



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101320795 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200810109885. 3

(22) 申请日 2008. 06. 05

(30) 优先权数据

149251/07 2007. 06. 05 JP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 广瀬贵一 川瀬贤一 小西池勇

仓泽俊佑 岩间正之 松元浩一

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/36 (2006. 01)

H01M 2/02 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

审查员 钟毓

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 12 页

(54) 发明名称

负极及电池

(57) 摘要

本发明一种提供能够改善循环特性和制造成品率的电池。负极包括：负极集电体；和布置在负极集电体上的负极活性物质层，其中负极活性物质层包括含有大量孔的负极活性物质，侵入多个孔的水银量的变化率是如下分布的：该变化率在80nm～1200nm且包括端点值的孔径范围内具有峰值，水银侵入量通过水银孔隙率法测量。

1. 一种负极,包括
负极集电体 ;和
布置在所述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括含有多个孔的负极活性物质,并且
侵入所述多个孔的水银量的变化率是如下分布的 :该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值,所述水银侵入量通过水银孔隙率法测量。
2. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述水银侵入量的变化率在 100nm ~ 1000nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。
3. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述水银侵入量的变化率在 120nm ~ 600nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。
4. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述水银侵入量的变化率在 3nm ~ 50nm 且包括端点值的孔径范围内具有另一峰值。
5. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述负极活性物质包含硅 (Si)。
6. 根据权利要求 5 的负极,其中
所述负极活性物质包含氧 (O),并且所述负极活性物质中的氧含量为 3at% ~ 40at% 且包括端点值。
7. 根据权利要求 5 的负极,其中
所述负极活性物质包含选自铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铬 (Cr)、钛 (Ti) 和钼 (Mo) 中的至少一种金属元素。
8. 根据权利要求 5 的负极,其中
所述负极活性物质包括沿其厚度方向包含氧的含氧区,并且所述含氧区中的氧含量高于除含氧区之外的其它区域的氧含量。
9. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述负极活性物质呈多个颗粒的形式。
10. 根据权利要求 9 的负极,其中
所述负极活性物质的颗粒具有多层结构。
11. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述负极活性物质通过气相法形成。
12. 根据权利要求 1 的负极,其中
所述负极集电体的表面十点平均粗糙度 R_z 为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值。
13. 一种电池,其包括正极、负极和电解液,其中
所述负极包括负极集电体和布置在该负极集电体上的负极活性物质层,
所述负极活性物质层包括含有多个孔的负极活性物质,并且
侵入所述多个孔中的水银量的变化率是如下分布的 :该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值,所述水银侵入量通过水银孔隙率法测量。
14. 根据权利要求 13 的电池,其中
所述水银侵入量的变化率在 100nm ~ 1000nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。
15. 根据权利要求 13 的电池,其中

所述水银侵入量的变化率在 120nm ~ 600nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。

16. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述水银侵入量的变化率在 3nm ~ 50nm 且包括端点值的孔径范围内具有另一峰值。

17. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述负极活性物质包含硅。

18. 根据权利要求 17 的电池, 其中

所述负极活性物质包含氧, 并且所述负极活性物质中的氧含量为 3at% ~ 40at% 且包括端点值。

19. 根据权利要求 17 的电池, 其中

所述负极活性物质包括选自铁、钴、镍、铬、钛和钼中的至少一种金属元素。

20. 根据权利要求 17 的电池, 其中

所述负极活性物质包括沿其厚度方向包含氧的含氧区, 并且所述含氧区的氧含量高于除含氧区之外的其它区域的氧含量。

21. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述负极活性物质呈多个颗粒的形式。

22. 根据权利要求 21 的电池, 其中

所述负极活性物质的颗粒具有多层结构。

23. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述负极活性物质通过气相法形成。

24. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述负极集电体的表面十点平均粗糙度 R_z 为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值。

25. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述电解液包括含有磺内酯的溶剂。

26. 根据权利要求 25 的电池, 其中

所述磺内酯为 1,3- 亚丙基磺内酯。

27. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述电解液包括含有环状碳酸酯的溶剂, 所述环状碳酸酯具有不饱和键。

28. 根据权利要求 27 的电池, 其中

所述具有不饱和键的环状碳酸酯为碳酸亚乙烯酯或乙烯基亚乙基碳酸酯。

29. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述电解液包括含氟代碳酸酯的溶剂。

30. 根据权利要求 29 的电池, 其中

所述氟代碳酸酯为二氟亚乙基碳酸酯。

31. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述电解液包括含有酸酐的溶剂。

32. 根据权利要求 31 的电池, 其中

所述酸酐为磺基苯甲酸酐或磺基丙酸酐。

33. 根据权利要求 13 的电池, 其中

所述电解液包括含有硼 (B) 和氟 (F) 的电解质盐。

34. 根据权利要求 33 的电池,其中
所述电解质盐为四氟硼酸锂 (LiBF_4)。
35. 根据权利要求 13 的电池,其中
所述正极、负极和电解液容纳在圆柱状或棱柱状封装件中。
36. 根据权利要求 35 的电池,其中
所述封装件包含铁或铁合金。

负极及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及负极和包括该负极的电池,所述负极包括负极集电体和布置在该负极集电体上的负极活性物质层。

背景技术

[0002] 近年来,广泛使用便携式电子设备,例如照相集成式 VTR(磁带式录影机)、手机或掌上电脑,强烈需要减小便携式电子设备的尺寸和重量并延长其寿命。从而,促进了作为便携式电子设备电源的电池,特别是能够获得高能量密度的轻质二次电池的发展。其中,利用锂的插入和脱出进行充放电反应的二次电池(所谓的锂离子二次电池)极具希望,这是因为与铅酸电池或镍镉电池相比二次电池能够获得较大的能量密度。

[0003] 锂离子二次电池包括正极、负极和电解液,负极具有包括负极活性物质的负极活性物质层布置在负极集电体上的结构。作为负极活性物质,广泛使用碳材料,然而,近来随着便携式电子设备性能的提高和功能的扩展,需要电池容量的进一步改善,因而考虑使用硅代替碳材料。这是因为硅的理论容量(4199mAh/g)明显大于石墨的理论容量(372mAh/g),因而可预期电池容量的明显改善。

[0004] 然而,当通过气相法沉积硅作为负极活性物质时,负极活性物质中形成大量孔,从而造成负极活性物质的表面积增大。在这种情况下,硅具有高活性,在充放电过程中易于膨胀,因而负极活性物质的表面积对于二次电池的性能和制造成品率具有巨大影响。更具体而言,当负极活性物质的表面积过大时,电解液在充放电过程中分解,锂失去活性,因而重复充放电时,二次电池的放电容量下降。从而,作为二次电池重要特性的循环特性劣化。另一方面,当负极活性物质的表面积过小时,负极活性物质膨胀过程中所用的空间(空间限度(spatial margin))不足,因而膨胀引发的应力影响造成负极集电体中皱折。因此使整个负极变形而造成短路,二次电池的制造成品率从而下降。

[0005] 因而,在硅用作负极活性物质的情况下,为改善循环特性和制造成品率,也做出了各种构思。

[0006] 更具体地,已经提出了下列方法:在通过气相法多次沉积硅膜的情况下,于第二次或更后的沉积步骤之前,将离子施用于硅薄膜的表面的方法(例如,参见特开 2005-293899 号公报);使用具有三维构造如泡沫金属或烧结纤维金属体的负极集电体的方法(例如,参见特开 2004-071305 号公报);或者烧结硅使其结合到负极集电体中的方法(例如,参见特开平 11-339777 和 11-339778 号公报)等。

[0007] 而且,还提出了下列方法:用烧结体(陶瓷)如金属氧化物涂布硅颗粒的方法(例如,参见特开 2004-335334 和 2004-335335 号公报);在硅合金层的表面形成氧化物层如硅氧化物层的方法(例如,参见特开 2004-319469 号公报);在硅粉上还原沉积导电金属的方法(例如,参见特开平 11-297311 号公报);用金属涂布硅化合物颗粒的方法(例如,参见特开 2000-036323 号公报);在硅颗粒中分散不与锂形成合金的金属元素的方法(例如,参见特开 2001-273892 号公报);将铜溶解在硅薄膜中的方法(例如,参见特开 2002-289177

号) 公报等。

发明内容

[0008] 随着近来便携式电子设备的尺寸越来越小、性能越来越高以及功能越来越多, 二次电池相应地频繁充放电, 从而循环特性容易下降。另外, 在硅用作负极活性物质以提高二次电池容量的情况下, 负极活性物质在充放电过程中易于膨胀, 因而二次电池的制造成品率容易下降。因而, 期望进一步改善循环特性和制造成品率。

[0009] 针对以上所述, 期望提供能够改善循环特性和制造成品率的负极和电池。

[0010] 根据本发明的实施方案, 提供一种负极, 所述负极包括: 负极集电体; 布置在负极集电体上的负极活性物质层, 其中负极活性物质层包括含有多个孔的负极活性物质, 侵入所述多个孔的水银量的变化率是如下分布的: 该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值, 水银侵入量通过水银孔隙率法 (mercury porosimetry) 测量。

[0011] 根据本发明的实施方案, 提供包括正极、负极和电解液的电池, 其中负极包括负极集电体和布置在负极集电体上的负极活性物质层, 负极活性物质层包括含有多个孔的负极活性物质, 侵入所述多个孔的水银量的变化率是如下分布的: 该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值, 水银侵入量通过水银孔隙率法测量。

[0012] 上述“通过水银孔隙率法测量的水银侵入量”是指通过水银孔隙率法测量的侵入多个孔的水银量, 是在水银的表面张力和接触角分别为 485mN/m 和 130° 的条件下测得的值, 并且孔径和压力的关系近似为 $180/\text{压力} = \text{孔径}$ 。因而, “水银侵入量的变化率是如下分布的: 该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值”是指在水银孔隙率法的测量结果中 (横轴: 孔径, 纵轴: 水银侵入量的变化率), 水银侵入量的变化率呈分布式, 以至于在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内绘出上凸曲线 (upward convex curve)。

[0013] 在本发明实施方案的负极中, 负极活性物质包括多个孔, 通过水银孔隙率法测量的侵入所述多个孔的水银量的变化率是如下分布的: 该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值, 因而与变化率没有如此分布而在孔径范围内具有峰值的情况相比, 即使在负极活性物质具有高活性的情况下, 负极活性物质仍抗拒与其它物质反应, 并且即使在负极活性物质在电极反应过程中易于膨胀的情况下, 负极仍具有抗变形性。因而, 在包括本发明实施方案的负极的电池中, 循环特性和制造成品率可得以改善。在这种情况下, 当在 100nm ~ 1000nm 且包括端点值的孔径范围内, 更具体地在 120nm ~ 600nm 且包括端点值的孔径范围内包括峰值时, 可获得更好的效果。

[0014] 另外, 当负极活性物质包含氧且氧在负极活性物质中的含量为 3at% ~ 40at% 且包括端点值时, 或者当负极活性物质包含选自铁、钴、镍、钛、铬和钼中的至少一种金属元素时, 或者当负极活性物质沿其厚度方向包括含氧区 (包含氧的区域且该区域的氧含量高于其以外的区域) 时, 可获得更好的效果。

[0015] 此外, 当负极集电体表面的十点平均粗糙度 R_z (the ten-point height of roughness profile) 为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值时, 可获得更好的效果。

[0016] 根据下述说明本发明其它和进一步的目的、特征和优势将更充分地显现。

附图说明

- [0017] 图 1 为本发明实施方案的负极结构的剖面图；
- [0018] 图 2A 和 2B 为显示图 1 所示负极剖面结构的 SEM 照片和示意图；
- [0019] 图 3 为显示水银侵入量变化率分布的图表；
- [0020] 图 4 为包括本发明实施方案的负极的第一电池的结构剖面图；
- [0021] 图 5 为沿图 4 的线 V-V 截取的第一电池的剖面图；
- [0022] 图 6 为包括本发明实施方案的负极的第二电池的结构剖面图；
- [0023] 图 7 为图 6 所示螺旋卷绕电极体的局部放大图；
- [0024] 图 8 为包括本发明实施方案的负极的第三电池的结构剖面图；
- [0025] 图 9 为沿图 8 的线 IX-IX 截取的螺旋卷绕电极体的剖面图；
- [0026] 图 10 为峰值孔径和放电容量保持率的关系图（负极活性物质层的数量：一层）；
- [0027] 图 11 为峰值孔径和放电容量保持率的关系图（负极活性物质层的数量：六层）；
- [0028] 图 12 为显示水银侵入量变化率分布的图表（实施例 2-8）；
- [0029] 图 13 为氧含量和放电容量保持率的关系图；以及
- [0030] 图 14 为十点平均粗糙度和放电容量保持率的关系图。

具体实施方式

[0031] 以下参考附图，对优选实施方案进行详述。

[0032] 图 1 显示本发明实施方案的负极的剖面图。该负极用于例如电化学装置如电池，并且包括具有一对相对面的负极集电体 1 和布置在所述负极集电体 1 上的负极活性物质层 2。

[0033] 负极集电体 1 优选由具有良好电化学稳定性、导电性和机械强度的金属材料制成。金属材料的实例包括铜、镍、不锈钢等。其中，铜是优选的，因为可获得高的导电性。

[0034] 特别地，作为制成负极集电体 1 的金属材料，包括一种、两种或更多种不与电极反应物形成金属间化合物的金属元素的金属材料是优选的。当金属元素与电极反应物形成金属间化合物时，电化学装置工作期间（例如电池充放电期间）负极活性物质层 2 的膨胀和收缩造成的应力影响可导致集电性下降或负极活性物质层 2 与负极集电体 1 剥离。金属元素的实例包括铜、镍、钛、铁、铬等。

[0035] 另外，上述金属材料优选包括与负极活性物质层 2 合金化的一种、两种或更多种金属元素。这是因为可改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的附着性，从而负极活性物质层 2 不易与负极集电体 1 剥离。在负极活性物质层 2 包含硅作为负极活性物质的情况下，不与电极反应物形成金属间化合物以及与负极活性物质层 2 合金化的金属元素的实例包括铜、镍、铁等。就强度和导电性而言，这些金属元素是优选的。

[0036] 负极集电体 1 可具有单层结构或多层结构。例如，在负极集电体 1 具有多层结构的情况下，与负极活性物质层 2 相邻的层由与负极活性物质层 2 合金化的金属材料制成，以及与负极活性物质层 2 不相邻的层由任何其它金属材料制成是优选的。

[0037] 负极集电体 1 的表面优选为粗糙的。这是因为可通过所谓的固着效应改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的附着性。在这种情况下，至少负极集电体 1 朝向负极活性物质层 2 的表面可粗糙化。作为粗糙化方法，例如列举通过电解处理等形成细粒的方法。

电解处理是在电解槽中通过电解法在负极集电体 1 表面上形成细粒从而形成粗糙表面的方法。经受电解处理的铜箔通常称作“电解铜箔”。

[0038] 负极集电体 1 表面的十点平均粗糙度 R_z 优选为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值。这是因为可进一步改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间附着性。更具体地,当十点平均粗糙度 R_z 小于 $1.5\mu\text{m}$ 时,可能无法获得足够的附着性,当十点平均粗糙度 R_z 大于 $6.5\mu\text{m}$ 时,负极活性物质可包含大量孔从而增大其表面积。

[0039] 负极活性物质层 2 包括能够插入和脱出电极反应物的负极活性物质。负极活性物质包括多个孔,因而所述多个孔的孔径分布在约几纳米至几千纳米的宽范围内。通过水银孔隙率法测量的侵入多个孔的水银量的变化率是如下分布的:该变化率在 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。在这种情况下,在小于 80nm 或大于 1200nm 的孔径范围内可存在或者可不存在其它峰值。 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内峰值的数量可为一个或多个(两个或更高)。对于小于 80nm 或大于 1200nm 的孔径范围内峰值的数量同样如此。

[0040] 水银侵入量的变化率在上述孔径范围内具有峰值的原因在于,大孔径孔的容积相对大于小孔径孔的容积,从而负极活性物质的表面积变小,因而即使在负极活性物质具有高活性的情况下,负极活性物质仍抗拒与其它材料反应,并且即使在负极活性物质在电极反应过程中易于膨胀的情况下,负极仍具有抗变形性。例如,在负极用于电池的情况下,所述其它材料为电解液等,电极反应是指充放电反应等。限定水银侵入量变化率具有峰值的范围时采用 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围的原因在于,孔径为 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔的容积没有明显影响负极活性物质的表面积,并且孔的容积在膨胀过程中为负极活性物质提供足够的空间(空间限度)。

[0041] 上述水银侵入量变化率可通过水银孔隙率法测量,并且为在水银的表面张力和接触角分别为 485mN/m 和 130° ,孔径和压力之间的关系近似为 $180/\text{压力} = \text{孔径}$ 的条件下测得的值。根据水银孔隙率法的测量结果,可确定水银侵入量的变化率在 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内是否具有峰值。

[0042] 特别地,水银侵入量的变化率优选在 $100\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值,更具体地在 $120\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值,这是因为可获得更好的效果。

[0043] 为使水银侵入量的变化率在上述孔径范围内具有峰值,如有必要,负极活性物质层 2 可包括含氧化物的膜或不与电极反应物合金化的金属。这是因为当含氧化物的膜或金属侵入孔中时可改变水银侵入量变化率的分布,因而可控制分布状态以使峰值出现在所需的孔径范围内。

[0044] 含氧化物的膜例如包括选自硅氧化物、锆氧化物和锡氧化物中的至少一种氧化物。含氧化物的膜可包括除上述氧化物之外的任何其它氧化物。含氧化物的膜可通过气相法和液相法中的任意一种形成。其中,液相法例如液相沉积法、溶胶凝胶法、涂覆法或浸涂法是优选的,其中液相沉积法是更优选的,这是因为含氧化物的膜易于侵入孔内。

[0045] 例如,侵入孔内的金属包括选自铁、钴、镍、锌和铜中的至少一种。所述金属可包括除上述金属以外的任何其它金属元素。所述金属的形式不限于单质,并且所述金属可为合金或金属化合物。所述金属可通过气相法或液相法中的任意一种形成。其中,液相法例如

电解电镀法 (electrolytic plating method) 或化学镀法是优选的, 并且电解电镀法是更优选的, 这是因为金属易于侵入孔内并且所需的镀覆时间短。当负极活性物质层 2 包含所述金属时, 所述金属起到粘结剂的作用, 从而改善了负极活性物质的接合性。

[0046] 负极活性物质层 2 可仅包含含氧化物的膜和金属之一或同时包含含氧化物的膜和金属。在仅包含含氧化物的膜和金属之一的情况下, 优选包含含氧化物的膜。这是因为通过液相法例如液相沉积法形成的含氧化物的膜比通过液相法例如电解电镀法形成的金属易于侵入孔内。

[0047] 负极活性物质优选包含硅元素。这是因为硅具有高的插入和脱出电极反应物的能力, 因而可获得高的能量密度。负极活性物质可为硅的单质、合金和化合物中的任意一种, 或者可至少部分地含有包括选自硅的单质、合金和化合物中一种、两种或更多种的相。可仅使用选自其中的一种或使用选自其中的两种或更多种的混合物。

[0048] 在本发明中, 合金是指包括两种或更多种金属元素的合金以及包括一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的合金。另外, 合金可包括非金属元素。作为合金组织, 列举固溶体、低共熔体 (低共熔混合物)、金属间化合物或选自其中的两种或更多种的共存体。

[0049] 作为硅合金, 例如列举除硅以外包括选自锡 (Sn)、镍、铜、铁、钴、锰 (Mn)、锌、镉 (In)、银 (Ag)、钛、锗 (Ge)、铋 (Bi)、锑 (Sb) 和铬中至少一种作为元素的合金。

[0050] 作为硅的化合物, 例如列举除硅以外包含氧和碳 (C) 作为元素的化合物等。硅的化合物可包括硅合金中所述元素中的一种、两种或更多种作为除硅以外的元素。

[0051] 负极活性物质附着在负极集电体 1 上, 并沿负极活性物质层 2 的厚度方向从负极集电体 1 的表面生长。在这种情况下, 负极活性物质通过液相法形成, 并且如上所述, 负极集电体 1 和负极活性物质层 2 优选至少在它们之间界面的一部分中合金化。更具体地, 负极集电体 1 的元素可在界面上扩散到负极活性物质中, 或者负极活性物质的元素可在界面上扩散到负极集电体 1 中, 或者负极集电体的元素和负极活性物质的元素可在界面上相互扩散。这是因为负极活性物质层 2 不容易在充放电过程中由于其膨胀和收缩而开裂, 并且负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的导电性得以改善。

[0052] 作为上述气相法, 例如列举物理沉积法或化学沉积法, 更具体地, 真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、激光烧蚀法、热 CVD (化学气相沉积) 法、等离子体化学气相沉积法等。

[0053] 另外, 负极活性物质可呈多个颗粒的形式。负极活性物质可通过一个沉积步骤形成单层结构, 或者可通过多个沉积步骤形成颗粒的多层结构。然而, 在负极活性物质通过沉积过程中伴随高热量的蒸镀法形成时, 为防止负极集电体 1 遭受热破坏, 负极活性物质优选具有多层结构。这是因为当沉积负极活性物质的步骤分为几次进行时 (负极活性物质逐步沉积形成), 与沉积步骤仅进行一次的情况相比, 负极集电体 1 经受高热量的时间缩短。

[0054] 特别地, 负极活性物质优选包含氧作为元素。这是因为可防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩。在负极活性物质层 2 中, 至少一部分氧与一部分硅键合。在这种情况下, 氧和硅之间的键合可呈一氧化硅或二氧化硅的状态, 或者呈任何其它的亚稳态。

[0055] 负极活性物质中的氧含量优选为 3at% ~ 40at% 且包括端点值, 这是因为可获得更好的效果。更具体地, 当氧含量小于 3at% 时, 存在没有充分避免负极活性物质层 2 膨胀和收缩的可能, 当氧含量大于 40at% 时, 存在阻抗过度增大的可能。在负极在电化学装置中

与电解液一起使用的情况下,电解液分解形成的涂层没有包括在负极活性物质内。换言之,负极活性物质中的氧含量通过计算确定,上述涂层中的氧没有包括在内。

[0056] 例如,在负极活性物质通过气相法形成时,可通过连续向室内引入氧气来形成包含氧的负极活性物质。特别地,在仅通过引入氧气不能达到所需氧含量的情况下,可向室内引入液体(例如水蒸汽等)作为供氧源。

[0057] 另外,负极活性物质优选包括选自铁、钴、镍、钛、铬和钼中的至少一种金属元素。这是因为可改善负极活性物质的键合,可防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩,以及可降低负极活性物质的阻抗。负极活性物质中的金属元素的含量可自由设定。然而,在负极用于电池的情况下,当金属元素的含量过高时,为获得所需的电池容量,需要增大负极活性物质层 2 的厚度,因而负极活性物质层 2 可能与负极集电体 1 剥离或者负极活性物质层 2 可能开裂。

[0058] 当通过作为气相法的蒸镀法形成负极活性物质时,包含上述金属元素的负极活性物质可通过使用混有该金属元素的蒸镀源形成或者使用多组分蒸镀源形成。

[0059] 负极活性物质包括沿其厚度方向包含氧的含氧区,含氧区的氧含量优选高于其以外的区域。这是因为可防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩。含氧区以外的区域可包含氧或者可不包含氧。在含氧区以外的区域包含氧的情况下,该含氧区以外区域中的氧含量低于含氧区的氧含量。

[0060] 在这种情况下,为防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩,优选含氧区以外的区域包含氧,并且负极活性物质包括第一含氧区(氧含量较低的区域)和氧含量高于所述第一含氧区的第二含氧区(氧含量较高的区域)。在这种情况下,第二含氧区优选夹在第一含氧区之间,更优选地,第一含氧区和第二含氧区交替层叠。这是因为可获得更好的效果。第一含氧区中的氧含量优选尽可能的低,以及例如第二含氧区中的氧含量等于上述材料包含氧时的氧含量。

[0061] 在负极活性物质例如通过气相法形成的情况下,可通过将氧气间歇式引入室内或者通过改变引入室内的氧气量,来形成包括第一和第二含氧区的负极活性物质。在仅通过引入氧气不能够达到所需氧含量的情况下,可向室内引入液体(例如水蒸汽等)。

[0062] 第一和第二含氧区的氧含量彼此可能明显不同或者可能没有明显不同。特别地,在上述氧气引入量连续变化的情况下,氧含量也可连续变化。在氧气引入量间歇式变化的情况下,第一和第二含氧区成为所谓的“层”,在氧气引入量连续变化的情况下,第一和第二含氧区成为“叠层(laminar)”而不是“层”。在后一种情况下,负极活性物质中的氧含量高低反复分布。在这种情况下,氧含量优选在第一和第二含氧区之间逐步变化或连续变化。当氧含量快速变化时,离子扩散可能下降或者阻抗可能增加。

[0063] 以下参考图 2A、2B 和 3,描述颗粒状负极活性物质具有颗粒多层结构的情况下负极的具体结构实例。图 2A 和 2B 示出了负极的放大剖面图,图 2A 示出了扫描电子显微镜(SEM)照片(二次电子图像),图 2B 示出了图 2A 所示 SEM 图像的示意图。图 3 示出了水银侵入量变化率的分布,横轴表示孔径(nm),纵轴表示水银侵入量的变化率。

[0064] 如图 2A 和 2B 所示,在负极活性物质包含多个颗粒(负极活性物质颗粒 201)的情况下,负极活性物质包含多个孔 202。更具体地,在负极集电体 1 的粗糙表面上,存在多个突起(例如通过电解处理形成细粒)。在这种情况下,负极活性物质通过气相法等多次沉积并

层叠在负极集电体 1 的表面上,从而在上述各突起上沿厚度方向逐步生长负极活性物质颗粒 201。由于多个负极活性物质颗粒 201 的密堆结构、多层结构和表面结构,因而形成多个孔 202。

[0065] 孔 202 包括三种,即根据成因划分为孔 202A、202B 和 202C。孔 202A 为形成在负极活性物质颗粒 201 之间的间隙,所述负极活性物质颗粒 201 生长在负极集电体 1 表面的各突起上。孔 202B 为形成在小胡茬状 (stubble-shaped) 突起 (未示出) 之间的间隙,所述小胡茬状突起形成在负极活性物质颗粒 201 的表面上。孔 202B 可形成在负极活性物质颗粒 201 的整个暴露表面上,或者形成在负极活性物质颗粒 201 暴露表面的一部分上。负极活性物质颗粒 201 具有多层结构,孔 202C 为形成在多层结构各层之间的间隙。上述小胡茬状突起在负极活性物质颗粒 201 各自形成时形成在负极活性物质颗粒 201 的表面上,从而孔 202B 不仅形成在负极活性物质颗粒 201 的暴露表面 (外表面) 上还形成在各层之间。孔 202 可包括由于上述成因以外的任何其它成因而形成的任何其它的孔。

[0066] 当在各阶段通过水银孔隙率法在增大压力 P 的同时测量侵入多个孔内的水银量 V 时,如图 3 所示,水银侵入量的变化率 ($\Delta V / \Delta P$) 是如下分布的:该变化率在约 3nm ~ 约 3000nm 且包括端点值的可测孔径范围中在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值。更具体地,水银侵入量的变化率在大孔径侧 (孔径范围 80nm ~ 1200nm 且包括端点值) 具有峰 P1,在小孔径侧 (孔径范围 3nm ~ 50nm 且包括端点值) 具有峰 P2。大孔径侧的峰 P1 的形成主要因为孔 202A 的存在,小孔径侧的峰 P2 的形成主要因为孔 202B 和 202C 的存在。在这种情况下,例如示出了峰 P1 形成处的孔径为 500nm 以及峰 P2 形成处的孔径为 9nm 的情况。在峰 P1 处的变化率为 1 的条件下,图 3 纵轴上的水银侵入量变化率为归一值。在这种情况下,如图 3 所示,作为实例示出了在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内峰的数量为 1 以及在小于 80nm 的孔径范围内峰的数量为 1 的情况。

[0067] 在粒状负极活性物质具有颗粒多层结构的情况下,如上所述,峰 P2 的形成主要因为孔 202B 和 202C 的存在。另一方面,在粒状负极活性物质不具有颗粒多层结构的情况下 (具有单层结构),峰 P2 的形成主要因为孔 202B 的存在。

[0068] 例如通过以下步骤制造负极。

[0069] 首先,制造负极集电体 1 之后,如有必要对该负极集电体 1 的表面进行粗糙化处理。接着,通过气相等将硅沉积在负极集电体 1 上,从而形成负极活性物质。在形成负极活性物质时,负极活性物质可通过一个沉积步骤形成成为单层结构,或者负极活性物质可通过多个沉积步骤形成成为多层结构。在负极活性物质通过气相等形成成为多层结构的情况下,可在负极集电体 1 相对蒸镀源来回移动的同时多次沉积硅,或者可在负极集电体 1 相对蒸镀源固定且挡板 (shutter) 反复开启关闭的同时多次沉积硅。随后,可通过液相等形成含氧化物的膜或不与电极反应物合金化的金属。由此形成负极活性物质层 2,从而制得负极。

[0070] 在形成负极活性物质层 2 时,例如水银侵入量变化率达到峰值 (如图 3 所述峰 P1) 时的孔径可通过以下方法调节。换言之,当将各种气体例如二氧化碳气体或惰性气体引入室内并改变气体引入量时,水银侵入量变化率的分布改变。另外,在通过气相等在负极集电体 1 相对蒸镀源移动的同时形成负极活性物质的情况下,当负极集电体 1 的移动速度变化时,水银侵入量变化率的分布改变。峰形成处的孔径值可通过所述方法中的任一种增大或

减小。

[0071] 在负极中, 负极活性物质包含多个孔, 通过水银孔隙率法测量的侵入所述多个孔内的水银量的变化率是如下分布的: 该变化率在 $80\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值, 因而与变化率没有呈分布式而在孔径范围内具有峰值的情况相比, 即使在负极活性物质具有高活性的情况下, 负极活性物质仍抗拒与其它材料反应, 并且即使在负极活性物质在电极反应过程中易于膨胀的情况下, 负极仍具有抗变形性。因而, 所述负极可有助于改善使用该负极的电化学装置的循环特性和制造成品率。在这种情况下, 当水银侵入量的变化率在 $100\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值, 更具体地在 $120\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 且包括端点值的孔径范围内具有峰值时, 可获得更好的效果。

[0072] 特别地, 当负极活性物质包含氧且负极活性物质中的氧含量为 $3\text{at}\% \sim 40\text{at}\%$ 且包括端点值时, 或者当负极活性物质包含选自铁、钴、镍、钛、铬和钼中的至少一种时, 或者当负极活性物质颗粒沿其厚度方向包括含氧区 (包含氧的区域, 该区域中的氧含量高于该区域以外的区域) 时, 可获得更好的效果。

[0073] 此外, 当负极集电体 1 朝向负极活性物质层 2 的表面通过电解处理形成的细粒粗糙化时, 负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的附着性可得以改善。在这种情况下, 当负极集电体 1 表面的十点平均粗糙度 R_z 为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值时, 可获得更好的效果。

[0074] 接着, 以下将对上述负极的应用实例进行说明。采用电池作为电化学装置的实例, 负极如下用于该电池。

[0075] (第一电池)

[0076] 图 4 和图 5 示出了第一电池的剖面图, 图 5 示出了沿图 4 的线 V-V 截取的剖面图。本申请所述的电池例如为锂离子二次电池, 其中负极 22 的容量基于作为电极反应物的锂的插入和脱出表示。

[0077] 该二次电池在电池壳 11 中容纳有具有扁平卷绕结构的电池元件 20。

[0078] 电池壳 11 例如为棱柱状封装件。如图 5 所示, 在该棱柱状封装件中, 纵向截面为矩形或者近似矩形 (包括部分曲线), 该棱柱状封装件不仅形成矩形状棱柱状电池还形成椭圆状棱柱状电池。换言之, 棱柱状封装件为容器状构件, 其具有矩形封闭端或椭圆形封闭端以及矩形开口或弧线和直线连接形成的近似矩形 (椭圆形) 开口。在图 5 中, 示出了具有矩形截面的电池壳 11。包括该电池壳 11 的电池结构为所谓的棱柱型。

[0079] 电池壳 11 例如由金属材料制成, 所述金属材料包括铁或铝 (Al) 或其合金, 并且可起到电极端子的作用。在这种情况下, 比铝硬的铁是优选的, 以利用电池壳 11 的硬度 (抗变形性) 防止二次电池在充放电过程中膨胀。在电池壳 11 由铁制成的情况下, 例如铁可镀有镍 (Ni) 等。

[0080] 另外, 电池壳 11 为具有开口端和封闭端的中空结构, 将绝缘板 12 和电池盖 13 连接在开口端上, 并密封电池壳 11。绝缘板 12 沿垂直于电池元件 20 外围卷绕表面的方向布置在电池元件 20 和电池盖 13 之间, 并且绝缘板 12 例如由聚丙烯等制成。电池盖 13 例如由与电池壳 11 相同的材料制成, 并且可以相同的方式起到电极端子的作用。

[0081] 作为正极端子的端板 (terminal plate) 14 布置在电池盖 13 之外, 端板 14 通过绝缘套 (insulating case) 16 与电池盖 13 电绝缘。绝缘套 16 例如由聚对苯二甲酸丁二醇酯

等制成。另外,在电池盖 13 中心附近设有通孔,将正极销 (cathode pin) 15 插入该通孔以与端板 14 电连接并通过垫圈 17 与电池盖 13 电绝缘。垫圈 17 例如由绝缘材料制成,其表面涂覆有沥青。

[0082] 电池盖 13 边缘附近设有开裂阀 (cleavage valve) 18 和注入孔 19。开裂阀 18 电连接在电池盖 13 上,当二次电池中的内压由于内部短路或外部加热而升高到一定程度或更高时,开裂阀 18 与电池盖 13 分离以释放内压。注入孔 19 中填充有例如由不锈钢球制成的密封构件 19A。

[0083] 通过层叠正极 21 和负极 22 与介于其间的隔板 23 以及对它们进行螺旋卷绕,形成电池元件 20,并且根据电池壳 11 的形状该电池元件 20 为扁平状。由铝等制成的正极引线 24 连接在正极 21 的端部 (例如内侧端),由镍等制成的负极引线 25 连接在负极 22 的端部 (例如外侧端)。正极引线 24 焊接在正极销 15 的端部,从而与端板 14 电连接,负极引线 25 焊接以及电连接在电池壳 11 上。

[0084] 通过将正极活性物质层 21B 布置在条状正极集电体 21A 的两面上,形成正极 21。正极集电体 21A 例如由金属材料如铝、镍或不锈钢制成。正极活性物质层 21B 包括正极活性物质,并且如有必要可包括粘结剂、导电剂等。

[0085] 正极活性物质包括一种、两种或更多种能够插入和脱出电极反应物锂的正极材料。作为正极材料,例如列举锂钴氧化物、锂镍氧化物、包括锂钴氧化物和锂镍氧化物的固溶体 ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, x 、 y 和 z 值为 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 和 $0 < z < 1$, 并且 $x+y+z = 1$)、锂复合氧化物例如具有尖晶石结构的锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 或其固溶体 ($\text{Li}(\text{Mn}_{2-v}\text{Ni}_v)\text{O}_4$, v 值为 $v < 2$) 等。另外,作为正极材料,例如还列举具有橄榄石结构的磷酸盐化合物例如磷酸铁锂 (LiFePO_4)。这是因为可获得高的能量密度。除上述材料以外,正极材料例如可为氧化物如氧化钛、氧化钒或二氧化锰,二硫化物如二硫化铁、二硫化钛或硫化钼,硫,或者导电聚合物如聚苯胺或聚噻吩。

[0086] 负极 22 具有与上述负极相同的结构,并且通过将负极活性物质层 22B 布置在条状负极集电体 22A 的两面上而形成。负极集电体 22A 和负极活性物质层 22B 的结构分别与上述负极中负极集电体 1 和负极活性物质层 2 的结构相同。能够插入和脱出锂的负极活性物质的充电容量优选大于正极 21 的充电容量。

[0087] 隔板 23 隔在正极 21 和负极 22 之间,以使电极反应物的离子从其中穿过,同时防止由于正极 21 和负极 22 之间接触造成的电流短路。隔板 23 例如由合成树脂 (例如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯) 多孔膜、多孔陶瓷膜等制成,隔板 23 可具有两种或更多种多孔膜层叠的结构。

[0088] 隔板 23 浸渍有作为液体电解质的电解液。电解液包括溶剂和溶于该溶剂的电解质盐。

[0089] 溶剂包括例如一种或两种或更多种非水溶剂,例如有机溶剂。非水溶剂的实例包括碳酸酯类溶剂,例如碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯、碳酸丁二醇酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯。这是因为可获得优异的容量特性、储存特性和循环特性。可使用选自其中的仅仅一种,或使用选自其中的多种的混合物。其中,作为溶剂,高粘度溶剂例如碳酸乙二醇酯或碳酸丙二醇酯和低粘度溶剂例如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯的混合物是优选的。这是因为可改善电解质盐的解离性和离子的迁移性,从而可获得更

好的效果。

[0090] 另外,溶剂优选包括卤代碳酸酯。这是因为在负极 22 表面上形成稳定的涂层,从而防止电解液的分解,因而循环特性得以改善。作为卤代碳酸酯,氟代碳酸酯是优选的,二氟亚乙基碳酸酯是更优选的,这是因为可获得更好的效果。作为二氟亚乙基碳酸酯,例如列举 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0091] 此外,溶剂优选包括具有不饱和键的环状碳酸酯,这是因为可改善循环特性。具有不饱和键的环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙烯酯、乙烯基亚乙基碳酸酯等,并且可使用它们的混合物。

[0092] 另外,溶剂优选包括磺内酯。这是因为可改善循环特性,并可防止二次电池膨胀。磺内酯的实例包括 1,3-亚丙基磺内酯等。

[0093] 另外,溶剂优选包括酸酐,这是因为可改善循环特性。酸酐的实例包括琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐、磺基丁酸酐、乙烷二磺酸酐、丙烷二磺酸酐、苯二磺酸酐等。可使用选自其中的仅仅一种,或使用选自其中的多种的混合物。其中,磺基苯甲酸酐或磺基丙酸酐是优选的。这是因为可达到充分的效果。溶剂中酸酐的含量优选为 0.5wt%~3wt%且包括端点值。

[0094] 电解质盐包括一种、两种或更多种轻金属盐,例如锂盐。锂盐的实例包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)等。这是因为可获得优异的容量特性、储存特性和循环特性。可使用选自其中的仅仅一种,或使用选自其中的多种的混合物。其中,作为电解质盐,六氟磷酸锂是优选的,这是因为可降低内阻,从而获得更好的效果。

[0095] 特别地,电解质盐优选包括含硼和氟的化合物,这是因为可改善循环特性,并可防止二次电池的膨胀。含硼和氟的化合物的实例包括四氟硼酸锂等。

[0096] 溶剂中电解质盐的含量例如为 0.3mol/kg~3.0mol/kg 且包括端点值,这是因为可获得优异的容量特性。

[0097] 例如可通过下述步骤制造二次电池。

[0098] 首先,形成正极 21。首先,混合正极活性物质、粘结剂和导电剂,从而形成正极混合物,将正极混合物分散在有机溶剂中,从而形成糊状正极混合物浆料。接着,使用刮刀、刮涂机等将正极混合物浆料均匀涂布在正极集电体 21A 的两面上,并干燥正极混合物浆料。随后,通过辊轧机等对正极混合物浆料进行压力成型,如有必要同时进行加热,从而形成正极活性物质层 21B。在这种情况下,压力成型可重复多次。

[0099] 另外,通过与上述负极形成步骤相同的步骤,在负极集电体 22A 的两面上形成负极活性物质层 22B,从而形成负极 22。

[0100] 接着,利用正极 21 和负极 22 形成电池元件 20。首先,通过焊接等将正极引线 24 和负极引线 25 分别连接在正极集电体 21A 和负极集电体 22A 上。然后,使正极 21 和负极 22 与介于其间的隔板 23 层叠,从而形成层压体,并沿纵向螺旋卷绕该层压体。随后,将层压体成型为扁平状,从而形成电池元件 20。

[0101] 最后,组装二次电池。首先,将电池元件 20 装入电池壳 11 之后,将绝缘板 12 布置在电池元件 20 上。接着,通过焊接等将正极引线 24 和负极引线 25 分别连接在正极销 15 和电池壳 11 上之后,通过激光焊接等将电池盖 13 固定在电池壳 11 的开口端。最后,通过注入孔 19 将电解液注入到电池壳 11 中,从而利用电解液浸渍隔板 23,然后利用密封构件 19A

填充注入孔 19。从而制得图 4 和图 5 所示的二次电池。

[0102] 当二次电池充电时,例如,锂离子从正极 21 脱出,并经由浸渍隔板 23 的电解液插入到负极 22 中,另一方面,当二次电池放电时,锂离子从负极 22 脱出并经由浸渍隔板 23 的电解液插入到正极 21 中。

[0103] 在棱柱状二次电池中,负极 22 具有与上述负极相同的结构,因而即使反复充放电,放电容量也不容易下降,并且在充放电过程中不容易发生短路。因而,可改善循环特性和制造成品率。在这种情况下,在负极 22 包含有利于提高容量的硅时,可改善循环特性,因而与负极包含其它负极材料例如碳材料的情况相比,可获得更好的效果。

[0104] 特别地,在电池壳 11 由硬质金属制成的情况下,与电池壳 11 由柔性膜制成的情况相比,负极 22 不容易由于负极活性物质层 22B 的膨胀和收缩而破坏。因而,可进一步改善循环特性。在这种情况下,当电池壳 11 由比铝硬的铁制成时,可获得更好的效果。

[0105] 除上述效果以外,二次电池的其它效果与上述负极的效果相同。

[0106] (第二电池)

[0107] 图 6 和图 7 示出了第二电池的剖面图,图 7 示出了图 6 所示螺旋卷绕电极体 40 的局部放大图。与第一电池的情况相同,该电池为锂离子二次电池,并且在基本中空的圆柱状电池壳 31 中包括螺旋卷绕电极体 40 以及一对绝缘板 32 和 33,所述螺旋卷绕电极体 40 包括与介于其间的隔板 43 螺旋卷绕的正极 41 和负极 42。包括电池壳 31 的电池结构称作所谓的圆柱型。

[0108] 电池壳 31 由与第一电池中电池壳 11 的金属材料相同的金属材料制成, 电池壳 31 的一端闭合,其另一端开放。将螺旋卷绕电极体 40 夹在一对绝缘板 32 和 33 之间,将一对绝缘板 32 和 33 设置为沿垂直于外围卷绕表面的方向延伸。

[0109] 在电池壳 31 的开口端中,通过垫圈 37 填隙安装电池盖 34 以及设置在电池盖 34 内的安全阀机构 35 和正温度系数装置 (PTC 装置) 36。从而,密封电池壳 31 的内部。电池盖 34 例如由与电池壳 31 相同的材料制成。安全阀机构 35 通过 PTC 装置 36 电连接在电池盖 34 上。在安全阀机构 35 中,当电池中的内压由于内部短路或外部加热升高到一定程度或更高时,圆盘板 35A 回挠,从而断开电池盖 34 和螺旋卷绕电极体 40 之间的电连接。当温度升高时, PTC 装置 36 通过增大电阻限制电流,从而避免大电流造成的异常发热。垫圈 37 例如由绝缘材料制成,其表面涂覆沥青。

[0110] 例如,可将中心销 44 插入螺旋卷绕电极体 40 的中心。在螺旋卷绕电极体 40 中,由铝等制成的正极引线 45 连接在正极 41 上,由镍等制成的负极引线 46 连接在负极 42 上。将正极引线 45 焊接在安全阀机构 35 上以与电池盖 34 电连接,将负极引线 46 焊接以及电连接在电池壳 31 上。

[0111] 通过将正极活性物质层 41B 布置在条状正极集电体 41A 的两面上,形成正极 41。负极 42 具有与上述负极相同的结构,并且例如通过将负极活性物质层 42B 布置在条状负极集电体 42A 的两面上而形成。正极集电体 41A、正极活性物质层 41B、负极集电体 42A、负极活性物质层 42B 和隔板 43 的结构以及电解液的组成分别与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 和隔板 23 的结构以及电解液的组成相同。

[0112] 例如通过下述步骤制造二次电池。

[0113] 首先,通过与在第一电池中形成正极 21 和负极 22 的上述步骤相同的步骤,形成正极 41 和负极 42,在所述正极 41 中正极活性物质层 41B 布置在正极集电体 41A 的两面上,在所述负极 42 中负极活性物质层 42B 布置在负极集电体 42A 的两面上。接着,将正极引线 45 连接在正极 41 上,将负极引线 46 连接在负极 42 上。然后,使正极 41 和负极 42 与介于其间的隔板 43 螺旋卷绕,从而形成螺旋卷绕电极体 40,将正极引线 45 的端部焊接在安全阀机构 35 上,将负极引线 46 的端部焊接在电池壳 31 上,然后将夹在一对绝缘板 32 和 33 之间的螺旋卷绕电极体 40 装在电池壳 31 中。接着,将电解液注入电池壳 31,从而利用电解液浸渍隔板 43。最后,通过垫圈 37 填隙将电池盖 34、安全阀机构 35 和 PTC 装置 36 固定在电池壳 31 的开口端中。从而制成图 6 和图 7 所示的二次电池。

[0114] 当该二次电池充电时,例如锂离子从正极 41 脱出,并经由电解液插入负极 42 中。另一方面,当二次电池放电时,例如锂离子从负极 42 脱出并经由电解液插入正极 41。

[0115] 在圆柱状二次电池中,负极 42 具有与上述负极相同的结构,因而可改善循环特性和制造成品率。除上述效果以外,二次电池的其它效果与第一电池的效果相同。

[0116] (第三电池)

[0117] 图 8 示出了第三电池的分解透视图,图 9 示出了沿图 8 的线 IX-IX 截取的放大剖面图。在该电池中,将与正极引线 51 和负极引线 52 连接的螺旋卷绕电极体 50 装在膜状封装件 60 中,包括封装件 60 的电池结构为所谓的层压膜型。

[0118] 例如将正极引线 51 和负极引线 52 沿相同的方向从封装件 60 的内部引向外部。正极引线 51 例如由金属材料如铝制成,负极引线 52 例如由金属材料如铜、镍或不锈钢制成。制成正极引线 51 和负极引线 52 的金属材料各自为片状或筛网状。

[0119] 封装件 60 例如由铝层压膜制成,所述铝层压膜包括按此顺序接合的尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜。设置封装件 60,以使各封装件 60 的聚乙烯膜朝向螺旋卷绕电极体 50,并通过熔融接合或粘结剂使两个矩形铝层压膜的边缘部分相互粘结。

[0120] 将粘性膜 61 插在封装件 60 与正极引线 51 和负极引线 52 之间,以防止外界空气进入。粘性膜 61 例如由与正极引线 51 和负极引线 52 具有粘结性的材料制成,例如聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯。

[0121] 另外,封装件 60 可由具有任何其它结构的层压膜、聚合物膜如聚丙烯或金属膜制成,来代替上述铝层压膜。

[0122] 通过将正极 53 和负极 54 与介于其间的隔板 55 和电解质 56 层叠,然后对它们进行螺旋卷绕,形成螺旋卷绕电极体 50,并利用保护带 57 保护螺旋卷绕电极体 50 的最外部。

[0123] 通过将正极活性物质层 53B 布置在具有一对相对面的正极集电体 53A 的两面上,形成正极 53。负极 54 具有与上述负极相同的结构,并通过将负极活性物质层 54B 布置在条状负极集电体 54A 的两面上而形成。正极集电体 53A、正极活性物质层 53B、负极集电体 54A、负极活性物质层 54B 和隔板 55 的结构与第一电池中正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B 和隔板 23 的结构相同。

[0124] 电解质 56 包括电解液和支承电解液的高分子化合物,即所谓的凝胶电解质。凝胶电解质是优选的,这是因为凝胶电解质能够获得高的离子导电性(例如室温下 1mS/cm 或更高),并可防止电解质从电池中泄漏。电解质 56 例如布置在正极 53 和隔板 55 之间以及负极 54 和隔板 55 之间。

[0125] 高分子化合物的实例包括聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚六氟丙烯的共聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。可使用选自其中的仅仅一种，或使用选自其中的多种的混合物。其中，作为高分子化合物，聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯或聚环氧乙烷是优选的，这是因为它们具有电化学稳定性。

[0126] 电解液的组成与第一电池中电解液的组成相同。然而，在这种情况下溶剂表示宽泛的概念，不仅包括液体溶剂还包括能够解离电解质盐并具有离子导电性的溶剂。因而，在使用具有离子导电性的高分子化合物时，高分子化合物包括在上述溶剂的概念内。

[0127] 另外，可原样使用电解液，来代替其中高分子化合物支承电解液的凝胶电解质 56。在这种情况下，隔板 55 浸渍有电解液。

[0128] 例如通过下述步骤制造包括凝胶电解质 56 的二次电池。

[0129] 首先，通过与第一电池中形成正极 21 和负极 22 的上述步骤相同的步骤，形成正极 53 和负极 54，在所述正极 53 中正极活性物质层 53B 布置在正极集电体 53A 的两面上，在所述负极 54 中负极活性物质层 54B 布置在负极集电体 54A 的两面上。接着，如下形成凝胶电解质 56：制备包括电解液、高分子化合物和溶剂的前体溶液，将所述前体溶液涂覆在正极 53 和负极 54 上，以及使溶剂挥发。随后，将正极引线 51 和负极引线 52 分别连接在正极集电体 53A 和负极集电体 54A 上。接着，在将其上形成有电解质 56 的正极 53 和其上形成有电解质 56 的负极 54 与介于其间的隔板 55 层叠而形成层压体之后，沿纵向螺旋卷绕所述层压体，并将保护带 57 粘结在所述层压体的最外部以形成螺旋卷绕电极体 50。然后，例如将所述螺旋卷绕电极体 50 夹在封装件 60 之间，通过热熔接合等将封装件 60 的边缘部分相互粘结，从而将螺旋卷绕电极体 50 密封在封装件 60 中。此时，将粘性膜 61 插在正极引线 51 和负极引线 52 与封装件 60 之间。从而制得图 8 和图 9 所示的二次电池。

[0130] 可通过下述步骤制造上述二次电池。首先，将正极引线 51 和负极引线 52 分别连接在正极 53 和负极 54 上，将正极 53 和负极 54 与介于其间的隔板 55 层叠，从而形成层压体，螺旋卷绕所述层压体，将保护带 57 粘结在所述螺旋卷绕电极体的最外部，从而形成螺旋卷绕体作为螺旋卷绕电极体 50 的前体。接着，将所述螺旋卷绕体夹在封装件 60 之间，通过热熔接合等粘结封装件 60 除一侧边缘部分以外的边缘部分以形成袋状封装体，从而将所述螺旋卷绕体装在封装件 60 中。制备电解质组合物，该电解质组合物包括电解液、作为高分子化合物材料的单体和聚合引发剂以及（如有必要）任何其它材料例如聚合抑制剂，将该电解质组合物注入封装件 60，然后通过热熔接合等密封封装件 60 的开口部分。最后，通过加热使单体聚合以形成高分子化合物，从而形成凝胶电解质 56。由此制得图 8 和图 9 所示的二次电池。

[0131] 在层压膜型二次电池中，负极 54 具有与上述负极相同的结构，因而可改善循环特性和制造成品率。除上述效果以外，二次电池的其它效果与第一电池的效果相同。

[0132] 实施例

[0133] 以下将详细说明本发明的实施例。

[0134] （实施例 1-1）

[0135] 通过下述步骤制造图 8 和图 9 所示的层压膜型二次电池。此时，层压膜型二次电

池为锂离子二次电池,其中负极 54 的容量基于锂的插入和脱出表示。

[0136] 首先,形成正极 53。按照摩尔比 0.5 : 1 混合碳酸锂 (Li_2CO_3) 和碳酸钴 (CoCO_3) 之后,于 900℃ 在空气中煅烧该混合物 5 小时,从而获得锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)。接着,混合 91 重量份锂钴复合氧化物作为负极活性物质、6 重量份石墨作为导电剂和 3 重量份聚偏二氟乙烯作为粘结剂而形成正极混合物之后,将所述正极混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中,从而形成糊状正极混合物浆料。最后,将正极混合物浆料均匀涂覆在条状铝箔(厚 12 μm) 制成的正极集电体 53A 的两面上并进行干燥之后,通过辊压机对正极混合物浆料进行压力成型,从而形成正极活性物质层 53B。

[0137] 接着,形成负极 54。首先,在制得由电解铜箔(厚度为 18 μm ,十点平均粗糙度 R_z 为 3.5 μm) 制成的负极集电体 54A 之后,通过电子束蒸镀法,利用偏转电子束蒸镀源,在将氧气和(如有必要)水蒸汽连续引入室内的同时,将硅沉积负极集电体 54A 的两面上,从而形成具有单层结构(厚 6.5 μm) 的大量颗粒形式的负极活性物质,由此形成负极活性物质层 54B。此时,使用纯度为 99% 的硅作为蒸镀源,蒸镀速度为 10nm/s,以及负极活性物质中的氧含量为 3at%。另外,将二氧化碳 (CO_2) 气体和氩 (Ar) 气引入室内,气体的引入量在 $8.335 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ (= 5sccm) 至 $833.5 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ (500sccm) 范围内且包括端点值变化,从而水银侵入量的变化率具有峰值(图 3 所示的峰值 P1) 时的孔径(此后称作“峰值孔径”)为 80nm。通过 Micromeritics 的水银孔隙率计 (AutoPore 9500 系列) 测量侵入负极 54(裁成 25mm×350mm 大小) 中的水银量的变化率之后,根据该测量结果确定峰值孔径。

[0138] 接着,通过焊接将由铝制成的正极引线 51 连接在正极集电体 53A 的端部上,通过焊接将由镍制成的负极引线 52 连接在负极集电体 54A 的端部上。然后,按此顺次层叠正极 53、厚 23 μm 的三层结构聚合物隔板 55(如下形成:将多孔聚乙烯作为主要成分制成的膜夹在多孔聚丙烯作为主要成分制成的膜之间)、负极 54 和上述聚合物聚合物隔板 55,从而形成层压体,并沿纵向螺旋卷绕该层压体之后,通过胶带制成的保护带 57 固定层压体的最外部,从而形成螺旋卷绕体作为螺旋卷绕电极体 50 的前体。接着,将螺旋卷绕体夹在具有三层结构的层压膜(总厚 100 μm) (如下形成:从外侧依次层叠尼龙(厚 30 μm)、铝(厚 40 μm) 和铸塑聚丙烯(厚 30 μm)) 制成的封装件 60 之间之后,通过热熔接合粘结封装件 60 除一侧边缘部分以外的边缘部分以形成袋状封装体,从而将螺旋卷绕体装在封装件 60 中。接着,将电解液从封装件 60 的开口部分注入封装件 60,并利用电解液浸渍隔板 55,从而形成螺旋卷绕电极体 50。

[0139] 使用通过混合碳酸乙二醇酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 形成的混合溶剂作为溶剂,使用六氟磷酸锂 (LiPF_6) 作为电解质盐,从而形成电解液。此时,混合溶剂组分 (EC:DEC) 的重量比为 50 : 50,电解质盐的浓度为 1mol/kg。

[0140] 最后,通过在真空气氛下热熔接合,密封封装件 60 的开口部分,从而制得层压膜型二次电池。

[0141] (实施例 1-2 ~ 1-12)

[0142] 通过与实施例 1-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,峰值孔径为 100nm(实施例 1-2)、120nm(实施例 1-3)、150nm(实施例 1-4)、200nm(实施例 1-5)、300nm(实施例 1-6)、400nm(实施例 1-7)、500nm(实施例 1-8)、600nm(实施例 1-9)、800nm(实施例 1-10)、1000nm(实施例 1-11) 或 1200nm(实施例 1-12),而不是 80nm。

[0143] (比较例 1-1 ~ 1-6)

[0144] 通过与实施例 1-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,峰值孔径为 40nm(比较例 1-1)、50nm(比较例 1-2)、60nm(比较例 1-3)、70nm(比较例 1-4)、1500nm(比较例 1-5) 或 2000nm(比较例 1-6)。

[0145] 当测定实施例 1-1 ~ 1-12 和比较例 1-1 ~ 1-6 中二次电池的循环特性和制造成品率时,得到表 1 和图 10 所示的结果。

[0146] 为确定循环特性,通过下述步骤进行循环试验以确定二次电池的放电容量保持率。首先,为稳定二次电池的电池状态,于 23℃气氛中对二次电池进行一次充放电循环后,再对二次电池进行充放电,以确定第二次循环中的放电容量。接着,在相同的气氛下对二次电池进行 99 次充放电循环,以确定第 101 次循环中的放电容量。最后,通过计算确定放电容量保持率(%) = (第 101 次循环中的放电容量 / 第二次循环中的放电容量) × 100。作为充电条件,在 3 mA/cm² 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 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 0.3mA/cm²。另外,作为放电条件,在 3mA/cm² 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。

[0147] 为确定制造成品率,对 200 个样品(各二次电池的测量数量 n)进行上述循环试验后,统计试验过程中没有发生短路的样品数量,从而通过计算确定成品率(%) = (没有发生短路的样品数量 / 200) × 100。

[0148] 另外,采用与上述步骤和上述条件相同的步骤和条件,从而确定下述实施例和下述比较例中二次电池的循环特性和制造成品率。

[0149] 表 1

[0150] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0151] 十点平均粗糙度 Rz = 3.5 μm

[0152] 负极活性物质中的氧含量 = 3at%

[0153]

	负极活性物质	峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)			
实施例 1-1	1	80	84.1	90
实施例 1-2		100	83.9	91.5
实施例 1-3		120	83.6	94.5
实施例 1-4		150	83.4	94.8
实施例 1-5		200	82.1	96
实施例 1-6		300	81.8	96.6
实施例 1-7		400	81.5	97
实施例 1-8		500	81.1	97.9
实施例 1-9		600	80.9	98.5
实施例 1-10		800	80.6	99.2

[0154]

实施例 1-11		1000	80.3	100
实施例 1-12		1200	80.1	100
比较例 1-1	1	40	85	50
比较例 1-2		50	84.6	57
比较例 1-3		60	84.5	61
比较例 1-4		70	84.3	79
比较例 1-5		1500	71.2	100
比较例 1-6		2000	64.1	100

[0155] 如表 1 和图 10 所示,在水银侵入量变化率达到峰值时的孔径变化的情况下,随着孔径增大,放电容量保持率逐渐降低,但成品率逐渐提高。结果表明,当峰值孔径增大时,负极活性物质的表面积增大,因而当反复充放电时,放电容量容易下降,膨胀过程中用于负极活性物质的空间增大,因而,即使反复充放电,也不容易发生短路。在这种情况下,在峰值孔径为 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的实施例 1-1 ~ 1-12 中,与峰值孔径在所述范围以外的比较例 1-1 ~ 1-6 相比,获得了较高的放电容量保持率和较高的成品率。

[0156] 更具体地,在全部实施例 1-1 ~ 1-12 中,放电容量保持率为 80% 或更高,成品率为 90% 或更高。特别地,当峰值孔径为 100nm ~ 1000nm 且包括端点值时,在放电容量保持率保持在 80% 或更高的同时,成品率较高,当峰值孔径为 120nm ~ 600nm 且包括端点值时,成品率更高。另一方面,在比较例 1-1 ~ 1-4 中,放电容量保持率达到 80%,但成品率低于 90%,在比较例 1-5 和 1-6 中,成品率达到 90%,但放电容量保持率低于 80%。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,当通过水银孔隙率法测得侵入多个孔内的水银量的变化率如下分布:该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值孔径范围内具有峰值时,改善了循环特性和成品率,当变化率在 100nm ~ 1000nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值时,更具体地在 120nm ~ 600nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值时,获得了更好的效果。

[0157] (实施例 2-1 ~ 2-12)

[0158] 通过与实施例 1-1 ~ 1-12 相同的步骤形成二次电池,不同的是负极活性物质具有六层结构。在形成所述负极活性物质的情况下,在负极集电体 54A 相对于沉积速度为 100nm/s 的蒸镀源来回移动的同时,连续沉积硅以进行层叠。

[0159] (比较例 2-1 ~ 2-6)

[0160] 通过与比较例 1-1 ~ 1-6 相同的步骤形成二次电池,不同的是与实施例 2-1 ~ 2-12 的情况相同,负极活性物质具有六层结构。

[0161] 当检测实施例 2-1 ~ 2-12 和比较例 2-1 ~ 2-6 中二次电池的循环特性和制造成品率时,得到如表 2 和图 11 所示的结果。

[0162] 表 2

[0163] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0164] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu m$

[0165] 负极活性物质中的氧含量 = at%

[0166]

	负极活性物质	峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)			
实施例 2-1	6	80	85.3	91
实施例 2-2		100	85.1	92.5
实施例 2-3		120	84.8	95.8
实施例 2-4		150	84.6	96
实施例 2-5		200	83.3	96.6
实施例 2-6		300	83	97.1
实施例 2-7		400	82.7	98
实施例 2-8		500	82.3	98.8
实施例 2-9		600	82.1	99.5
实施例 2-10		800	81.8	100
实施例 2-11		1000	81.5	100
实施例 2-12		1200	81.3	100
比较例 2-1	6	40	86.2	53
比较例 2-2		50	85.9	60
比较例 2-3		60	85.7	64
比较例 2-4		70	85.5	82
比较例 2-5		1500	72.4	100
比较例 2-6		2000	65.3	100

[0167] 如表 2 和图 11 所示,即使在负极活性物质具有六层结构的实施例 2-1 ~ 2-12 中,仍获得了与负极活性物质具有单层结构的实施例 1-1 ~ 1-12 相同的结果。更具体地,在峰值孔径为 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的实施例 2-1 ~ 2-12 中,与峰值孔径在所述范围以外的比较例 2-1 ~ 2-6 相比,获得了 80% 或更高的放电容量保持率和 90% 或更高的成品率。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使改变了负极活性物质的层数,仍改善了循环特性和制造成品率。

[0168] 作为上述实施例和比较例的代表例,在图 12 中示出了实施例 2-8 中二次电池的水银侵入量测量值的变化率分布。如图 12 所示,水银侵入量的变化率是如下分布的:该变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值,并且峰值孔径为 500nm。

[0169] (实施例 3-1 ~ 3-6)

[0170] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,负极活性物质中的氧含量为 2at% (实施例 3-1)、10at% (实施例 3-2)、20at% (实施例 3-3)、30at% (实施例 3-4)、40at% (实施例 3-5) 或 45at% (实施例 3-6),而不是 3at%。

[0171] 当检测实施例 3-1 ~ 3-6 中二次电池的循环特性和制造成品率时,得到表 3 和图 13 所示的结果。在图 3 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0172] 表 3

[0173] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0174] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu m$

[0175]

	负极活性物质		峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)	氧含量 (at%)			
实施例 3-1	6	2	400	80.5	98
实施例 2-7		3		82.7	98
实施例 3-2		10		83.5	98
实施例 3-3		20		84.9	98
实施例 3-4		30		85.1	98
实施例 3-5		40		84.6	98
实施例 3-6		45		83.6	98

[0176] 如表 3 所示,在负极活性物质中氧含量不同的实施例 3-1 ~ 3-6 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,如表 3 和图 13 所示,存在下述趋势:随着氧含量的增加,放电容量保持率先增大后减小,当氧含量小于 3at%时,放电容量保持率明显减小。然而,当氧含量大于 40at%时,获得足够的放电容量保持率,但电池容量下降。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在改变了负极活性物质中的氧含量的情况下时,仍改善了循环特性,当氧含量为 3at%~40at%且包括端点值时,获得了更好的效果。

[0177] (实施例 4-1 ~ 4-3)

[0178] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,在间断地将氧气等引入室中的同时沉积硅,从而形成负极活性物质,使第一含氧区和氧含量高于所述第一含氧区的第二含氧区交替层叠,而不是在连续地将氧气等引入室中的同时沉积硅而使负极活性物质包含氧。此时,第二含氧区中的氧含量为 3at%,第二含氧区的数量为 2 个(实施例 4-1)、4 个(实施例 4-2)或六个(实施例 4-3)。

[0179] 当检测实施例 4-1 ~ 4-3 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得如表 4 所示的结果。在表 4 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0180] 表 4

[0181] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0182] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0183]

	负极活性物质		峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)	第二含氧区的数量			
实施例 2-7	6	-	400	82.7	98
实施例 4-1		2		83.5	98
实施例 4-2		4		84.6	98
实施例 4-3		6		85.9	98

[0184] 如表 4 所示,在负极活性物质包括第一含氧区和第二含氧区的实施例 4-1 ~ 4-3 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,存在下述趋势:随着第二含氧区数量的增加,放电容量保持率增大。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在形成包括第一含氧区和第二含氧区的负极活性物质颗粒的情况下,仍改善了循环特性,当第二含氧区的数量增加时,获得了更好

的效果。

[0185] (实施例 5-1 ~ 5-6)

[0186] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,采用纯度为 99%的硅和纯度为 99.9%的金属单质作为蒸镀源,从而形成包含硅和上述金属元素二者的负极活性物质。此时,作为金属元素,可采用铁(实施例 5-1)、镍(实施例 5-2)、钼(实施例 5-3)、钛(实施例 5-4)、铬(实施例 5-5)或钴(实施例 5-6)。此时,调节金属元素的蒸镀量,使得负极活性物质中的金属元素含量为 5at%。

[0187] 当检测实施例 5-1 ~ 5-6 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得表 5 所示的结果。在表 5 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0188] 表 5

[0189] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0190] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0191] 负极活性物质中的氧含量 = 3at%

[0192] 负极活性物质中金属元素的含量 = 5at%

[0193]

	负极活性物质		峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)	金属元素			
实施例 2-7	6	-	400	82.7	98
实施例 5-1		Fe		86.2	98
实施例 5-2		Ni		86.1	98
实施例 5-3		Mo		85.9	98
实施例 5-4		Ti		85.7	98
实施例 5-5		Cr		85.8	98
实施例 5-6		Co		86.3	98

[0194] 如表 5 所示,在负极活性物质包含硅以及金属元素的实施例 5-1 ~ 5-6 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,存在下述趋势:实施例 5-1 ~ 5-6 中的放电容量保持率高于实施例 2-7 中的放电容量保持率。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在负极活性物质包含金属元素的情况下,仍改善了循环特性,并且当包含金属元素时,获得了更好的效果。

[0195] (实施例 6-1)

[0196] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,通过 RF 磁控溅射法代替电子束蒸镀法来形成负极活性物质。此时,采用纯度为 99.99%的硅作为靶,沉积速度为 0.5nm/s,负极活性物质的总厚度为 $6.2 \mu\text{m}$ 。

[0197] (实施例 6-2)

[0198] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,通过 CVD 法代替电子束蒸镀法来形成负极活性物质。此时,采用硅烷和氩分别作为材料和激发气体,沉积速度和基底温度分别为 1.5nm/s 和 200℃,负极活性物质的总厚度为 $6.3 \mu\text{m}$ 。

[0199] 当检测实施例 6-1 和 6-2 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得表 6 所示

的结果。在表 6 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0200] 表 6

[0201] 负极活性物质:硅

[0202] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0203] 负极活性物质中的氧含量 = 3at%

[0204]

	负极活性物质		峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)	形成方法			
实施例 2-7	6	电子束蒸镀	400	82.7	98
实施例 6-1		溅射		81.2	98
实施例 6-2		CVD		81.3	98

[0205] 如表 6 所示,在负极活性物质形成方法不同的实施例 6-1 和 6-2 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,存在下述趋势:在采用电子束蒸镀法作为负极活性物质形成方法的情况下,与采用溅射法或 CVD 法的情况相比,放电容量保持率更高。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在改变了负极活性物质形成方法的情况下,仍改善了循环特性,并且当采用蒸镀法时,获得了更好的效果。

[0206] (实施例 7-1 ~ 7-7)

[0207] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是负极集电体 54A 表面的十点平均粗糙度 R_z 为 $1 \mu\text{m}$ (实施例 7-1)、 $1.5 \mu\text{m}$ (实施例 7-2)、 $2.5 \mu\text{m}$ (实施例 7-3)、 $4.5 \mu\text{m}$ (实施例 7-4)、 $5.5 \mu\text{m}$ (实施例 7-5)、 $6.5 \mu\text{m}$ (实施例 7-6) 或 $7 \mu\text{m}$ (实施例 7-7),而不是 $3.5 \mu\text{m}$ 。

[0208] 当检测实施例 7-1 ~ 7-7 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得表 7 和图 14 所示的结果。在表 7 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0209] 表 7

[0210] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0211] 负极活性物质中的氧含量 = 3at%

[0212]

	负极活性物质	负极集电体	峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
	层数 (层)	十点平均粗糙度 R_z (μm)			
实施例 7-1	6	1	400	80	98
实施例 7-2		1.5		81.1	98
实施例 7-3		2.5		81.2	98
实施例 2-7		3.5		82.7	98
实施例 7-4		4.5		83.1	98
实施例 7-5		5.5		83	98
实施例 7-6		6.5		82.5	98
实施例 7-7		7		80	98

[0213] 如表 7 所示,在十点平均粗糙度 R_z 不同的实施例 7-1 ~ 7-7 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,如表 7 和图 14 所示,存在下述趋势:随着十点平均粗糙度 R_z 增大,放电容量保持率先增大后减小,当十点平均粗糙度 R_z 小于 $1.5\mu\text{m}$ 或者大于 $6.5\mu\text{m}$ 时,放电容量保持率明显减小。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在改变负极集电体 54A 表面十点平均粗糙度 R_z 的情况下,仍改善了循环特性,当十点平均粗糙度 R_z 为 $1.5\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 且包括端点值时,获得了更好的效果。

[0214] (实施例 8-1)

[0215] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,采用作为氟代碳酸酯的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (FEC) (单氟亚乙基碳酸酯) 代替 EC 作为溶剂。

[0216] (实施例 8-2)

[0217] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,添加作为氟代碳酸酯的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (DFEC) (二氟亚乙基碳酸酯) 作为溶剂,混合溶剂组成 (EC:DFEC:DEC) 的重量比为 25 : 5 : 70。

[0218] (实施例 8-3、8-4)

[0219] 通过与实施例 8-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,将含不饱和键的环状碳酸酯即碳酸亚乙烯酯 (VC:实施例 8-3) 或乙烯基亚乙基碳酸酯 (VEC:实施例 8-4) 作为溶剂添加到电解液中。此时,电解液中 VC 或 VEC 的含量为 10wt%。

[0220] (实施例 8-5)

[0221] 通过与实施例 8-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,将磺内酯即 1,3-亚丙基磺内酯 (PRS) 作为溶剂添加到电解液中。此时,电解液中 PRS 的浓度为 1 wt%。

[0222] (实施例 8-6)

[0223] 通过与实施例 8-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,将四氟硼酸锂 (LiBF_4) 作为电解质盐添加到电解液中。此时,电解液中 LiBF_4 的浓度为 0.1mol/kg 。

[0224] (实施例 8-7、8-8)

[0225] 通过与实施例 8-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,将酸酐即磺基苯甲酸酐 (SBAH:实施例 8-7) 或磺基丙酸酐 (SPAHP:实施例 8-8) 作为溶剂添加到电解液中。此时电解液中 SBAH 或 SPAHP 的浓度为 1wt%。

[0226] 当检测实施例 8-1 ~ 8-8 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得表 8 所示的结果。在表 8 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0227] 此时,除循环特性以外,还检测了实施例 2-7 和 8-5 中二次电池的膨胀特性。为检测膨胀特性,通过下述步骤对二次电池进行充电。首先,为稳定各二次电池的电池状态,于 23°C 的气氛中进行一次充放电循环,并测量第二次充电循环之前二次电池的厚度。接着,在相同的气氛下对二次电池充电之后,测量第二次充电循环之后二次电池的厚度。最后,通过计算确定膨胀率 (%) = $[(\text{充电后的厚度} - \text{充电前的厚度}) / \text{充电前的厚度}] \times 100$ 。此时,充电条件与确定循环特性时的充电条件相同。

[0228] 表 8

[0229] 负极活性物质:硅 (电子束蒸镀)

[0230] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0231] 负极活性物质中的氧含量 = at%

[0232]

	负极	峰值 孔径 (nm)	电解液					放电容量 保持率 (%)	成品率 (%)	膨胀率 (%)
	负极活 性物质 层数 (层)		溶剂 (wt%)				其它			
			EC	FEC	DFEC	DEC				
实施例 2-7	6	400	50	—	—	50	—	82.7	98	3.02
实施例 8-1			—	50	—	50		84.5	98	—
实施例 8-2			25	—	5	70		84.7	98	—
实施例 8-3			—	50	—	50	VC	85.1	98	—
实施例 8-4							VEC	85.2	98	—
实施例 8-5							PRS	84.6	98	0.36
实施例 8-6							LiBF ₄	84.5	98	—
实施例 8-7							SBAH	85.6	98	—
实施例 8-8							SPAH	85.6	98	—

[0233] 如表 8 所示,在溶剂组成和电解质盐种类不同的实施例 8-1 ~ 8-8 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在改变溶剂组成或电解质盐种类的情况下,仍改善了循环特性。

[0234] 特别地,在实施例 8-1 和 8-2 中,与实施例 2-7 相比,放电容量保持率较高。在这种情况下,存在下述趋势:在溶剂包含 DFEC 的情况下,放电容量保持率高于溶剂包含 FEC 的情况。因而,可证实当溶剂包含氟代碳酸酯时,进一步改善了循环特性,并且当二氟亚乙基碳酸酯用作氟代碳酸酯时,与采用单氟亚乙基碳酸酯的情况相比,获得了更好的效果。

[0235] 另外,在实施例 8-3 ~ 8-8 中,与实施例 2-7 相比,放电容量保持率较高。在这种情况下,存在下述趋势:当溶剂包含 VC 或 VEC 时,放电容量保持率高于溶剂包含 PRS 或 LiBF₄ 的情况,在包含 SBAH 或 SPAH 的情况下,放电容量保持率进一步增大。因而,可证实当包含具有不饱和键的环状碳酸酯、磺内酯、包含硼和氟的电解质盐或者酸酐时,进一步改善了循环特性,当包含具有不饱和键的环状碳酸酯并且还使用酸酐时,获得了更好的效果。

[0236] 在溶剂包含 PRS 的实施例 8-5 中,与溶剂不含 PRS 的实施例 2-7 相比,膨胀率明显减小。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,当溶剂包含磺内酯等时,改善了膨胀特性。

[0237] (实施例 9-1)

[0238] 通过与实施例 2-7 相同的步骤形成二次电池,不同的是,通过下述步骤形成图 4 和图 5 所示的棱柱状二次电池,而不是层压膜型二次电池。

[0239] 首先,在形成正极 21 和负极 22 后,通过焊接将由铝制成的正极引线 24 和由镍制成的负极引线 25 分别连接在正极集电体 21A 和负极集电体 22A 上。接着,将正极 21、隔板 23 和负极 22 按此顺序层叠,并沿纵向螺旋卷绕,然后成型为扁平状,从而形成电池元件 20。然后,将电池元件 20 装在由铝制成的电池壳 11 中之后,将绝缘板 12 布置在电池元件 20 上。接着,将正极引线 24 和负极引线 25 分别焊接在正极销 15 和电池壳 11 上之后,通过激光焊接将电池盖 13 固定在电池壳 11 的开口端。最后,通过注入孔 19 将电解液注入电池壳 11,并利用密封构件 19A 填充注入孔 19,从而形成棱柱状电池。

[0240] (实施例 9-2)

[0241] 通过与实施例 9-1 相同的步骤形成二次电池,不同的是,使用由铁制成的电池壳 11 代替由铝制成的电池壳 11。

[0242] 当检测实施例 9-1 和 9-2 中二次电池的循环特性和制造成品率时,获得表 9 所示的结果。在表 9 中,还示出了实施例 2-7 的结果。

[0243] 表 9

[0244] 负极活性物质:硅(电子束蒸镀)

[0245] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0246] 负极活性物质中的氧含量 = 3at%

[0247]

	电池结构	负极活性物质	峰值孔径 (nm)	放电容量保持率 (%)	成品率 (%)
		层数 (层)			
实施例 2-7	层压膜	6	400	82.7	98
实施例 9-1	棱柱状(铝)			85.3	98
实施例 9-2	棱柱状(铁)			87.2	98

[0248] 如表 9 所示,在电池结构不同的实施例 9-1 和 9-2 中,与实施例 2-7 的情况相同,获得了 80%或更高的放电容量保持率和 90%或更高的成品率。在这种情况下,放电容量保持率高于实施例 2-7 的放电容量保持率,并且存在下述趋势:在电池壳 11 由铁制成的情况下,放电容量保持率高于电池壳 11 由铝制成的情况。因而,可证实在本发明实施方案的二次电池中,即使在改变二次电池结构的情况下,仍改善了循环特性,当电池结构为棱柱型时,与电池结构为层压膜型相比,进一步改善了循环特性,在采用由铁制成的电池壳 11 时,获得了更好的效果。尽管本申请没有参考具体实例给出说明,但在封装件由金属材料制成的棱柱状二次电池中,与层压膜型二次电池相比,改善了循环特性和膨胀特性,因而,显而易见的是,在封装件由金属材料制成的圆柱状二次电池中,获得了相同的结果。

[0249] 根据表 1-9 和图 10-14 所示的结果显而易见的是,在负极活性物质包含多个孔的情况下,当通过水银孔隙率法测得侵入所述多个孔内的水银量的变化率在 80nm ~ 1200nm 且包括端点值的孔径范围内具有峰值时,改善了循环特性和制造成品率,与条件例如负极活性物质的层数或负极活性物质的组成无关。

[0250] 尽管参考实施方案和实施例对本发明进行了说明,但本发明不限于所述实施方案和实施例,并可进行各种改进。例如,在上述实施方案和上述材料中,作为一种二次电池,描述了锂离子二次电池,其中负极容量基于锂的插入和脱出表示;然而,本发明不限于锂离子二次电池。本发明的电池可应用于下述二次电池:能够插入和脱出锂的负极材料的充电容量小于正极的充电容量,从而负极容量包括插入和脱出锂的容量以及析出和溶解锂的容量,并以相同的方式通过所述容量的总和表示。

[0251] 在上述实施方案和上述实施例中,作为实例,描述了电池为棱柱型、圆柱型或层叠膜型的情况,以及电池元件为螺旋卷绕结构的情况;然而,本发明的二次电池可以相同的方式应用于二次电池具有任何其它形状如硬币型或纽扣型的情况以及电池元件具有任何其它结构如层压结构的情况。

[0252] 在上述实施方案和上述实施例中,描述了锂用作电极反应物的情况;然而,可使用任何其它 1A 族元素例如钠 (Na) 或钾 (K)、2A 族元素例如镁 (Mg) 或钙 (Ca)、或者任何其它轻金属例如铝。此外,在这种情况下,作为负极活性物质,可使用上述实施方案中所述的负极材料。

[0253] 在上述实施方案和上述实施例中,说明了本发明的负极或电池中水银侵入量变化率达到峰值时合适的孔径范围(源于实施例的结果);然而,该说明不排除孔径在所述范围以外的可能性。更具体地,上述合适的范围为获得本发明效果的具体优选范围,只要可获得本发明的效果,孔径可一定程度地偏离上述范围。这不限于上述孔径,负极活性物质中的氧含量、负极集电体的表面十点平均粗糙度 Rz 等同样如此。

[0254] 本领域技术人员应当理解的是,在所附权利要求或其等同物的范围内可根据设计要求和其它因素进行各种改进、组合、子组合和改变。

[0255] 相关申请的交叉引用

[0256] 本发明包含与 2007 年 6 月 5 日提交于日本专利局的日本专利申请 JP2007-149251 相关的主题,在此引入其全部内容作为参考。

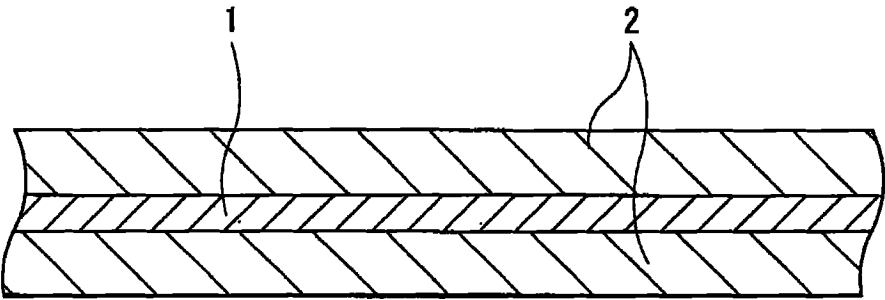


图 1

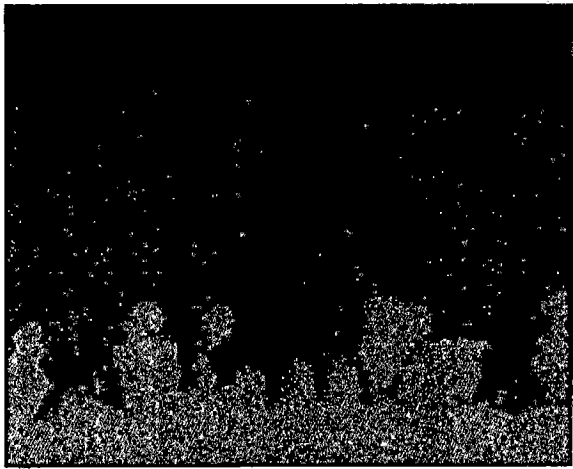


图 2A

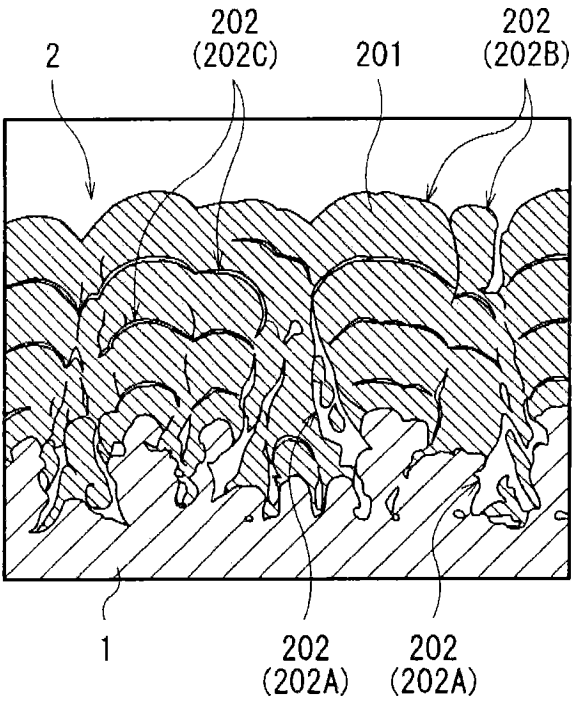


图 2B

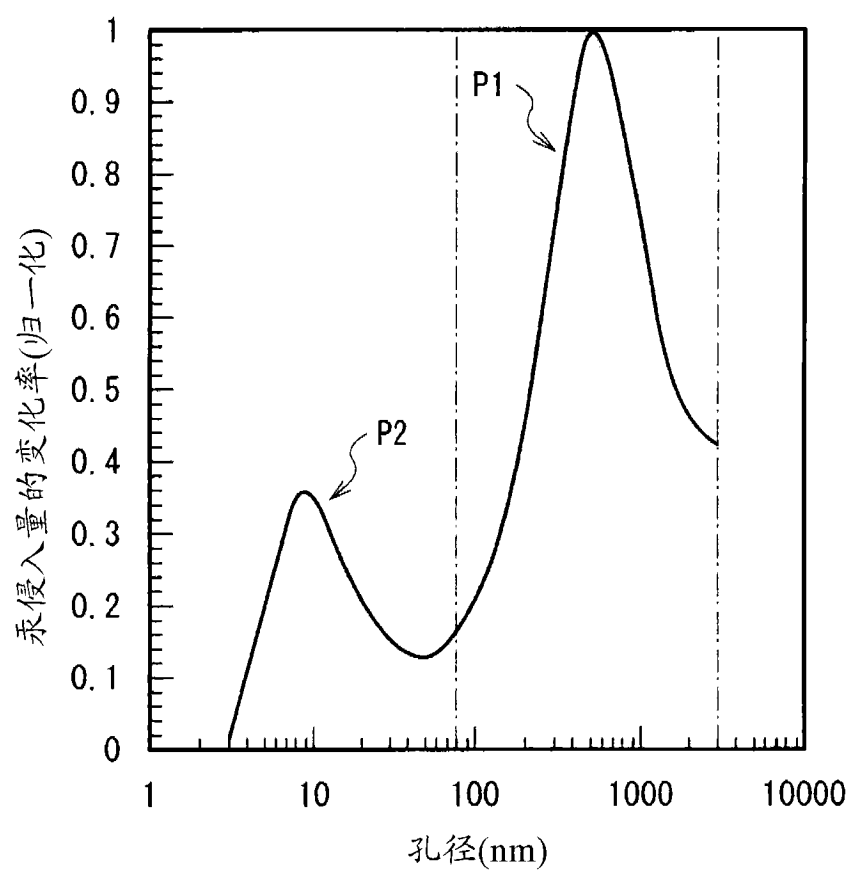


图 3

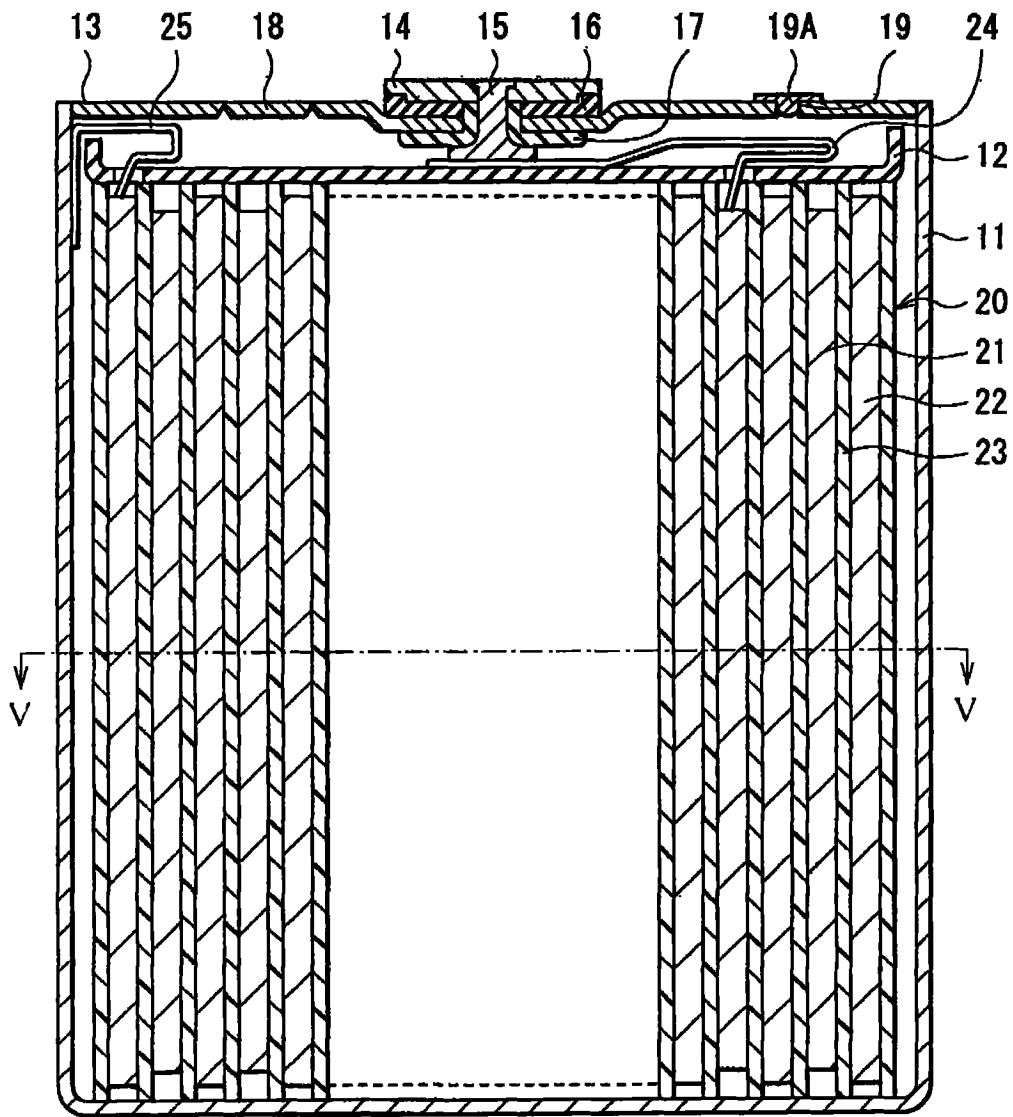


图 4

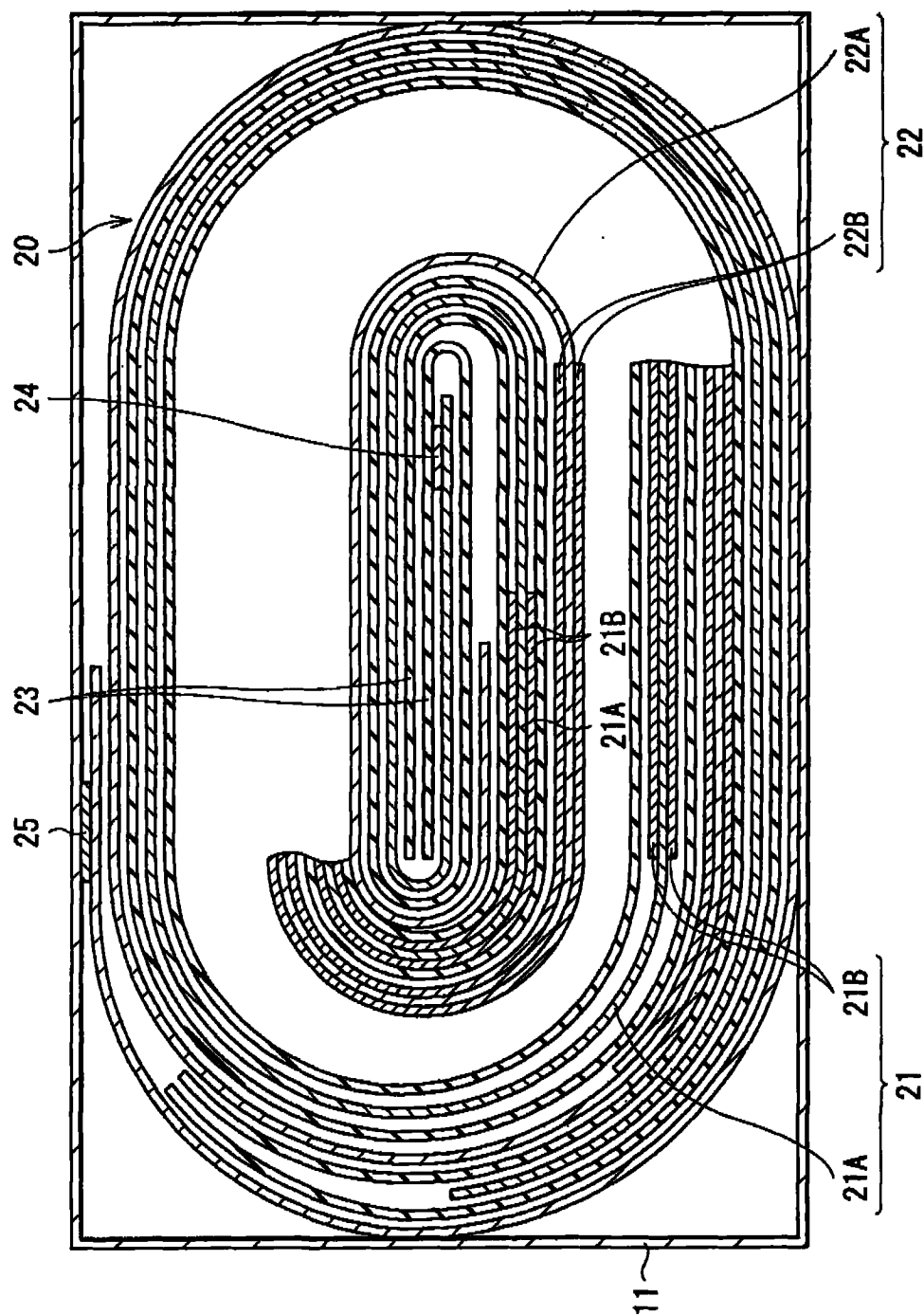


图 5

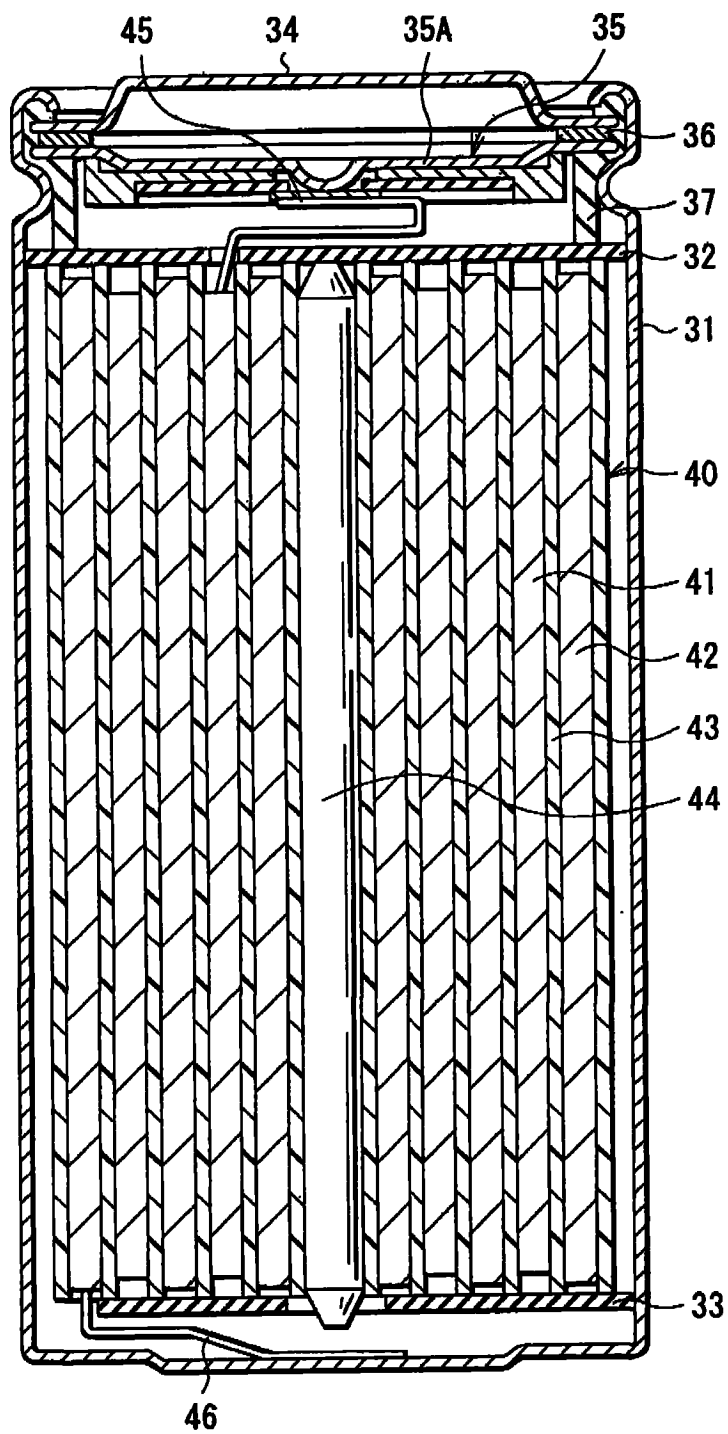


图 6

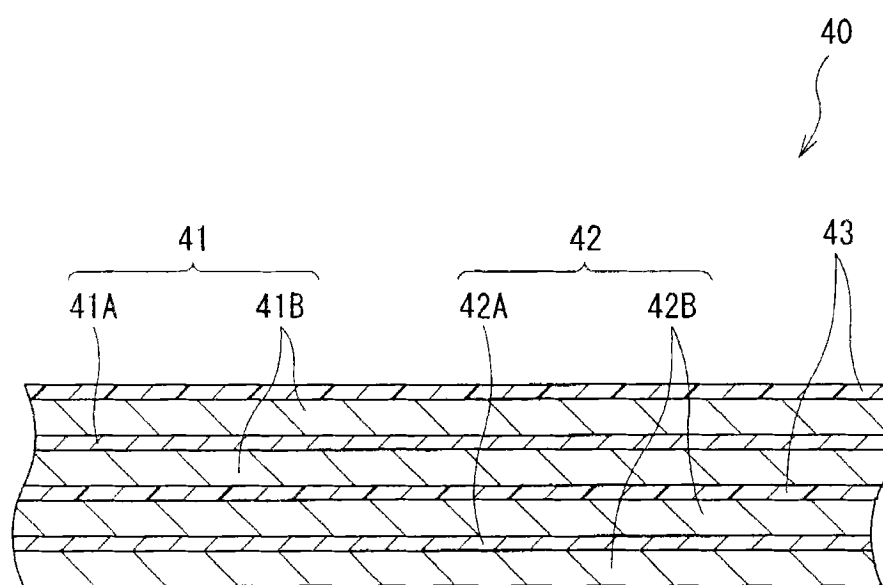


图 7

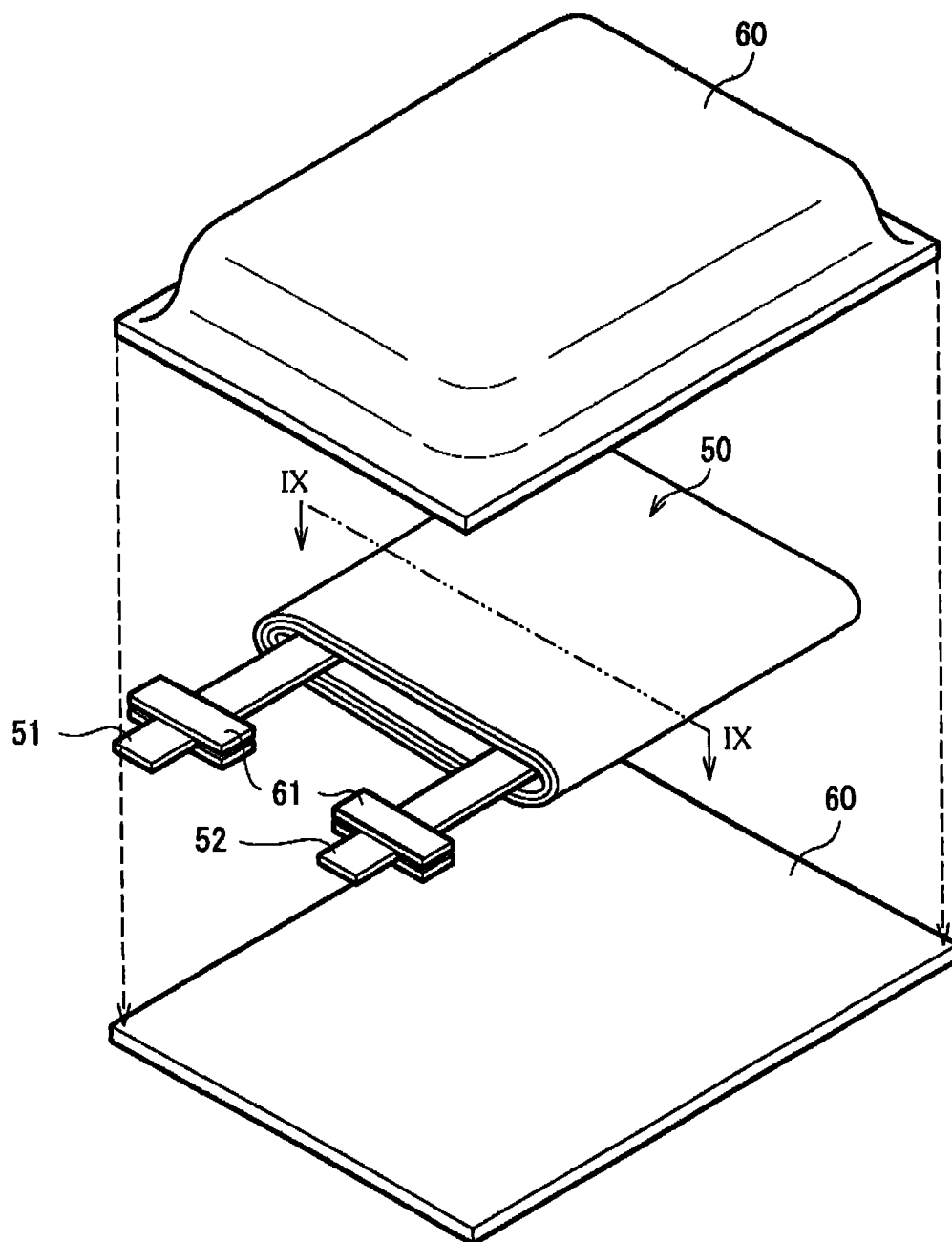


图 8

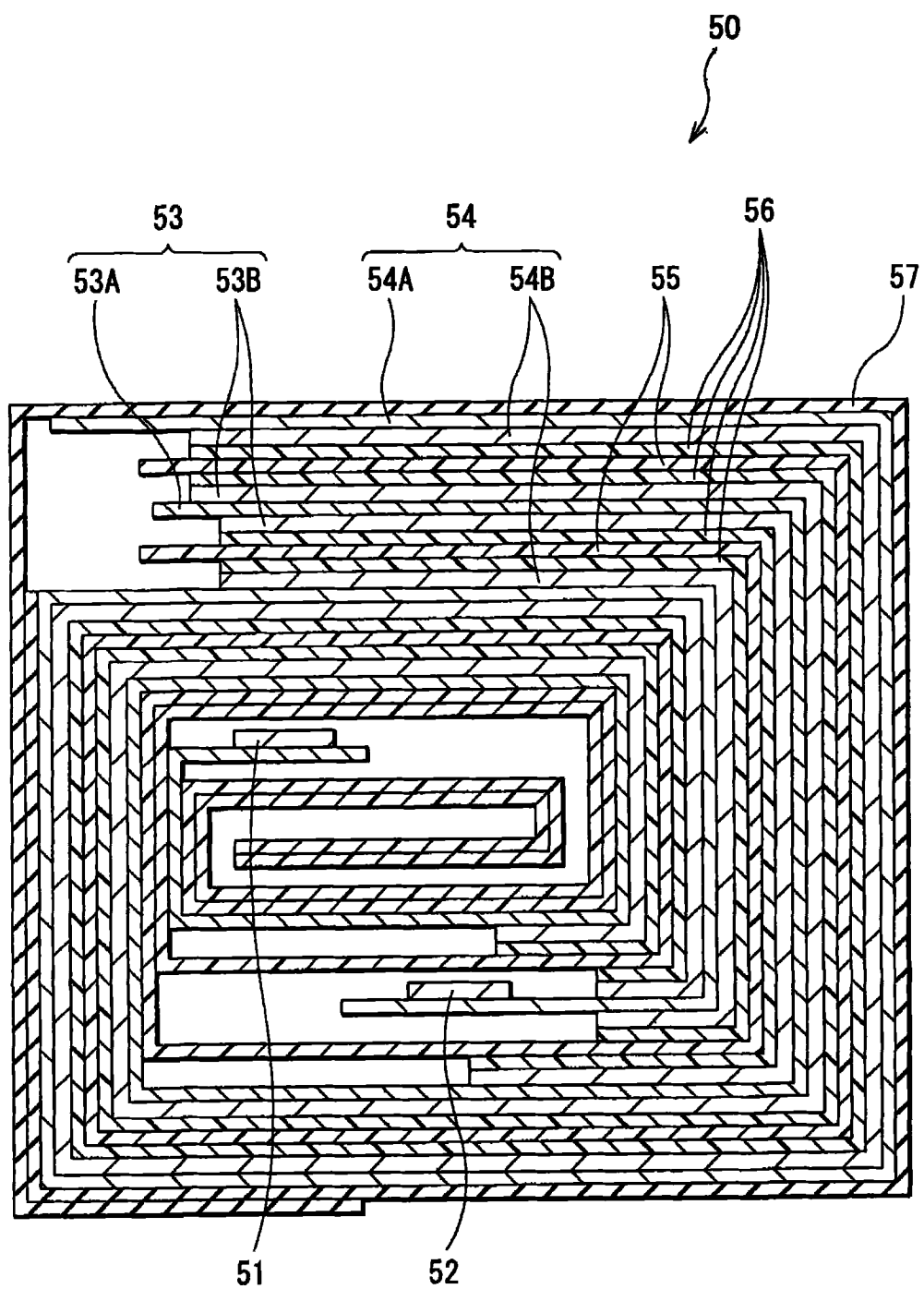


图 9

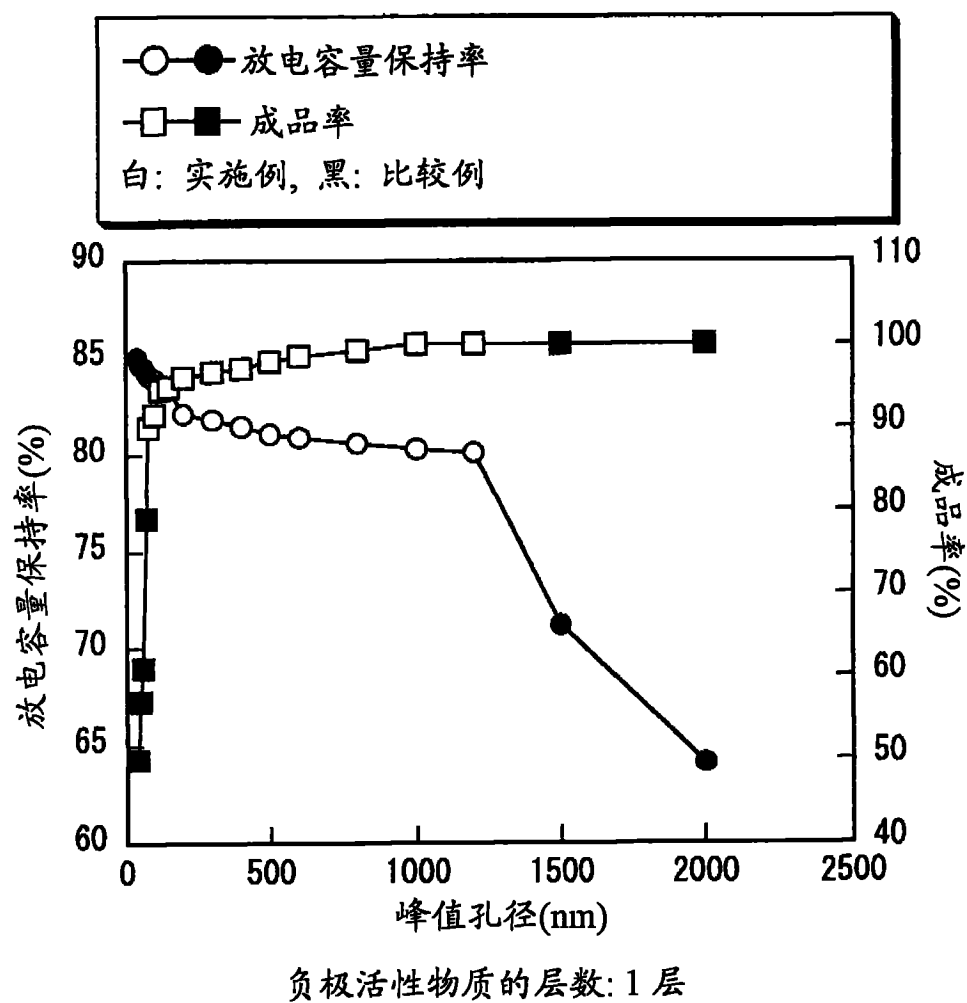
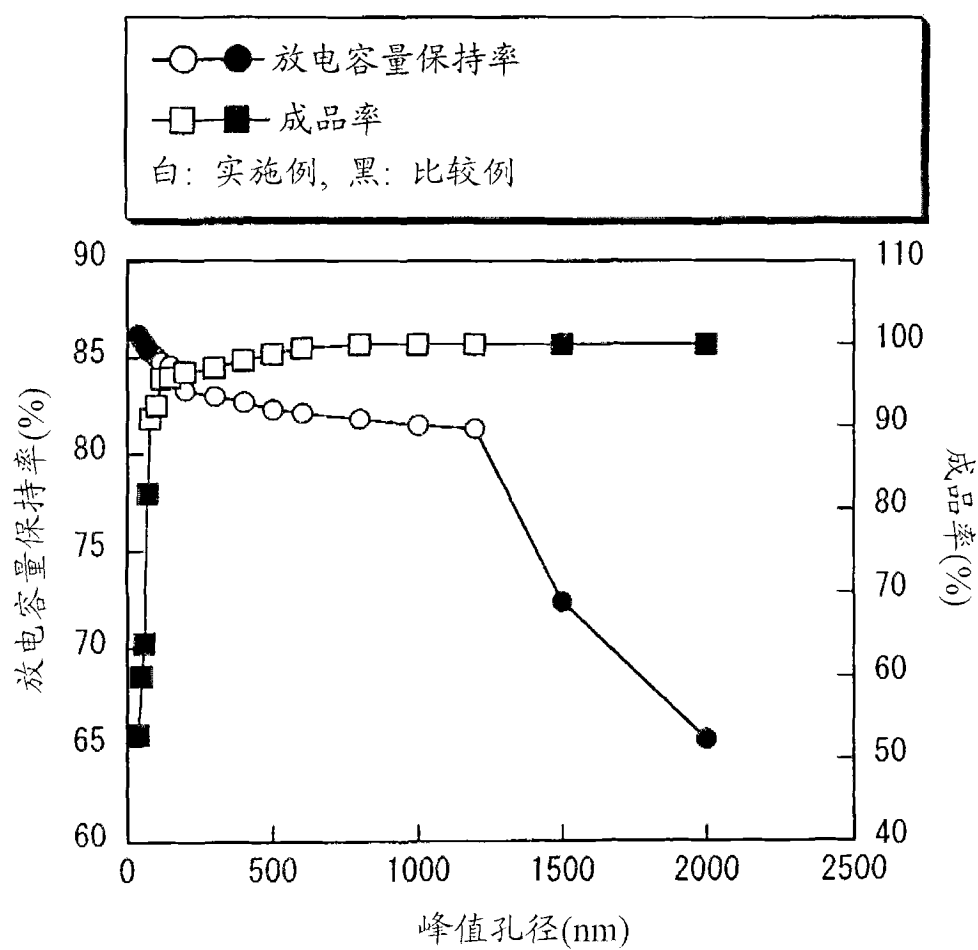


图 10



负极活性物质的层数: 6 层

图 11

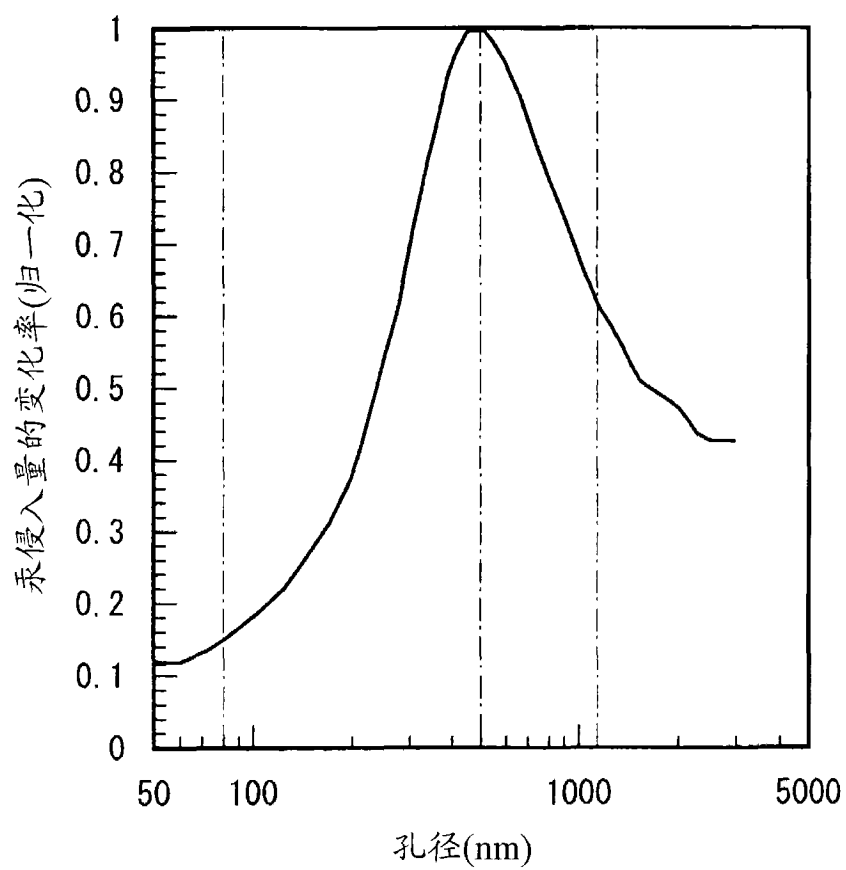


图 12

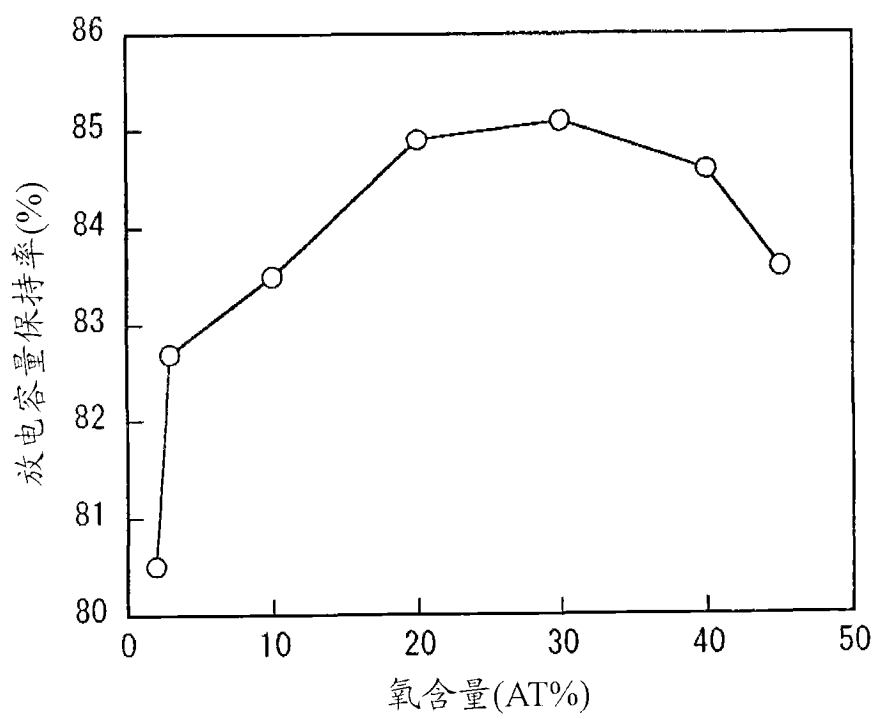


图 13

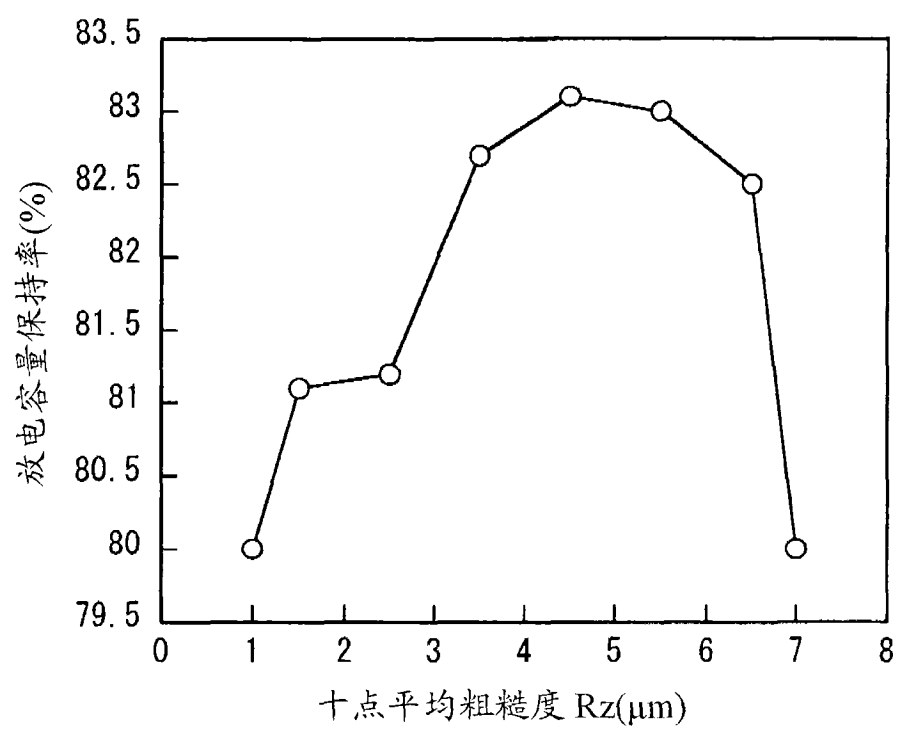


图 14