“碱金属盐等”)中的至少一种粉末的处理溶液(treated solution)。溶剂种类并没有特别的限制。然而,在负极材料用于基于非水溶剂的电化学装置的情况下,为了防止包覆颗粒2溶解并从负极活性物质1脱离,水比非水溶剂更优选用作溶剂。随后,将负极活性物质1浸渍到处理溶液中。之后,搅拌处理溶液,并使负极活性物质1分散。可以任意设定诸如搅拌速度和搅拌时间的条件。最后,在将其中浸渍有负极活性物质1的溶液过滤后,在高温的真空环境下干燥负极活性物质1,以使溶解在溶液中的碱金属盐等在负极活性物质1的表面上析出。可以任意设定诸如真空度(压力)、温度以及干燥时间的条件。从而,在负极活性物质1的表面上形成多

个包覆颗粒2,由此制造了负极材料。

[0054] 在形成负极材料时,例如,通过调整处理溶液中碱金属盐等的溶解量(重量)以及加入处理溶液中的负极活性物质1的投入量(重量),可以将多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率设定为期望的值。

[0055] 在过滤处理溶液时,存在碱金属盐等的一部分残留在容纳处理溶液的容器的壁表面上以及在碱金属盐等的溶解量与析出量之间产生误差的可能性。然而,如果充分地搅拌其中浸渍有负极活性物质1的处理溶液,然后过滤,则大部分溶解在处理溶液中的碱金属盐等被转移至并固定在负极活性物质1的表面上,因此,上述误差变得非常小。所以,通过上述方法,可以精确地设定多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率。

[0056] 根据该实施例的负极材料及其制造方法,负极活性物质1由能够嵌入和脱嵌电极反应物的碳材料形成,并且在负极活性物质1的表面上形成包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的多个包覆颗粒2。因此,与没有形成多个包覆颗粒2的情况相比,可以获得以下优点。首先,由于电极反应物的嵌入和脱嵌易于在负极活性物质1上发生,所以即使在负极的电流密度增加的情况下,也易于发生电极反应。第二,由于改善了负极活性物质1的化学稳定性,所以即使在负极活性物质1在电极反应中反应性变高的情况下,负极活性物质1也很难与其它物质反应。因此,该实施例的负极材料及其制造方法有助于改善使用所述负极材料的电化学装置的性能。

[0057] 在这种情况下,由于多个包覆颗粒2通过其中溶解有碱金属盐等,然后使其析出的简单处理来形成,因此可以简单且稳定地形成多个包覆颗粒2。

[0058] 尤其是,当负极活性物质1包含作为碳材料的天然石墨时,或者多个包覆颗粒2与负极活性物质1的比率在0.1wt%至10wt%的范围内时,可以获得更高的效果。

[0059] 接着,在下文中,将对上述负极材料的使用例进行描述。这里,采用电池作为包含负极的电化学装置的实例。负极材料如下用于电池。

[0060] 第一电池

[0061] 图2示出了第一电池的剖视结构。该电池是锂离子二次电池,其中,负极容量基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱嵌来表达。

[0062] 在该二次电池中,其中正极21和负极22与之间的隔膜23一起层叠并螺旋卷绕的螺旋卷绕电极体20以及一对绝缘板12和13容纳在近似中空圆柱形的电池壳11中。电池壳11由例如镀镍的铁制造。电池壳11的一端封闭,而其另一端是敞开的。一对绝缘板12和13分别垂直于卷绕周面设置,使得卷绕电极体20夹在绝缘板12和13之间。使用圆柱形电池壳11的电池结构称为圆柱型。

[0063] 在电池壳11的开口端,电池盖14、以及设置在电池盖14内部的安全阀机构15和正温度系数(PTC)装置16通过用垫圈17嵌塞而连接。从而,电池壳11的内部是密闭密封的。电池盖14用例如类似于电池壳11的材料制成。安全阀机构15通过PTC装置(PTC元件)16而电连接至电池盖14。当由于内部短路、外部加热等而使电池的内压力变成一定水平或更大时,圆盘板15A弹起,以切断电池盖14与卷绕电极体20之间的电连接。当温度升高时,PTC装置16通过增加电阻来限制电流,从而防止由大电流引起的异常发热。垫圈17由例如绝缘材料制成,并且其表面涂覆有沥青。

[0064] 中心销24可以插入螺旋卷绕电极体20的中心。在螺旋卷绕电极体20中,由铝等制

成的正极引线25连接至正极21,并且由镍等制成的负极引线26连接至负极22。正极引线25通过焊接至安全阀机构15而电连接至电池盖14。负极引线26焊接并电连接至电池壳11。

[0065] 图3示出了图2所示的螺旋卷绕电极体20的放大部分。正极21具有例如这样的结构,其中正极活性物质层21B设置在具有一对相对表面的正极集电体21A的两个面上。正极活性物质层21B可以仅设置在正极集电体21A的一个面。

[0066] 正极集电体21A由例如,诸如铝、镍以及不锈钢的金属材料制成。正极活性物质层21B包含作为正极活性物质的例如一种或多种能够嵌入和脱嵌作为电极反应物的锂的物质。根据需要,正极活性物质层21B可以包含导电剂、粘结剂等。

[0067] 作为能够嵌入和脱嵌锂的物质,优选含锂化合物,这是因为由此可以获得高能量密度。作为含锂化合物,例如,可以列举含锂和过渡金属元素的复合氧化物、或含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物。尤其是,优选含有选自自由钴、镍、锰和铁组成的组中的至少一种作为过渡金属元素的化合物,这是因为由此可以获得更高的电压。它们的化学式由例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在上述化学式中,M1和M2表示一种或多种过渡金属元素。 x 和 y 的值根据电池的充放电状态而变化,并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

[0068] 作为含锂和过渡金属元素的锂复合氧化物,例如,可以列举锂-钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂-镍复合氧化物(Li_xNiO_2)、锂-镍-钴复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、锂-镍-钴-锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$))、具有尖晶石型结构的锂-锰复合氧化物(LiMn_2O_4)等。特别地,优选含镍的复合氧化物,这是因为由此可以获得高容量以及优异的循环特性。作为含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物,例如,可以列举锂铁磷酸盐化合物(磷酸铁锂)(LiFePO_4)、锂铁锰磷酸盐化合物($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$))等。

[0069] 除了上述化合物外,例如,还可以列举氧化物,如氧化钛、氧化钒和二氧化锰;二硫化物,如二硫化铁、二硫化钛和二硫化钼;硫属元素化物,如硒化铌;以及导电聚合物,如聚苯胺和聚噻吩。

[0070] 作为导电剂,例如,可以列举碳材料如石墨、炭黑、乙炔黑、以及科琴黑(Ketjen black)。可以单独使用这样的碳材料,或者可以通过混合使用它们中的多种。导电剂可以是金属材料、导电聚合物等,只要该材料具有导电性。

[0071] 作为粘结剂,例如,可以列举合成橡胶,如苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶以及乙烯丙烯二烯(三元乙丙橡胶,ethylene propylene diene);或高分子材料,如聚偏二氟乙烯。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。当正极21和负极22被螺旋卷绕时,优选具有柔韧性的苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶等。

[0072] 负极22具有这样的结构,其中负极活性物质层22B设置在具有一对相反表面的负极集电体22A的两个面上。负极活性物质层22B可以仅设置在负极集电体22A的一个面上。

[0073] 负极集电体22A优选由具有良好的化学稳定性、电导率和机械强度的金属材料制成。作为金属材料,例如,可以列举铜、镍、不锈钢等。特别地,优选铜,这是因为由此可以获得高电导率。负极活性物质层22B包含作为能够嵌入和脱嵌作为电极反应物的锂的材料的负极材料。根据需要,负极活性物质层22B可以包含导电剂、粘结剂等。

[0074] 在该二次电池中,优选通过调整正极活性物质的量和能够嵌入和脱嵌锂的负极活性物质的量,使负极活性物质的充电容量大于正极活性物质的充电容量。

[0075] 图4和图5示出了用于负极活性物质层22B的负极材料220的剖视结构。图4和图5均

对应于图1。

[0076] 如图4所示,在首次充电前,负极材料220具有类似于上述负极材料10的结构,并且在能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质221的表面上具有多个包覆颗粒222。负极活性物质221和包覆颗粒222的结构分别类似于负极活性物质1和包覆颗粒2的结构。

[0077] 如图5所示,在首次充电后,负极材料220可以具有覆盖多个包覆颗粒222的涂层(膜,coat) 223以及负极活性物质221和多个包覆颗粒222。在非水溶剂基体系的电解液中,首次充电时,涂层223通过负极材料220与电解液之间的不可逆反应形成。涂层223在负极22与电解液之间形成具有电极反应物离子(在这种情况下,为锂离子)传导性,但是没有电子传导性的稳定界面。即,涂层223是所谓的固体电解质界面(SEI)膜,并且包含电解液的分解产物等。例如,在其中电解液包含碳酸酯溶剂的锂离子二次电池中,涂层223包含具有锂、碳、氧等作为元素的材料。当存在涂层223时,充放电过程中在负极22上易于发生锂离子的嵌入和脱嵌。

[0078] 如图5所示,包覆颗粒222与涂层223分别独立形成。即,涂层223通过首次充电形成,而包覆颗粒222与是否充电无关,已经预先在负极活性物质221的表面上形成。图4中所示的负极材料220的结构(在负极活性物质221的表面上存在多个包覆颗粒222的结构)和图5中所示的负极材料220的结构(在负极活性物质221的表面上存在多个包覆颗粒222和涂层223的结构)可以如前述负极材料一样,通过ESCA利用元素分析来确定。在后一种情况下,包覆颗粒222和涂层223可以部分地彼此扩散。在这种情况下,负极材料220的结构也可以通过ESCA来确定。这是因为在通过ESCA的元素分析中,包覆颗粒222被测量为碱金属盐等的富集区域,而涂层223被测量为上述锂、碳、氧等的富集区域。

[0079] 负极活性物质层22B的厚度并没有特别的限制,但是负极活性物质层22B的厚度优选是通过增厚负极活性物质层以获得高电池容量而获得的厚度(例如,50 μm 以上),这是因为由此可以获得足够的电池容量。特别是,上述厚度优选在60 μm 至120 μm 的范围内。从而,通过在负极活性物质221上设置多个包覆颗粒222而获得的效果变得更高,具体地说,循环特性被进一步改善。更具体地说,如果负极活性物质层22B的厚度过厚,则锂离子的嵌入和脱嵌可能很难发生。“负极活性物质层22B”的上述厚度是在负极集电体22A的一侧上的负极活性物质层22B的厚度。即,在负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的两面上的情况下,负极活性物质层22B的厚度并不指负极集电体22A两侧上的各负极活性物质层22B的各厚度之和,而是指单侧上的各负极活性物质层22B的厚度。负极活性物质层22B的厚度的定义和适当范围可以类似地应用于正极活性物质层21B的厚度。

[0080] 负极活性物质层22B的体积密度并没有特别的限制,但是负极活性物质层22B的体积密度优选是通过增加负极活性物质层的体积密度以获得高电池容量而获得的体积密度(例如,1.60g/cm³以上),这是因为由此可以获得足够的电池容量。特别是,体积密度优选在1.70g/cm³至1.95g/cm³的范围内。从而,循环特性被进一步改善,理由类似于将负极活性物质层22B的厚度设定为适当值范围的情况。

[0081] 隔膜23将正极21和负极22隔开,防止由于两个电极的接触而引起的电流短路,并且使锂离子通过。隔膜23由例如由合成树脂如聚四氟乙烯、聚丙烯、以及聚乙烯制成的多孔膜,或陶瓷多孔膜制成。隔膜23可以具有其中层叠有上述多孔膜中的两种或多种的结构。特别地,由聚烯烃制成的多孔膜是优选的,因为这样的膜具有优异的短路防止作用,并且可以

通过断路效应(shutdown effect)来改善电池的安全性。特别地,聚乙烯是优选的,因为聚乙烯在100℃至160℃下可以提供断路效应,并且具有优异的电化学稳定性。而且,聚丙烯也是优选的。此外,只要确保化学稳定性,也可以使用通过与聚乙烯或聚丙烯共聚合或混合而形成的树脂。

[0082] 使作为液体电解质的电解液浸渍到隔膜23中。电解液包含溶剂和溶于该溶剂中的电解质盐。

[0083] 溶剂包含,例如一种或多种非水溶剂,如有机溶剂。非水溶剂包括,例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、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-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、二甲亚砜、磷酸三甲酯、亚硫酸亚乙酯、双三氟甲基磺酰基酰亚胺三甲基己基铵(bistrifluoromethylsulfonylimidetriethylhexyl ammonium)等。可以单独使用溶剂,或者可以通过混合使用它们中的多种。特别地,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、以及碳酸甲乙酯中的至少一种是优选的。从而,可以获得优异的电池容量、优异循环特性以及优异的储存特性(保存特性)。在这种情况下,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,介电常数 $\epsilon \geq 30$)如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与低粘度溶剂(例如,粘度 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、和碳酸二乙酯的混合物是优选的。从而,可以改善电解质盐的离解性质和离子迁移率,由此获得更好的效果。

[0084] 溶剂优选包含具有不饱和键的环状碳酸酯、具有卤素作为元素的链状碳酸酯、具有卤素作为元素的环状碳酸酯等,这是因为由此可以改善循环特性。作为具有不饱和键的环状碳酸酯,例如,可以列举碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯等。作为具有卤素的链状碳酸酯,例如,可以列举碳酸氟甲基甲基酯、碳酸二(氟甲基)酯、碳酸二氟甲基甲基酯等。作为具有卤素的环状碳酸酯,例如,可以列举4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0085] 电解质盐包含,例如一种或多种轻金属盐,诸如锂盐。作为锂盐,例如,可以列举六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、二(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、三氟甲烷磺酸锂(LiCF_3SO_3)、二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三(三氟甲烷磺酰基)甲基锂($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)等。从而,可以获得优异的电池容量、优异的循环特性、以及优异的储存特性。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。特别地,六氟磷酸锂是优选的,因为可以降低内阻,由此获得更高的效果。

[0086] 电解质盐于溶剂的含量优选在0.3mol/kg至3.0mol/kg的范围内。如果含量超出上述范围,则离子传导性降低,由此存在不能获得足够的电池容量的可能性。

[0087] 在二次电池中,当充电时,例如,锂离子从正极21中脱嵌,并穿过浸渍到隔膜23中的电解液嵌入到负极22中。同时,当放电时,例如,锂离子从负极22中脱嵌,并穿过浸渍到隔膜23中的电解液嵌入到正极21中。

[0088] 二次电池可以通过例如以下步骤来制造。

[0089] 首先,通过在正极集电体21A的两个面上形成正极活性物质层21B而形成正极21。

在这种情况下,例如,将正极活性物质粉末、导电剂和粘结剂进行混合以制备正极混合物,使其分散在溶剂中,以形成糊状正极混合物浆料。随后,用该正极混合物浆料均匀地涂覆正极集电体21A。在将产物干燥后,对该产物进行压制成型。

[0090] 此外,使用上述负极材料通过在负极集电体22A的两个面上形成负极活性物质层22B而形成负极22。在这种情况下,例如,将负极材料粉末、导电剂和粘结剂进行混合以制备负极混合物,使其分散在溶剂中,以形成糊状负极混合物浆料。随后,用该负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体22A。在将产物干燥后,对该产物进行压制成型。

[0091] 当形成正极活性物质层21B和负极活性物质层22B时,代替如上所述的用正极混合物浆料和负极混合物浆料涂覆正极集电体21A和负极集电体22A,可以将正极混合物和负极混合物分别粘附至正极集电体21A和负极集电体22A。

[0092] 接着,通过焊接使正极引线25连接至正极集电体21A,并且通过焊接使负极引线26连接至负极集电体22A。之后,将正极21和负极22与之间的隔膜23一起螺旋卷绕,以形成螺旋卷绕电极体20。随后,将正极引线25的末端焊接至安全阀机构15,而将负极引线26的末端焊接至电池壳11。之后,将螺旋卷绕电极体20夹在一对绝缘板12和13之间,并将螺旋卷绕电极体20容纳在电池壳11中。随后,将电解液注入电池壳11中,并浸渍到隔膜23中。最后,在电池壳11的开口端,通过用垫圈17嵌塞而固定电池盖14、安全阀机构15以及PTC装置16。从而,制造了图2和图3所示的二次电池。

[0093] 根据圆柱形二次电池及其制造方法,负极22的负极活性物质层22B包含具有类似于上述负极材料结构的负极材料220。因此,即使在实施增厚负极活性物质层22B和增加负极活性物质层22B的体积密度以获得高电池容量的情况下,锂离子在充放电过程中也能顺利地嵌入和脱嵌,并且可以抑制电解液的分解反应。因此,在保证输入和输出特性的同时,也改善了循环特性。

[0094] 特别是,在负极材料220的负极活性物质221包含碳材料的情况下,输入输出特性在实施增厚负极活性物质层22B和增加负极活性物质层22B的体积密度的情况下倾向于降低。因此,通过在负极活性物质221上提供多个包覆颗粒222,即使在增厚负极活性物质层22B和增加负极活性物质层22B的体积密度的情况下,也能获得足够的输入和输出特性。

[0095] 特别是,当负极活性物质221包含作为碳材料的天然石墨时,电池容量和循环特性被进一步改善。此外,当多个包覆颗粒222与负极活性物质221的比率在0.1wt%至10wt%的范围内时,循环特性被进一步改善。

[0096] 此外,如果负极活性物质层22B的厚度在60 μm 至120 μm 的范围内,或者如果负极活性物质层22B的体积密度在1.70g/cm³至1.95g/cm³的范围内时,则循环特性被进一步改善。

[0097] 第二电池

[0098] 图6示出了第二电池的分解透视结构。在该电池中,将其上连接有正极引线31和负极引线32的螺旋卷绕电极体30容纳在膜包装件40中。采用膜包装件40的电池结构是所谓的层压膜型。

[0099] 正极引线31和负极引线32分别从包装件40的内部至外部以相同的方向引出。正极引线31由例如金属材料如铝制成,而负极引线32由例如金属材料如铜、镍以及不锈钢制成。构成正极引线31和负极引线32的金属材料以薄板状或网目状。

[0100] 包装件40由矩形铝层压膜制成,其中,例如尼龙薄膜、铝箔、以及聚乙烯膜以该顺

序粘结在一起。在包装件40中,例如,聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体30相互对置,并且各自的外缘部(outer edge)通过熔合(熔融粘结,fusion bonding)或粘结剂而彼此连接(接触)。将用于防止外部空气进入的粘附膜41插入包装件40与正极引线31、负极引线32之间。粘附膜41由对正极引线31和负极引线32具有接触特性的材料制成,例如由聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、以及改性聚丙烯制成。

[0101] 包装件40可以由具有其它结构的层压膜、由聚丙烯等制成的聚合物膜、或者金属膜,代替上述三层铝层压膜制成。

[0102] 图7示出了沿图6所示的螺旋卷绕电极体30的线VII-VII截取的剖视结构。在螺旋卷绕电极体30中,将正极33和负极34与之间的隔膜35和电解质36一起层叠,然后螺旋卷绕。其最外周部(outermost periphery)用保护带37保护。

[0103] 正极33具有一种结构,其中正极活性物质层33B设置在正极集电体33A的两个面上。负极34具有一种结构,其中负极活性物质层34B设置在负极集电体34A的两个面上。正极集电体33A、正极活性物质层33B、负极集电体34A、负极活性物质层34B、以及隔膜35的结构分别类似于第一电池中的正极集电体21A、正极活性物质层21B、负极集电体22A、负极活性物质层22B、以及隔膜23的结构。

[0104] 图8和图9示出了用于负极活性物质层34B的负极材料340的剖视结构。图8和图9分别对应于图4和图5。负极材料340具有的结构类似于第一电池中的负极材料220的结构。如图8所示,在首次充电前,负极材料340在负极活性物质341的表面上具有多个包覆颗粒342。如图9所示,在首次充电后,负极材料340具有涂层343以及负极活性物质341和多个包覆颗粒342。负极活性物质341、包覆颗粒342、以及涂层343的结构分别类似于第一电池中的负极活性物质221、包覆颗粒222、以及涂层223的结构。

[0105] 电解质36是所谓的含有电解液以及保持电解液的高分子化合物的胶状物质。凝胶电解质是优选的,因为由此可以获得高离子传导性(例如,在室温下为1mS/cm以上),并且由此可以防止电池的液体泄漏(漏液,liquid leakage)。

[0106] 作为高分子化合物,例如,可以列举醚类高分子化合物,例如聚环氧乙烷以及含有聚环氧乙烷的交联体;酯类高分子化合物,例如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯高分子化合物;或者偏二氟乙烯的聚合物如聚偏二氟乙烯,以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。特别是,根据氧化还原稳定性,优选氟化高分子化合物,如偏二氟乙烯的聚合物。电解液中高分子化合物的添加量根据之间的相容性进行变化,但是优选在5wt%至50wt%的范围内。

[0107] 电解液的组成类似于上述第一电池中电解液的组成。然而,在第二电池中溶剂指较宽的概念,不仅包括液体溶剂,而且包括能够离解电解质盐的具有离子传导性的溶剂。因此,当使用具有离子传导性的高分子化合物时,高分子化合物也包括在溶剂中。

[0108] 代替其中电解液由高分子化合物保持的电解质36,可以直接使用电解液。在这种情况下,使电解液浸渍到隔膜35中。

[0109] 在该二次电池中,当充电时,例如,锂离子从正极33中脱嵌,并穿过电解质36嵌入负极34中。同时,当放电时,锂离子从负极34中脱嵌,并穿过电解质36嵌入正极33中。

[0110] 该二次电池可以通过例如以下三种制造方法来制造。

[0111] 在第一种制造方法中,首先,按照类似于制造第一电池的方法的步骤,通过在正极

集电体33A的两个面上形成正极活性物质层33B而形成正极33,并且通过在负极集电体34A的两个面上形成负极活性物质层34B而形成负极34。随后,制备含有电解液、高分子化合物、以及溶剂的前体溶液(precursor solution)。在用该前体溶液涂覆正极33和负极34后,使溶剂挥发以形成凝胶电解质36。接着,将正极引线31和负极引线32分别连接至正极集电体33A和负极集电体34A。然后,将形成有电解质36的正极33和负极34与之间的隔膜35一起层叠以获得层叠体。之后,将层叠体在纵向方向(长度方向)上螺旋卷绕,将保护带37粘附至其最外周部以形成螺旋卷绕电极体30。最后,例如,在将螺旋卷绕电极体30夹在两片膜包装件40之间后,通过热熔合等连接(接触)包装件40的外缘部,以封住螺旋卷绕电极体30。然后,将粘附膜41插入到正极引线31、负极引线32与包装件40之间。从而,制造了该二次电池。

[0112] 在第二种制造方法中,首先,将正极引线31和负极引线32分别连接至正极33和负极34。之后,将正极33和负极34与之间的隔膜35一起层叠并螺旋卷绕。将保护带37粘附至其最外周部,从而形成作为螺旋卷绕电极体30的前体的螺旋卷绕体。随后,在将该螺旋卷绕体夹在两片膜包装件40之间后,对除了一边外的最外周部进行热熔合以获得袋形状态(袋状, pouched state),并且将螺旋卷绕体容纳在袋状包装件40中。接着,制备含有电解液、作为用于高分子化合物原料的单体、聚合引发剂、以及(如果有必要)其它的材料如聚合抑制剂的用于电解质的组成物质,将其注入到袋状包装件40中。之后,将包装件40的开口通过热熔合等进行密封地密封。最后,使单体热聚合以获得高分子化合物。从而,形成了凝胶电解质36。因此,制造了该二次电池。

[0113] 在第三种制造方法中,首先,以与上述第一种制造方法相同的方式形成螺旋卷绕体并容纳在袋状包装件40中,不同之处在于:使用两面都涂覆有高分子化合物的隔膜35。作为涂覆隔膜35的高分子化合物,例如,可以列举含偏二氟乙烯作为组分(成分)的高分子,即,均聚物、共聚物、多元共聚物等。具体地说,可以列举聚偏二氟乙烯;含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物;含偏二氟乙烯、六氟丙烯、以及三氟氯乙烯作为组分的三元共聚物等。作为高分子化合物,除了含有偏二氟乙烯作为组分的上述聚合物外,还可以使用其他一种或多种高分子化合物。随后,制备电解液,并注入到包装件40中。之后,通过热熔合等对包装件40的开口进行密封。最后,加热产物,同时将重物(weight)施加至包装件40,并且使隔膜35通过之间的高分子化合物与正极33和负极34接触。从而,将电解液浸渍到高分子化合物中,并且使高分子化合物胶凝化以形成电解质36。因此,制造了该二次电池。

[0114] 在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,改善了溶胀特性。此外,在第三种制造方法中,与第二种制造方法相比,作为高分子化合物原料的单体、溶剂等几乎不会残留在电解质36中,并且形成高分子化合物的步骤被有利地控制。因此,在正极33/负极34/隔膜35与电解质36之间可以获得充分的接触特性。

[0115] 层压膜型二次电池及其制备方法的作用和效果类似于上述第一电池的作用和效果。

[0116] 第二实施例

[0117] 在下文中,将给出本发明第二实施例的描述。

[0118] 该实施例的负极材料具有类似于第一实施例的负极材料的结构(参考图1),不同之处在于:负极活性物质1的构成材料不同。

[0119] 负极活性物质1包含,例如这样的材料,该材料包含金属元素和类金属元素中的至

少一种作为一种或多种能够嵌入和脱嵌电极反应物的材料,因为由此可以获得高能量密度。这样的包含金属元素和类金属元素中的至少一种的材料可以是金属元素或类金属元素的单质、合金、或者化合物,或者可以至少部分具有其一相或多相。

[0120] 本发明中的合金除了由两种以上的金属元素构成的合金外,还包括含有一种或多种金属元素和一种或多种类金属元素的合金。而且,合金可以包含非金属元素。其结构包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、以及其中其两种或多种共存的结构。

[0121] 作为上述金属元素或上述类金属元素,例如,可以列举能够与电极反应物形成合金的金属元素或类金属元素。具体地说,可以列举镁、硼、铝、镓、铟、硅、锗、锡、铅(Pb)、铋、镉(Cd)、银、锌、镉、钇(Y)、钯(Pd)、铂(Pt)等。特别地,由硅和锡组成的组中的至少一种是优选的。硅和锡具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力,因此能够提供极高的能量密度。

[0122] 作为包含硅和锡中的至少一种的材料,例如,可以列举硅的单质、合金或化合物;锡的单质、合金或化合物;或至少部分具有其一相或多相的材料。可以单独使用其中的每一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0123] 作为硅的合金,例如,可以列举这样的材料,该材料包含选自由锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、铈以及铬组成的组中的至少一种作为除了硅以外的第二元素。作为硅的化合物,例如,可以列举包含氧或碳的材料,并且可以包含除了硅以外的上述第二元素。硅的合金或化合物的实例包括例如 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 LiSiO 等。

[0124] 作为锡的合金,例如,可以列举这样的材料,该材料包含选自由硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、铈以及铬组成的组中的至少一种作为除了锡以外的第二元素。作为锡的化合物,例如,可以列举含有氧或碳的化合物。该化合物可以包含除了锡以外的上述第二元素。锡的合金或化合物的实例包括 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 等。

[0125] 特别地,作为包含硅和锡中的至少一种的材料,例如包含除了作为第一元素的锡以外的第二元素和第三元素的材料是优选的。作为第二元素,例如,可以列举选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锗、铋、钼、银、铟、铈、钨、铋、以及硅组成的组中的至少一种。作为第三元素,例如,可以列举选自由硼、碳、铝、以及磷组成的组中的至少一种。当包含除了锡以外的第二元素和第三元素时,可以改善循环特性。

[0126] 特别地,包含锡、钴、以及碳作为元素的含SnCoC材料是优选的,其中碳含量在9.9wt%至29.7wt%的范围内,而钴与锡和钴总量的比率($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)在30wt%至70wt%的范围内。在这样的组成范围中,可以获得高能量密度。

[0127] 根据需要,该含SnCoC材料还可以包含其它元素。作为其它元素,优选例如硅、铁、镍、铬、铟、铋、锗、钛、钼、铝、磷、镓、铋等。可以包含它们中的两种以上,因为由此可以获得更高的效果。

[0128] 含SnCoC材料具有含锡、钴、以及碳的相。这样的相优选具有低结晶性结构或无定形结构。而且,在含SnCoC的材料中,作为元素的碳的至少一部分优选与作为其它元素的金属元素或类金属元素结合。从而可以抑制锡等的凝聚或结晶化。

[0129] 含SnCoC材料可以通过例如以下方式形成:将每种元素的原料混合,使所得混合物在电炉、高频感应炉、电弧熔化炉中溶解,然后使产物凝固。另外,含SnCoC材料可以通过

各种雾化法,如气体雾化和水雾化;各种辊压法(roll method);或者利用机械化学反应的方法,如机械合金化法和机械研磨法。特别地,含SnCoC材料优选通过利用机械化学反应的方法形成,因为由此负极活性物质1可以具有低结晶结构或无定形结构。对于利用机械化学反应的方法,例如,可以使用诸如行星式球磨机和超微磨碎机(磨碎机)的制造装置。

[0130] 作为用于检查元素结合状态的测量方法,例如,可以列举X射线光电子光谱法(XPS)。在XPS中,在进行能量校正使得获得的金原子的4f轨道(Au4f)的峰值为84.0eV的装置中,在石墨的情况下,观测到碳的1s轨道(C1s)的峰值为284.5eV。在表面污染碳的情况下,观测到峰值位于284.8eV。同时,在碳元素的更高电荷密度的情况下,例如,当碳与金属元素或类金属元素结合时,观测到C1s的峰值在小于284.5eV的区域中。即,当观测到含SnCoC材料所获得的C1s的合成波(composite wave)的峰值在小于284.5eV的区域中时,则在含SnCoC材料中包含的至少部分碳与作为其它元素的金属元素或类金属元素进行了结合

[0131] 在XPS中,例如,使用C1s的峰值用于校正光谱能轴(energy axis of spectrum)。由于表面污染碳通常存在于表面上,所以表面污染碳的C1s峰值设定为284.8eV,其用作能量基准。在XPS中,获得作为包括表面污染碳的峰值和含SnCoC材料中碳的峰值形式的C1s的峰值波形。因此,例如,通过使用商购软件分析波形,将表面污染碳的峰值和含SnCoC材料中碳的峰值分离。在波形的分析中,存在于最低束缚能量侧上的主峰值的位置设定为能量基准(284.8eV)。

[0132] 负极材料可以通过类似于第一实施例的步骤进行制造。此时,负极活性物质1可以通过例如涂覆法、气相沉积法、液相沉积法、喷雾法、烧成法(焙烧法,firing method)、或这些方法中的两种以上的组合来形成。作为气相沉积法,例如,可以列举物理沉积法或化学沉积法。具体地说,可以列举真空蒸发法、喷涂法(溅射法)、离子镀膜法、激光消融法、热化学气相沉积(CVD)法、等离子体CVD法等。作为液相沉积法,可以使用诸如电镀和无电电镀(化学镀)的已知技术。烧成法是例如这样的方法,其中将颗粒状负极活性物质与粘结剂等混合,分散到溶剂中,并用产物涂覆负极集电体,然后在高于粘结剂等熔点的温度下进行热处理。对于烧成法,也可以使用诸如空气烧成法、反应烧成法以及热压烧成法的已知技术。

[0133] 根据该实施例的负极材料及其制造方法,负极活性物质1由含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的材料而形成,并且含有碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的多个包覆颗粒2在负极活性物质1的表面上形成。因此,通过类似于第一实施例的作用,该实施例的负极材料及其制造方法有助于改善使用该负极材料的电化学装置的性能。

[0134] 特别是,当负极活性物质1包含选自由硅的单质、合金和化合物,以及锡的单质、合金和化合物组成的组中的至少一种时,或者当负极活性物质1包含作为第一元素的锡、作为第二元素的钴等、以及作为第三元素的硼等的材料时,可以获得更高的效果。

[0135] 该实施例的负极材料及其制备方法的其它效果类似于第一实施例的效果。

[0136] 该实施例的负极材料及其制备方法可以用于如第一实施例的第一和第二电池。

[0137] 在第一电池中,在硅的单质、合金或化合物;锡的单质、合金或化合物;或者至少部分具有其一相或多相的材料被用作负极活性物质221的组成材料(构成材料)的情况下,例如,优选通过气相沉积法、液相沉积法、喷雾法、烧成法、或者这些方法中的两种以上的组合来形成负极活性物质221,并且负极活性物质层22B和负极集电体22A在其界面的至少部分

上合金化。具体地说,优选在它们的界面上,负极集电体22A的元素扩散到负极活性物质层22B中;或者负极活性物质层22B的元素扩散到负极集电体22A中;或者两者的元素彼此扩散其中。从而,可以防止由于与充电和放电有关的负极活性物质层22B的膨胀和收缩而引起的破坏,并且可以改善负极活性物质层22B与负极集电体22A之间的电子传导性。这同样适用于第二电池。

[0138] 在使用负极材料及其制备方法的二次电池及其制备方法中,也可以获得类似于上述第一和第二电池的效果。特别地,因为负极活性物质221和341包含含有金属元素和类金属元素中的至少一种的材料,所以可以获得高电池容量。

[0139] 实例

[0140] 将详细地描述本发明的具体实例。

[0141] 实例1-1

[0142] 图2至图4所示的圆柱型二次电池按照以下步骤进行制造。该二次电池被制造为锂离子二次电池,其中负极34的容量基于锂的嵌入和脱嵌来表达。

[0143] 首先,形成正极21。首先,将碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钴(CoCO_3)以0.5:1的摩尔比进行混合。之后,将该混合物在900℃、在空气中焙烧5小时。从而,获得锂钴复合氧化物(LiCoO_2)。当通过X射线衍射法分析该锂钴复合氧化物时,所获得的峰与粉末衍射标准联合委员会(Joint Committee of Powder Diffraction Standard(JCPDS))文件中记录的峰完全一致。随后,将锂钴复合氧化物磨碎成粉末。之后,将95重量份的锂钴复合氧化物粉末和5重量份的碳酸锂粉末进行混合以获得正极活性物质。通过激光衍射测得的锂钴复合氧化物的累积50%粒径为15 μm 。接着,将94重量份的正极活性物质、3重量份的作为导电剂的科琴黑(Ketjen black)(Lion Corporation生产)、以及3重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合,以获得正极混合物。之后,将该正极混合物分散到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮中,以获得糊状正极混合物浆料。最后,用该正极混合物浆料均匀地涂覆由条形铝箔(厚度:20 μm)制成的正极集电体21A的两个面,将其干燥。然后,通过辊压机对产物进行压制成型,以形成正极活性物质层21B。正极活性物质层21B在正极集电体21A的单个面上的厚度为97 μm ,而体积密度为3.55g/cm³。

[0144] 接着,形成负极22。首先,作为负极活性物质221,制备作为碳材料的颗粒状石墨粉末(中间相碳微球(Mesocarbon Microbead)(MCMB))。通过X射线衍射法测得的在C轴方向上的晶格间距 d_{002} 为0.3363nm,平均粒径为25 μm ,并且通过氮气(N_2)Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测量的比表面积为0.8m²/g。随后,将作为碱金属盐的氯化锂(LiCl)粉末溶解于水中,以制备氯化锂水溶液。在将MCMB浸渍到氯化锂水溶液中之后,将产物搅拌1小时。接着,将其中浸渍有MCMB的氯化锂水溶液过滤。之后,将产物在120℃下真空干燥1小时,使氯化锂在负极活性物质221的表面上析出,以形成多个包覆颗粒222。从而,获得了负极材料220。

[0145] 当通过氮气BET法测量所获得的负极材料220的比表面积时,负极活性物质221的比表面积降低约5%。此外,在形成包覆颗粒222之前和之后,目视检查负极材料的外观颜色,整个区域的颜色从黑色变为灰色。基于比表面积的减少以及外观颜色的变化,可以证实,在负极活性物质221的表面上形成了包覆颗粒222。作为参考,通过扫描电子显微镜(SEM)以1万倍的放大率观察负极材料220的表面。结果,在这样的放大率下在负极活性物质221的表面上没有观察到包覆颗粒222。因此,可以发现,每一包覆颗粒222的粒径为亚微米

级以下。

[0146] 当形成包覆颗粒222时,水的重量保持恒定,调节溶解在其中的氯化锂量,从而,多个包覆颗粒222与负极活性物质221的比率为1wt%。为了确认这一点,检查在形成包覆颗粒222之前和之后的重量差。结果,重量差与氯化锂的溶解量一致。因此,可以确认,氯化锂水溶液中的所有氯化锂都在负极活性物质221的表面上析出。

[0147] 随后,将90重量份的负极材料220和10重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合,以获得负极混合物。之后,将该负极混合物分散到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮中,以获得糊状负极混合物浆料。最后,用该负极混合物浆料均匀地涂覆由条形电解铜箔(厚度:15 μm)制成的负极集电体22A的两个面,将其干燥。之后,通过辊压机对产物进行压制成型,以形成负极活性物质层22B。负极活性物质层22B在负极集电体22A的单个面上的厚度为90 μm ,而体积密度为1.81g/cm³。

[0148] 随后,通过使用正极21和负极22来装配二次电池。首先,通过焊接将由铝制成的正极引线25焊接至正极集电体21A的一端,并且通过焊接将由镍制成的负极引线26焊接至负极集电体22A的一端。接着,将正极21、由微孔聚乙烯拉伸膜(延伸膜, stretched film)制成的隔膜23(厚度:25 μm)、负极22、以及上述隔膜23以该次序进行层叠。将所得的层压体螺旋卷绕,以形成螺旋卷绕电极体20。接着,将正极引线25焊接至安全阀机构15,而将负极引线26焊接至电池壳11。之后,在将螺旋卷绕体20夹在一对绝缘板12和13之间的同时,将该螺旋卷绕体20容纳在由镀镍的铁制成的电池壳11中。然后,制备电解液。之后,通过减压法将电解液注入到电池壳11中,并浸渍到隔膜23中。当制备电解液时,将作为溶剂的碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚丙酯、以及碳酸乙烯基亚乙酯以50:30:17:3的重量比进行混合,以获得混合物。此后,将作为电解质盐的六氟磷酸锂(LiPF₆)溶于该混合物中,使得在电解液中的浓度为1mol/kg。最后,通过用涂覆有沥青的垫圈17嵌塞电池壳11而固定安全阀机构15、PTC装置16、以及电池盖14。从而,可以确保电池壳11内的气密性,并制造了直径为18mm、高为65mm的圆柱型二次电池。

[0149] 实例1-2至1-6

[0150] 以与实例1-1相同的方式实施步骤,不同之处在于:使用氯化钠(NaCl:实例1-2)、氯化钾(KCl:实例1-3)、碳酸锂(Li₂CO₃:实例1-4)、碳酸钠(Na₂CO₃:实例1-5)、或碳酸钾(K₂CO₃:实例1-6)作为碱金属盐。

[0151] 实例1-7和1-8

[0152] 以与实例1-1相同的方式实施步骤,不同之处在于:代替碱金属盐,使用碳酸镁(MgCO₃:实例1-7)或碳酸钙(CaCO₃:实例1-8)作为碱土金属盐。

[0153] 比较例1

[0154] 以与实例1-1至1-8相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0155] 当检查实例1-1至1-8和比较例1的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表1所示的结果。

[0156] 在检查输入和输出特性过程中,在23℃的气氛下对二次电池进行充放电后,计算首次充放电效率(%)=(放电容量/充电容量)×100。此时,以1C的恒电流进行充电直到电池电压达到4.2V,继续以4.2V的恒电压进行充电直到总充电时间达到4小时。之后,以

1500mA的恒电流进行放电直到电池电压达到3.0V。上述“1C”是指使理论容量在1小时内完全放电的电流值。

[0157] 在检查循环特性过程中,在23℃的气氛下进行一次充放电循环以测量放电容量,然后在相同的气氛下连续进行充放电直到循环的总次数达到100次,以测量放电容量。之后,计算放电容量保持率(%)=(第100次循环时的放电容量/第一次循环时的放电容量)×100。充放电条件类似于在检查输入和输出特性的情况下的那些条件。

[0158] 用于检查上述输入和输出特性以及上述循环特性的步骤和条件可以类似地应用于以下实例和比较例。

[0159] 表1

[0160]

圆柱型	负极活性物质层					首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极材料			厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)		
	负极活 性物质	包覆颗粒					
		种类	比率(wt%)				
实例 1-1	MCMB	LiCl	1	90	1.81	91.5	83
实例 1-2		NaCl				91.1	85
实例 1-3		KCl				91	85
实例 1-4		Li_2CO_3				91.6	92
实例 1-5		Na_2CO_3				91	88
实例 1-6		K_2CO_3				91.6	92
实例 1-7		MgCO_3				91.1	79
实例 1-8		CaCO_3				91.2	80
比较例 1	MCMB	-	-	90	1.81	90.2	64

[0161] 如表1所示,与碱金属盐和碱土金属盐的种类无关,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例1-1至1-8中,首次充放电效率和放电容量保持率均比其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例1要高。表1没有披露其中混合有碱金属盐和碱土金属盐的实例。然而,根据表1的结果,显然的是,当单独使用碱金属盐或碱土金属盐时,可以获得上述结果。此外,没有特别的在将碱金属盐和碱土金属盐混合的情况下,降低首次充放电效率和放电容量保持率的原因。因此,显然的是,当将碱金属盐和碱土金属盐两者进行混合时,也能够获得类似的效果。

[0162] 因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在MCMB用作负极活性物质的情况下,当在负极活性物质的表面上形成包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的多个包覆颗粒时,可以确保输入和输出特性,并且可以改善循环特性。

[0163] 实例2-1至2-5

[0164] 以与实例1-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:负极活性物质层22B的厚度为95 μm ,并且多个包覆颗粒222与负极活性物质221的比率为0.05wt%(实例2-1)、0.1wt%(实例2-2)、1wt%(实例2-3)、10wt%(实例2-4)、或者15wt%(实例2-5)。在这种情况下,调整碳酸钾的溶解量以及碳酸钾水溶液与负极活性物质221的混合比率,使得该比率为上述每一值。

[0165] 比较例2

[0166] 以与实例2-1至2-5相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0167] 当检查实例2-1至2-5和比较例2的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时，获得表2和图10所示的结果。

[0168] 表2

[0169]

圆柱型	负极活性物质层					首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极材料			厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)		
	负极活 性物质	包覆颗粒					
		种类	比率(wt%)				
实例 2-1	MCMB	K_2CO_3	0.05	95	1.81	90.2	61
实例 2-2			0.1			91.2	72
实例 2-3			1			91.5	90
实例 2-4			10			91.7	81
实例 2-5			15			90.3	56
比较例 2	MCMB	-	-	95	1.81	90.2	54

[0170] 如表2所示，在其中形成有多个包覆颗粒222的实例2-1至2-5中，首次充放电效率等于或高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例2，并且放电容量保持率高于比较例2。在这种情况下，将注意力集中于多个包覆颗粒222与负极活性物质221的比率，如表2和图10所示，首次充放电保持率几乎是恒定的，并不依赖于该比率，而如果该比率在0.1wt%至10wt%的范围内，则放电容量保持率倾向于非常高。

[0171] 因此，在本发明的二次电池中，可以证实，如果多个包覆颗粒与负极活性物质的比率在0.1wt%至10wt%的范围内，则循环特性被进一步改善。

[0172] 实例3-1至3-4

[0173] 以与实例1-6相同的方式实施步骤，不同之处在于：负极活性物质层22B的厚度为50 μm (实例3-1)、60 μm (实例3-2)、120 μm (实例3-3)、或130 μm (实例3-4)。

[0174] 比较例3-1至3-4

[0175] 以与实例3-1至3-4相同的方式实施步骤，不同之处在于：没有形成多个包覆颗粒222。

[0176] 当检查实例3-1至3-4以及比较例3-1至3-4的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时，获得表3所示的结果。表3所示的“保持率的增加”是指当在对各个相同厚度的负极活性物质层22B的实例1-6、2-3、3-1至3-4与比较例1、2、以及3-1至3-4之间进行比较时，放电容量保持率的增加量。这同样将适用于下述实例。

[0177] 表3

[0178]

圆柱型	负极活性物质层				首次充放电效率(%)	放电容量保持率(%)	保持率的增加	
	负极材料		厚度(μm)	体积密度(g/cm ³)				
	负极活性物质	包覆颗粒						
		种类						比率(wt%)
实例 3-1	MCMB	K ₂ CO ₃	1	50	1.81	91.5	94	+4
实例 3-2				60		91.4	94	+18
实例 1-6				90		91.6	92	+28
实例 2-3				95		91.5	90	+36
实例 3-3				120		91.5	75	+56
实例 3-4				130		91.3	26	+9
比较例 3-1	MCMB	-	-	50	1.81	90.3	90	-
比较例 3-2				60		90.2	76	-
比较例 1				90		90.2	64	-
比较例 2				95		90.2	54	-
比较例 3-3				120		90.2	19	-
比较例 3-4				130		90	17	-

[0179] 如表3所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例3-1至3-4中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例3-1至3-4。

[0180] 在这种情况下,当在对各个相同厚度的负极活性物质层22B的实例与比较例之间进行比较时,如果厚度在 $60\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 的范围,则保持率的增加趋向于大幅增加。结果表明,多个包覆颗粒222对放电容量保持率的影响如下。如果负极活性物质层22B的厚度小于 $60\mu\text{m}$,则充电时负极22的电流密度非常低,作为电极反应的速度控制过程,锂离子在负极活性物质层22B与电解液之间的界面的转移速率很快,因此,没有充分地显示出形成包覆颗粒222的效果。同时,如果负极活性物质层22B的厚度大于 $120\mu\text{m}$,则充电时负极22的电流密度过高,因此,即使在形成包覆颗粒222的情况下,锂离子在上述界面上也没有充分地被转移。结果,在这种情况下,没有充分地显示出形成包覆颗粒222的效果。另一方面,如果负极活性物质层22B的厚度在 $60\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 的范围,则即使在充电时负极22的电流密度很高的情况下,由于包覆颗粒222,锂离子也易于被转移。因此,在这种情况下,充分地显示了形成包覆颗粒222的效果。

[0181] 因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在负极活性物质层的厚度改变的情况下,也可以确保输入和输出特性,并且也可以改善循环特性。此外,可以证实,如果厚度在 $60\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 的范围内,则循环特性被进一步改善。

[0182] 实例4-1至4-4

[0183] 以与实例2-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:负极活性物质层22B的体积密度为 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ (实例4-1)、 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ (实例4-2)、 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ (实例4-3)、或 $2.00\text{g}/\text{cm}^3$ (实例4-4)。

[0184] 比较例4-1至4-4

[0185] 以与实例4-1至4-4相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0186] 当检查实例4-1至4-4以及比较例4-1至4-4的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表4所示的结果。

[0187] 表4

圆柱型	负极活性物质层				厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)	首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)	保持 率的 增加
	负极材料			包覆颗粒					
	负极活 性物质	比率							
		种类	wt%						
实例 4-1	MCMB	K_2CO_3	1	95	1.60	91.4	93	+2	
实例 4-2					1.70	91.5	93	+22	
实例 2-3					1.81	91.5	90	+36	
实例 4-3					1.95	91.5	82	+48	
实例 4-4					2.00	91.1	27	+6	
比较例 4-1	MCMB	-	-	95	1.60	90	91	-	
比较例 4-2					1.70	90.2	71	-	
比较例 2					1.81	90.2	54	-	
比较例 4-3					1.95	90.1	34	-	
比较例 4-4					2.00	90	21	-	

[0189] 如表4所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例4-1至4-4中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例4-1至4-4。

[0190] 在这种情况下,当基于各自的负极活性物质层22B的体积密度,对各自的保持率的增加进行相互比较时,如果体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,则保持率的增加趋向于大幅增加。结果表明,多个包覆颗粒222对放电容量保持率的影响如下。如果负极活性物质层22B的体积密度低于 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$,则充电时,负极22中的锂离子的转移速率很快,并且作为电极反应的速度控制过程,锂离子的转移速率在负极活性物质层22B与电解液之间的界面上同样也很快,因此,没有充分地显示出形成包覆颗粒222的效果。同时,如果负极活性物质层22B的体积密度高于 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$,则充电时负极22中的锂离子转移速率很慢,并且即使在形成包覆颗粒222的情况下,锂离子在上述界面上也没有充分地被转移。结果,在这种情况下,没有充分地显示出形成包覆颗粒222的效果。另一方面,当负极活性物质层22B的体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内时,即使体积密度很高,由于包覆颗粒222,锂离子也易于转移。因此,在这种情况下,充分地显示了形成包覆颗粒222的效果。

[0191] 因此,在本发明的二次电池中,可以证实,当负极活性物质层的体积密度改变时,也可以确保输入和输出特性,并且也可以改善循环特性。此外,可以证实,如果体积密度在 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,则可以进一步改善循环特性。

[0192] 实例5-1

[0193] 以与实例2-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:负极活性物质221的比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ (实例5-1)。

[0194] 实例5-2和5-3

[0195] 以与实例2-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:使用天然石墨代替MCMB作为负极活性物质221,并且其比表面积为 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ (实例5-2)或 $4.1\text{m}^2/\text{g}$ (实例5-3)。

[0196] 比较例5-1至5-3

[0197] 以与实例5-1至5-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0198] 当检查实例5-1至5-3和比较例5-1至5-3的二次电池的输入和输出特性以及循环

特性时,获得了表5所示的结果。

[0199] 表5

[0200]

圆柱型	负极活性物质层					首次充放电效率(%)	放电容量保持率(%)	保持率的增加	
	负极材料				厚度(μm)				体积密度(g/cm ³)
	负极活性物质		包覆颗粒						
	种类	比表面积(m ² /g)	种类	比率(wt%)					
实例 2-3	MCMB	0.8	K ₂ CO ₃	1	95	1.81	91.5	90	+36
实例 5-1		1.5					91	89	+38
实例 5-2	天然石墨	2.2					90.2	87	+55
实例 5-3	石墨	4.1					88.4	87	+58
比较例 2	MCMB	0.8	-	-	95	1.81	90.2	54	-
比较例 5-1		1.5					89.6	51	-
比较例 5-2	天然石墨	2.2					87.8	32	-
比较例 5-3		4.1					85.2	29	-

[0201] 如表5所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例5-1至5-3中,首次充放电效率和放电容量保持率高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例5-1至5-3。

[0202] 在这种情况下,当基于负极活性物质221的种类,对各自的保持率的增加进行相互比较时,使用天然石墨的情况与使用MCMB的情况相比,保持率的增加趋向于大幅增加。结果表明,多个包覆颗粒222对放电容量保持率的影响如下。在使用具有高结晶和窄平面距离的天然石墨的情况下,与使用MCMB的情况相比,锂离子的转移速率在负极活性物质层22B与电解液之间的界面上很快。因此,在这种情况下,当负极活性物质层22B的厚度和体积密度增加时,放电容量保持率倾向于被大大降低。在这种情况下,当包覆颗粒222在负极活性物质221的表面上形成时,即使负极活性物质层22B的厚度和体积密度很大,锂离子的转移速率也变得很快。因此,充分地显示了形成包覆颗粒222的效果。此外,当负极活性物质221的表面上存在包覆颗粒222时,即使在使用具有大比表面积的天然石墨的情况下,也能抑制电解液的分解。在这种情况下,也充分地显示了形成多个包覆颗粒222的效果。

[0203] 因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在碳材料用作负极活性物质的情况下,当碳材料的种类及其比表面积改变时,也可以确保输入和输出特性,并且也可以改善循环特性。此外,可以证实,当使用天然石墨时,可以进一步改善循环特性。

[0204] 实例6-1至6-8

[0205] 除了以下步骤外,以与实例1-1至1-8相同的方式制造圆柱型二次电池。

[0206] 为了获得锂钴复合氧化物,将碳酸锂和碳酸钴的混合物在 890°C 焙烧5小时。然后,对产物进行研磨,直到粒径变为 $10\mu\text{m}$ 。为了形成正极活性物质层21B,将91重量份的锂钴复合氧化物和碳酸锂的混合物、6重量份的作为导电剂的石墨(由Lonza制造的KS-15)、以及3重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合。

[0207] 作为负极活性物质221,使用作为含金属元素和类金属元素中的至少一种的材料

的含SnCoC材料。即,首先,准备作为原料的钴粉末、锡粉末、以及碳粉末。将钴粉末和锡粉末合金化,以获得钴-锡合金粉末,向其中加入碳粉末。对产物进行干混合(干式混合,dry-blended)。随后,将20g的混合物与约400g的直径为9mm的刚玉置于由Itoh Seisakujo Co., Ltd制造的行星式球磨机的反应容器中。接着,将反应容器的内部用氩气氛置换。之后,重复以250rpm运行10分钟并停止10分钟,直到总的运行时间(操作时间)变成30小时。最后,将反应容器冷却至室温,取出合成的含SnCoC材料。然后,使用280目筛子从其中除去粗颗粒(coarse grain)。当分析含SnCoC材料的组成时,锡含量为50wt%,钴含量为29.4wt%,以及碳含量为19.6wt%。锡含量和钴含量通过感应耦合等离子体(ICP)发射光谱法测量。碳含量通过碳-硫分析器(carbon sulfur analyzer)测量。

[0208] 通过X射线衍射法分析所获得的含SnCoC材料。结果,在衍射角 $2\theta = 20$ 至50度范围内的观察到具有半带宽的衍射峰。此外,当通过XPS分析含SnCoC材料时,获得如图11所示的P1峰。当分析P1峰时,获得表面污染碳的P2峰以及在低于P2峰的能量侧(低于284.5eV的区域)上的含SnCoC材料中C1s的P3峰。即,可以证实,含SnCoC材料中的碳与其它元素进行了结合。

[0209] 当形成负极22时,将80重量份的具有作为负极活性物质221的含SnCoC材料的负极材料220、11重量份的石墨(Ronza生产,KS-15)和1重量份的作为导电剂的乙炔黑、以及8重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合,以获得负极混合物。之后,将该混合物分散在作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮中,以获得糊状负极混合物浆料。然后,用该负极混合物浆料均匀地涂覆由带状电解质铜箔(厚度:10 μ m)制成的负极集电体22A的两个面,将其干燥后,通过辊压机进行压制成型,以形成负极活性物质层22B。

[0210] 当装配二次电池时,使用其中多孔聚乙烯夹在多孔聚丙烯(由Ube industries Ltd.制造的UP3015,厚度:25 μ m)之间的三层结构隔膜23。此外,当制备电解液时,以20:60:20的重量比混合作为溶剂的碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、以及4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。之后,将六氟磷酸锂和二(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂(LiN(C₂F₅SO₂)₂)作为电解质盐溶于其中,使得在电解液中的各自浓度为0.5mol/kg。

[0211] 比较例6

[0212] 以与实例6-1至6-8相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0213] 当除了进行放电直到放电电压达到2.6V外,以与实例1-1至1-8和比较例1相同的方式检查实例6-1至6-8和比较例6的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表6所示的结果。上述放电电压的变化类似地应用于以下的实例和比较例。

[0214] 表6

[0215]

圆柱型	负极活性物质层 (负极材料)			首次充放电 效率(%)	放电容量保 持率(%)
	负极活性 物质	包覆颗粒			
		种类	比率(wt%)		
实例 6-1	SnCoC	LiCl	1	86	91.1
实例 6-2		NaCl		85	90.8
实例 6-3		KCl		86	90.3
实例 6-4		Li ₂ CO ₃		87	92.2
实例 6-5		Na ₂ CO ₃		85	91.2
实例 6-6		K ₂ CO ₃		85	91.4
实例 6-7		MgCO ₃		84	90.8
实例 6-8		CaCO ₃		83	90.4
比较例 6	SnCoC	-	-	74	86.7

[0216] 如表6中所示,与碱金属盐和碱土金属盐的种类无关,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例6-1至6-8中,首次充放电效率和放电容量保持率都高于其中未形成多个包覆颗粒222的比较实例6。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在含SnCoC材料用作负极活性物质的情况下,当在负极活性物质的表面上形成多个含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的包覆颗粒时,可以确保输入和输出特性,并且可以改善循环特性。

[0217] 实例7-1至7-4

[0218] 以与实例2-1、2-2、2-4和2-5相同的方式实施步骤,不同之处在于:如在实例6-1至6-8中一样,使用含SnCoC材料作为负极活性物质221。

[0219] 当检查实例7-1至7-4的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表7和图12中所示的结果。

[0220] 表7

[0221]

圆柱型	负极活性物质层 (负极材料)			首次充放电 效率(%)	放电容量 保持率(%)
	负极活性 物质	包覆颗粒			
		种类	比率(wt%)		
实例 7-1	SnCoC	K ₂ CO ₃	0.05	76	89.3
实例 7-2			0.1	80	90.9
实例 6-6			1	85	91.4
实例 7-3			10	89	92
实例 7-4			15	89	88.6
比较例 6	SnCoC	-	-	74	86.7

[0222] 如表7中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例7-1至7-4中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中未形成多个包覆颗粒222的比较例6。

[0223] 在这种情况下,如表7和图12中所示,如果比率为0.1wt%以上,则存在首次充放电效率大幅增高的趋势,而如果比率为10wt%以下,则放电容量保持率大幅增高。结果表明如下事实。即,如果比率为0.1wt%以下,则包覆颗粒222的数量过少,由此锂离子在负极活性

物质层22B与电解液之间的界面上没有转移。同时,如果该比率大于10wt%,则包覆颗粒222的数量过多,由此放电容量易于降低。

[0224] 因此,在本发明的二次电池中,可以证实,如果多个包覆颗粒与负极活性物质的比率在0.1wt%至10wt%的范围内,则可以进一步改善首次充放电效率和循环特性。

[0225] 实例8-1至8-6

[0226] 以与实例6-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:使用含SnMnC材料(实例8-1)、含SnFeC材料(实例8-2)、含SnNiC材料(实例8-3)、含SnCuC材料(实例8-4)、含SnCoB材料(实例8-5)、或含SnCoP材料(实例8-6)作为负极活性物质221。

[0227] 比较例8-1至8-6

[0228] 以与实例8-1至8-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0229] 当检查实例8-1至8-6和比较例8-1至8-6的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表8所示的结果。

[0230] 表8

[0231]

圆柱型	负极活性物质层 (负极材料)		首次充放电 效率(%)	放电容量 保持率(%)	
	负极活性 物质	包覆颗粒			
		种类			比率(wt%)
实例 8-1	SnMnC	K ₂ CO ₃	1	86	91.7
实例 8-2	SnFeC			84	92.3
实例 8-3	SnNiC			84	92.1
实例 8-4	SnCuC			81	91.7
实例 6-6	SnCoC			85	91.4
实例 8-5	SnCoB			83	90.8
实例 8-6	SnCoP			82	90.8
比较例 8-1	SnMnC	-	-	77	87.3
比较例 8-2	SnFeC			76	84.6
比较例 8-3	SnNiC			78	87.7
比较例 8-4	SnCuC			76	86.9
比较例 6	SnCoC			74	86.7
比较例 8-5	SnCoB			76	84.2
比较例 8-6	SnCoP			71	84.9

[0232] 如表8中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例8-1至8-6中,首次充放电效率和放电容量保持率均比与其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例8-1至8-6要高。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在含锡和其它金属元素的合金用作负极活性物质的情况下,即使改变所述金属元素,也可以确保输入和输出特性,并且可以改善循环特性。

[0233] 实例9-1和9-2

[0234] 以与实例6-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:作为负极活性物质221的含SnCoC材料的组成(重量比)为56:33:9.9(实例9-1)或43.7:25.6:29.7(实例9-2)。

[0235] 比较例9-1和9-2

[0236] 以与实例9-1和9-2相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0237] 当检查实例9-1和9-2以及比较例9-1和9-2的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表9所示的结果。

[0238] 表9

[0239]

圆柱型	负极活性物质层(负极材料)				首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极活性物质		包覆颗粒			
	种类	重量比(Sn:Co:C)	种类	比率(wt%)		
实例 9-1	SnCoC	56:33:9.9	K ₂ CO ₃	1	83	94.3
实例 6-6		50:29.4:19.6			85	91.4
实例 9-2		43.7:25.6:29.7			89	92
比较例 9-1	SnCoC	56:33:9.9	-	-	71	88.6
比较例 6		50:29.4:19.6			74	86.7
比较例 9-2		43.7:25.6:29.7			75	82.1

[0240] 如表9中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例9-1和9-2中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例9-1和9-2。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,当含锡合金用作负极活性物质的情况下,即使当改变含锡合金的组成时,也可以确保输入和输出特性,并且也可以改善循环特性。

[0241] 实例10-1至10-8

[0242] 以与实例6-1至6-8相同的方式实施步骤,不同之处在于:代替含SnCoC材料,使用硅作为负极活性物质221。当形成负极活性物质221时,利用偏转电子束蒸发源通过电子束蒸发法,使硅沉积在负极集电体21A的两个面上。

[0243] 比较例10

[0244] 以与实例10-1至10-8相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0245] 当检查实例10-1至10-8和比较例10的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表10所示的结果。

[0246] 表10

[0247]

圆柱型	负极活性物质层 (负极材料)				首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极活性物质		包覆颗粒			
	种类	形成方法	种类	比率(wt%)		
实例 10-1	Si	电子束蒸发法	LiCl	1	85	90.1
实例 10-2			NaCl		85	89.9
实例 10-3			KCl		85	89.8
实例 10-4			Li ₂ CO ₃		90	91.2
实例 10-5			Na ₂ CO ₃		86	89.9
实例 10-6			K ₂ CO ₃		87	90
实例 10-7			MgCO ₃		85	90.3
实例 10-8			CaCO ₃		85	90.1
比较例 10	Si	电子束蒸发法	-	-	77	81.1

[0248] 如表10中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例10-1至10-8中,与碱金属盐

和碱土金属盐的种类无关,首次充放电效率和放电容量保持率都高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例10。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在硅用作负极活性物质的情况下,也可以确保输入和输出特性,并且还可以改善循环特性。

[0249] 实例11-1和11-2

[0250] 以与实例10-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:通过喷镀法(实例11-1)或烧结法(实例11-2)代替电子束蒸发法来形成负极活性物质221。当通过烧结法形成负极活性物质221时,将90重量份的作为负极活性物质221的硅粉末(平均粒径:1 μ m)和10重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合,以获得负极混合物。然后,将该负极混合物分散到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮中,以获得糊状负极混合物浆料。之后,用该负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体22A的两个面,然后对产物进行烧制。

[0251] 实例11-3

[0252] 以与实例10-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:使用锡代替硅作为负极活性物质221,并且通过电镀法代替电子束蒸发法来形成负极活性物质221。当形成负极活性物质221时,利用锡电镀液通过电镀法将锡沉积在负极集电体21A的两个面上。

[0253] 比较例11-1至11-3

[0254] 以与实例11-1至11-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0255] 当检查实例11-1至11-3和比较例11-1至11-3的二次电池的输入和输出特性以及循环特性,获得了表11所示的结果。

[0256] 表11

[0257]

圆柱型	负极活性物质层 (负极材料)				首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极活性物质		包覆颗粒			
	种类	形成方法	种类	比率(wt%)		
实例 10-6	Si	电子束蒸发法	K ₂ CO ₃	1	87	90
实例 11-1		喷镀法			88	89.6
实例 11-2		烧结法			82	90.2
实例 11-3	Sn	电镀法			80	88.8
比较例 10	Si	电子束蒸发法	-	-	77	81.1
比较例 11-1		喷镀法			78	80.2
比较例 11-2		烧结法			71	83.1
比较例 11-3	Sn	电镀法			68	83.6

[0258] 如表11中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例11-1至11-3中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例11-1至11-3。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,当使用锡作为极活性物质时,或者当在使用硅或锡作为负极活性物质的情况下改变形成方法时,也可以确保输入和输出特性,并且还可以改善循环特性。

[0259] 实例12-1

[0260] 以与实例6-6相同的方式实施步骤,不同之处在于:通过以下步骤制造图6至图8中所示的层压膜型二次电池。

[0261] 当制造该二次电池时,首先,通过在正极集电体33A的两个面上形成正极活性物质层33B而形成正极33,并且通过在负极集电体34A的两个面上形成负极活性物质层34B而形成负极34。使用石墨(由JFE钢铁公司(Steel Corporation)制造的中间相小球体/球晶石墨)作为负极活性物质层34B的导电剂。随后,制备偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物作为高分子化合物。之后,通过混合高分子化合物、电解液、以及混合溶剂而制备前体溶液。作为高分子化合物的组成,将重均分子量为70万的成分和重均分子量为31万的成分以9:1的重量比进行混合,并且共聚物中六氟丙烯的比例为7wt%。接着,通过使用刮条涂布机(bar coater)用该前体溶液涂覆正极33和负极34的两个面,使混合溶剂挥发,以形成凝胶电解质层36。随后,通过焊接使由铝制成的正极引线31连接至正极集电体33A的一端,并且通过焊接将由镍制成的负极引线32连接至负极集电体34A的一端。然后,将正极33、由聚乙烯制成的隔膜35(由Tonen化学公司制造的E16MMS,厚度:16 μ m)、负极34、以及上述隔膜35以该次序进行层叠,并沿纵向方向螺旋卷绕所得的层压体。通过使用由胶带制成的保护带37而固定螺旋卷绕体的末端,以形成螺旋卷绕电极体30。最后,将螺旋卷绕电极体30在减压下封装到由三层层压膜(总厚度:100 μ m)制成的包装件40中,在所述三层层压膜中从外侧开始层叠有尼龙(厚度:30 μ m)、铝(厚度:40 μ m)、以及流延聚丙烯(厚度:30 μ m)。因此,制造了层压膜型二次电池。

[0262] 实例12-2和12-3

[0263] 以与实例10-6和11-1相同的方式实施步骤,不同之处在于:层压膜型二次电池如实例12-1制造。

[0264] 比较例12-1至12-3

[0265] 以与实例12-1至12-3相同的方式实施步骤,不同之处在于:没有形成多个包覆颗粒222。

[0266] 当检查实例12-1至12-3和比较例12-1至12-3的二次电池的输入和输出特性以及循环特性时,获得了表12所示的结果。

[0267] 表12

[0268]

层压膜型	负极活性物质层 (负极材料)				首次充 放电效 率(%)	放电容 量保持 率(%)
	负极活性物质		包覆颗粒			
	种类	形成方法	种类	比率(wt%)		
实例 12-1	SnCoC	涂覆法（涂布 法）	K ₂ CO ₃	1	83	94.7
实例 12-2	Si	电子束蒸发法			85	90.2
实例 12-3		喷镀法			85	91.3
比较例 12-1	SnCoC	涂覆法	-	-	71	89.7
比较例 12-2	Si	电子束蒸发法			75	86.3
比较例 12-3		喷镀法			74	88.7

[0269] 如表12中所示,在其中形成有多个包覆颗粒222的实例12-1至12-3中,首次充放电效率和放电容量保持率均高于其中没有形成多个包覆颗粒222的比较例12-1至12-3。因此,在本发明的二次电池中,可以证实,在使用含SnCoC材料或硅作为负极活性材料的情况下,即使改变电池结构,也可以确保输入和输出特性,并且也可以改善循环特性。

[0270] 如通过上述表1至表12以及图10和图12的结果所证明的,在本发明的二次电池中,可以证实,在作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极活性物质包含碳材料或者含金属元素和类金属元素中的至少一种的材料的情况下,当在负极活性物质的表面上形成包含碱金属盐和碱土金属盐中的至少一种的多个包覆颗粒时,与负极活性物质的种类、组成、形成方法、电池结构等无关,可以确保输入和输出特性,并且可以改善循环特性。

[0271] 已经参照实施例和实例对本发明进行了描述。然而,本发明并不限于在上述实施例和实例中描述的方面,并且可以进行各种更改。例如,本发明的负极材料和负极并不一定用于电池,而是可用于除了电池以外的电化学装置。作为其它应用,例如,可以列举电容器等。

[0272] 此外,在上述实施例和上述实例中,已经给出了使用电解液或者使用其中电解液由高分子化合物保持的凝胶电解质作为电解质的情况的描述。然而,可以使用其它类型的电解质。作为其它类型的电解质,例如,可以列举通过将诸如离子导电性(离子传导性)陶瓷、离子导电性玻璃和离子晶体的离子导电性无机化合物与电解液进行混合而获得的混合物;通过混合其它无机化合物和电解液而获得的混合物;上述无机化合物和凝胶电解质的混合物等。

[0273] 此外,在上述实施例和上述实例中,作为电池类型,已经给出了其中负极容量表示为基于锂的嵌入和脱嵌的锂离子二次电池的描述。然而,本发明的电池并不限于此。本发明可以类似地应用于这样的二次电池:即,其中通过将能够嵌入和脱嵌锂的负极活性物质的充电容量设置为比正极活性物质的充电容量更小的值,负极容量包括由锂的嵌入和脱嵌引起的容量以及由锂的析出和溶解引起的容量,并且负极容量表示为这些容量的总和。此外,在上述实施例和上述实例中,已经描述了具有圆柱型和层压膜型电池结构的二次电池的具体实例,以及其中电池元件具有螺旋卷绕结构的电池的具体实例。然而,本发明可以类似地应用于具有其它结构如方型电池、硬币型电池、和钮扣型电池的电池,或者其中电池元件具有其它结构如层叠结构的电池。本发明的电池也可以类似地应用于除了二次电池以外的其它类型的电池,如一次电池。

[0274] 此外,在上述实施例和上述实例中,已经给出了使用锂作为电极反应物的情况的描述。然而,作为电极反应物,可以使用其它1A族元素如钠和钾、2A族元素如镁和钙,或者其它轻金属如铝。在这些情况下,上述实施例中描述的材料也可以用作负极活性物质。

[0275] 此外,在上述实施例和上述实例中,对于本发明的负极材料、负极或电池中的多个包覆颗粒与负极活性物质的比率,从实例结果导出的其数值范围已经以适当的范围进行了描述。然而,这样的描述并没有完全排除该比率在上述范围外的可能性。即,上述适当范围是用于获得本发明的效果特别优选的范围。因此,只要可以获得本发明的效果,该比率可以在某些程度上超出上述范围。除了上述比率外,这同样适用于负极活性物质层的厚度、体积密度等。

[0276] 本领域的普通技术人员应当理解,可以根据设计要求和其它因素进行各种变更、组合、子组合、以及改变,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。

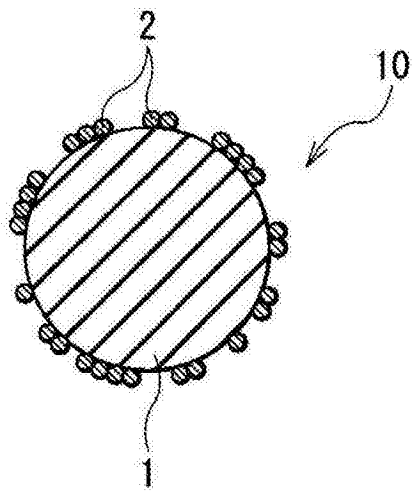


图1

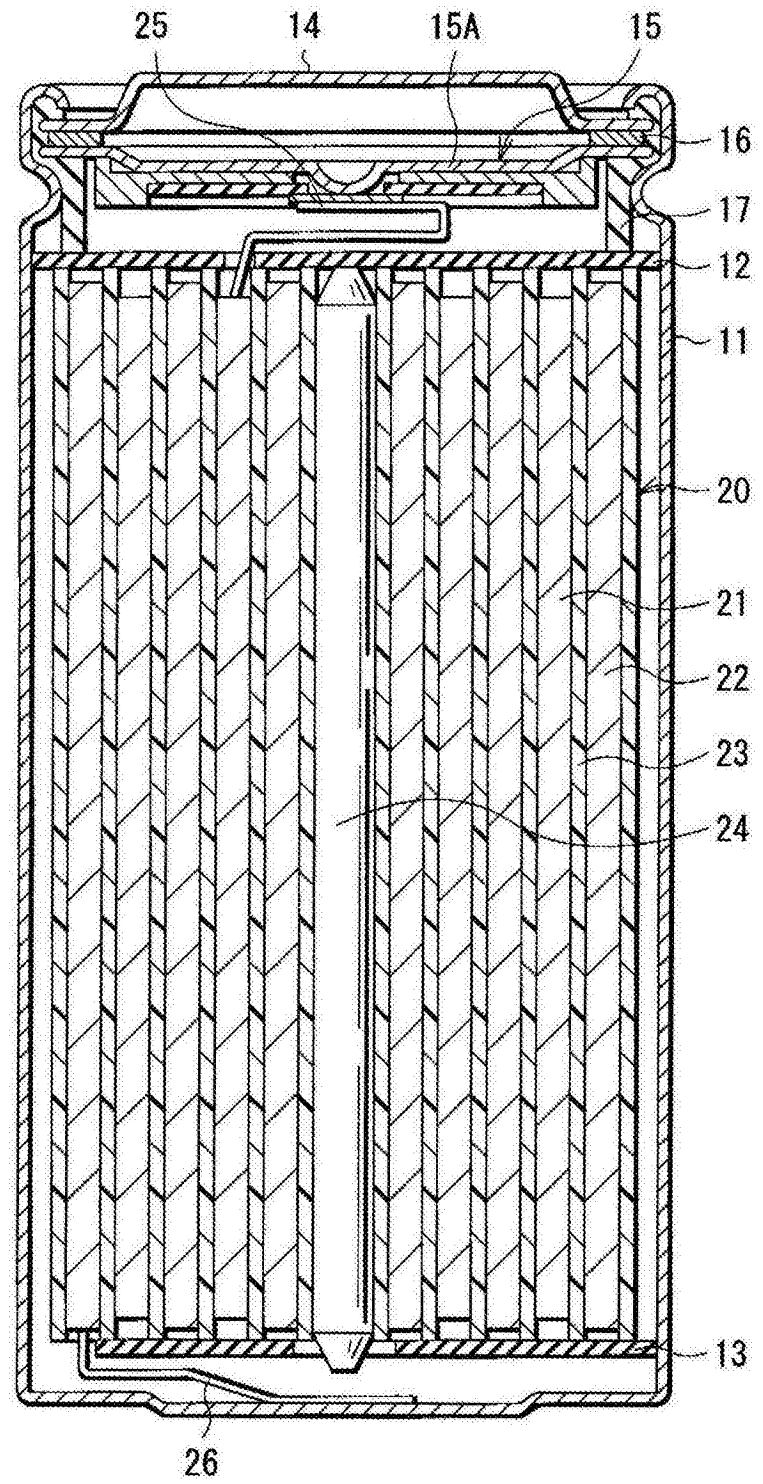


图2

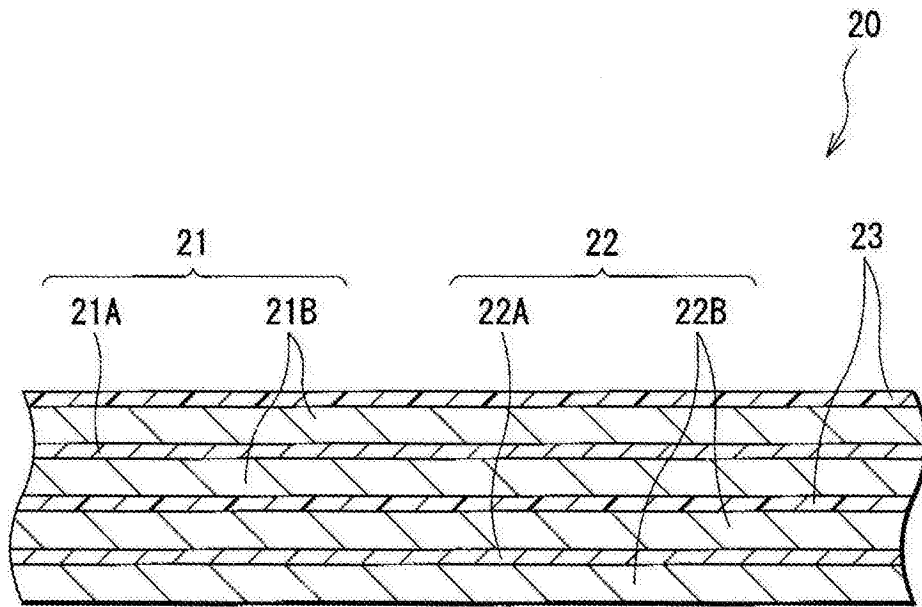


图3

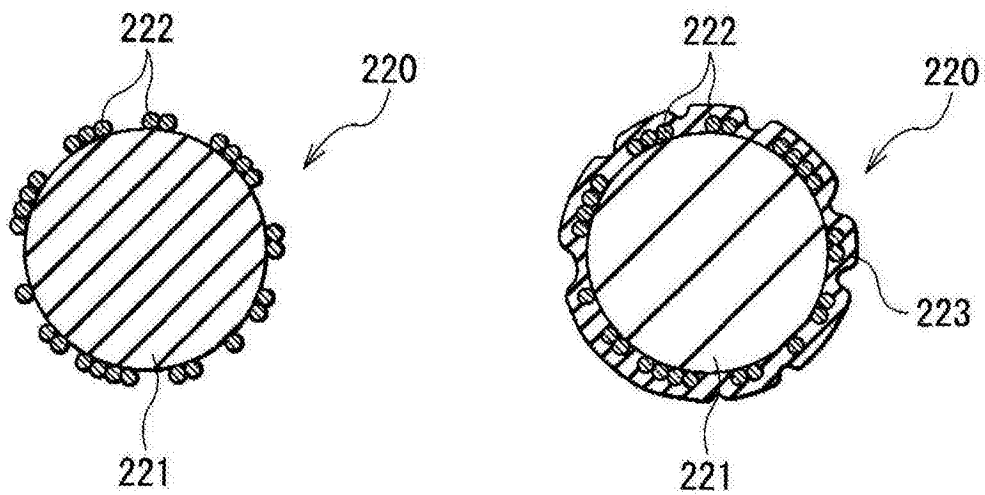


图4

图5

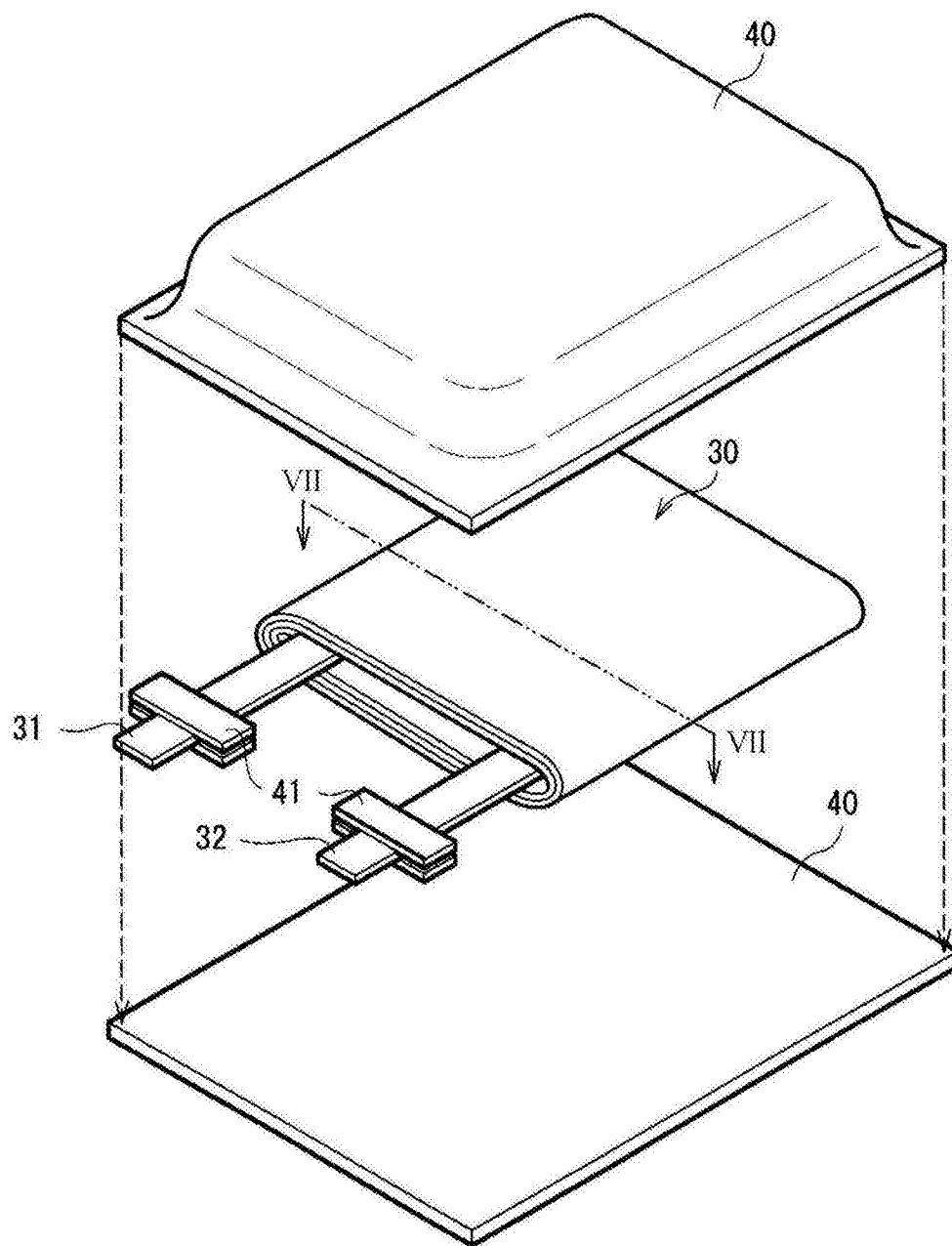


图6

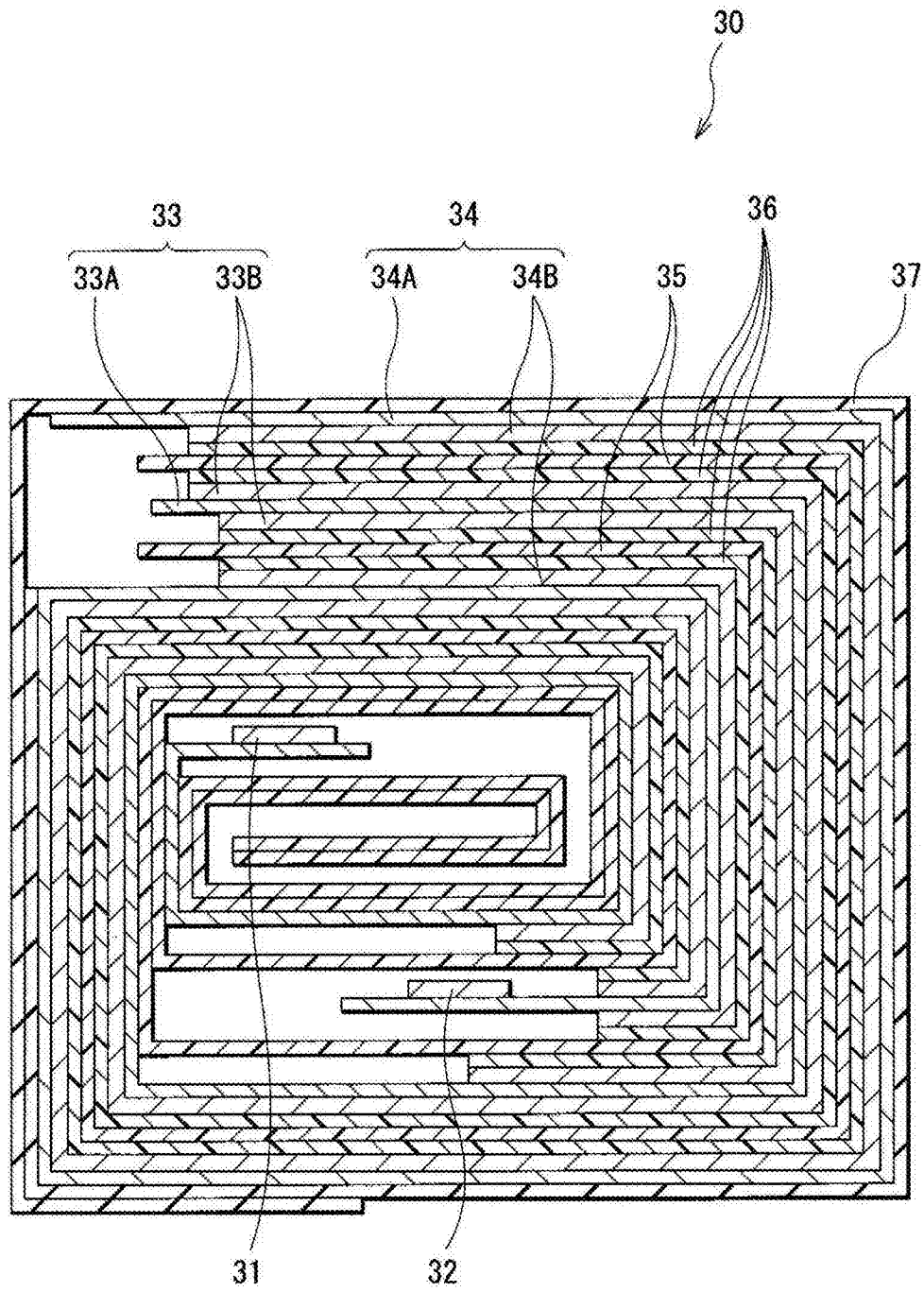


图7

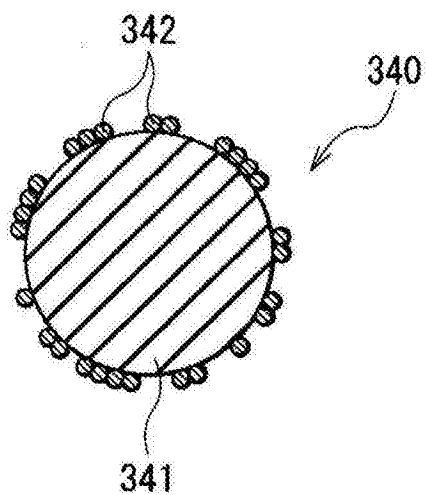


图8

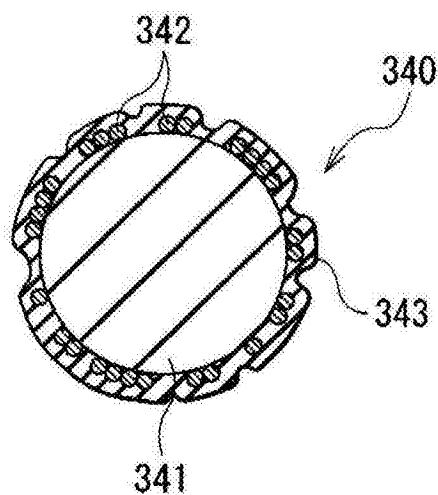


图9

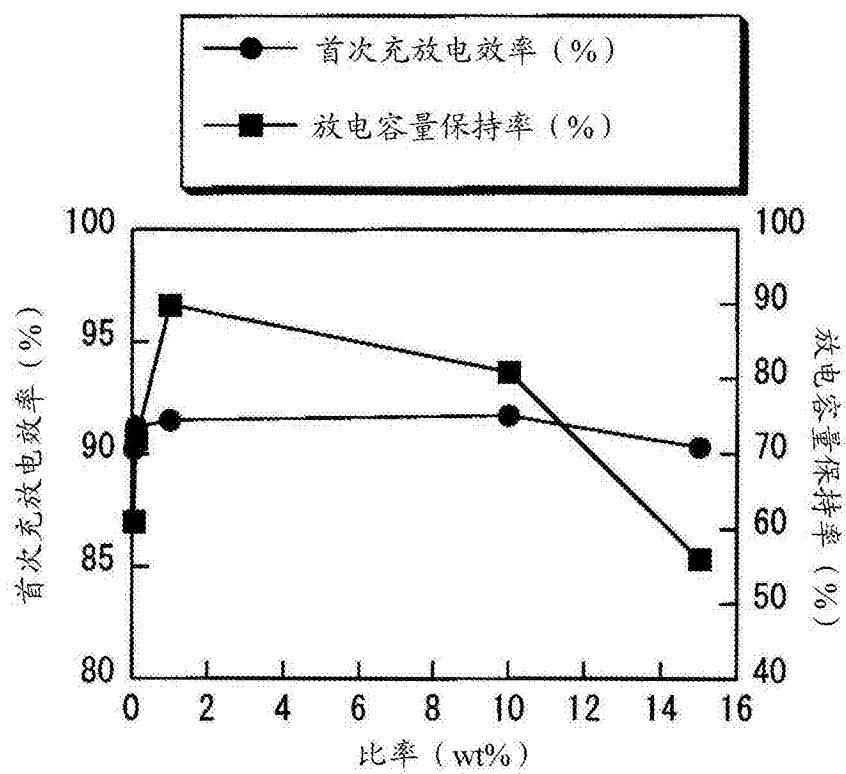


图10

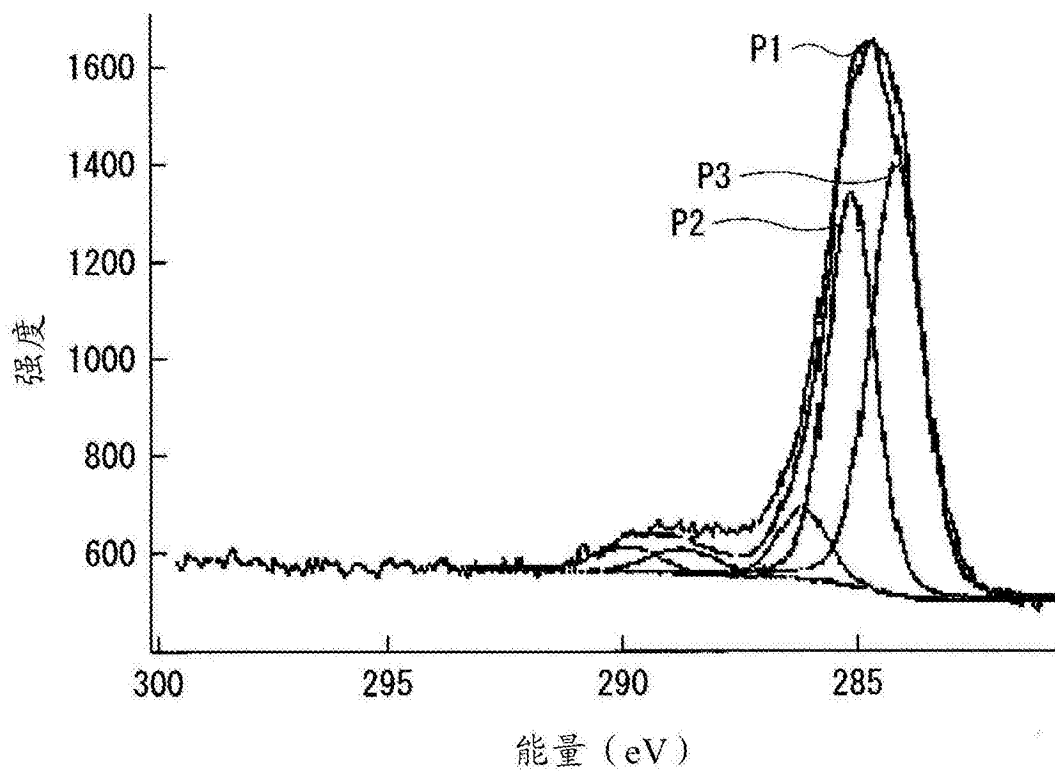


图11

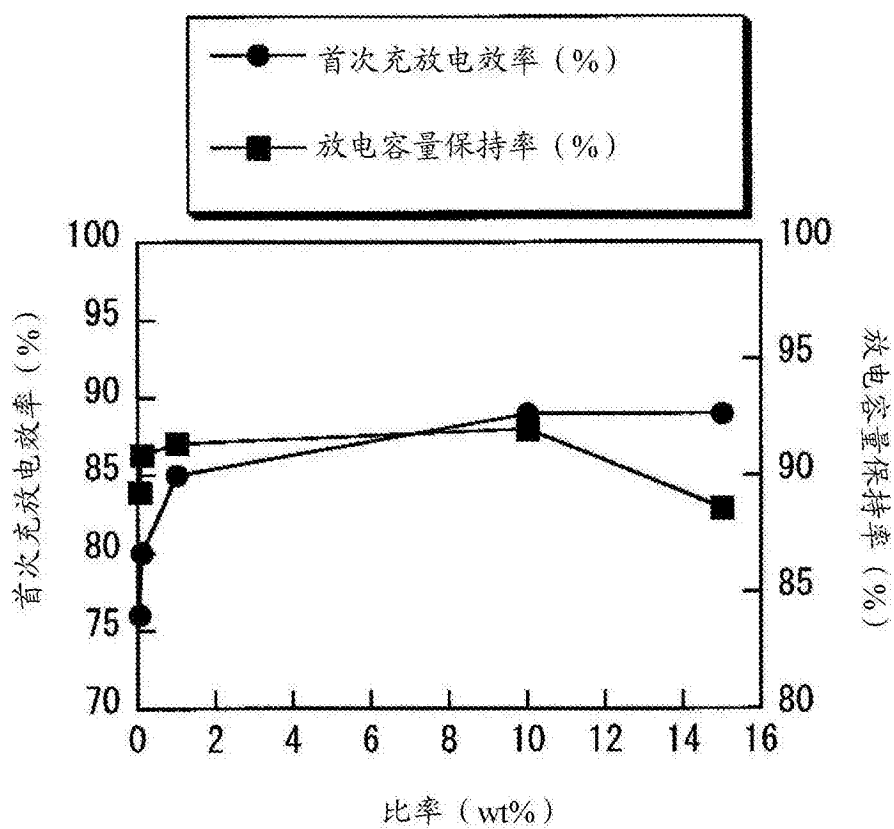


图12