

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/02

H01M 10/04



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98106186.9

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1145231C

[22] 申请日 1998.1.28 [21] 申请号 98106186.9

[30] 优先权

[32] 1997.1.28 [33] JP [31] 013942/1997

[32] 1997.12.27 [33] JP [31] 369371/1997

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川上总一郎 小林直哉 浅尾昌也

小铃武 木村浩直

审查员 田 宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

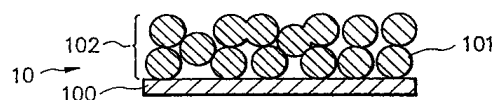
代理人 李 强

权利要求书 12 页 说明书 85 页 附图 21 页

[54] 发明名称 电极结构体、可充电电池及其制造方法

[57] 摘要

一种电极结构体，包括一个具有相对的表面的板状集电器，和一个形成在所说的集电器的至少一个所说的相对表面上的电极材料层，其中，所说的电极材料层包括 35% 重量或更多的平均颗粒尺寸为 0.5 到 60 的颗粒基质材料。一个用所说的电极结构体作为其一个电极的可充电电池。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种电极结构体, 包括一个板状集电器, 该板状集电器具有相对的表面和一个形成在所说的集电器的至少一个所说的相对表面上的电极材料层, 其特征在于所说的电极材料层包括 35%重量或更多的平均颗粒尺寸为 0.5 到 60  $\mu\text{m}$  的颗粒基质材料, 该颗粒基质材料由从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg 和 Zn 组成的组中选出的一或多种元素组成。

2. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中电极材料层的孔隙率为 0.10 到 0.86。

3. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用在交替进行充电和放电的可充电电池中, 并且放电后在颗粒基质材料层的表面形成直径为 0.10 到 10  $\mu\text{m}$  的多个气孔。

4. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中所说的电极材料层的厚度在 5 到 500  $\mu\text{m}$  的范围内。

5. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用在交替进行充电和放电的可充电电池中, 在操作充电或放电之前处于非使用状态的电极结构体的电极材料层具有一个表面粗糙度为 1 到 60  $\mu\text{m}$  的表面。

6. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中集电器具有一个表面设有至少一个突起部分, 并且所说的突起部分被一种金属氧化物覆盖, 该金属氧化物的电阻率大于集电器的构成材料的电阻率。

7. 根据权利要求 6 的电极结构体, 其中所述金属氧化物是从 Ni、Zn、Sn、和 In 组成的组中选出的一种或多种金属元素的氧化物。

8. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中颗粒基质材料的平均颗粒尺寸在 0.5 到 20  $\mu\text{m}$  的范围内。

9. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中颗粒基质材料包括在块状状态下的电阻率在  $1 \times 10^{-6}$  到  $1 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内的一种颗粒材料。

10. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中颗粒基质材料包括在块状状态下的电阻率在  $1 \times 10^{-5}$  到  $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  范围内的一种颗粒材料。

11. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中电极材料层包括 50%重量

或更多的颗粒基质材料。

12. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用作一个使用锂的氧化-还原反应的可充电电池的一个电极, 电极材料层的颗粒基质材料包括从 Si、Sn 和 In 构成的组中选择的一种或多种元素构成的颗粒材料。

13. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用作一个使用锌的氧化-还原反应的可充电电池的一个电极, 电极材料层的颗粒基质材料包括从氧化锌和锌合金构成的组中选择的一种或多种元素构成的颗粒材料。

14. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中颗粒基质材料包括一种颗粒材料, 该颗粒材料的表面被一个包括一种或多种金属元素的层覆盖。

15. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中除了颗粒基质材料, 电极材料层还包括一种导电辅助材料。

16. 根据权利要求 15 的电极结构体, 其中导电辅助材料包括一种含碳材料或金属材料。

17. 根据权利要求 15 的电极结构体, 其中电极材料层包括的导电辅助材料的量为 1 到 30% 重量。

18. 根据权利要求 15 的电极结构体, 其中导电辅助材料的形状为从球形、薄片形、细丝形、纤维形、尖钉形和针形构成的组中选择一个形状。

19. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中除了颗粒基质材料, 电极材料层还包括有机聚合物。

20. 根据权利要求 19 的电极结构体, 其中电极材料层包含有机聚合物的量为 2 到 20% 重量。

21. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中除了颗粒基质材料, 电极材料层还包括导电辅助材料和有机聚合物。

22. 根据权利要求 1 的电极结构体, 其中电极材料层的颗粒基质材料由金属锡材料或锡合金材料构成。

23. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中锡合金材料的锡元素含量

为 50%到少于 100%。

24. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中锡合金材料是 Sn 与从 Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Ag 和 Zn 构成的组中选择的一种或多种元素构成的合金。

25. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中金属锡材料或锡合金材料构成的颗粒基质材料平均颗粒尺寸为 0.5 到 60  $\mu\text{m}$ 。

26. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中金属锡材料或锡合金材料构成的颗粒基质材料的晶粒尺寸为 10 到 50nm。

27. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中电极材料层的孔隙率在 0.10 到 0.86 范围内。

28. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中电极材料层的孔隙率在 0.31 到 0.73 范围内。

29. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中电极材料层的密度在 1.00 到 6.56g/cm<sup>3</sup> 范围内。

30. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中电极材料层的密度在 2.00 到 6.00g/cm<sup>3</sup> 范围内。

31. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用在交替进行充电和放电的可充电电池中, 并且放电后在颗粒基质材料层的表面形成直径为 0.10 到 10  $\mu\text{m}$  的多个气孔。

32. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中所说的电极材料层的厚度在 5 到 500  $\mu\text{m}$  的范围内。

33. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用在交替进行充电和放电的可充电电池中, 在操作充电或放电之前处于非使用状态的电极结构体的电极材料层具有一个表面粗糙度为 1 到 60  $\mu\text{m}$  的表面。

34. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中所说的电极材料层包含从 C、N、O、F、和 S 组成的组中选出的一种或多种元素。

35. 根据权利要求 34 的电极结构体, 其中所述电极材料层包含从 C、N、O、F、和 S 组成的组中选出的所述一种或多种元素且所述一种或多

种元素具有这样的浓度分布—即在与所述集电器相对的所述电极材料层的一个层区域中所述一种或多种元素的浓度达到最大。

36. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中金属锡材料或锡合金材料构成的颗粒基质材料包括金属锡材料颗粒或锡合金材料颗粒, 在颗粒之间或颗粒表面上包含氧化锡。

37. 根据权利要求 22 的电极结构体, 其中除了颗粒金属锡基质材料或颗粒锡合金基质材料, 电极材料层还包含一种有机聚合物或/和含碳材料。

38. 根据权利要求 22 或 37 的电极结构体, 其中所说的电极结构体被用作一个使用锂的氧化-还原反应的可充电电池的一个阳极。

39. 根据权利要求 1 的电极结构体, 在包括形成于集电器上的电极材料层上具有一个包括 80 到 98% 重量的无机材料和 2 到 20% 重量的有机聚合物的附加层。

40. 根据权利要求 39 的电极结构体, 其中颗粒基质材料在 20℃ 体状态下的电阻率大于集电器构成材料的电阻率, 并且无机材料在 20℃ 体状态下的电阻率大于颗粒基质材料的所说的电阻率。

41. 根据权利要求 40 的电极结构体, 其中无机材料的电阻率在  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内。

42. 根据权利要求 40 的电极结构体, 其中无机材料的电阻率在  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内。

43. 根据权利要求 39 的电极结构体, 其中附加层的厚度在 1 到 30  $\mu\text{m}$  范围内。

44. 一种可充电电池, 包括至少一个阳极、一个阴极、和一种电解质, 在该可充电电池中通过所说的阳极活性材料的氧化-还原反应交替进行充电和放电, 其特征在于所说的阳极包括具有相对的表面的一个板状集电器和形成在所说的集电器所说的相对的表面的至少一个上的一个电极材料层, 所说的电极材料层包含 35% 重量或更多的平均颗粒尺寸为 0.5 到 60  $\mu\text{m}$  的颗粒基质材料, 该颗粒基质材料由从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg、和 Zn 所组成的组中选出的一或多种元素所组成。

45. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中电极材料层的孔隙率为 0.10 到 0.86。

46. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中放电后在颗粒基质材料层的表面形成直径为 0.10 到  $10\ \mu\text{m}$  的多个气孔。

47. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中所说的电极材料层的厚度在 5 到  $500\ \mu\text{m}$  的范围内。

48. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中在操作充电或放电之前处于非使用状态的阳极的电极材料层具有一个表面粗糙度为 1 到  $60\ \mu\text{m}$  的表面。

49. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中集电器具有一个表面设有至少一个突起部分, 并且所说的突起部分被一种材料覆盖, 该材料的电阻率大于集电器的构成材料的电阻率。

50. 根据权利要求 49 的可充电电池, 其中覆盖集电器的突起部分的材料是从 Ni、Zn、Sn、和 In 构成的组中选出的一种或多种元素的氧化物。

51. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中颗粒基质材料的平均颗粒尺寸在 0.5 到  $20\ \mu\text{m}$  的范围内。

52. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中颗粒基质材料包括在块状状态下的电阻率在  $1 \times 10^{-6}$  到  $1 \times 10^0\ \Omega \cdot \text{cm}$  范围内的一种颗粒材料。

53. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中颗粒基质材料包括在块状状态下的电阻率在  $1 \times 10^{-5}$  到  $1 \times 10^{-1}\ \Omega \cdot \text{cm}$  范围内的一种颗粒材料。

54. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中电极材料层包括 50% 重量或更多的颗粒基质材料。

55. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中颗粒基质材料包括从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg、和 Zn 构成的组中选择的一种或多种元素构成的颗粒材料。

56. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中所说的可充电电池是一个使用锂的氧化-还原反应的可充电电池, 电极材料层的颗粒基质材料包括从 Si、Sn 和 In 构成的组中选择的一种或多种元素构成的颗粒材料。

57. 根据权利要求 44 的可充电电池, 其中所说的可充电电池是一个

使用锌的氧化-还原反应的可充电电池，电极材料层的颗粒基质材料包括从氧化锌和锌合金构成的组中选择的一种或多种元素构成的颗粒材料。

58. 根据权利要求 44 的可充电电池，其中颗粒基质材料包括一种颗粒材料，该颗粒材料的表面被一个包括一种或多种金属元素的层覆盖。

59. 根据权利要求 44 的可充电电池，其中除了颗粒基质材料，电极材料层还包括一种导电辅助材料。

60. 根据权利要求 59 的可充电电池，其中导电辅助材料包括一种含碳材料或金属材料。

61. 根据权利要求 60 的可充电电池，其中电极材料层包括的导电辅助材料的量为 1 到 30% 重量。

62. 根据权利要求 59 的可充电电池，其中导电辅助材料的形状为从球形、薄片形、细丝形、纤维形、尖钉形和针形构成的组中选择一个形状。

63. 根据权利要求 44 的可充电电池，其中除了颗粒基质材料，电极材料层还包括有机聚合物。

64. 根据权利要求 63 的可充电电池，其中电极材料层包含的有机聚合物的量为 2 到 20% 重量。

65. 根据权利要求 44 的可充电电池，其中除了颗粒基质材料，电极材料层还包括导电辅助材料和有机聚合物。

66. 根据权利要求 44 的可充电电池，其中电极材料层的颗粒基质材料由金属锡材料或锡合金材料构成。

67. 根据权利要求 66 的可充电电池，其中锡合金材料的锡元素含量为 50% 到少于 100%。

68. 根据权利要求 66 的可充电电池，其中锡合金材料是 Sn 与从 Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Ag 和 Zn 构成的组中选择的一种或多种元素构成的合金。

69. 根据权利要求 66 的可充电电池，其中金属锡材料或锡合金材料构成的颗粒基质材料平均颗粒尺寸为 0.5 到 60  $\mu\text{m}$ 。

70. 根据权利要求 66 的可充电电池，其中金属锡材料或锡合金材料

构成的颗粒基质材料的晶粒尺寸为 10 到 50nm。

71. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中电极材料层的孔隙率在 0.10 到 0.86 范围内。

72. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中电极材料层的孔隙率在 0.31 到 0.73 范围内。

73. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中电极材料层的密度在 1.00 到 6.56g/cm<sup>3</sup> 范围内。

74. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中电极材料层的密度在 2.00 到 6.00g/cm<sup>3</sup> 范围内。

75. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中, 放电后在颗粒基质材料层的表面形成直径为 0.10 到 10 μm 的多个气孔。

76. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中所说的电极材料层的厚度在 5 到 500 μm 的范围内。

77. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中, 在操作充电或放电之前处于非使用状态的阳极的电极材料层具有一个表面粗糙度为 1 到 60 μm 的表面。

78. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中所说的电极材料层包含从 C、N、O、F、和 S 构成的组中选择的一种或多种元素。

79. 根据权利要求 78 的可充电电池, 其中从 C、N、O、F、和 S 构成的组中选择的一种或多种元素以一个增加了的浓度被包含在集电器相对侧面上电极材料层的一个层区域内。

80. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中金属锡材料或锡合金材料构成的颗粒基质材料包括金属锡材料颗粒或锡合金材料颗粒, 在颗粒之间或颗粒表面上包含氧化锡。

81. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中除了颗粒金属锡基质材料或颗粒锡合金基质材料, 电极材料层还包含一种有机聚合物或/和含碳材料。

82. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中所说的可充电电池是一个使用锂的氧化-还原反应的可充电电池。

83. 根据权利要求 66 的可充电电池, 其中所说的可充电电池是一个使用锂的氧化-还原反应的可充电电池, 包括充电状态的电极材料层的阳极具有一个包含其中的锂元素与包含在其中的锡元素的比率, 在 0.1 到 3.52 的范围内。

84. 根据权利要求 44 的可充电电池, 在包括形成于集电器上的颗粒基质材料的电极材料层上具有一个包括 80 到 98%重量的无机材料和 2 到 20%重量的有机聚合物的附加层。

85. 根据权利要求 84 的可充电电池, 其中颗粒基质材料在 20℃体状态下的电阻率大于集电器构成材料的电阻率, 并且无机材料在 20℃体状态下的电阻率大于颗粒基质材料的所说的电阻率。

86. 根据权利要求 85 的可充电电池, 其中无机材料的电阻率在  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内。

87. 根据权利要求 85 的可充电电池, 其中无机材料的电阻率在  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$  范围内。

88. 根据权利要求 84 的可充电电池, 其中附加层的厚度在 1 到 30  $\mu\text{m}$  范围内。

89. 一种制造电极结构体的方法, 其特征在于该方法包括至少在一个板状集电器的一个表面上形成一个电极材料层的步骤, 该电极材料层包含 35%重量或更多的颗粒基质材料, 该颗粒基质材料由从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg 和 Zn 所组成的组中选出的一或多种元素组成并具有 0.5 至 60  $\mu\text{m}$  的平均颗粒尺寸。

90. 根据权利要求 89 的方法, 其中控制形成的电极材料层, 使其具有 0.10 到 0.86 的孔隙率。

91. 根据权利要求 89 的方法, 其中通过涂覆在集电器上形成电极材料层。

92. 根据权利要求 89 的方法, 其中通过汽相沉积在集电器上形成电极材料层。

93. 根据权利要求 89 的方法, 其中通过电镀在集电器上形成电极材料层。

94. 根据权利要求 89 的方法, 其中电极材料层的颗粒基质材料由金属锡材料或锡合金材料构成。

95. 根据权利要求 94 的方法, 其中电极材料层具有 0.10 到 0.86 的孔隙率。

96. 根据权利要求 94 的方法, 其中电极材料层具有 0.31 到 0.73 的孔隙率。

97. 根据权利要求 94 的方法, 其中电极材料层的具有 1.00 到  $6.56\text{g/cm}^3$  的密度。

98. 根据权利要求 94 的方法, 其中电极材料层具有 2.00 到  $6.00\text{g/cm}^3$  的密度。

99. 根据权利要求 94 的方法, 其中集电器上电极材料层的形成通过利用在一种电解质溶液中的电化学反应的电镀进行。

100. 根据权利要求 99 的方法, 其中通过在电解质溶液中固定集电器作为阴极和反电极作为阳极, 并在所说的阴极和所说的阳极之间施加直流电流的电场、交流电流的电场、脉冲电流电场、或两种或多种这些电场的结合, 进行电镀, 从而处理集电器的至少一个表面。

101. 根据权利要求 99 的方法, 其中电解质溶液包含至少 0.001 到  $5\text{mol/liter}$  的 Sn 离子。

102. 根据权利要求 99 的方法, 其中电解质溶液包括从分别包含 Sn 溶解于其中的氯化物溶液、氟化物溶液、硫酸盐溶液、氰化物溶液、焦磷酸盐溶液、过氯酸盐、草酸盐溶液、钾锡酸盐溶液、钠锡酸盐溶液、和有机羧酸盐溶液构成的组中选择的一种含 Sn 溶液。

103. 根据权利要求 99 的方法, 其中进行电镀时电解质溶液的温度在 0 到  $85^\circ\text{C}$  范围内。

104. 根据权利要求 100 的方法, 其中作为阳极的反电极包括锡金属或锡合金。

105. 根据权利要求 100 的方法, 其中进行电镀时阴极电流强度在 1 到  $50\text{mA/cm}^2$ 。

106. 根据权利要求 100 的方法, 其中进行电镀时施加在阴极和阳极

之间的电压为 0.05 到 10V。

107. 根据权利要求 100 的方法，其中阴极和阳极之间的距离在 2 到 50cm 范围内。

108. 根据权利要求 100 的方法，其中阳极面积与阴极面积之比在 0.1 到 1 的范围内。

109. 根据权利要求 102 的方法，其中所述电解质溶液包含一种有机化合物，该有机化合物是从包括分散在其中的从 C、N、O、F、S 和 H 组成的组中选择的一种或多种元素的有机化合物中选出的。

110. 根据权利要求 109 的方法，其中有机化合物通过电镀结合到电极材料层中。

111. 根据权利要求 109 的方法，其中有机化合物包括一个适于导致电解聚合反应的单体。

112. 根据权利要求 111 的方法，其中单体导致进行电镀时阴极侧上的聚合反应。

113. 根据权利要求 109 的方法，其中电解质溶液包含一种分散于其中的材料。

114. 根据权利要求 112 的方法，其中含碳材料通过电镀被结合在电极材料层中。

115. 根据权利要求 99 的方法，其中电解质溶液包含一种分散于其中的表面活性剂。

116. 根据权利要求 100 的方法，其中对于电解质溶液，使用一种包含至少 0.001 到 5mol/liter 的 Sn 离子和一种包括从 C、N、O、F、S、和 H 构成的组中选择的一种或多种元素的材料电解质溶液，电解质溶液温度被保持在 10 到 50℃，Sn 或 Sn 合金制成的、并且其面积与阴极面积比率为 0.5 到 1 的材料被用作阳极，阴极和阳极之间的距离在 5 到 30cm 的范围内，阴极电流强度在 3 到 20mA/cm<sup>2</sup> 范围内，在阴极和阳极之间施加 0.05 到 10V 电压的情况下，直流电流电场、交流电流电场、脉冲电场、或两种或多种这些电场的结合被施加在阴极和阳极之间，从而在作为阴极的集电器上形成电极材料层。

117. 根据权利要求 94 的方法, 其中电极材料层在集电器上的形成通过利用溶液中的氧化-还原反应的化学镀进行。

118. 根据权利要求 117 的方法, 其中至少集电器的一个表面被在化学镀液中处理。

119. 根据权利要求 118 的方法, 其中化学镀液包括一种包含溶解于其中的至少一种还原剂、含 Sn 盐和络合剂的溶液。

120. 根据权利要求 118 的方法, 其中化学镀液包含分散于其中的一种包括从 C、N、O、F、S、和 H 构成的组中选择的一种或多种元素的材料。

121. 根据权利要求 118 的方法, 其中化学镀液包含分散于其中的一种有机化合物。

122. 根据权利要求 118 的方法, 其中一种有机化合物被分散在化学镀液中, 并且所说的有机化合物被结合到形成的电极材料层中。

123. 根据权利要求 118 的方法, 其中化学镀液包含一种溶解于其中的材料。

124. 根据权利要求 118 的方法, 其中含碳材料被分散在化学镀液中, 并且所说的含碳材料被结合到形成的电极材料层中。

125. 根据权利要求 118 的方法, 其中化学镀液包括一种溶液, 该溶液包含分散于其中的至少 0.01 到 2mol/liter 的一种含 Sn 盐、还原剂和络合剂, 还包含分散于其中的一种有机化合物或/和含碳材料。

126. 根据权利要求 94 的方法, 其中, 电极材料层形成后, 沉积在出现在电极材料层表面中的金属锡材料颗粒或锡合金材料颗粒表面上的氧化物材料被除去。

127. 根据权利要求 126 的方法, 其中, 通过利用碱性或酸性含水溶液的表面处理进行氧化物材料的除去。

128. 根据权利要求 94 的方法, 其中, 在电极材料层形成后, 一个干燥电极材料层的步骤被进行。

129. 根据权利要求 94 的方法, 其中, 在电极材料层形成后, 进行一个电极材料层按压处理步骤。

**130.** 一种用于制造可充电电池的方法，该可充电电池包括至少一个阳极、一个阴极、和一种电解质，在该可充电电池中通过所说的阳极活性材料的氧化-还原反应交替进行充电和放电，其特征在于所说的方法包括通过至少在一个板状集电器的一个表面上形成一个电极材料层而形成作为所述阳极的一个电极结构体的步骤，所述电极材料层包含 35%重量或更多的一种颗粒基质材料，该颗粒基质材料由从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg 和 Zn 所组成的组中选出的一或多种元素组成并具有 0.5 到 60  $\mu\text{m}$  的平均颗粒尺寸。

**131.** 根据权利要求 130 的方法，其中可充电电池是使用锂的氧化-还原反应的可充电电池。

**132.** 根据权利要求 130 的方法，其中可充电电池是使用锌的氧化-还原反应的可充电电池。

## 电极结构体、可充电电池及其制造方法

本发明涉及一种改进的电极结构体和具有所说的电极结构体的可充电电池。更具体地，本发明涉及具有特殊电极材料层的一种改进的电极结构体，适用于特别是可充电电池，如可充电锂系列电池和可充电锌系列电池（这些可充电电池在以下将被简单地称为可充电电池）；以及具有所说的电极结构体的可充电电池，该电池总是高度安全和稳定地显示出优良的电池特性，同时防止发生锂或锌枝晶在重复充放电周期上的生长，并且它具有一个延长的循环寿命（延长的充放电循环寿命）。

本发明还涉及用于制造所说的电极结构的方法和制造所说的可充电电池的方法。

近年，由于温室效应，大气  $\text{CO}_2$  水平的增加已经预示导致地球温度的增加。

在蒸汽动力发电的情况下，为了满足对供电量日益增加的社会需求，以煤和石油为代表的化石燃料的增加量正在被消耗用于发电。同时，从蒸汽发电厂排出的废烟气量也已经连续增加，并因此增加了空气中温室气体如二氧化碳气体的量。这导致地球变暖现象。为了防止地球变暖现象进一步发展，一些国家已经禁止再建设蒸汽发电厂。

在这些情况下，为了有效地利用发电机，提出了使用负载调整，可充电电池被安装在那里，夜间不用的剩余电能，所谓的倾销电力，被存储在这些可充电电池中，如此存储的电能供白天电力需求增加时使用，从而依据其负载发电机被均衡。

近年来，不排除任何空气污染物如  $\text{CO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、碳氢化合物及类似物、对气氛有较低影响的电力汽车被发展。对于这种电力汽车，日益迫切需要发展高性能的可充电电池，这种可充电电池具有高能量

密度，能够有效地用于汽车中。

另一方面，也日益迫切需要发展一种小型、重量轻、高性能的可充电电池，用作便携式设备如小型个人计算机、字处理器、随身听、移动电话的电源。

对于这种可充电电池，已经提出各种摇椅型锂离子电池，在这种电池中，一种含碳材料如石墨适于在电池充电反应中在碳原子构成的六节（six-membered）网络平面的嵌入位置处嵌入锂离子，被用作阳极材料，一种适于在电池充电反应中从嵌入中脱离所说的锂离子的锂嵌入化合物被用作阴极材料。一些这种锂离子电池已经被实际应用。但是，在任何一种锂离子电池中，理论上能够被阳极嵌入的锂的量仅为每碳原子的  $1/6$ 。因此，使用这种电池设计，与金属锂作为阳极活性材料的最初的锂电池相比，不能够获得一种具有高能量密度的理想的可充电电池。

而且，在这种锂离子电池中，当被阳极嵌入的锂的量大于理论量或充电在高电流密度的状况下进行，将会有有一个不可避免的问题，即在充电操作期间锂离子以枝晶态沉积（即以枝晶的形式）在包括含碳材料的阳极上。这将会在重复充放电循环时造成阳极和阴极之间的内部短路，不能获得充足的充放电循环寿命。此外，使用普通含水系列电解质溶液的电池的情况下，难于通过这种高电流密度进行充电操作。

现在，已经提出了金属锂被用作阳极的可充电锂电池，在它们所显现出的高能量密度方面被广为关注。然而，由于其充放电循环寿命极短，这种可充电电池没有被实际应用。其通常认为主要原因如下所述。作为阳极的金属锂与杂质如包含在电解质溶液中的水或有机溶剂反应，形成一个绝缘膜或/和作为阳极的金属锂具有一个不规则表面，电场会聚在该部分表面，这些因素导致在重复充放电循环时产生锂的枝晶，造成阳极和阴极之间的内部短路。结果可充电电池的充放电循环寿命被极大地缩短。

当锂枝晶形成，使得阳极和阴极内部短路，电池所具有的能量在内

部短路部分被迅速耗尽。这就产生了问题，电池被加热或电解质的溶剂由于受热分解而产生气体，造成电池内部压力增加。这些问题造成可充电电池的破坏或/和电池寿命的缩短。

锂合金如锂-铝合金作为可充电锂电池阳极的使用已经被提出，作为抑制锂与包含在电解质溶液中的水或有机溶剂反应的方法，以防止锂枝晶形成。但是，由于下述原因，该方法不实用。锂合金难于制造成螺旋形状，因此，难以制造一种螺旋-盘绕圆柱状可充电电池。因而，对于获得的可充电电池，难以获得一个理想的充放电循环寿命，并且该可充电电池难以获得一个类似于金属锂作为阳极的最初电池的理想能量密度。

日本未审查专利公开 NO 64239/1996 、 62464/1991 、 12768/1990 、 113366/1987 、 15761/1987 、 93866/1987 和 78434/1979 公开了各种金属，即 Al 、 Cd 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Pb 、 和 Bi ，作为适于在可充电电池中当电池被充电时与锂形成一种合金的金属，和这些金属、这些金属的合金、或这些金属与锂的合金被用作阳极的可充电电池。

然而，这些文件没有详细描述电极的结构。并且在这些文件中公开的任何可充电电池具有以下问题：当任何合金材料被制成平板状例如通常被用作可充电电池的一个电极的箔状，并被用作可充电电池的一个电极，在此电极中锂被用作一种活性材料，有助于电极材料层中电池反应的一部分表面面积相对较小，并且因此充放电循环难于通过大电流进行。而且，对于任何前述合金材料被用作阳极的可充电电池，具有如下所述的问题。由于锂合金，阳极体积在充电时膨胀，放电时收缩，从而阳极表面根据体积重复变化。因此，阳极的趋势是被最终变形和破裂。并且当充放电循环在一个长时间上被重复时，在最坏的情况下，阳极被转换成粉末化状态，具有一个增加的阻抗，导致缩短充放电循环寿命。因而，在上述日本文件中公开的可充电电池都没有被投入实际应用。

日本未审查专利公开 NO.202675/1985 提出了一种可充电电池的阳

极, 在此电池中使用非水电解质, 所说的阳极是一种具有一个提高的空隙率的阳极, 通过提供一种包括给定的金属或合金粉末、溶于溶剂的粘结剂和填充剂的成分, 把所说的成分压模到一个物体内部, 并把所说的物体浸入一种溶剂以溶解包含在其中的填充剂, 获得此提高的空隙率。此文件描述了在其中使用了所说的阳极的可充电锂电池, 此电池提供了一个在超过  $2\text{mA}/\text{cm}^2$  的较高电流密度时的提高了的充放电容量。但是, 此日本文件没有描述电池的充放电循环寿命。

第 8 届锂电池国际会议上的扩展摘要 WED-02 ( pp.69-72 ) ( 以下称之为文件 WED-02 ) 描述了, 通过在作为集电器的直径  $0.07\text{mm}$  的铜线上电化学沉积 Sn 材料或 Sn-合金材料, 能够形成一个具有一个沉积层的电极, 沉积层包括具有  $200$  到  $400\text{nm}$  小粒子尺寸的颗粒锡材料, 具有  $3\mu\text{m}$  薄的厚度的这种沉积层的电极和含有锂材料的一个反电极被用在一个电池中, 此电池具有一个提高了的充放电循环寿命。文件 WED-02 进一步描述了在测量中, 充电被通过一个  $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度进行到  $1.7\text{Li}/\text{Sn}$ , 一个根据前述方式制备的具有沉积在由直径  $0.07\text{mm}$  铜线构成的集电器上的颗粒尺寸  $200$  到  $400\text{nm}$  的细颗粒锡材料层的电极, 一个包括  $\text{Sn}_{0.91}\text{Ag}_{0.09}$  合金的电极和一个包括  $\text{Sn}_{0.72}\text{Sb}_{0.28}$  合金的电极在充放电循环寿命方面大于一个以上述同样方式具有通过在直径  $1.0\text{mm}$  铜线构成的集电器上沉积 Sn-合金获得的颗粒尺寸  $2000$  到  $4000\text{nm}$  的粗颗粒锡材料层的电极, 分别约 4 倍、约 9 倍、以及约 11 倍。但是, 在文件 WED-02 中, 测量的结果是通过如上所述使用锂金属作为反电极获得的。文件 WED-02 没有对在实际电池结构中测量的结果作任何描述。并且具有颗粒尺寸  $200$  到  $400\text{nm}$  的细颗粒锡层的前述电极是一个通过把 Sn 材料或 Sn-合金材料电化学地沉积在直径  $0.07\text{mm}$  的铜线上制备的电极。因此, 此电极不能在实际可充电电池中使用。而且, 具有颗粒尺寸  $2000$  到  $4000\text{nm}$  的粗颗粒锡层的前述电极是一个通过在直径  $1.0\text{mm}$  的铜线上沉积 Sn-合金材料获得的电极。可以理解, 此电极在充放电循环寿命方面明显较差。

日本未审查专利公开 NO 190171/1993 、 47381/1993 、

114057/1988 和 13264/1988 描述了可充电电池，在此电池中，各种锂合金被用作阳极，并且防止了枝晶的产生，从而在充电效率和充放电循环寿命上具有一个提高。

类似地，日本未审查专利公开 NO 234585/1993 描述了一种可充电电池，具有一个包括锂金属的阳极，阴极表面被均匀地附着有难以与锂形成一种金属间化合物的粉末材料，防止了枝晶的生长，从而提高了充电效率和充放电循环寿命。

然而，在这些公开文件中描述的任何可充电电池中的电极都不足以达到要求，特别是在电池寿命方面。

《应用电化学杂志》（Journal of Applied Electrochemistry），22，620-627（1992）公开了一种可充电锂电池，在此电池中阳极有铝箔构成，铝箔具有一个应用蚀刻处理的表面。但是，在此文件中公开的可充电锂电池的缺陷在于当充放电在普通可充电电池的标准使用状况下被重复时，铝箔被重复膨胀和收缩，最终破裂，导致电流收集性能降低，其中，枝晶的生长易于发生。因此，对于在此文件中描述的可充电锂电池，难以具有一个实际可用充放电循环寿命。

普通可充电锂电池中的上述情况类似于普通可充电锌系列电池，包括镍锌电池和可充电锌-氧（或锌-空气）电池。也就是说，在这些锌系列电池的任何电池中，缺陷是在重复充放电循环中易于产生锌枝晶，锌枝晶作为阳极结构经常产生被生长，刺穿隔膜，导致锌阳极和阴极之间的内部短路，从而充放电寿命被缩短。

因而，对改进的、高度可靠的可充电电池的要求增加，该可充电电池具有较高能量密度（或充电能量密度）和延长了的充放电循环寿命。

这里和以下的术语“可充电电池”的意义包括可充电锂电池，在此电池中，与起因于充放电的锂氧化-还原反应相一致的嵌入-脱嵌反应被使用，和锌用作阳极的可充电锌系列可充电电池。

这里可充电锂电池包括含碳材料用作阳极的可充电锂电池。这里可充电锌电池包括可充电镍-锌电池、可充电锌-氧电池和可充电溴锌电池。

从现有技术中的上述结构来看，本发明已经被完成。

本发明的一个目的是提供一种电极结构体，在此电极结构体中，包括锂或锌的阳极活性材料被使用，该电极结构体可理想地用在可充电电池中，具有所说的电极结构体的可充电电池具有一个较高的能量密度和一个延长的充放电循环寿命。

本发明的另一个目的是提供一种电极结构体，该电极结构体具有一个电极材料层，此电极材料层包括 35%重量或更多的颗粒基质（host matrix）材料，此颗粒基质（host matrix）材料包括平均颗粒尺寸为 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  的基质材料颗粒，形成在板状集电器的表面或相对的表面。

本发明的在一目的是提供一种可充电电池，包括至少一个阳极、一个阴极和一种电解液，并且在此电池中，充放电被通过一种阳极活性材料的氧化-还原反应操作，

其中所说的阳极包括一个电极结构体，该电极结构体具有一个电极材料层，此电极材料层包括 35%重量或更多的颗粒基质（host matrix）材料，此颗粒基质（host matrix）材料包括平均颗粒尺寸为 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  的基质材料颗粒，形成在板状集电器的表面或相对的表面。

为了简单起见，在本发明中包括基质材料颗粒这种比平均颗粒尺寸的颗粒基质材料在下文中将被简单地称为“颗粒基质材料”或“基质材料颗粒”。

图 1 是一个示意性截面图，示出了根据本发明的一种电极结构体的构造的一个例子。

图 2（a）和 2（b）是示意性截面图，示出了用在本发明中的集电器的结构和在形成一个电极材料层的情况下所说的集电器的处理。

图 3 是一个示意性截面图，示出了根据本发明一个电极结构体的颗粒基质材料的结构的一个例子。

图 4 是一个示意性截面图，示出了根据本发明的一种电极结构体的

构造的另一个例子。

图 5 是一个曲线图,示出了金属锡或锡合金的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸、使用这些材料的可充电电池的寿命、和所说的可充电电池的充电-和-放电库仑因子 (Coulomb efficiencies) 之间的关系。

图 6 是一个曲线图,示出了每个包括一种颗粒锡基质材料或类似物的层的密度和空隙率与可充电电池的寿命和电池容量之间的关系,每个可充电电池具有一个电极结构体,此电极结构体具有一种所说的层。

图 7 是一种电镀装置的示意图。

图 8 是用于通过电镀在一个集电器上形成一个层的一种装置的示意图。

图 9 (a) 和 9 (b) 是示意图,用于解释当用在可充电电池中时,在根据本发明的电极结构体中充电时不产生裂缝的结构。

图 9 (c) 和 9 (d) 是示意图,用于解释当用在可充电电池中时,在包括较薄基质材料颗粒的对比电极结构体中充电时不产生裂缝的结构。

图 10 是一个示意性截面图,示出了根据本发明的一个电极结构体的结构的另一个例子。

图 11 是一个示意性截面图,示出了根据本发明的可充电电池的一个例子的基本结构。

图 12 是一个示意性截面图,示出了根据本发明的单层结构型平板电池(或硬币状电池)的一个例子。

图 13 是一个示意性截面图,示出了根据本发明的螺旋-缠绕圆柱电池。

图 14 是一个示意性立体图,示出了根据本发明的棱柱电池的一个例子。

图 15 是一个示意性截面图,示出了用于测量电极材料层的电阻抗的测量装置。

图 16 的一个表,包括在后面将被描述的例子和参考例子中获得的

XRD 衍射图案。

图 17 到 20 是 SEM 显微照片（200 倍、1000 倍、3000 倍、20000 倍），每个显微照片示出了在本发明的一个例子中的一个电极结构体（进行充电之前的未使用状态下）的表面状态。

图 21 到 24 是 SEM 显微照片（200 倍、1000 倍、3000 倍、20000 倍），每个显微照片示出了在本发明的一个例子中的一个电极结构体（进行充放电循环之后）的表面状态。

图 25 是一个 SEM 显微照片（200 倍），示出了在本发明的一个参考例子中的一个电极结构体（进行充电之前的未使用状态下）的表面状态。

图 26 是一个 SEM 显微照片（200 倍），示出了在本发明的一个参考例子中的一个电极结构体（进行充放电循环之后）的表面状态。

本发明进行的实验性研究是为了解决在普通可充电电池中发现的阳极特性造成的上述缺陷，在此普通可充电电池中使用锂或锌的氧化-还原反应。结果，获得了一个发现：实现理想可充电电池（在此电池中使用锂或锌的氧化-还原反应）的电极结构体具有一个电极材料层，此电极材料层包括 35% 重量或更多的颗粒基质（host matrix）材料，此颗粒基质（host matrix）材料包括平均颗粒尺寸为 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  的基质材料颗粒，形成在板状集电器的表面或相对的表面，该理想可充电电池消除了如上所述现有技术中的缺陷，并具有一个高电池容量、高能量密度和延长的循环寿命（即，延长的充放电循环寿命）。

本发明中的“平均颗粒尺寸”指给定颗粒基质材料的构成颗粒的大小的平均值，通过扫描电子显微镜（SEM）观测颗粒基质材料的构成颗粒，获得其平均值。

这里，如前所述，前述文件 WED-02 描述了一个提高了充放电寿命的电池，在此电池中使用的一个电极包括一个电化学地沉积在直径 0.07mm 铜线上的 20 到 400nm 小颗粒尺寸的细颗粒锡或锡合金材料层。在此情况下，可以理解，一个非常细的铜线（直径 0.07mm）被用作集电器。并且根据文件 WED-02 的描述，可以理解，在使用直径 1mm

的相对较粗的铜线作为集电器的情况下，颗粒尺寸 2000 到 4000nm 的粗颗粒锡或锡合金材料层沉积在其上，具有这种沉积在直径 1mm 的铜线上的颗粒尺寸 2000 到 4000nm 的粗颗粒材料层的电极被用在一个电池中，此电池在充放电循环寿命方面是低劣的。在此连接下，考虑到根据文件 WED-02 公开是技术，难以实现一种实际可用的电极，能够使可充电电池具有满意的充放电循环寿命，此实际可用的电极包括一个电化学地沉积在具有较大面积的普通板状集电器上的 200 到 400nm 小颗粒尺寸的细颗粒锡或锡合金材料层。而且，根据 WED-02 的描述，可以理解，沉积在直径 0.07mm 的铜线上的颗粒尺寸 200 到 400nm 的细颗粒锡或锡合金材料层的厚度是非常薄的（约  $3\mu\text{m}$ ）。从存储在颗粒尺寸 200 到 400nm 的在这个很薄的锡或锡合金材料层中的锂的量计算的电极每单位面积的充电容量没有达到实际可接收的水平。

如上所述，根据本发明的电极结构体包括颗粒材料层（作为电极材料层），其构成颗粒被控制，具有如上所述的比平均颗粒尺寸，形成在面积大的板状集电器上。此电极材料层是一个相对均匀的层，在集电器的大面积上具有轻微的不平。当电极结构体被用作可充电电池中的一个电极时，当颗粒基质材料参加电池反应时，电极材料层的颗粒基质材料的表面面积被扩大。特别是，当电极结构体被用作利用锂或锌的氧化还原反应的可充电电池中阳极时，电池反应结果是，一个阳极活性材料被保持在包括基于操作充电的颗粒基质材料的电极材料层中，以及所说的阳极活性材料被从电极材料层释放。关于阳极的电极材料层的表面面积的电流密度能够被减小，从而，关于阳极表面面积的电化学反应逐渐、均匀地进行。特别是，电极材料层体积的膨胀和收缩之间的比率能够由于在充放电反应中阳极活性材料从电极材料层的引入和释放而被减小，导致充放电效率和电池容量以及阳极，即，电池寿命（充放电循环寿命）的延长都得以提高。

在本发明中，当作为阳极层的电极材料层的空隙率被优选，同时，其构成颗粒被控制到如上所述的比平均颗粒尺寸时，即使当由于活性材料（此情况下一种阳极活性材料）的一个离子在充放电循环被重复

几次的开始阶段从电极材料层的引入和释放而使电极材料层交替膨胀和收缩时，电极材料层表面不破裂。

在本发明中术语“空隙率”是基于下述情况。一个电极材料层具有一个上包绕表面和一个底表面形成的空间，底表面与集电器表面接触，在集电器上设有所说的电极材料层，其中该空间被给定的基质材料颗粒填充，同时填充在电极材料层中的所说的颗粒之间有未填充的孔隙。未填充孔隙的总体积与电极材料层的真实体积的比率被定义为电极材料层空隙率。

空隙率 A 能够通过下述等式 (1) 和 (2) 获得。

$$V = \sum (w_i / d_i) \text{ ——— (1)}$$

$$A = (V' - V) / V' \text{ ——— (2)}$$

在这些等式中，

$V'$  是一个电极材料层的体积 (厚度 × 面积)，由一个上包绕表面和一个底表面形成的空间，底表面与集电器表面接触，在集电器上设有所说的电极材料层，其中该空间被给定的基质材料颗粒填充，同时填充在电极材料层中的所说的颗粒之间有未填充的孔隙，

$w_i$  是所说的基质材料颗粒的一个重量，

$d_i$  是所说的基质材料颗粒的一个比重 (一个真实密度)，

$V$  是在所说的电极材料层中被所说的基质材料颗粒占用的真实体积。

电极材料层的重量 ( $W$ ) 是基于等式  $W = \sum w_i$  (在基质材料颗粒是一种材料的情况下， $W = w$ )，体密度  $d' = W / V'$ 。

在本发明中术语“活性材料”是在可充电电池中充放电时用于电化学反应 (特别是，重复电化学反应) 的材料的一个普通名字。除了上述材料，活性材料还包括其他材料，只要所说的材料本身能够用于上述反应。特别是，在可充电锂电池的情况下，充电时，作为阳极活性材料的锂元素被保持在阳极侧，并溶入电解质溶液，从而放电时转换成锂离子。在可充电锌电池的情况下，放电时锌元素作为阳极活性材料与氢氧离子反应，生成氢氧化锌或氧化锌。

在本发明的优选实施例中，形成板形集电器的电极材料层（包括35%重量或更多的平均颗粒尺寸为0.5到60 $\mu\text{m}$ 的颗粒基质材料）被控制，使其空隙率范围在0.10到0.86。当如此构成的电极结构体被用在可充电电池中时，包括电池容量、能量密度和循环寿命（充放电循环寿命）的电池特性被进一步提高。

在另一个实施例中，电极材料层被如此设计：放电后，直径在0.10到10 $\mu\text{m}$ （包括在此范围内的最大和最小值）范围内的多个孔形成在其表面，或其厚度在5到500 $\mu\text{m}$ 的范围内。此外，理想的电极材料层在既不充电也不放电的非使用状态下被操作，以控制使其具有一个表面，此表面具有1到60 $\mu\text{m}$ 的不均匀度。

下面，将在结构和构成方面以及电极结构体的制备方面对本发明的电极结构体进行详细描述。

图1是一个示意性截面图，示出了根据本发明的一种电极结构体的一个例子。

图1所示的电极结构体10包括一个层102（电极材料层），层102包括35%重量或更多、平均颗粒尺寸0.5到60 $\mu\text{m}$ 、形成在集电器100的一个表面上的基质材料颗粒101（下面将称之为“颗粒基质材料”或“基质材料颗粒”）。在图1中电极材料层102仅提供集电器100的一个相对表面。这不是限制性的。电极材料层102被设置在集电器100的每一个相对表面上是可能的。

集电器100用于提供电流，从而它能够被有效地耗尽用于充电时的电极反应。它还用于收集放电产生的电流。用在可充电电池阳极中的集电器100的理想构成材料具有高电导率，并且在电池反应中不活跃。这种材料的具体优选例是Cu、Ni、Fe、Ti和两种或多种这些材料的合金如不锈钢。

集电器100为板状。对于板状及其厚度，这里没有特殊的限定。板状可以是厚度约100 $\mu\text{m}$ 或更薄的箔状形式。此外，集电器可以包括分别为板状的网状结构、多孔状海绵结构、冲孔金属结构或金属拉网结构。

对于集电器 100 的表面,有时具有微小的突起如裂痕或类似物,这是在制造过程中由辊或类似物产生的。希望这种突起被一种合适的氧化物覆盖,这种氧化物具有比集电器的构成材料高的阻抗。这种氧化物的具体例子是从 Ni、Zn、Sn、和 In 构成的组中选择的一种或多种元素的氧化物。在具有一个大比表面的细颗粒材料被用作电极材料层 102 的基质材料的情况下,或在电极材料层 102 通过例如电镀或涂覆形成的情况下,当集电器 100 在与电极材料层 102 接触的表面上具有上述的微小突起时,希望这些突起至少基本上被上述氧化物覆盖。当电极结构体被用在可充电电池中时,为了用氧化物以此方式覆盖集电器的突起,提供下面将被描述的优越性。由于充电时电场会聚在突起上,一种活性材料理想地被防止沉积在突起(是可导电的)上。从而防止了重复充放电循环时活性材料枝晶的产生和生长,防止了电池内部短路的产生,延长了电池的充放电循环寿命。

图 2 (a) 和 2 (b) 示出了微小突起出现在图 1 中集电器 100 表面上的情况下的一个实施例,突起被如上所述处理,然后形成电极材料层,电极材料层的构成基质材料颗粒被按希望控制。在此实施例中,一种给定的金属氧化物 104 沉积在偶然产生(如上所述)在集电器 100 表面上的每一个微小突起 103 上,从而氧化物覆盖每一个微小突起[见图 2 (a)],然后颗粒基质材料 101 沉积于其上[见图 2 (b)],从而形成一个电极材料层 102。通过使集电器 100 表面上的微小突起 103 为高阻抗和以此方式形成电极材料层 102,由此制造的电极结构体被用作可充电电池中的阳极,阳极表面具有少量突起,电场会聚在那里。因此,当可充电电池是可充电锂电池或可充电锌电池时,理想地防止了产生锂或锌枝晶,或者当枝晶应当产生时,理想地防止了所说的枝晶的生长,即使在长时间重复充放电循环时。

用上述氧化物覆盖集电器的微小突起可以例如以下述方式进行。作为阴极的集电器和作为阳极的反电极被浸入电解质溶液,此电解质溶液包括从硝酸镍、硝酸锌、硝酸钼和硝酸锡构成的组中选择一种或多种硝酸盐的水溶液,然后进行电解反应,其中电解反应中电解质的量

被按要求控制，以在集电器的微小突起上沉积给定的金属氧化物，从而用沉积的氧化物覆盖微小突起。

下面将对基质材料 101 和电极材料层 102 进行描述。

在电极结构体 10 中，实际用于电化学反应中的电极材料层 102 包括如上所述的平均颗粒尺寸 0.5 到  $60\mu\text{m}$  的 35% 重量或更多的颗粒基质材料 101（或基质材料颗粒）。在优选实施例中，颗粒基质材料 101 平均颗粒尺寸为 0.5 到  $20\mu\text{m}$ 。一种合适的材料被用作颗粒基质材料 101，在  $20^\circ\text{C}$  时该材料的比体电阻（电阻抗）优选范围是  $1 \times 10^{-6}$  到  $1 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$  或最优选范围是  $1 \times 10^{-5}$  到  $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。更优选的是，电极材料层 102 包含 50% 重量或更多的颗粒基质材料 101。用作颗粒基质材料 101 的这种材料能够包括从 Si、Ge、Sn、Pb、In、Mg、和 Zn 构成的组中选择的一种或多种元素构成的材料，可用作可充电锂电池或可充电锌电池中的阳极组分。两种或多种这些元素的合金或混合物也能够被使用。特别是，当电极结构体被用在可充电锂电池中时，颗粒基质材料被理想地包括从 Si、Sn 和 In 构成的组中选择的一种或多种元素合成的一种材料。当电极结构体被用在可充电锌电池中时，颗粒基质材料被理想地包括从氧化锌和锌合金构成的组中选择的一种或多种材料。

颗粒基质材料（101）理想地被包含一种金属的一个层覆盖，该金属不同于包含在颗粒基质材料中的金属。

图 3 是一个示意性截面图，示出了此情况下的基质材料颗粒（对应于图 1 所示的一种基质材料颗粒）的一个例子。在图 3 所示的此实施例中的基质材料颗粒 101 包括一个芯部分 105，芯部分 105 具有一个被金属 106 覆盖表面。覆盖金属 106 用于帮助颗粒 101 之间的电子传导。

在 Sn 被用作电极结构体中颗粒基质材料（101）的情况下，（i）包括金属 Sn 或 Sn-合金颗粒（或粉末）的结构表面被从 Cu 和 Ag 构成的组中选择的一种或多种金属部分地覆盖；（ii）包括 Ni 颗粒（或粉末）的结构表面被金属 Sn 部分地覆盖；（iii）由 Sn 和从 Cu、

Ni、Ag、Sb、Bi 以及 Zn 构成的组中选择的一种或多种金属构成一种合金颗粒（或粉末），可能使用包括此合金颗粒（或粉末）的结构。根据任何这种结构，能够防止利用锂或锌的氧化-还原反应的可充电电池中的阻抗增加，从而防止了充放电效率降低。

如上所述，可以获得结构（i）和（ii）的任何结构。例如，可以以下述方式获得结构（i）。Sn 颗粒（或粉末）被浸入一种化学镀液并被用在利用电离趋势不同的还原反应或替代反应中，或 Sn 或 Sn-合金颗粒（或粉末）被浸入一种 Cu 或 Ag 盐水溶液并被用在替代反应中，从而获得表面被 Cu 或 Ag 覆盖的 Sn 或 Sn-合金颗粒（粉末）。以与结构（i）情况下相同的方式获得结构（ii）。

在 Si 被用作电极结构体中颗粒基质材料（101）的情况下，希望使用一种结构，包括其表面被从 Cu、Ni、Ag、和 Sn 构成的组中选择的一种或多种金属部分地覆盖的 Si 颗粒（或粉末）。前述 Si 的纯度可以小于 99%。在此情况下，其优越性在于能够通过这种相对便宜的材料获得一种基质材料，作为电极材料层的构成组分，导致减少可充电电池的制造费用。

而且，希望前述 Si 包含一种杂质，包括从 Al、Ca、Cr、Fe、Mg、Mn、和 Ni 构成的组中选择的一种或多种元素。在此情况中，电极材料层 102 的电阻抗能够被进一步减少。结果，能够防止利用锂或锌氧化-还原反应的可充电电池中的阻抗增加，结果防止了电池充放电效率的降低。

例如，以下述方式，能够获得其表面被 Cu、Ag 或类似物覆盖的上述 Si 颗粒。使 Si 颗粒（或粉末）表面粗糙，包含 Sn-离子的 Sn 胶体沉积在粗糙表面上，接着由 Pd 替代沉积的 Sn，并使用 Si 颗粒表面上的 Pd 作为催化剂，通过无电还原反应，Si 颗粒表面被 Cu 或 Ag 覆盖。

通过这种如上所述水溶液获得的颗粒（Sn 或 Sn-合金、Ni、Si、或 In）的表面或通过往往沉积于薄氧化物膜、具有较低熔点的 Sn、Pb 或 Zn 的一种成分构成的颗粒的表面易于形成一个薄氧化物膜，从

而覆盖该表面。因而，希望在包括这种颗粒的层形成之前或之后，这种覆盖氧化物膜通过还原处理或利用酸的表面处理被除去，从而提高了作为电极材料层的性能，特别是作为阳极的性能。

顺便说，当阳极活性材料为 Zn 时，希望电极结构体的颗粒基质材料（101）包括从合金和锌氧化物构成的组中选择的一种材料，所说的合金包括 Zn 和从 Cu、Ni 和 Ag 构成的组中选择的一种或多种金属。

电极材料层 102 可以是仅由颗粒基质材料 101 和所要求的其他无机材料一起构成的一个层。在此情况下，作为电极材料层的该层具有低电阻抗。当具有此电极材料层的电极结构体被用作使用锂或锌的氧化-还原反应的可充电电池中的阳极时，该电池的内部阻抗能够被缩短，导致充放电效率的增加。

对于包括如上所述的这种粉末基质材料（101）的电极材料层（102），可能由作为基质材料的一种给定的启动材料和一种合适的导电辅助材料构成的混合物形成，从而帮助并提高基质材料的颗粒之间或基质材料和集电器之间的电子传导。对于这里使用的导电辅助材料，优选范围是 1 到 30% 重量。

导电辅助材料的具体例子是含碳材料和金属材料。这种含碳材料包括无定形碳材料，如乙炔黑和 ketjen 黑、和石墨。这里使用的含碳材料不仅用于帮助基质材料颗粒之间的电子传导，还用于提高电极材料层 102 的物理强度。此外，在电极材料层 102 的形成中，例如，在作为基质材料的低熔点金属粉末如 Sn、Pb、或 Zn 和一种包括给定的金属材料的导电辅助材料被球磨机或类似装置机械混合的情况下，含碳材料用于防止所说的粉末材料被熔成一团。这种情况下作为导电辅助材料的金属材料包括 Cu、Ni、Ag、Ti、和 Fe。

对于导电辅助材料的结构，可以是球形、薄片形、细丝形、纤维形、尖钉形、或针形。此外，也可以采用包括两种或多种这些形式的结合的结构。使用具有这些结构中任何结构的导电辅助材料提高了形成电极材料层 102 时的填充密度，导致电极材料层低阻抗。

电极材料层 102 包括添加了一种有机聚合物的一种混合物。在此情况下，电极结构体的柔性被提高。此外，还有其他的优越性，如即使在其被旋转缠绕的情况下包括电极结构体的电极不会层剥离；在包括电极结构体的阳极由于重复充放电循环而被重复膨胀和收缩的情况下，有机聚合物膨胀和收缩避免了由于电极材料层被从集电器剥离造成的电池性能的破坏。

在如上所述导电辅助材料被结合到电极材料层 102 中的情况下，希望使用上述有机聚合物作为颗粒基质材料 101 和导电辅助材料的粘结剂。为了保持操作充电时活性材料尽可能大的量，希望包含在电极材料层 102 中的上述有机聚合物的量在 2%重量到 20%重量的范围内。

要求使用的有机聚合物稳定，从而它不会在可充电电池中的电解质溶液中溶解或分解，在此可充电电池中该电极结构体被用作阳极。

在该电极结构体被在可充电锂电池的情况下有机聚合物的具体例子是聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、纤维素如羧甲基纤维素、和氟树脂如聚二氟乙烯和四氟乙烯聚合物。在该电极结构体被在可充电锌电池的情况下有机聚合物的具体例子是，除了可充电锂电池情况下列出的那些有机聚合物外，还有纤维素如羧甲基纤维素、聚乙烯醇、和聚氯乙烯。

图 4 是一个实施例的示意性截面图，在此实施例中，除了图 1 所示电极结构体的电极材料层中颗粒基质材料 101 外，前述导电辅助材料和前述有机聚合物被使用。

在此例子中电极材料层 102 包括，除了颗粒基质材料 101、包括有机聚合物的粘结剂 107、作为导电辅助材料的球形含碳材料 108、作为导电辅助材料的球形金属材料 109、和作为导电辅助材料的薄片形金属材料 110。

当电极结构体 10 被用作可充电锂电池或可充电锌电池中的阳极时，希望电极结构体中的电极材料层 102 的表面设计成放电后形成优选直径为 0.10 到 10 $\mu$ m 的多个细孔。当放电后这种细孔形成在电极结构体的电极材料层表面时，在连续充电时与活性材料反应的电极材料

层中的面积将被增加，并且这些孔用于在电极材料层中建立空间，缓和锂的嵌入（基于充电）造成的体积膨胀，从而不仅提高了电池容量，还提高了充放电循环寿命。

对于电极结构体中电极材料层 102 的厚度，优选范围在 5 到 500 $\mu\text{m}$ ，更优选的范围在 10 到 100 $\mu\text{m}$ 。

这里层厚度基于千分尺测量的厚度值。

当电极材料层 102 被设计成具有一个 5 到 500 $\mu\text{m}$  范围内的厚度时，特别是 10 到 100 $\mu\text{m}$  的范围，电极的利用效率增加，从而获得一个大电池容量。在电极材料层厚度低于 5 $\mu\text{m}$  的情况下，当电极结构体被用作可充电锂电池或可充电锌电池的阳极时，阳极每单位面积充电量不理想地小，这种情况使得电池容量变小。另一方面，当电极材料层厚度超过 500 $\mu\text{m}$  时，活性材料如锂或类似物难以有效地调动进入层内，因此，利用效率较差。此外，电极阻抗增加，导致电极性能下降。

对于电极结构体 10 中的电极材料层 102，希望其具有峰谷高度优选在 1 到 60 $\mu\text{m}$  或更优选在 5 到 30 $\mu\text{m}$  的粗糙度。表面粗糙度值基于触针方法测量的值，在此方法中，直径 5 $\mu\text{m}$  的针在测量物的不规则表面上以间隔  $L=400\mu\text{m}$  扫描，以获得最大高度值和最小高度值，从最大高度值减去最小高度值，获得不规则表面的表面粗糙度值。

在电极结构体用作可充电锂电池或可充电锌电池的阳极的情况下，当电极材料层 102 被设计成具有一个在上述范围内的表面粗糙度时，阳极的利用效率被提高，从而提高了电池容量，延长了电池的充放电循环寿命。

当表面粗糙度小于 1 $\mu\text{m}$  时，与活性材料如锂或类似物反应的阳极面积是不充足的，因此，利用效率降低。另一方面，当表面粗糙度超过 60 $\mu\text{m}$  时，电场易于会聚在突起部位，这里，与活性材料如锂或类似物的相同反应不发生在阳极中，电池的充放电循环寿命将被缩短。

集电器 100 上电极材料层 102 的形成，除利用颗粒基质材料外还使用导电辅助材料和粘结剂，可以通过例如下述方式进行。用于电极材料层 102 的一种给定的颗粒基质材料 101 与任何前述的导电辅助材

料和作为粘结剂的任何前述有机聚合物混合，此导电辅助材料有助于颗粒基质材料的构成颗粒之间或颗粒基质材料和集电器之间的电子传导，然后添加有机聚合物的溶剂，从而获得胶体状混合物，此胶体状混合物被应用在作为集电器的给定的板状材料上，然后干燥。这种情况下，胶体状混合物在集电器上的应用可以通过涂覆器-涂层或丝网印刷进行。

可以通过压模集电器上的上述颗粒基质材料、上述导电辅助材料和作为不含有机聚合物溶剂的粘结剂的上述有机聚合物构成的混合物或颗粒基质材料和不含作为粘结剂的有机聚合物的导电辅助材料构成的混合物，在集电器 100 上形成电极材料层 102。

此外，电极材料层 102 在集电器 100 的形成可以通过汽相沉积或电镀进行。

汽相沉积可以包括 CVD（化学汽相沉积）、等离子体 CVD、电阻加热蒸发、电子束蒸发和喷镀。电镀可以包括利用电化学反应的电镀法和利用还原反应的化学镀。

在用于形成集电器上电极材料层的任何上述方法中，通过最优化相关状况，使在集电器 100 上构成电极材料层 102 的颗粒基质材料 101 的具体平均颗粒尺寸在 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  范围内。

在 Sn、Sn-合金、Si 或 Si 合金被用作基质材料的情况下，能够在板状集电器上形成一个理想的电极材料层，包括具有理想地控制的颗粒尺寸的颗粒基质材料，从而能够获得理想的电极结构体。当电极结构体被用作可充电电池中的阳极时，特别是在可充电锂电池中，获得关于电池容量、能量密度、和充放电循环寿命的明显的优越性。

现在，我们知道，当金属或锡合金被用作可充电锂电池的阳极时，每一个锡原子容纳 4.4 个锂原子。此情况下每单位重量的理论容量为 790Ah/Kg。因此，此容量理论上多于使用石墨情况下理论容量 372Ah/Kg 的两倍。

在本发明中，通过制备包括优化状态下的金属锡或锡合金的一种电极材料层，能够实现理论上非常高的电池容量，其他电池性能也能够

被明显改进。

下面将详细描述使用金属锡和锡合金情况下的典型实施例，此金属锡和锡合金特别适合作为本发明的电极结构体中的基质材料。下面，对使用金属锡和锡合金情况的描述将被添加标示，包括一个“Sn”标示和序列号，如“Sn-1”、“Sn-2”、“Sn-3”……。

#### ( Sn-1 ) 使用金属锡和锡合金

在使用含 Sn (锡) 颗粒材料构成本发明的电极结构体中电极材料层的颗粒基质材料的情况下，对于含 Sn (锡) 颗粒材料，一种包括金属锡如锡金属或一种锡合金的颗粒材料被使用。锡合金可以合铸 Sn 和从 Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Ag 和 Zn 构成的组中选择的一种或多种元素。希望这些锡合金包含 Sn，优选量在 50% 到小于 100% 的范围内，更优选的量在 70% 到小于 100% 的范围内。当 Sn 成分小于 50% 时，问题在于含有锂的量被减小，降低了电池容量。

#### ( Sn-2 ) 电极材料层的平均颗粒尺寸

如前所述，希望构成本发明电极结构体中电极材料层的颗粒基质材料包含平均颗粒尺寸范围在 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  的基质材料颗粒。在本发明中，通过使用金属锡 (锡金属) 或前述任何锡合金 (以下简单地称为锡合金)，包括平均颗粒尺寸在上述范围内的颗粒基质材料的理想的层作为电极材料层，能够被形成在一个给定的板状集电器上。在使用金属锡或锡合金的这种颗粒基质材料 (包括基质材料颗粒) 的情况下，其平均颗粒尺寸更优选范围是 5 到 5060 $\mu\text{m}$ 。

根据如下面将要被描述的例子中的这种电镀方式，制备了多个电极结构体，每一个具有一个电极材料层，电极材料层包括具有不同颗粒尺寸锡金属或锡合金的颗粒基质材料。并制备了多个可充电锂电池，包括这些电极结构体中的一种作为一个阳极和一个含有锂-锰复合氧化物的阴极。对于这些可充电锂电池的每一个，作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸之间的相互关系和电池性能，如，重复充放电循环情况下的电池寿命 (充放电循环寿命)，以及充电-和-放电库仑效率被评价，其中，AA-尺寸的可充电锂电池的电池性能被作为对比

参考标准, 在此电池中, 锡金属箔被用作阳极, 锂-锰复合氧化物被用作阴极。评价结果用图 5 的曲线示出。

如图 5 所示, 可以理解, 当作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒大小小于  $0.5\mu\text{m}$  时, 充放电循环寿命被明显地缩小。因此, 可以这样考虑, 当平均颗粒尺寸过小时, Sn 或 Sn-合金层的体密度增加, 从而避免了电极材料层中的比率被减小, 结果, 基于重复充放电循环, 电极材料层中出现裂缝, 造成电极材料层和集电器界面处层剥离。另一方面, 当作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸超过  $60\mu\text{m}$  时, 可以理解, 充电-和-放电库仑效率和充放电循环寿命都被减小。因此, 可以认为当作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸过大时, 电极材料层具有这种峰谷值大的表面粗糙度, 因此, 电场会聚在突起部位, 导致操作充电时锂枝晶的产生和生长。

### ( Sn-3 ) 晶粒材料

在本发明中, 构成电极材料层的颗粒基质材料可以是包括金属锡或锡合金的晶粒材料, 在既不充电也不放电的非使用状态下, 具有优选范围在 10 到 50nm 的平均晶粒大小, 更优选的范围是 10 到 30nm。

这里的“晶粒大小”是基于峰值的一个半带宽和关于 X-射线衍射曲线的一个衍射角获得的, 其中 X-射线衍射曲线是通过 CuK 的  $\alpha$  ( $\alpha$ ) 射线作为辐射源并根据 Scherrer's 公式  $L_c = 0.94\lambda / (\beta \cos\theta)$ , 其中  $L_c$  为晶粒大小,  $\lambda$  为 X-射线波长,  $\beta$  为峰半带宽,  $\theta$  为衍射角。

在本发明的电极结构体中的电极材料层由包括如上所述的这种晶粒材料构成的情况下, 当该电极结构体被可充电锂电池或可充电锌电池中的阳极时, 具有如下将要描述的优越性。也就是说, 基于进行充放电循环的电化学反应平稳地进行, 电池容量被理想地提高。此外, 防止电极材料层在操作充放电时由于锂的介入或释放产生的破坏, 从而延长了充放电循环寿命。

### ( Sn-4 ) 电极材料层的密度和空隙率

对于包括上述金属锡或锡合金基质材料颗粒的电极材料层, 希望其被控制, 具有合适的密度, 优选范围在  $1.00$  到  $6.56\text{g/cm}^3$ , 或更优选的

范围 2.00 到 6.00 g/cm<sup>3</sup>。

这里的密度是基于每单位面积重量和电极材料层厚度的一个值。

而且，希望电极材料层被控制，具有一个合适的空隙率，优选范围在 0.10 到 0.86 或更优选范围 0.31 到 0.73。

这里的空隙率是以前述方式使用等式 (1) 和 (2) 获得的一个值。

现在，根据如下所述例子中描述的这种电镀方式，制备多个 AA 大小电极结构体，每一个电极结构体包括锡金属或锡合金的颗粒基质材料，通过控制每一情况下的相关状况，锡金属或锡合金的颗粒基质材料具有不同孔的空隙率。制备多个可充电锂电池，包括这些电极结构体中的一个作为阳极和一个含有锂锰酸盐的阴极。对于这些可充电锂电池中的每一个，作为电极材料层密度和空隙率之间的相互关系和电池性能，如，重复充放电循环情况下的电池寿命（充放电循环寿命），以及电池容量被评价，其中，AA-尺寸的可充电锂电池的电池性能被作为关于电池容量的对比参考标准，在此电池中，锡金属箔被用作阳极，锂-锰酸盐被用作阴极。

在上面，重复充放电循环三次后的一个阶段每一电池中电极材料层的表面状态被扫描电子显微镜（SEM）检查。

获得的评价结果如图 6 曲线所示。

基于图 6 所示的结果，理解下面的事实。

当电极材料层的空隙率低于 0.10、该层密度超过 6.56g/cm<sup>3</sup> 时，在电极材料层表面产生裂缝，电池寿命被缩短。

当电极材料层的空隙率超过 0.86、该层密度低于 1.00g/cm<sup>3</sup> 时，电池寿命和电池容量类似于对比可充电锂电池的寿命和容量。

当电极材料层的空隙率在 0.31 到 0.73 范围内、该层的体密度在 2 到 6g/cm<sup>3</sup> 时，电池寿命和电池容量最佳。

基于图 6 提供的事实，可以理解，通过使电极材料层密度优选在范围 1.00 到 6.56g/cm<sup>3</sup> 内或更优选在范围 2 到 6g/cm<sup>3</sup> 内，空隙率在优选在范围 0.10 到 0.86 内或更优选在范围 0.31 到 0.73 内，能够获得一个理想的可充电锂电池，其具有足够好或优秀的电池容量和延长了的电

池寿命。

### ( Sn-5 ) 形成在电极材料层的孔

希望电极结构体中包括金属锡或锡合金的上述基质材料的电极材料层的表面被设计成：放电后形成直径优选为  $0.10$  到  $10\mu\text{m}$  的多个孔。放电后，当这种孔被形成在电极结构体的电极材料层的表面时，与作为活性材料的锂反应的电极材料层中的面积在连续充电时间增大，这些孔用于建立电极材料层中的空间，缓和锂的嵌入（基于充电）造成的体积膨胀，从而不仅提高了电池容量，还提高了充放电循环寿命。

### ( Sn-6 ) 电极材料层的厚度

对于电极结构体中包括金属锡或锡合金的前述基质材料的电极材料层的厚度，优选在  $5$  到  $500\mu\text{m}$  的范围，更优选在  $10$  到  $100\mu\text{m}$  的范围。

这里的层厚度是基于千分尺测量的厚度值。

当电极材料层被设计成具有厚度在  $5$  到  $500$  范围内，优选在  $10$  到  $100\mu\text{m}$  范围内时，电极利用效率增加，从而能够获得一个大电池容量。在电极材料层厚度小于  $5\mu\text{m}$  的情况下，当电极结构体被用作可充电锂电池的阳极时，阳极每单位面积的充电量不理想地小，并且这种状况使得电池容量变小。另一方面，当电极材料层厚度超过  $500\mu\text{m}$  时，活性材料如锂或类似物难以有效地调动进入层内，因此，利用效率较差。此外，电极阻抗增加，导致电极性能下降。

### ( Sn-7 ) 电极材料层的表面粗糙度

对于电极结构体中包括上述金属锡或锡合金的基质材料的电极材料层，希望其具有峰谷高度优选在  $1$  到  $60\mu\text{m}$  或更优选在  $5$  到  $30\mu\text{m}$  的粗糙度。表面粗糙度值基于触针方法测量的值，在此方法中，直径  $5\mu\text{m}$  的针在测量物的不规则表面上以间隔  $L=400\mu\text{m}$  扫描，以获得最大高度值和最小高度值，从最大高度值减去最小高度值，获得不规则表面的表面粗糙度值。

在电极结构体用作可充电锂电池的阳极的情况下，当电极材料层具有一个在上述范围内的比表面粗糙度时，阳极的利用效率被提高，从

而提高了电池容量，延长了电池的充放电循环寿命。

当表面粗糙度小于  $1\mu\text{m}$  时，与作为活性材料的锂反应的阳极面积是不充足的，因此，利用效率降低。另一方面，当表面粗糙度超过  $60\mu\text{m}$  时，电场易于会聚在突起部位，这里，与作为活性材料的锂的相同反应不发生在阳极中，电池的充放电循环寿命将被缩短。

### ( Sn-8 ) 电极材料层的构成

电极结构体中包括上述金属锡或锡合金基质材料的电极材料层可以包括，除了金属锡或锡合金，还有从 C、N、O、F 和 S 构成组中选择的一种或多种元素。在此情况下，希望电极材料层在表面侧上的层部分中以高浓度含有一种或多种这些元素。

在这些元素中，希望氧 ( O ) 元素以其与锡 ( Sn ) 元素化学键接的状态被包含。在此情况下，最合适的是氧化锡状态中的氧元素出现在锡或锡合金颗粒表面。

这些元素在构成电极材料层的金属锡或锡合金基质材料中的出现可以通过 X-射线光电子能谱 ( XPS ) 分析。包含在电极材料层中的这些元素的构成比率可以通过 XPS 测量的每一元素的峰值面积的强度比率获得。例如，对于 Sn 和 C，可以基于  $\text{Sn}3\text{d}5/2$  和  $\text{C}1\text{s}$  峰值区域并根据下面的公式获得它们的构成比率。

$$n(\text{C})/n(\text{Sn}) = \{N(\text{C}) \cdot \sigma(\text{Sn}) \cdot \lambda(\text{Sn}) \cdot S(\text{Sn})\} / \{N(\text{C}) \cdot \alpha(\text{C}) \cdot \lambda(\text{C}) \cdot S(\text{C})\} = \{N(\text{C})/N(\text{Sn})\} \cdot K(\text{Sn}/\text{C})$$
，其中  $n$  是每单位体积的原子数， $N$  是每一元素的峰值面积的测量值， $\sigma$  是光-电离横截面， $\lambda$  是电子的平均自由路径， $S$  是光谱仪的因数， $K$  是灵敏度系数。

在此测量中，使用 C.O.Wagner's 元素灵敏度系数进行计算。

对于电极材料层中每一元素的含量，可以通过下述方式获得：电极材料层表面通过氩离子蚀刻清洁后进行测量，根据测量结果获得。基于相应峰值的位置可以获得每一元素的键接状态。

### ( Sn-9 ) 有机化合物或/和含碳材料的结合

电极结构体中包括前述金属锡或锡合金基质材料的电极材料层可以包含，除了锡或锡合金成分，还有有机化合物或/和含碳材料。

有机化合物包括作为粘结剂的前述有机聚合物。有机化合物用作电极材料层中的一个垫层。它还用作颗粒之间的粘附剂，这里，防止电极材料层的体积变化。

与有机化合物的情况一样，包含在电极材料层中的含碳材料也用作电极材料层中的垫层，以防止电极材料层体积变化。

### ( Sn-10 ) 晶粒材料的取向

对于前述构成电极材料层的金属锡或锡合金晶体构成的晶粒材料，希望非使用状态下阳极中晶格的取向具有一个关于给定晶格平面的优选取向，具有 1-3 个定向晶格平面。具有晶格取向在这里是指在 CuK 的  $\alpha$  ( $\alpha$ ) 射线作为辐射源获得 X-射线衍射峰值中，晶格平面的强度比率为非取向峰值的强度比率的两倍或多倍，这里，具有这种大峰值强度比率的晶格平面的号最多为 3。

特别是，对于前述构成电极材料层的金属锡或锡合金晶体构成的晶粒材料，希望具有关于 Miller 指数的(200)平面( $2\theta=30.6^\circ\pm1.0^\circ$ )的最强峰值强度的第一峰值被观测，第一峰值与第二峰值的峰值强度比为 2 或更多；或者具有关于 Miller 指数的(101)平面( $2\theta=32.0^\circ\pm1.0^\circ$ )的最强峰值强度的第一峰值被观测，第一峰值与第二峰值的峰值强度比为 2 或更多。在具有包括这种晶粒材料的电极材料层的电极结构体被用作可充电锂电池的阳极的情况下，电池具有一个延长了的充放电循环寿命。这被认为是由于作为活性材料的锂向锡晶格中的弥散被平稳地进行的因素，结果，锂的集中分布变为均匀，从而防止了晶粒材料的体积变化，也防止了晶粒材料被破坏。

### ( Sn-11 ) 电极材料层的形成

本发明中包括前述金属锡或锡合金基质材料的电极材料层可以通过利用电化学反应（电镀）、沉积反应、利用还原反应（化学镀）沉积反应或汽相沉积形成。除了涂覆包括给定粉末材料的胶体的方式外，还可使用一种给定的有机聚合物和溶剂。这些方式中，电镀和化学镀更适于形成具有按希望控制平均颗粒大小和空隙率（密度）的电极材料层。

以下,将对本发明中适于形成电极材料层的每一个上述方式进行描述。

### ( Sn-11-i ) 电镀

图 7 是一个示意图,示出了本发明中适于形成包括金属锡或锡合金基质材料的电极材料层的一个电镀装置的例子。

图 7 所示的电镀装置基本包括一个电解槽 300, 一种电解质溶液 301, 一个包括板状集电器(它对应于图 1 所示的集电器 100)的阴极 302, 本发明的包括金属锡或锡合金基质材料的电极材料层形成在阴极 302 上, 一个反电极 303 (阳极), 一个电源 304, 和一个搅拌机 306。

在使用电镀装置的电镀中, 使用电源 304、DC (直流) 电场、AC (交流) 电场、脉冲电场或两种或多种这些电场的结合电场被施用于盛在电解槽 300 中的电解质溶液 301 中的集电器 302 (作为阴极) 和反电极 303 (作为阳极) 之间, 以处理集电器 302 的一个表面, 从而沉积一种被镀在集电器表面上的材料。以此方式, 能够形成包括 Sn 或 Sn-合金基质材料颗粒的一个层, Sn 或 Sn-合金基质材料颗粒具有 0.1 到  $60\mu\text{m}$  范围内的一个平均颗粒大小, 并且优选地具有 1.00 到  $6.56\text{g/cm}^3$  范围内的一个密度。

通过此电镀, 能够形成一个包括晶粒的层, 该晶粒具有一个总的颗粒大小和取向, 并且对于相对短的时间具有一个基本均匀的层厚度。

对于包括通过电镀沉积的 Sn 或 Sn-合金的颗粒材料的层, 其平均颗粒大小、层厚度、空隙率、晶粒大小、和取向的有或无能够通过调节相关参数被适当地控制, 相关参数如使用的电解质溶液的种类、电解质溶液中 Sn 的含量、被添加到电解质溶液中的材料的种类和量、电镀处理时的温度、施加的电场的种类、阴极电流密度、和阴极和阳极间所施加的电压。

以下, 将对使用图 7 的电镀装置进行电镀中的要求进行描述。

#### 电解质溶液 301:

对于电解质溶液, 希望使用一种至少包含 0.001 到  $5\text{mol/L}$  的 Sn 离子的电解质溶液。这种电解质溶液的具体例子是氯化物溶液、氟化

物溶液、硫酸盐溶液、氯化物溶液、焦磷酸盐溶液、过氯酸盐、草酸盐溶液、钾锡酸盐溶液、钠锡酸盐溶液、和有机羧酸盐溶液，分别包含溶解于其中的 Sn。

在该电解质溶液中，希望弥散一种从由 C、N、O、F、S 和 H 构成的组中选择的一种或多种元素构成的物质。通过把这种物质弥散在电解质溶液中，能够最终把一种或多种这些元素结合到由于电镀处理而沉积的 Sn 或 Sn-合金颗粒中或之间。

弥散在电解质溶液中的物质能够包括有机化合物。这种有机化合物的具体例子是胺酸系列材料如明胶、粘结剂、和蛋白质；糖系列材料如葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉、糊精、糖原、糖蜜、甘草、和纤维素。此外，也可以使用甲酚磺酸、 $\beta$ -萘酚、福尔马林、对苯二酚、聚乙二醇、和乙烯基化合物。

适于导致电-聚合的单体被弥散在电解质溶液中以通过集电器（阴极）上的电化学氧化或还原进行聚合反应是可能的，从而把聚合的材料混合在 Sn 或 Sn 合金颗粒中。在使用适于在还原侧被聚合的单体的情况下，能够在 Sn 或 Sn 合金颗粒被沉积的同时把聚合的材料混合到它们当中。在使用适于在氧化侧被聚合的单体的情况下，通过使用 AC 或脉冲电场，聚合的材料能够被混合到集电器侧。

适于进行电解氧化聚合的单体能够包括具有一个氨基基团或含烷基基团苯环如苯胺和苯酚的芳香族化合物；杂环化合物如吡咯、呋喃、和噻吩；和具有两个或多个稠芳香环的多环化合物如萘和蒽。此外，也可以使用二苯并冠醚（dibenzocrown ethers）和苯。

适于进行电解还原聚合的单体包括含乙烯基团化合物，如乙烯基吡啶、乙烯基-4-叔丁基苯甲酸酯(vinyl-4-tert-butylbenzoate)、4-乙烯基-1-环己烷、4-乙烯基-1-环己烷-1,2-环氧化物、乙烯基癸酸酯、2-乙烯基-1,3-二氧戊烷、1-乙烯基咪唑、乙烷酸乙烯酯、1-乙烯基-2,2-吡咯烷酮、和硬脂酸乙烯酯。此外，也可以使用乙炔和乙炔衍生物。

在包含 O、S 和 N 的有机化合物被结合到包括 Sn 或 Sn 合金基质材料的层中的情况下，当该层被用作可充电电池中的阳极时，电池具

有一个提高了的充放电效率。因此，认为由于在充电时这些元素具有电子吸引特性，锂（Li）被稳定，同时防止其与电池的一种电解质溶液反应。

而且，希望在电解质溶液中弥散一种含碳材料。在此情况下，在电镀处理期间，含碳材料被结合到 Sn 或 Sn 合金颗粒之中或之间是可能的。

此外，还希望在电解质溶液中弥散一种表面活性剂。特别是，当一种合适的阳离子表面活性剂被弥散在该电解质溶液中时，在电镀处理期间，含碳材料被有效地结合到 Sn 或 Sn 合金颗粒之中或之间是可能的。

这种阳离子表面活性材料的具体例子是全氟已烷、癸酸钠、癸硫酸钠、癸磺酸钠、十二癸酸钠、十二烷硫酸铜（II）、十二烷磺酸钠、和十六烷硫酸钠。

对于基于电镀处理的电解质溶液的温度，理想范围是 0 到 85 °C。

#### 阳极 303：

阳极 303 用作电解反应中的反电极，希望阳极 303 由锡金属或锡合金构成。

对于阳极面积与阴极 302（集电器）面积的比率，希望优选在 0.1 到 1 的范围内，更优选的范围在 0.5 到 1。

对于阳极 303 和阴极 302 之间的距离，希望优选在 2 到 50cm 的范围，更优选的范围在 5 到 30cm。

#### 电源 304：

对于电源 304，希望使用能够在阳极 303 和阴极 302 之间提供 DC 电场、AC 电场、脉冲电场或两种或多种这些电场的结合电场的电源，并能够控制阴极电流密度在 1 到 50mA/cm<sup>2</sup> 范围内。还希望电源易于控制施加在阴极和阳极之间的电压在 0.05 到 10V 的范围内。

#### 搅拌：

通过搅拌盛在电解槽 300 中的电解质溶液 301，能够形成一个包括 Sn 或 Sn 合金基质材料的层，Sn 或 Sn 合金基质材料具有一个均匀

的厚度几个小孔。能够通过机械方式或气泡方式进行搅拌电解质溶液。

机械搅拌方式包括使用搅拌机 305 进行搅拌的方式和通过移动阴极或阳极进行搅拌的方式。

气泡搅拌方式包括在电解槽中的电解质溶液中吹入空气、氮气、氢气或氩气。在这些起泡气体中，由于氮气和氩气能够防止电解质溶液被氧化，它们是特别适合的。

### ( Sn-11-ii ) 化学镀

通过利用还原反应的沉积反应（化学镀），形成一个包括 Sn 或 Sn 合金基质材料的层是可能的。

在化学镀中，集电器作为被处理目标在化学镀液中被处理，从而在集电器上形成所说的层。

化学镀的一个优选例子是利用还原剂还原沉积的还原型镀。在还原型镀中，通过使用分别具有强还原性的还原剂包括三氯化钛、次磷酸盐、或氢化硼进行 Sn 镀。在次情况下，上述层能够被形成在 Cu、Ni、Fe 或不锈钢制成的作为集电器的板状基板上。通过向化学镀液中添加合成剂，包括柠檬酸、EDTA、或次氨基三乙酸，化学镀液能够被理想地稳定。

和上述电镀的情况一样，通过向化学镀液中弥散一种从由 C、N、O、F、S 和 H 构成的组中选择的一种或多种元素构成的物质，能够最终把一种或多种这些元素结合到由于电镀处理而沉积的 Sn 或 Sn-合金颗粒中或之间。

### ( Sn-11-iii ) 汽相沉积

通过 CVD（化学汽相沉积）、等离子体 CVD、阻抗加热蒸发、电子束蒸发、或喷镀，能够在集电器上形成一个包括 Sn 或 Sn 合金基质材料颗粒的层。

### ( Sn-11-iv ) 胶体涂覆方式

通过在集电器上涂覆把具有理想平均颗粒尺寸的 Sn 或 Sn-合金颗粒转换成一种胶体获得的胶体的方式，能够在集电器上形成一个包括

Sn 或 Sn 合金基质材料颗粒的层。特别是, 例如, 至少把具有理想平均颗粒尺寸的 Sn 或 Sn-合金颗粒、给定的树脂和适于溶解所说的树脂的溶剂混合, 以获得一种胶体, 该胶体被施于集电器表面或相对表面上, 然后干燥, 从而所说的层能够被形成在集电器上。

### ( Sn-12 ) 制造电极结构体的装置

图 8 是一个示意图, 示出了用于制造具有一个根据本发明的电极材料层 (包括 Sn 或 Sn-合金颗粒基质材料) 的电极结构体的装置的一个例子。

图 8 所示的装置基本包括一个镀槽 401、一个氧化-除去槽 402、一个干燥器 403 (炉)、和第一和第二清洗槽 404、和进料辊 407。在此装置中, 网状集电器 406 通过进料辊 407 被在相应的槽中连续移动, 同时在每一个槽中被处理, 从而根据本发明的一个电极材料层 (包括 Sn 或 Sn-合金颗粒基质材料) 被连续地形成在集电器 406 上。

希望镀槽 401 设有一个液体循环装置 405, 用于循环盛在镀槽 401 的镀液, 从而除去镀槽 401 中镀液中的沉淀物和类似物。

镀槽 401 还设有反电极 408 和电源 409, 反电极 408 电连接到电源 409。此情况下的反电极和电源基本上与用在图 7 所示装置中的相同。

在镀槽 401 中, 上述电极材料层在集电器 406 上的形成被进行。此后, 具有形成于其上的电极材料层的集电器 406 被移入到第一清洗槽 404, 用水进行清洗, 残留于其上的镀液被充分除去。然后, 具有电极材料层的集电器被移入其中盛有一种氧化-除去液氧化-除去槽 402, 电极材料层表面被氧化-除去液处理, 从而电极材料层表面上的氧化物被除去。氧化-除去液包括酸性水溶液或碱性水溶液。这种氧化-除去液的具体例子是磷酸三钠。

在氧化-除去槽 402 中处理后, 具有电极材料层的集电器被移入第二清洗槽 404, 用水进行清洗, 残留于其上的氧化-除去液被充分除去。此后, 具有电极材料层的集电器被移入干燥器 403, 使其进行干燥处理。干燥被理想地在包括不导致氧化的气体的气氛中进行, 如氩气或

氮气，或者在减压状况下进行，从而防止了集电器和电极材料层不被氧化。

图 8 所示的装置可以设有一个压缩装置（未图示），使电极材料层形成在集电器上。在此情况下，能够均匀形成在集电器上的电极材料层的厚度。也能够按理想合适地控制密度、空隙率和表面粗糙度。

### （Sn-13）电极材料层（包括作为 基质材料的锡或锡合金）的性能

当具有如上述形成的本发明的包括 Sn 或 Sn 合金颗粒基质材料的一个电极材料层的电极结构体被用作可充电电池中的阳极时，特别是用在可充电锂电池中更好，即使在充放电循环的最初重复之后，例如，1 到 3 次充放电反应循环，在电极材料层不产生裂缝。

这里的“裂缝”是指通过扫描电子显微镜（SEM）观测发现的槽宽度为  $1\mu\text{m}$  或更大的龟壳状裂缝。

图 9（a）到 9（d）是示意图，示出了当在电极结构体（作为阳极）的电极材料层不产生裂缝时和产生裂缝时假设的机构。

在图 9（a）到 9（d）中，标号 10 表示其结构基本上与图 1 所示电极结构体相同的一个电极结构体。标号 102 表示形成在集电器 100 上包括 Sn 或 Sn 合金基质材料颗粒 101 的一个电极材料层。

在图 9（a）到 9（d）中，应当理解如上所述用在可充电锂电池中的阳极的电极结构体 10 被固定到与阴极（未图示）相对，锂被介入到此阴极中。

图 9（a）到 9（b）是当基质材料颗粒 101 为较大平均颗粒尺寸并且它们被填充在电极材料层 102 中以具有在一个优选空隙率的较大空隙区域 111。

图 9（c）到 9（d）是当基质材料颗粒 101 为较小平均颗粒尺寸并且它们被紧密地填充在电极材料层 102 中以具有在一个很小空隙率的很小空隙区域 112。

每一个图 9（a）和 9（c）是充电前的状态。图 9（b）和 9（d）是充电操作后的状态。

由于充电,包含在电解质或电解质溶液中的锂离子被引入电极材料层 102 中的颗粒 101 中,颗粒 101 在电极材料层 102 中被体积膨胀,导致扩大电极材料层 102 的体积。

在图 9 (a) 的情况下,充电造成的颗粒 101 的体积变化被空隙区域 111 充分缓和,从而理想地减小了对电极材料层 102 作为整体的破坏,并以此不再产生裂缝[见图 9 (b)]。

另一方面,在图 9 (c) 的情况下,如上所述,颗粒 101 被紧密地填充在电极材料层 102 中以具有在一个很小空隙率的很小空隙区域 112。因此当由于充电颗粒 101 被体积膨胀时,电极材料层 102 最终被破坏,造成电极材料层 102 中的裂缝 112[见图 9 (d)]。当产生这种裂缝时,出现的问题是电极材料层 102 被从集电器 100 剥离,并且当充放电循环被重复时电极材料层被精细地粉末化,从而作为阳极的电极结构体的阻抗增加,导致缩短充放电循环寿命。

现在,本发明的电极结构体中的电极材料层可以被设计成具有两层结构。

例如,具有平均颗粒尺寸在 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  范围内的一个电极材料层(包括 35%重量或更多的颗粒基质材料(基质材料颗粒))作为第一层,形成在板状集电器的一个表面或相对表面上,一个包括 80 ~ 98%重量的无机材料和 2 ~ 20%重量的有机聚合物的第二层。

图 10 是一个示意性截面图,示出了具有如上所述的这种两层结构的一个电极结构体(11)。

特别是,图 10 所示的电极结构体 11 包括依此顺序粘贴在板状集电器 100 上的一个第一层 102' 和一个第二层 112,其中所说的第一层 102' 的结构类似于图 1 所示的电极材料层(102)的结构,但特别是,它包括 35%重量或更多的平均颗粒尺寸在 0.5 到 60 $\mu\text{m}$  的颗粒基质材料 101 (基质材料颗粒),所说的第二层 112 包括一种无机材料 113 (含量为重量的 80 到 98%) 和一种有机聚合物 114 (含量为重量的 2 到 20%)。

在电极结构体 11 的优选实施例中,第一层 102' 中的颗粒基质材料

101 的电阻率，当其在 20 °C 整体状态时大于集电器 100 的构成状态，并且，第二层 112 中的无机材料 113 的电阻率，当其在 20 °C 整体状态时大于第一层 102' 中颗粒基质材料 101 的电阻率。

在一个特殊实施例中，在使用电极结构体 11 作为可充电电池中的阳极的情况下，当电极结构体在最初状态或实质上已经进行过放电（特别是，在超过容量 95% 的电量已经被放电的状态下）状态下，第一层 102' 和第二层被设计成关于电阻率的上述关系能够被实现。在此情况下，当电极结构体 11 被用作可充电锂电池（其中的阳极活性材料是锂）或可充电锌电池（其中的阳极活性材料是锌）中的阳极时，由于充电，作为穿过第二层 112 的阳极活性材料的锂离子或锌离子被还原，以沉积在位于集电器 100 附近的第一层 102' 中，并且由于第二层的电阻率高，在第二层 112 中没有沉积锂或锌，直到超过第一层 102' 的活性材料保有容量。

另一方面，在第二层 112 的电阻率相对较低的情况下，考虑到基于充电的可能性，阳极活性材料被沉积在第一层 102' 中，然后到达第二层 112，在第二层 112 中开始沉积；当充放电循环被进一步重复时，由于充电沉积在第二层 112 中的阳极活性材料生长成枝晶，依据相关状况，将在阳极和阴极之间产生内部短路。

然而，如上所述构成的电极结构体不受上述可能性的影响。特别是，当该电极结构体被用作可充电锂电池或可充电锌电池中的阳极时，有效地防止了基于充电的阳极活性材料枝晶的产生和生长。并且在充电时，阳极活性材料被有效地保持在第一层 102' 中，并在放电时被有效地从第一层 102' 释放出来，基于重复充放电循环的重复体积膨胀和收缩造成某些裂缝，即使当第一层 102' 受到比裂缝的影响时，第二层 112 用于防止第一层 102' 被剥离。因此，能够实现分别具有一个延长了的充放电循环寿命的理想的可充电锂电池和可充电锌电池。

如上所述，两层结构的电极结构体 11 包括按此顺序粘贴在板状电极 100 上的第一层 102' 和第二层 112，其特征在于第一层 102' 包括 0.5 到 60 $\mu$ m 颗粒尺寸的 35% 重量或更多的颗粒基质材料 101（基质材料

颗粒), 第二层 112 包括含量为 80 到 98%重量的无机材料 113 和含量为 2 到 20%重量的有机材料 114。该电极结构体具有如上所述的优越性。即, 当用作可充电电池(可充电锂电池或可充电锌电池)中的阳极时, 作为阳极的电极结构体理想地跟随其基于重复充放电的重复膨胀和收缩, 即使充放电循环连续地重复经过一段很长的时间, 第二层 112 总是保护第一层 102'不被破坏。

对于第二层 112 中的无机材料 113, 在 20℃整体状态下其电阻率被理想地优选在  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  的范围内, 或更优选的范围是  $1 \times 10^{-4}$  到  $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

考虑第一层 102'中颗粒基质材料 101 的电阻率(电阻抗)优选范围[20℃整体状态下  $1 \times 10^{-6}$  到  $1 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ ], 通过增加第二层 112 的电阻率, 使其大于第一层 102'的电阻率, 能够有效地防止充电时活性材料沉积在第二层的表面上。

对于第二层 112 的厚度, 希望其在 1 到 30 $\mu\text{m}$  的范围内。在此情况下, 出现在第一层 102'的表面中的不平点被第二层 112 理想地覆盖。此外, 保证了在充电时第一层 102'中保有了大量的阳极活性材料。此状况使得能够制造每单位体积具有大电池容量的可充电电池(可充电锂电池或可充电锌电池)。为了进一步增加电池容量, 希望第二层的厚度优选在 5 到 20 $\mu\text{m}$  的范围内。

对于上述电极结构体, 在被用作可充电锂电池或可充电锌电池中的阳极的情况下, 特别是在充电前, 优选的是, 第一层 102'的电阻率是集电器 100 结构电阻率的 10 倍或更多, 第二层 112 的电阻率是第一层 102'电阻率的 10 倍或更多。从而, 即使在重复充放电循环进行了了一段很长的时间时, 锂或锌枝晶的产生被理想地阻止, 从而延长了电池的充放电循环寿命。

第二层 112 中的无机材料 113 的具体例子是含碳材料, 包括无定形碳和石墨、金属氧化物、金属硼酸盐、金属硝酸盐、金属碳酸盐、和这些金属的混合物。这种金属氧化物的具体例子是氧化铟、氧化锡、氧化锌、及其混合物。

有机材料 114 的具体例子是聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、氟树脂如聚偏氟乙烯和四氟乙烯聚合物、以及纤维素。

第二层 112 的形成，例如，可以以下述方式进行。包括含量为 80 到 98% 重量的任何上述无机材料和含量为 2 到 20% 重量的任何上述有机材料（适于用作粘结剂）的一种混合物与一种有机材料溶剂混合，获得一胶状混合物。根据形成电极材料层的前述方式，理想含量的该胶状混合物形成在集电器 100 上之前被涂于第一层 102' 上，然后干燥，从而形成作为第二层 112 的一个层。此外，第二层 112 的形成也可以以下述方式进行，无须使用溶剂。即，上面使用的这种混合物被压模在第一层 102' 上，形成作为第二层 112 的一个层。

使用上述用作一个电极的任何电极结构体，能够获得一理想的可充电电池。特别是，通过使用在具有高能量密度的可充电电池中作为阳极的电极结构体，在此电池中活性材料如锂或锌充电时易于沉积成枝晶状态，例如，可充电锂电池或可充电锌电池，电池寿命（充放电循环寿命）能够被理想地延长。

下面，将参考图 11 对本发明的可充电电池结构的一个例子进行描述。

图 11 是一个示意性截面图，示出了本发明可充电电池（可充电锂电池或可充电锌电池）一个例子的基本结构。

在图 11 所示的电池中，包括一个隔板 413（包括一种电解质或电解质溶液）的一个组装体嵌入在阳极 411（包括图 1 或图 10 所示本发明的电极结构体）和阴极 412 之间，被电池壳体 414（或电池外壳）密封。

在一种固体电解质被用作电解质的情况下，没有隔板被临时安装。

标号 415 表示一个设在电池壳体帽上的负端子（负输出和输入端），同时通过一根导线连接到阳极 411，标号 416 表示一个设在电池壳体帽上的正端子（正输出和输入端），同时通过一根导线连接到阴极 412。

下面，将描述每一个可充电锂电池和可充电锌电池中的每一电池组

成部分（不包括阳极）。

### 阴极

阴极（412）通过包括一个阴极集电器、一种阴极活性材料、一种导电辅助材料和一种粘结剂。

阴极通常通过在适于用作阴极集电器的部件上沉积阴极活性材料、导电辅助材料和粘结剂组成的混合物而形成。

导电辅助材料包括石墨、碳黑如 ketjen 黑和乙炔黑、以及镍或类似物的金属精细粉末。

在可充电锂电池情况下，对于使用无水系列电解质溶液情况下的粘结剂，可以包括聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯以及类似物。在可充电锌电池情况下，对于使用含水系列电解质溶液情况，粘结剂可以包括纤维素如羧甲基纤维素、聚乙烯醇和聚氯乙烯。

对于可充电锂电池情况下的阴极活性材料，通常使用从过渡金属、过渡金属硫化物、锂-过渡金属复合氧化物和锂-过渡金属合成硫化物选择的一种化合物。这些过渡金属氧化物和过渡金属硫化物的金属可以包括部分具有 d-壳或 f-壳的金属。这种金属的具体例子是 Sc、Y、镧系元素、铈系元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag 和 Au。这些元素中，Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 最适合。

对于可充电镍-锌电池情况下的阴极活性材料，通常使用羟基氧化镍或氢氧化镍。

对于包括一个阴极集电器、一种催化剂和一种防水剂的可充电锌-氧电池情况下的阴极活性材料，使用氧。此氧通常是从空气中供给的。对于此情况下的催化剂，通常使用多孔碳材料、多孔镍材料、氧化铜或氧化镍。防水剂可以包括氟树脂如多孔四氟乙烯聚合物和多孔聚偏氟乙烯。

对于可充电溴-锌电池情况下的阴极活性材料，通常使用溴。

阴极集电器（图 11 中未示出）用于提供电流，从而它能够被有效

地利用充电电极反应或收集放电时产生的电流。

因此希望阴极集电器由一种高电导率并且不参与电池反应的材料构成。

这种材料的具体例子是金属如 Ni、Fe、Ti、Al、Pt、Au、和 Pb；这些金属的合金如不锈钢；和两种或多种所说的金属的金属化合物。

在阴极集电器用于可充电锌电池的情况下，当试图使用 Al 时，由于 Al 溶于碱性电解质溶液，需要其被其他金属覆盖或将其覆盖成一种合金使用。

阴极集电器可以被制成板状、薄片状、网状、多孔状海绵、纤维状、冲孔金属状、或膨胀金属状。

### 隔板

隔板（413）被嵌入阳极和阴极之间，用于阳极和阴极受到短路破坏。此外，隔板还用于保持电解质溶液。

要求隔板具有多孔结构，适于允许包含在可充电电池中的充放电反应中的锂离子、水合氢离子、羟离子或类似离子穿过，还要求其在电解质溶液中不溶解并且稳定。

隔板通常由具有微孔结构的非织布或隔膜构成，由玻璃、聚烯烃如聚丙烯或聚乙烯、氟树脂、或酰胺制成。可选择地，隔板可以由分别具有一些微孔的金属氧化物膜或与金属氧化物结合的树脂膜构成。

特别是当隔板由多层金属氧化物膜构成时，隔板有效地防止了枝晶穿过，并且因此，理想地防止了阳极和阴极之间内部短路的产生。而且，在隔板由一种不燃烧部件如氟树脂膜、玻璃或金属氧化物膜构成的情况下，即使在如上所述的内部短路可能不希望地产生的情况下，也能够获得安全性方面的改进。

### 电解质

对于电解质（被包含在图 11 中的隔板 413 中），可以使用一种合适的电解质，如溶解在一种溶剂中的所说的电解质溶液，或通过胶凝剂硬化的所说的溶液的一种材料。但是，通过在一种溶剂中溶解一种

合适的电解质获得的一种电解质溶液通常以所说的电解质溶液被保持在隔板上被使用。

电解质的离子传导性能越高越好。特别是，希望使用的电解质其电子传导性能在 25 °C 时优选在  $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$  或更大，或者更优选的是  $5 \times 10^{-3} \text{S/cm}$  或更大。

对于可充电锂电池情况下的电解质，通常使用溶解在一种给定溶剂中的一种给定的电解质。这里的电解质可以包括无机酸如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HNO}_3$ ；具有路易斯酸离子的  $\text{Li}^+$ （锂离子）盐如  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、或  $\text{BPh}_4^-$ （Ph 为苯基）；和两种或多种所说的盐的混合物。除了这些，也可以使用阴极的上述路易斯酸离子如钠离子、钾离子、四烷基铵离子、或类似离子。

在任何情况下，希望上述盐在经过脱水或脱氧化后被使用，例如通过降压下的热处理。

电解质被溶解在其中的溶剂可以包括乙腈、苯基氯、丙烯碳酸酯（propylene carbonate）、乙烯碳酸酯（ethylene carbonate）、二甲基碳酸酯（dimethyl carbonate）、二乙基碳酸酯（diethyl carbonate）、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、硝基苯、二氯乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、氯苯、 $\gamma$ -丁内酯、二氧戊烷、环丁砜、硝基甲烷、二甲硫、二甲亚砜、甲酸甲酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基四氢呋喃、3-丙基斯德酮、二氧化硫、膦酰氯、亚酰氯、氯化硫、和两种或多种这些物质的混合物。对于这些溶剂，希望它们在使用之前经过脱水作用，通过活性铝土、分子筛、五氧化二磷、或氯化钙进行脱水。可选择的是，可以使它们经过存在碱金属的情况下在惰性气体组成的气氛下蒸馏，其中的水分和上述物质被除去。

为了防止电解质溶液泄露，希望电解质溶液通过胶凝剂被胶凝。在此情况下使用的胶凝剂可以包括具有吸收电解质溶液的溶剂以膨胀的特性的聚合物。这种聚合物的具体例子是环氧乙烷、聚乙烯醇、和聚丙烯酰胺。此外也可以使用淀粉。

对于其阳极活性材料是锌的镍-锌电池或其阳极活性材料是锌的锌

-氧电池情况下的电解质，使用包括一种溶解在水中的碱如氢氧化钾、氢氧化钠或氢氧化锂的一种电解质作为溶剂。

对于其阳极活性材料是锌的溴-锌电池情况下的电解质，使用包括一种溶解在水中的盐如溴化锌的一种电解质作为溶剂。

对于用于这些可充电锌系列电池中的电解质溶液，为了防止其泄露，希望其通过可充电锂电池情况下使用的任何一种胶凝剂被胶凝。

#### 可充电电池的形状和结构

根据本发明，对可充电电池的形状没有特殊的限制。

对于可充电电池的形状，可以是平圆状（硬币状）、圆柱状、棱柱形、或片状。

对于电池结构，包括单层型、多层型和螺旋-缠绕型。

在螺旋-缠绕圆柱可充电电池的情况下，它包括一个重复缠绕以给定轴的装配体（包括嵌入在一个阳极和一个阴极之间的一个隔板），其优越性在于电池面积能够被按理想增加，并且重复充放电时能够流过一个高电流。

在棱柱形或片形可充电电池情况下，其优越性在于容纳电池的装置的空间能够被有效地利用。

下面，将参考图 12、13 和 14 更加详细地描述这种电池的形状和结构。

图 12 是一个示意性截面图，示出了单层结构型平板电池的一个例子。图 13 是一个示意性截面图，示出了螺旋缠绕圆柱电池的一个例子。

图 14 是一个示意性立体图，示出了棱柱电池的一个例子。这些电池基本具有一个类似于图 11 所示电池的结构，并且它们包括一个阳极、一个阴极、一个包括电解质（或电解质溶液）的隔板，一个电池壳体 and 一对端子。

在图 12 中，标号 501 表示一个阳极（包括一个阳极材料层）、标号 503 表示一个阴极（包括一个阴极材料层），标号 505 表示一个阳极帽（或阳极端子），标号 506 表示一个阴极盖（或阴极端子），标号 507 表示一个具有容纳于其中的电解质（或电解质溶液）的隔板，

标号 510 表示一个垫片（或绝缘密封垫）。

在图 13 中，标号 601 表示一个集电器，标号 602 表示一个阳极材料层，标号 603 表示一个阳极，标号 604 表示一个阴极集电器，标号 605 表示一个阴极材料层，标号 606 表示一个阴极，标号 607 表示一个具有容纳于其中的电解质（或电解质溶液）的隔板，标号 608 表示一个阳极盖（或阳极端子），标号 609 表示一个阴极帽（或阴极端子），标号 611 表示一个绝缘板，标号 612 表示一根阳极导线，标号 614 表示一个安全气孔。

特别是，在图 12 所示的单层结构型平板电池（所谓的硬币状电池）中，一个包括阴极 503（包括阴极材料层）和阳极 501（包括阳极材料层）的组件被装入阴极盖 506 中，阴极 503 和阳极 501 以此顺序层叠，从阴极侧至少到具有容纳于其中的电解质溶液隔板 507。阴极盖 506 中组件的阳极侧被作为阳极端子的阳极帽 505 密封，阴极盖 506 的剩余内部空间被垫片 510（包括一种绝缘材料）密封。

在图 13 所示的螺旋-缠绕圆柱电池中，重复缠绕给定轴的一个组件被装入作为阳极端子的阳极盖 608 中，从而侧面和组件的给定底面侧被阳极盖 608 覆盖，所说的组件包括具有至少一种电解质容纳于其中的隔板 607，隔板 607 嵌入具有形成在阴极集电器 604 上的阴极材料层 605 的阴极 606 和具有形成在阳极集电器 601 上的阳极材料层 602 的阳极 603 之间。在阳极盖 608 的未覆盖侧，阴极帽 609 作为阴极端子被安装。阳极盖 608 的剩余内部空间被垫片 610（包括一种绝缘材料）密封。具有圆柱结构的层叠电极组件通过绝缘板 611 与阴极帽侧绝缘。阴极 606 通过阴极导线 613 电连接到阴极帽 609。类似地，阳极 603 通过阳极导线 612 电连接到阳极盖 608。在阴极帽侧，提供安全气孔 614 用于调整电池内部压力。

图 14 所示的棱柱电池包括多个单元电池，在具有一个帽的电池壳体 709 中并联结合，其中每一个单元电池包括一个隔板 707，一种电解质溶液容纳于隔板 707 中，隔板 707 嵌入到包括一个阳极材料层的一个阳极 701 和包括一个阴极材料层的一个阴极 703 之间。阳极 701

被电连接到阳极端子 705，阴极 703 被电连接到阴极端子 706。棱柱电池在电池壳体 709 的帽上具有多个安全气孔 714。

具有图 12 或图 13 所示结构的电池可以通过例如下述方式制造。

一个包括嵌入到阳极材料层（501、601）和阴极材料层（503、603）之间的隔板（507、607）被固定到阴极盖（506）和阳极盖（608）中。因此，电解质被引入其中。其结果是与阳极帽（505）或阴极帽（609）和垫片（510、610）组装，然后经过捻缝处理。因此，获得具有图 12 或 13 所示结构的电池。

在可充电锂电池的情况下，为了防止锂与水的化学反应的产生，也为了防止可充电锂电池由于锂与水分在电池内的化学反应而被破坏，希望其组件的制造及其制备在没有水分的干燥空气气氛下或没有水分的干燥惰性气体气氛下进行。具有图 14 所示结构的棱柱电池可以被制造，例如，以下述方式。

包括夹在阳极 701 和阴极 703 之间的隔板的多个单元电池通过集电器 700 并联连接集中装在一个组件中。该组件被装在电池壳体 709 中。此后，电解质溶液被注入电池壳体 709。然后，集电器 700 被电连接到阳极端子 705 以及阴极端子 706。最后，帽被盖在电池壳体 709 上，以密封电池壳体内部。由此，获得具有图 14 所示结构的棱柱电池。

下面，将对根据本发明的上述电池的构成部件（除了已经被描述的部件）进行描述。

#### 垫片

对于垫片（510、610）的构成，可以使用，例如，聚烯烃树脂、氟树脂、聚酰胺树脂、聚砜树脂、和各种橡胶在图 12 或 13 所示结构的情况下，电池密封典型地通过垫片捻缝进行。除此之外，也可以通过玻璃密封、粘附剂密封、熔焊或低温焊接进行。

分别地，对于图 13 所示的绝缘板（611），可以使用有机树脂或陶瓷。

#### 电池壳体、阳极盖、阴极盖、阳极帽和阴极帽

在图 12 和 13 所示的每一个电池中，电极端子、阴极盖和阳极盖的

结合或阳极盖、阴极帽及类似物的结合用作电池壳体。

特别是，在图 12 的情况下，阴极盖 506 和阳极帽 505 分别也用作电池壳体。在图 13 所示的情况下，阳极盖 608 和阴极帽 609 分别也用作电池壳体。因此，这些也用作输入或输出端子的部件被理想地通过不锈钢构成，如镀钛不锈钢、镀铜不锈钢、镀镍钢、或类似物。

在图 14 的情况下，电池壳体不能被用作电极端子。因此，除了上述这些不锈钢，电池壳体 709 的构成可以包括，金属如锌、塑料如聚丙烯、和金属和玻璃纤维与塑料的混合物。

### 安全气孔

对于图 13（见标号 614）所示的情况和图 14（见标号 714）所示的情况，为了保证当电池内部压力偶然增加时的安全性，根据本发明的任何可充电电池理想地设有合适的安全气孔。通过连通电池内部与外部，从而减小电池增加的内部压力。

安全气孔可以由包括橡胶、弹簧、金属 boll 或安全箔的材料构成。

分别地，如前所述，对于可充电锂电池的前述电极结构体的任何构成材料和部件，希望它们在使用之前被充分地脱水。并且希望使用这些材料的任何前述电极结构体和电池的制造在已被充分脱水的空气下进行。此外，对于用于各种材料的溶剂，对它们来说重要的是使用之前被充分地脱水。这种溶剂的脱水可以通过活性铝土、分子筛、五氧化二磷、或氯化钙进行。依据溶剂的种类，可以通过存在碱金属的情况下在惰性气体组成的气氛下蒸馏进行脱水，其中的水分和上述物质被除去。

在制造任何前述可充电锌系列电池的情况下，并非总是需要其构成材料和部件被脱水。

下面，将参考例子更详细地描述本发明。应当理解这些例子仅用于解释说明的目的，本发明不局限于这些例子。

### 例子 1

在此例中，制备如下所述具有图 1 中的这种横截面结构的电极结构体。

用作集电器100的 $18\mu\text{m}$ 厚的铜箔通过丙酮和异丙基乙醇进行脱脂和清洗处理，然后干燥。

如此清洗作为阴极的集电器和Sn制成作为阳极的一个板被排列在包含在电解槽中的下述组分的一种电解质溶液中，它们彼此相对，同时在两电极之间具有6cm的距离。电解质溶液的温度被调整并保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，DC电场被施加在两电极之间同时搅拌电解质溶液，阴极的电流密度被调整到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ，在 $20\text{C}/\text{cm}^2$ （其中C是库仑）的恒定净电镀电荷情况下在阴极产生沉积。两极间电压为1V。由此，在集电器上形成一个包括颗粒金属锡材料的层102（以下称此层为“金属锡层”）。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡：40g/L

硫酸：60g/L

明胶：2g/L

溶剂：水

（“L”在这里的电解质溶液组分的描述中和下文中是指“升”）

具有形成在其上的金属锡层的集电器被水洗，接着使用包含溶解在其中的60g/L的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液进行表面处理，并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持60秒，然后进行水洗，然后干燥。由此，获得一种具有电极材料层102的电极结构体10，电极材料层102包括金属锡层。

对于生成的电极结构体，电极材料层的厚度通过千分尺进行检查。结果，发现电极材料层具有 $30\mu\text{m}$ 的厚度。

分别地，电极结构体的表面，即作为电极材料层102的金属锡层的表面通过扫描电子显微镜（SEM）进行观测，获得四个显微照片，即，图17所示放大200倍的SEM显微照片、图18所示放大1,000倍的SEM显微照片、图19所示放大3,000倍的SEM显微照片、图20所示放大20,000倍的SEM显微照片。

基于这些SEM显微照片，发现集电器100上的电极材料层102包括平均颗粒尺寸 $25\mu\text{m}$ 的锡（Sn）颗粒。

### 例子 2

除了包含在电解质溶液中的明胶的量被从 2g/L 改变到 20g/L 外, 例子 1 的过程被重复, 从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体, 它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡材料)。

对于金属锡层, 其厚度被千分尺测量。结果, 发现厚度为 20 $\mu\text{m}$ 。

### 例子 3

除了电解质溶液被市场上可买到的 non-bright 型(商标名: LEAD SB, C. Uymura Co., 有限公司) 镀锡电解质溶液代替外, 例子 1 的过程被重复, 从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体, 它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡层)。

对于金属锡层, 其厚度被千分尺测量。结果, 发现厚度为 18 $\mu\text{m}$ 。

### 例子 4

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液代替并且阴极电流密度被变到 5mA/cm<sup>2</sup> 外, 例子 1 的过程被重复, 从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体, 它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡材料)。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 10g/L

焦磷酸钾: 40g/L

聚乙二醇 4000: 1g/L

甲醛液: 0.32mol/l

溶剂: 水

对于获得的电极结构体的金属锡层, 其厚度被千分尺测量。结果, 发现厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

### 例子 5

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液 (包含 4-乙烯基吡啶, 作为适用于电解还原聚合作用中的单体) 代替外, 例子 1 的过程被重

复,从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体,它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡-聚合物合成材料)。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 40g/L

硫酸: 60g/L

4-乙烯基吡啶: 10g/L

溶剂: 水

对于获得的电极结构体的金属锡层,其厚度被千分尺测量。结果,发现厚度为 50 $\mu$ m。

#### 例子 6

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液(包含苯胺和呋喃,作为适用于电解氧化聚合作用中的单体)代替并且 DC 电场被 AC 脉冲电场代替外,例子 1 的过程被重复,从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体,它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡-聚合物合成材料)。这里,在集电器侧电流密度为 10mA/cm<sup>2</sup>和 AC 脉冲宽度为 (a) 时间(还原)/(b) 时间(氧化)=1/3[这里所说的 (a) 和 (b) 为集电器上的氧化还原反应]的情况下,该脉冲电场被应用直到集电器侧阴极电量变为 20C/cm<sup>2</sup>。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 40g/L

硫酸: 60g/L

苯胺: 5g/L

呋喃: 5g/L

溶剂: 水和乙醇混合物(混合体积比 1:1)

对于获得的电极结构体的金属锡层,其厚度被千分尺测量。结果,发现厚度为 30 $\mu$ m。

#### 例子 7

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液代替外,例子 1 的过程被

重复,从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体,它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡-碳合成材料)。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 40g/L

硫酸: 60g/L

明胶: 10g/L

碳粉末(石墨化中间相微粒): 20g/L

表面活性剂(全氟乙烷): 0.5g/L

溶剂: 水

对于获得的电极结构体的金属锡层,其厚度被千分尺测量。结果,发现厚度为 40 $\mu$ m。

#### 例子 8

除了电解质溶液中硫酸含量被变为 20g/L 外,例子 1 的过程被重复,从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体,它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡材料)。

对于获得的电极结构体的金属锡层,其厚度被千分尺测量。结果,发现厚度 33 $\mu$ m。

#### 例子 9

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液代替外,例子 1 的过程被重复,从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体,它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒 Sn-In 合金材料;此层在下文将被称为“Sn-In 合金层”)。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 40g/L

硫酸钼(III)(n 水合物): 20g/L

硫酸: 60g/L

明胶: 2g/L

溶剂: 水

对于获得的电极结构体的金属锡层，其厚度被千分尺测量。结果，发现厚度为  $28\mu\text{m}$ 。

分别地，对于 Sn-In 合金层的颗粒 Sn-In 合金材料，利用 X-射线显微分析仪（XMA）测试其元素组成比例。结果是 Sn：In=9：1。

#### 例子 10

在此例中，将制备如下所述具有图 1 所示的横截面结构的电极结构体。

通过将锡粉末（粒度低于 600，纯度 99.7%）与 3%重量的乙炔碳黑和 2%重量的羧甲基纤维素（作为一种粘结剂）混合获得一种混合物，并用水揉搓混合物，制备一种胶体。使用涂层器，该胶体被涂在作为集电器 100 的  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔上，然后干燥，从而在作为集电器 100 的铜箔上形成作为电极材料层 102 的一个  $50\mu\text{m}$  厚的层（包括锡粉末）。该产物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下进行干燥。由此，获得一种电极结构体。

#### 例子 11

在此例中，将制备如下所述具有图 1 所示的横截面结构的电极结构体。

通过将 75%重量的锡粉末（粒度低于 600，纯度 99.7%）与 20%重量的石墨、3%重量的乙炔碳黑和 2%重量的羧甲基纤维素（作为一种粘结剂）混合获得一种混合物，并用水揉搓混合物，制备一种胶体。使用涂层器，该胶体被涂在作为集电器 100 的  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔上，然后干燥，从而在作为集电器 100 的铜箔上形成作为电极材料层 102 的一个  $50\mu\text{m}$  厚的层（包括锡粉末）。该产物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下进行干燥。由此，获得一种电极结构体。

#### 例子 12

在此例中，将制备如下所述具有图 1 所示的横截面结构的电极结构体。

这里提供硅粉末（平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$ ，纯度 98%），该硅粉末已进行氢氟酸处理，除去其表面的氧化物材料。

然后，30%重量的所说的硅粉末、50%重量的锡粉末（粒度低于

600, 纯度 99.7%)、15%重量的铟粉末(粒度低于 325, 纯度 99.9%)、3%重量的乙炔碳黑和 2%重量的羧甲基纤维素(作为一种粘结剂)被混合, 以获得一种混合物, 并用水揉搓该混合物, 获得一种胶体。使用涂层器, 该胶体被涂在作为集电器 100 的 18 $\mu\text{m}$  厚的铜箔上, 然后干燥, 从而在作为集电器 100 的铜箔上形成作为电极材料层 102 的一个 50 $\mu\text{m}$  厚的层(包括硅、锡和铟粉末)。该产物在 150  $^{\circ}\text{C}$  降压下进行干燥。由此, 获得一种电极结构体。

#### 参考例 1

一个 100 $\mu\text{m}$  厚的锡金属箔 (Kohjundo Kagaku Kabushiki Kaisha 制造) 被制成一个电极结构体。

#### 参考例 2

除了电解质溶液中所使用的明胶被省去外, 例子 1 的过程被重复, 从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体, 它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒金属锡材料)。

对于获得的电极结构体的金属锡层, 其厚度被千分尺测量。结果, 发现厚度为 80 $\mu\text{m}$ 。

#### 参考例 3

除了电解质溶液被下述组分的电解质溶液代替外, 例子 1 的过程被重复, 从而获得一种具有图 1 所示横截面结构的电极结构体, 它包括形成在集电器 100 上的一个金属锡层 102 (包括一种颗粒锡材料)。

[电解质溶液的组分]

硫酸亚锡: 40g/L

焦磷酸钾: 60g/L

增亮剂 Tinglo Culmo (高浓度型, 美国 LeaRonol 有限公司制造): 40ml/L

溶剂: 水

对于获得的电极结构体的金属锡层, 其厚度被千分尺测量。结果, 发现厚度为 15 $\mu\text{m}$ 。

#### 电极结构体分析

对于例子 1 到 12 和参考例 1 到 3 中获得的每一个电极结构体，分析如下：

#### 密度：

对于每一个电极结构体的电极材料层，其重量被测量。电极材料层的密度基于其厚度（用千分尺获得）和测量的重量被测定。

获得的结果集中在表 1 中示出。

#### 孔隙率：

对于每一个电极结构体的电极材料层，其孔隙率被根据使用等式（1）和（2）的前述孔隙率测量方式测定。

获得的结果集中在表 1 中示出。

#### 平均颗粒尺寸：

对于每一个电极结构体的电极材料层，电极材料层的 Sn 或 Sn-合金构成颗粒的平均颗粒尺寸被基于使用 SEM 的观测结果测定。

获得的结果集中在表 1 中示出。

#### 表面粗糙度：

对于每一个电极结构体的电极材料层，其表面状态被根据前述触针方法测定，获得关于峰-谷高度的表面粗糙度。

获得的结果集中在表 1 中示出。

#### X-射线衍射：

对于例子 1 到 4 和 8 以及参考例 1 到 3 中获得的每一个电极结构体的电极材料层，X-射线衍射（XRD）通过 CuK 的  $\alpha$  ( $\alpha$ ) 射线作为辐射源进行，获得一个 XRD 衍射峰值图。

如此获得的衍射峰值图被集中在图 16 中示出。

如图 16 所示，可以理解下面的事实。

（i）在每一个例子 1 到 3 的情况下，Miller 指示器（index）具有（200）平面（ $2\theta=30.6^\circ\pm 1.0^\circ$ ）的取向。

（ii）在例子 4 的情况下，Miller 指数具有（101）平面（ $2\theta=32.0^\circ\pm 1.0^\circ$ ）的取向，也具有（112）平面（ $2\theta=62.5^\circ\pm 1.0^\circ$ ）的取向。

(iii) 在例子 8 的情况下, Miller 指示器具有所说的 (200) 平面、所说的 (101) 平面、和所说的 (211) 平面 ( $2\theta=44.9^\circ\pm 1.0^\circ$ ) 的每一平面的取向。

(iv) 但是, 在参考例 1 和 2 的每一种情况下, 不出现如本发明的上述例子中的这种不同的取向。

基于图 16 所示的每一衍射峰值图, 获得最强峰值 (第一峰值) 的峰值强度与第二峰值强度的峰值强度比。获得的结果集中在表中 1 示出。

分别地, 对于例子 1 到 4 和 8 以及参考例 1 和 2 中获得的每一个电极结构体的电极材料层, 晶粒尺寸被根据使用 Sherrer's 等式的前述方式测定。

如此获得的结果被集中在表 1 中示出。

基于表 1 所示的结果, 可以理解下面的事实。

(i) 对于例子 1 到 12 中获得的电极结构体的电极材料层 102, 它们具有一个落在本发明中关于孔隙率的规定范围 0.10 到 0.86 内的孔隙率, 一个落在本发明中关于电极材料层密度的规定范围 1.00 到  $6.56\text{g/cm}^3$  内的密度, 一个落在本发明中关于电极材料层构成的规定范围 0.5 到  $60\mu\text{m}$  内的平均颗粒尺寸, 和一个落在本发明中关于电极材料层表面状态的规定范围 1 到  $60\mu\text{m}$  内的表面粗糙度。

(ii) 特别是对于例子 1 到 4 和 8 中获得的电极结构体的电极材料层 102, 其晶粒尺寸为 10 到 50nm。

(iii) 特别是对于例子 1 到 4 中获得的电极结构体的电极材料层 102, 其具有一个大于 2 的峰值强度比 (即, 关于 XRD 衍射峰值图中的取向的最强峰值强度与第二峰值强度的比)。

元素分析 (Sn、C、O、N):

对于例子 1 到 2 和 5 到 7 以及参考例 2 中获得的电极结构体的电极材料层 102, 根据前述元素分析方式, 通过 XPS (X-射线光电子能谱), 电极材料层中每一元素与 Sn 的组成比被测定。

测定的结果被集中在表 2 中示出。

基于表 2 所示的结果,可以理解以下事实。

(i) 当电镀电解质溶液包含除了 Sn 还有明胶(见表 1 中例子 1 和 2)或一种或多种有机化合物(见表 2 中例子 5 和 6)时, C 和 N 与 Sn 的组成比都增加。由于这种情况的原因,认为这些元素(C 和 N)被包含在使用的有机化合物的结构中,因此,在其形成期间通过电镀,它们被混合为一个层,作为电极材料层。

(ii) 4-乙烯基吡啶的混合(例子 5)、苯胺和呋喃的结合(例子 6)、或明胶和碳的结合(例子 7),它们进入电镀电解质溶液,增加了 C 的组成比。

分别地,对于例子 1 和 2 中获得的电极结构体的电极材料层 102,其表面被进行氢离子蚀刻 30 分钟。其表面区域已经被除去的电极材料层被通过 XPS 进行元素分析。获得的结果被集中在表 3 中示出。

基于表 2 和 3 中所示的结果,可以理解下面的事实。如上所述作为在例子 1 和 2 中获得的每一电极结构体的电极材料层 102 的已经被蚀刻的表面区域,电极材料层中 C、O 和 N 与 Sn 的组成比都被减小。这表明在例子 1 和 2 中获得的每一电极结构体的电极材料层的表面侧区域中包含较大量的 C、O 和 N。

#### 可充电电池的例子

下面,将描述涉及根据本发明的可充电电池的例子。

##### 例子 13

以下述方式制备图 13 所示结构的可充电锂电池,它是 AA 大小(13.9mm(直径)×50mm)圆柱形。

##### (1) 阳极 603 的制备:

根据例子 1 中制备电极结构体的方法,制备一个包括 30 $\mu$ m 厚的颗粒金属锡材料层(作为阳极材料层 602)的电极结构体,颗粒金属锡材料层形成在 18 $\mu$ m 厚的铜箔相对表面上,作为一个集电器 601。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。从而获得一个阳极 603。

## (2) 阴极 606 的制备:

电解的二氧化锰与碳酸锂以 1:0.4 的摩尔比混合, 然后进行 800 °C 热处理, 从而获得一种锂-锰复合氧化物。生成的锂-锰复合氧化物以 85wt.% 的量与 5wt.% 的乙炔碳黑粉末和 10wt.% 聚偏氟乙烯混合。生成物与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 获得一种胶状材料。使用涂层器, 此胶状材料被涂在作为集电器 604 的 20 $\mu$ m 厚的铝箔相对表面上, 然后进行干燥, 接着辊压处理, 并且生成物在 150 °C 降压下被干燥, 以获得一个包括形成在集电器 604 的相对表面上的 90 $\mu$ m 厚阴极材料层 605 的电极结构体。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条铝制成的导线作为阴极导线 613 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。从而获得一个阴极 606。

## (3) 电解质溶液的制备

提供一种无水混合溶剂, 包括相等摩尔比的乙二醇碳酸酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC)。1M (mol/L) 的四氟化硼酸锂被溶解在混合溶剂中。由此获得一种电解质溶液。

## (4) 隔板 607

提供具有许多孔的 25 $\mu$ m 厚聚乙烯组件作为隔板 607。

## (5) 可充电锂电池的制造

可充电锂电池的制造在干燥氩气气氛下进行, 该气氛关于湿度被控制在 50 °C 露点范围内。

(i) 隔板 607 被嵌入阳极 603 和阴极 606 之间, 然后螺旋缠绕以提供一个结构组合体, 包括隔板/阴极/隔板/阳极/隔板。组装体被嵌入不锈钢制成的阳极盖 608 中。

(ii) 阳极导线 612 被点焊到阳极盖 608 的底部。通过缩口装置在阳极盖的上部形成缩口。阴极导线 613 被点焊到阴极帽 609, 阴极帽 609 设有聚丙烯制成的垫片 610。

(iii) 电解质溶液被注入阳极盖。阳极帽被装上, 然后通过捻缝机捻缝阳极帽和阳极盖, 进行密封。

由此，获得一个可充电锂电池。在此可充电锂电池中，阴极具有比阳极大的容量。

#### 例子 14

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 2 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 15

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 3 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 16

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 4 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 17

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 5 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 18

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 6 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 19

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 7 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 20

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 8 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可

充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 21

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 9 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 22

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 10 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 23

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 11 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 24

除了每个相对阳极材料层 602 被根据例子 12 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 例子 25

除了阳极 603 被一个包括一种电极结构体的阳极代替外，例子 13 的过程被重复，此电极结构体具有图 10 所示这种结构，以下述方式被制备，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

上述作为阳极的电极结构体以下述方式被制备。根据例子 1 用于制备电极结构体的过程，在作为集电器（100）的  $18\mu\text{m}$  厚铜箔相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚颗粒金属锡材料层（102'）。然后使用涂层器，胶状材料（通过混合 90%重量的石墨球状粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯获得一种混合物，将该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合）被涂在每个相对金属锡材料层（102'）上，然后进行干燥，在每个相对金属锡材料层（102'）上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。生成物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下被

干燥。

由此，获得作为阳极的上述电极结构体。

#### 例子 26

除了阳极 603 被一个包括一种电极结构体的阳极代替外，例子 13 的过程被重复，此电极结构体具有图 10 所示这种结构，以下述方式被制备，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

上述作为阳极的电极结构体以下述方式被制备。根据例子 1 用于制备电极结构体的过程，在作为集电器（100）的  $18\mu\text{m}$  厚铜箔相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚颗粒金属锡材料层（102'）。

分别地，10%重量的聚偏氟乙烯在 $\gamma$ -丁内脂中被分解，获得一种溶液。通过将该溶液在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  高压釜中进行热处理，并将如此热处理过的该溶液进行冷却处理，该溶液被凝胶，从而获得一种凝胶体。该凝胶与 9 倍于包含在凝胶中聚偏氟乙烯重量的石墨球状粉末混合，获得兆时度一种胶状材料。

使用涂层器，将如此获得的胶状材料涂在每个相对金属锡材料层（102'）上，然后进行干燥，在每个相对的金属锡材料层（102'）上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。生成物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下被干燥。

由此，获得作为阳极的上述电极结构体。

#### 参考例 4

除了阳极 603 被参考例 1 中作为电极结构体的  $100\mu\text{m}$  厚的锡金属箔代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 参考例 5

除了每一个相对的阳极材料层 602 被根据参考例 2 的过程形成的一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 参考例 6

除了每一个相对的阳极材料层 602 被根据参考例 3 的过程形成的

一个电极材料层代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 参考例 7

除了阳极 603 被一个包括如下上述被制备的电极结构体的阳极代替外，例子 13 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

上述作为阳极的电极结构体以下述方式被制备。平均颗粒尺寸为  $6\mu\text{m}$  的碳粉末（石墨化中间相微粒）以 90% 的重量与 10% 重量的聚偏氟乙烯（作为粘结剂）混合，然后 N-甲基-2-吡咯烷揉搓，获得一种胶状材料。使用涂层器，此胶状材料被涂在作为集电器的  $18\mu\text{m}$  厚铜箔的相对表面上，然后进行干燥，在集电器每个相对表面上形成一  $80\mu\text{m}$  厚的碳层。由此获得作为阳极的上述电极结构体。

#### 评价

在例子 13 到 26 和参考例 4 到 7 的每一个例子中，制备了两个可充电电池。通过下述的充放电循环测试，每一种情况下两个电池中的一个被用于评价电池性能[电池容量和电池循环寿命（充放电循环寿命）]。对剩下的可充电电池，在充放电循环测试中第三次重复充放电循环之后，其被分解取出阳极，并且其表面通过扫描电子显微镜（SEM）被观测，其中，“破裂”和“气孔”是否在那里出现被测定。这里的“破裂”是指槽宽度为  $1\mu\text{m}$  或更多的龟壳状破裂，它在通过 SEM 的观测中被发现。

#### 充放电循环测试：

充放电循环测试以下述方式进行。也就是说，每一个可充电电池被放置在充放电装置 HJ-106M（Hokuto Denko Kabushiki Kaisha 制造）中，其中，在 0.5C（基于从可充电电池的阴极活性材料计算的电容量，0.5 倍于每小时电容量的电流）充放电状况下交替重复进行充放电，测试 20 分钟。对于其他状况，在例子 13 到 26 和参考例 4 到 6 中获得的每一个可充电电池的情况中，充电截止电压为 4.5V，放电截止电压为 2.8V。类似地，在例子 7 中获得的可充电电池的情况下，充电

截止电压为 4.5V，放电截止电压为 2.5V。

充放电循环测试从操作充电开始。在充放电测试中，对于每一个可充电电池，测试可充电电池每单位体积的电池容量（即，能量密度，换句话说放电能量密度）和其充放电循环寿命。并且充放电循环寿命基于直到电池容量变得低于初始电池容量的 60% 时已经重复的充放电循环数。

关于电池容量和电池循环寿命获得的计算结果被集中在一表 4 中示出。关于表 4 中所示电池容量和电池寿命的每一个数字是涉及参考例 5 或 7 的相应值，其被设为 1.0 或 1。

通过 SEM 的观测：

在例子 13 到 26 和参考例 4 和 7 中获得的每一个可充电电池被进行上述充放电循环测试，在第三次充放电循环重复后，可充电电池被分解并且阳极被取出。通过 SEM 观测阳极的表面（即，包括金属锡的层的表面），检测其中有无“破裂”以及“气孔”。关于破裂和气孔的检测结果被集中在表 4 只示出。

对于例子 13 的可充电电池阳极的表面状态（在充放电循环测试中第三次重复充放电循环后），在图 21 到 24 中示出了四个 SEM 显微照片，即，图 21 所示放大 200 倍的 SEM 显微照片、图 22 所示放大 1,000 倍的 SEM 显微照片、图 23 所示放大 3,000 倍的 SEM 显微照片、图 24 所示放大 20,000 倍的 SEM 显微照片。

在图 21 到 24 的 SEM 显微照片所示的阳极表面状态与图 17 到 20 的 SEM 显微照片所示的包括颗粒金属锡材料（未经充放电循环测试的未使用状态）的相应层表面状态的对比中，可以理解，即使在已经进行充放电循环的重复之后，阳极（电极结构体）表面没有出现破裂。

图 25 示出了参考例 3（未经充放电循环测试的未使用状态）中获得的电极结构体表面状态的放大 200 倍的 SEM 显微照片，它被用作参考例 6 中的阳极。图 26 示出了可充电电池的阳极表面状态（在充放电循环测试中第三次重复充放电后）的放大 200 倍的 SEM 显微照片。根据图 25 和 26 的这两个 SEM 显微照片，可以理解在经过充放电循环的

重复后的情况下，破裂更明显地产生在阳极表面中，并且其中的金属锡材料被部分地剥离（见图 26 中区域 B）。在同样放大的图 17 和图 21 的 SEM 显微照片的比较中，可以理解，破裂和剥离状态的产生对参考例 3 中获得的电极结构体的表面状态由重要意义。

基于表 4 所示的结果，可以理解下面的事实。

(i) 对于例子 13 和 26 中获得的每一个可充电电池的阳极，在充放电循环测试中第三次重复充放电循环后，在其表面没有出现破裂，但有气孔形成。这些可充电电池具有的充放电循环寿命大大长于金属箔用作阳极的参考例 4 中可充电电池的 22 到 33 倍。然而，其阳极表面已经受到如上所述产生破裂的影响的可充电电池的充放电循环寿命仅为参考例 4 的可充电电池的两倍。在没有使用明胶的参考例 5 的情况下，虽然没有观测到破裂的产生，电池容量不理想地变小。

(ii) 从例子 13 与例子 25 的比较来看，通过形成第二层，充放电循环寿命从 28 被延长到 35，如表 4 所示。

(iii) 例子 13 到 26 的可充电电池的电池容量明显长于含碳材料作为阳极的参考例 7 的可充电电池的 1.5 到 2.0 倍。但是，参考例 5 的可充电电池的电池容量小于参考例 7 的可充电电池的电池容量。

图 5 中曲线示出的结果是 Sn 或 Sn 合金颗粒基质材料的平均颗粒尺寸（见表 1）与基于例子 13 到 26 和参考例 4 到 7 的一些前述计算结果的电池性能（即，重复充放电循环情况下的电池寿命（充放电循环寿命）和充电-和-放电库仑效率）之间的关系。

如前所述，基于图 5 所示的结果，可以理解，当作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸小于  $0.5\mu\text{m}$  时，充放电循环寿命被明显减小。因此，认为当平均颗粒尺寸太小时 Sn 或 Sn 合金层的体密度增加，从而电极材料层中孔隙率被减小，并且作为一个结果，基于重复充放电循环，破裂产生在电极材料层中，造成电极材料层和集电器之间的界面处产生层剥离。另一方面，当作为电极材料层的颗粒基质材料的平均颗粒尺寸超过  $60\mu\text{m}$  时，可以理解，充电-和-放电库仑效率和充放电循环寿命都被减小。因此，可以认为当作为电极材料层的颗粒

基质材料的平均颗粒尺寸过大时，电极材料层具有这种峰谷值大的表面粗糙度，因此，电场会聚在突起部位，导致操作充电时锂枝晶的产生和生长。

图 6 中曲线示出的结果是用在阳极（电极结构体）中的每一个电极材料层（包括 Sn 和 Sn 合金的给定的颗粒基质材料）的枝晶和孔隙率（见表 1）与基于例子 13 到 26 和参考例 4 到 7 的一些前述计算结果的电池性能（即，重复充放电循环情况下的电池寿命（充放电循环寿命）和电池容量）之间的关系。

如前所述，基于表 6 所示的结果，可以理解下述事实。

当电极材料层的空隙率低于 0.10、该层密度超过  $6.56\text{g/cm}^3$  时，在电极材料层表面产生裂缝，电池寿命被缩短。

当电极材料层的空隙率超过 0.86、该层密度低于  $1.00\text{g/cm}^3$  时，电池寿命和电池容量类似于对比可充电锂电池的寿命和容量。

当电极材料层的空隙率在 0.31 到 0.73 范围内、该层的体密度在 2 到  $6\text{g/cm}^3$  时，电池寿命和电池容量最佳。

基于这些事实，可以理解，通过使电极材料层密度优选在范围  $1.00$  到  $6.56\text{g/cm}^3$  内，空隙率在优选在范围 0.10 到 0.86 内或更优选在范围 0.31 到 0.73 内，能够获得一个理想的可充电锂电池，其具有足够好或优秀的电池容量和延长了的电池寿命。

### 例子 27

以下述方式制备 AA-大小并具有图 13 所示结构可充电锂电池。

#### (1) 阳极 603 的制备

(i) 平均颗粒尺寸 1 到  $3\mu\text{m}$  的硅粉末、平均颗粒尺寸 5 到 20 的锡粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和宽度  $10\mu\text{m}$  厚度  $1\mu\text{m}$  的薄片状铜粉末以重量混合比 25:50:150:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物，该混合物和聚偏氟乙烯粉末被以重量混合比 95:5 混合，然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合，从而获得一种胶状材料。

(ii) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔（其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗）作为阳极集电器 601。

使用涂层器，在上述步骤（i）获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上，然后进行干燥，在集电器每个相对表面上形成一80 $\mu\text{m}$ 厚的第一层。

（iii）90%重量的球形石墨粉末和10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合，获得一种混合物，该混合物与N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在150 $^{\circ}\text{C}$ 降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个10 $\mu\text{m}$ 厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

（iv）在上述步骤（iii）中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线612通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极603。

这里，单独地，对于集电器上每一个上述第一和第二层，电阻率（体积电阻率）被以下述方式使用图15所示测量装置测定。特别地，在图15所示的测量装置中，间隙电极801（具有三层结构，包括100 $\mu\text{m}$ 厚Cr/200 $\mu\text{m}$ 厚Ag/100 $\mu\text{m}$ 厚Cr）形成在玻璃板800上，它们之间具有约250 $\mu\text{m}$ 的间隙。标号803表示一个电连接到间隙电极801的DC电源，如图15所示。标号804表示一个安培计。标号802表示一个被测量其电阻率的物体（第一层、第二层、或集电器），其被置于间隙电极801上。

现在，按上述相应层形成方式，每一个（802）第一和第二层被分开形成在间隙电极801上。关于第一或第二（802）层的施加的电压和电流之间的关系（特别地，电流与施加的电压成比例的关系），在电极间建立欧姆接触的范围内，从DC电源803给出的直流电流流过，通过安培计804获得一个值。基于安培计804获得的值，得到一个电阻抗。基于如此获得的电阻抗、层的厚度、和电极间隙值，获得的每一个第一和第二层的一个电阻率。

以此方式，还获得集电器的一个电阻率。

结果，发现第二层的电阻率大于第一层。还发现每一个第一和第二层的电阻率大于集电器的电阻率。

## (2) 阴极 606 制备

电解的二氧化锰与碳酸锂以 1:0.4 的摩尔比混合，然后进行 800 °C 热处理，从而获得一种锂-锰复合氧化物。生成的锂-锰复合氧化物以 85wt.% 的量与 5wt.% 的乙炔碳黑粉末和 10wt.% 聚偏氟乙烯混合。生成物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，此胶状材料被涂在作为集电器 604 的 20 $\mu$ m 厚的铝箔相对表面上，然后进行干燥，接着辊压处理，并且生成物在 150 °C 降压下被干燥，以获得一个包括形成在集电器 604 的相对表面上的 90 $\mu$ m 厚阴极材料层 605 的电极结构体。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条铝制成的导线作为阴极导线 613 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。从而获得一个阴极 606。

## (3) 电解质溶液的制备

提供一种无水混合溶剂，包括相等摩尔比的乙二醇碳酸酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC)。1M (mol/L) 的四氟化硼酸锂被溶解在混合溶剂中。

由此获得一种电解质溶液。

## (4) 隔板 607

提供一个 25 $\mu$ m 厚具有多个孔的环烷烃部件作为隔板 607。

## (5) 可充电锂电池的制造

可充电锂电池的制造在干燥氩气气氛下进行，该气氛关于湿度被控制在 50 °C 露点范围内。

(i) 隔板 607 被嵌入阳极 603 和阴极 606 之间，然后螺旋缠绕以提供一个结构组合体，包括隔板/阴极/隔板/阳极/隔板。

组装体被嵌入不锈钢制成的阳极盖 608 中。

(ii) 阳极导线 612 被点焊到阳极盖 608 的底部。通过缩口装置

在阳极盖的上部形成缩口。阴极导线 613 被点焊到阴极帽 609，阴极帽 609 设有聚丙烯制成的垫片 610。

(iii) 电解质溶液被注入阳极盖。阳极帽被装上，然后通过捻缝机捻缝阳极帽和阳极盖，进行密封。

由此，获得一个可充电锂电池。在此可充电锂电池中，阴极具有比阳极大的容量。

### 例子 28

除了用于阳极制备的薄片状铜粉末被平均颗粒尺寸  $10\mu\text{m}$  的球状铜粉末代替外，例子 27 的过程被重复，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

### 例子 29

除了阳极 (603) 被一个如下上述被制备的阳极代替外，例子 27 的过程被重复，此电极结构体具有图 10 所示这种结构，以下述方式被制备，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 阳极 603 的制备

(i) 平均颗粒尺寸 5 到  $20\mu\text{m}$  的锡粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和平均颗粒尺寸  $0.8\mu\text{m}$  的细丝状镍粉末以重量混合比 75:15:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物。该混合物在  $150^\circ\text{C}$  氢气流下进行还原处理。该混合物被如此处理，并且聚偏氟乙烯粉末被以重量混合比 95:5 混合，然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合，从而获得一种胶状材料。

(ii) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。

使用涂层器，在上述步骤 (i) 获得的胶状材料被涂在作为集电器

的铜箔相对表面上，然后进行干燥，在集电器每个相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) 90%重量的球形石墨粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合，获得一种混合物，该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在  $150^\circ\text{C}$  降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤 (iii) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

### 例子 30

除了阳极 (603) 被一个如下上述被制备的阳极代替外，例子 27 的过程被重复，此电极结构体具有图 10 所示这种结构，以下述方式被制备，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

阳极 603 的制备

(i) 平均颗粒尺寸  $3\mu\text{m}$  的硅粉末 (其表面上的表面氧化物层已经通过氢氟酸和氟化铵除去)、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和平均颗粒尺寸  $0.8\mu\text{m}$  的细丝状镍粉末以重量混合比 75:15:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物。该混合物和聚偏氟乙烯粉末以重量混合比 95:5 混合，然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合，从而获得一种胶状材料。

(ii) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。

使用涂层器, 在上述步骤 (i) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上, 然后进行干燥, 在集电器每个相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) 90%重量的球形石墨粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合, 获得一种混合物, 该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 获得一种胶状材料。使用涂层器, 该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上, 然后进行干燥。获得的生成物被在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下干燥, 从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。由此, 获得包括此集电器的一个电极结构体, 该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤 (iii) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

分别地, 对于集电器, 阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果, 发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率, 第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

### 例子 31

除了阳极 (603) 被一个如下上述被制备的阳极代替外, 例子 27 的过程被重复, 此电极结构体具有图 10 所示这种结构, 以下述方式被制备, 从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

#### 阳极 603 的制备

(i) 平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的锡粉末被浸入氯化铋和氯化铜水溶液, 从而通过元素电离趋势的不同, 锡粉末的锡元素部分被 Bi 和 Cu 代替。如此处理的锡粉末样品被溶解在一种酸中, 该酸溶液被进行等

离子体发光分析。结果，发现如此处理的锡粉末分别以约 10 原子%的量包含 Bi 和 Cu。

(ii) 在上述步骤 (i) 中处理的锡粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和平均颗粒尺寸  $0.8\mu\text{m}$  的细丝状镍粉末以重量混合比 75:15:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物。该混合物在  $150^\circ\text{C}$  氢气流下被进行还原处理。如此处理的混合物和聚偏氟乙烯粉末以重量混合比 95:5 混合，然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合，从而获得一种胶状材料。

(iii) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔（其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗）作为阳极集电器 601。

使用涂层器，在上述步骤 (ii) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上，然后进行干燥，在集电器每个相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iv) 90%重量的球形石墨粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合，获得一种混合物，该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在  $150^\circ\text{C}$  降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

(v) 在上述步骤 (iv) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

### 例子 32

除了阳极 ( 603 ) 被一个如下上述被制备的阳极代替外, 例子 27 的过程被重复, 此电极结构体具有图 10 所示这种结构, 以下述方式被制备, 从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

#### 阳极 603 的制备

( i ) 平均颗粒尺寸  $3\mu\text{m}$ 、纯度 98% 的硅粉末被浸入氢氟酸和氯化铵水溶液, 除去其表面上的表面氧化物。

这里如此处理的硅粉末, 通过利用化学还原反应的电解电镀, 其表面可能被 Cu 或 Ag 覆盖, 在化学还原反应中锡胶体 ( 包括锡离子 ) 沉积在其表面上, 沉积的锡成分被 Pd 替代, 并且生成物利用 Pd 作为催化剂被进行还原反应。

以此观点, 其表面上的表面氧化物层已经被除去的上述硅粉末被浸入一种包含溶解于其中的酒石酸钾-钠铜混合物和甲醛的电解电镀液, 然后加热, 进行镀铜处理。该生成物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  氢气流下进行热处理, 减少出现在硅粉末的铜表面上的氧化物材料, 从而硅粉末的表面已经被铜覆盖。

( ii ) 在上述步骤 ( i ) 中处理的锡粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和平均颗粒尺寸  $0.8\mu\text{m}$  的细丝状镍粉末以重量混合比 75:15:5 混合, 通过本轮球磨机获得一种混合物。该混合物在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  氢气流下被进行还原处理。如此处理的混合物和聚偏氟乙烯粉末以重量混合比 95:5 混合, 然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 从而获得一种胶状材料。

( iii ) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔 ( 其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗 ) 作为阳极集电器 601 。

使用涂层器, 在上述步骤 ( ii ) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上, 然后进行干燥, 在集电器每个相对表面上形成一  $30\mu\text{m}$  厚的第一层。

( iv ) 90% 重量的球形石墨粉末和 10% 重量的聚偏氟乙烯粉末被混合, 获得一种混合物, 该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 获得一种

胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在 150 °C 降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个 10 $\mu$ m 厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

(v) 在上述步骤 (iv) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

### 例子 32

除了阳极 (603) 被一个如下上述被制备的阳极代替外，例子 27 的过程被重复，此电极结构体具有图 10 所示这种结构，以下述方式被制备，从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池，并具有图 13 所示的结构。

#### 阳极 603 的制备

(i) 提供一种 18 $\mu$ m 厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。

作为阴极的铜箔和作为反电极 (阳极) 的 SUS (不锈钢) 板被置于 1M (mol/L) 的硝酸镍 (II) 水溶液中，从而 2.5mA/cm<sup>2</sup> 的电流流过，并且阴极电流被适当地收集，从而在铜箔相对表面上的突起上沉积氧化镍，从而通过氧化镍覆盖突起。该生成物在 150 °C 进行干燥处理。

(ii) 作为阴极在上述步骤 (i) 中如此处理铜箔和作为反电极 (阳极) 的 SUS (不锈钢) 板被置于锡电镀液 (包括溶解在其中的 40g/L 的硫酸亚锡、60g/L 的硫酸、2g/L 的明胶水溶液) 中，28mA/cm<sup>2</sup> 的

电流流过那里，从而在作为集电器的铜箔每一个相对表面上形成一个  $30\mu\text{m}$  厚锡材料层（作为第一层），此层包括平均颗粒尺寸  $10\mu\text{m}$  或更小的颗粒锡材料。对于作为锡材料层的颗粒锡材料的颗粒大小，由电子显微镜进行测定。

上述获得的生成物在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下被进行干燥处理。

(iii) 根据与步骤 (i) 中相同的方式同时适当地控制阴极电流，氧化镍被沉积在作为第一层的锡材料层的每一个相对表面的突起部分上，然后在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下进行干燥处理。

(iv) 90%重量的球形石墨粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合，获得一种混合物，该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的相对表面具有以此顺序形成在其每一个之上的第一和第二层。

(v) 在上述步骤 (iv) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

#### 例子 34

以下述方式制备具有图 12 所示结构的硬币状可充电锂电池。

(1) 阳极 501 的制备：

(i) 平均颗粒尺寸 1 到  $3\mu\text{m}$  的硅粉末、平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的锡粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球形石墨粉末、和宽度  $10\mu\text{m}$  厚度  $1\mu\text{m}$  的薄片状铜粉末以重量混合比 25:50:15:5 混合，通过本轮球磨机获得

一种混合物，该混合物和聚偏氟乙烯粉末以重量混合比 95:5 混合，然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合，从而获得一种胶状材料。

(ii) 提供一种 18 $\mu\text{m}$  厚的铜箔（其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗）作为阳极集电器 601。

使用涂层器，在上述步骤 (i) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上，然后进行干燥，在集电器每个相对表面上形成一 30 $\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) 85%重量的氧化锌粉末和 15%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合，获得一种混合物，该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上，然后进行干燥。获得的生成物被在 150  $^{\circ}\text{C}$  降压下干燥，从而在形成于集电器上的每个相对第一层表面上形成一个 10 $\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的表面具有以此顺序层压于其上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤 (iii) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。

从而获得一个阳极 501。

这里，分别地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

## (2) 阴极 503 的制备:

电解的二氧化锰与碳酸锂以 1:0.4 的摩尔比混合，然后进行 800  $^{\circ}\text{C}$  热处理，从而获得一种锂-锰复合氧化物。生成的锂-锰复合氧化物以 85wt.% 的量与 5wt.% 的乙炔碳黑粉末和 10wt.% 聚偏氟乙烯混合。生成物与 N-甲基-2-吡咯烷混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，此胶状材料被涂在作为集电器 604 的 20 $\mu\text{m}$  厚的铝箔相对表面上，然后进行干燥，接着辊压处理，并且生成物在 150  $^{\circ}\text{C}$  降压下被干燥，以获得一个包括形成在集电器表面上的 90 $\mu\text{m}$  厚阴极材料层的电极结构体。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阴极 503。

(3) 电解质溶液的制备:

提供一种无水混合溶剂, 包括相等混合比的乙二醇碳酸酯 (EC) 和二甲基碳酸酯 (DMC)。1M (mol/L) 的四氟化硼酸锂被溶解在混合溶剂中。

由此获得一种电解质溶液。

(4) 隔板 607:

提供一个 25 $\mu$ m 厚具有多个孔的环烷烃部件作为隔板 507。

(5) 可充电锂电池的制造:

硬币状可充电锂电池的制造在干燥氩气气氛下进行, 该气氛关于湿度被控制在 50 $^{\circ}$ C 露点范围内。

(i) 阴极 503 和隔板 507 被嵌入阴极盖 506 中, 然后安装聚丙稀制成的垫片 510。然后, 电解质溶液被注入, 然后把阳极 501 层压在隔板 507 上。接着, 一个分隔器 (图 12 中未图示) 被安装, 以夹住阴极 503 和阳极 501, 从而从相对侧压它们。然后, 一个阳极帽 505 被安装, 然后通过捻缝机捻缝阴极盖和阳极帽进行密封。

由此获得一个硬币状可充电锂电池。在可充电锂电池中, 阴极具有一个大于阳极的容量。

顺便说, 在例子 27 到 34 中, 使用上述锂-锰复合氧化物仅作为阴极活性材料。这仅用于评价每种情况下的阳极性能的目的。当然, 其它阴极活性材料, 包括例如, 锂-镍复合氧化物、锂-钴复合氧化物、和锂-钒复合氧化物, 也能够被优选地使用。

类似地, 虽然在例子 27 到 34 中只使用了一种电解质溶液, 任何其它的电解质溶液都可以被优选地使用。

### 参考例 8

除了阳极 (603) 被如下上述制备的单层阳极代替外, 例子 27 的过程被重复, 从而获得一种 AA-大小的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

阳极 603 的制备:

( i ) 90%重量的球形石墨粉末和 10%重量的聚偏氟乙烯粉末被混合, 获得一种混合物, 该混合物与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 获得一种胶状材料。

( ii ) 提供一种 18 $\mu$ m 厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。

使用涂层器, 在上述步骤 ( i ) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上, 然后进行干燥。该生成物被进行辊压处理, 在集电器每一个相对表面上形成一个 90 $\mu$ m 厚的石墨层, 然后在 150  $^{\circ}$ C 降压下进行干燥处理。由此获得一个包括该集电器的电极结构体, 该集电器相对表面具有在其每一个上形成一个阳极材料层的石墨层。

( iii ) 在上述步骤 ( ii ) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器。

从而获得一个阳极 603。

#### 参考例 9

除了在阳极 603 的制备中步骤 ( i ) 中平均颗粒尺寸 3 $\mu$ m 的硅粉末被平均颗粒尺寸 60 $\mu$ m 的硅粉末代替外, 例子 30 的过程被重复, 从而获得一个 AA-尺寸的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

#### 评价

在例子 27 到 34 和参考例 8 和 9 中获得的每一个可充电电池中, 通过充放电循环测试, 其电池容量[即, 电池每单位体积的能量密度]及其充放电循环寿命被评价。

充放电循环测试以下述方式进行。也就是说, 每一个可充电电池被放置在充放电装置 HJ-106M ( Hokuto Denko Kabushiki Kaisha 制造) 中, 其中, 在 0.2C (基于从可充电电池的阴极活性材料计算的电容量, 0.2 倍于每小时电容量的电流) 充放电状况下交替重复进行充放电, 测试 30 分钟。对于其他状况, 在可充电锂电池的情况下, 充电截止电压为 4.2V, 放电截止电压为 2.5V。

充放电循环测试从操作充电开始。在充放电测试中,对于每一个可充电电池,测试可充电电池每单位体积的电池容量(即,能量密度,换句话说,放电能量密度)和其充放电循环寿命。电池容量基于第三次重复充放电循环后的使用容量。充放电循环寿命基于直到电池容量变得低于初始电池容量的60%时已经重复的充放电循环数。

对于电池每单位体积的能量密度( $\text{Wh/L}$ , 其中 $L$ 为升),被基于通过等式[平均操作电压( $V$ ) $\times$ 放电量( $\text{Ah}$ )]/电池体积( $L$ )获得的值进行评价。这里的电池体积是基于包括阳极/隔板/阴极的组合物外部尺寸的体积。

以此方式,对于例子27到34和参考例8和9中获得的每一个可充电电池,电池每单位体积的能量密度及其充放电循环寿命被评价。

这里,应当理解,参考例9主要用于比较的目的,比较阳极中第一层的颗粒基质材料平均颗粒尺寸的影响。

以下,在例子27到34和中获得的可充电电池的计算能量密度被集中示出,每一个例子27到34所示的数字是涉及参考例8的计算能量密度的一个值,其被设为1.0。

|       |     |
|-------|-----|
| 例子 27 | 1.6 |
| 例子 28 | 1.4 |
| 例子 29 | 1.5 |
| 例子 30 | 1.3 |
| 例子 31 | 1.6 |
| 例子 32 | 1.4 |
| 例子 33 | 1.5 |
| 例子 34 | 1.4 |

基于上述结果,可以理解,例子27到34的任何可充电电池具有一个理想的能量密度,其明显地高于参考例8的可充电电池的能量密度,在参考例8中石墨被用在阳极中,锂离子通过充电被嵌入石墨。

对于充放电循环寿命,发现虽然例子34的可充电电池的充放电循环寿命有时低于参考例8的可充电电池的充放电循环寿命,每一个剩

余例子充放电循环寿命基本上与例子 8 的相同。

为了检查根据本发明的颗粒基质材料平均颗粒尺寸的影响，例子 30 的可充电电池的充放电循环寿命被与参考例 9 的可充电电池的充放电循环寿命比较，在例子 30 中具有较小平均颗粒尺寸（ $3\mu\text{m}$ ）的颗粒基质材料（硅粉末）被用在阳极的第一层中，在参考例 9 中具有较大平均颗粒尺寸（ $60\mu\text{m}$ ）颗粒基质材料（硅粉末）被用在阳极的第一层中。

特别地，对于直到电池容量变得低于初始电池容量的 60% 时充放电循环的重复数，前者（例子 30）与后者（参考例 9）的比被检测。检测的结果为 1.9（例子 30 的循环寿命/参考例 9 的循环寿命）。

这表明在阳极第一层中具有较小平均颗粒尺寸的颗粒基质材料的使用实现了延长充放电循环寿命。

为了检查根据本发明用在阳极第一层中的颗粒基质材料替代元素的影响，进行元素替代的例子 31 的可充电电池的充放电循环寿命被与没有进行元素替代的例子 29 的可充电电池的充放电循环寿命进行比较。特别地，通过正常化例子 29 的充放电循环寿命为 1.0 进行此比较。

对于例子 31 的循环寿命/例子 29 的循环寿命，比较结果为 1.2。这表明颗粒基质材料被 Cu 或 Bi 部分替代的情况下，充放电被进一步延长。

为了检查当根据本发明用在阳极第一层中的粉末状颗粒基质材料的表面被高电导材料覆盖时的影响，进行了这种表面镀层的例子 32 的可充电电池的能量密度和充放电循环寿命被与没有进行这种镀层的例子 30 的可充电电池进行比较。特别地，通过正常化例子 30 的每个能量密度和充放电循环为 1.0 进行此比较。

对于例子 32 的能量密度/例子 30 的能量密度，比较结果为 1.1，对于例子 32 的循环寿命/例子 30 的循环寿命，比较结果为 1.3。这些事实表明用在阳极第一层中的粉末状颗粒基质材料（即，硅粉末）的表面被高电导材料（Cu）覆盖的情况下，电流性能被提高，从而提高了能量密度，并且充放电循环寿命被进一步延长。

为了检查由于用在阳极第一层中与根据本发明的颗粒基质材料一起使用的辅助电导材料的形状造成的影响，使用薄片状铜粉末的例子27的可充电电池的充放电循环寿命被与使用球状铜粉末的例子28的可充电电池的充放电循环寿命比较。特别地，通过正常化例子28的充放电循环寿命为1.0进行比较。

对于例子27的循环寿命/例子28的循环寿命，比较结果为1.2。

这表明当在阳极第一层中具有不同形状的导电辅助材料与根据本发明的颗粒基质材料一起使用时，填充密度被提高，从而提高了电流收集性能，并且充放电循环寿命被进一步延长。

基于上述事实，可以理解，根据本发明，能够获得一个具有高能量密度和延长了的充放电循环寿命的高性能可充电锂电池。

### 例子 35

#### [可充电镍-锌电池]

以下述方式制备具有图12所示结构的硬币状可充电镍-锌电池(具有两层的阳极材料层)。

#### (1) 阳极 501 的制备:

(i) 平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的氧化锌粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球状石墨粉末、和宽度  $10\mu\text{m}$  厚度  $1\mu\text{m}$  的薄片状铜粉末以重量混合比 85:5:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物，该混合物与包含溶解于其中的聚偏氟乙烯水溶液混合，获得一种包含所说的混合物的胶状材料，并且所说的聚偏氟乙烯的重量比为 95:5。

(ii) 提供一种铜制成的膨胀金属作为阳极集电器。使用涂层器，在上述步骤(i)获得的胶状材料被涂在作为集电器的膨胀金属表面上，接着进行干燥处理，然后进行辊压处理，从而在集电器表面上形成一  $125\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2$ ) 粉末、石墨粉末和羧甲基纤维素(作为粘结剂)以重量混合比 45:45:10 混合，获得一种混合物，该混合物与水混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的第一层上，接着进行干燥，然后进行辊压处理，从而在

形成于集电器上的第一层表面上形成一个  $25\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的表面具有以此顺序层压于其上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤 (iii) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阳极 501。

这里，单独地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算。

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

## (2) 阴极 503 的制备:

氢氧化镍、镍粉末和羧甲基纤维素被混合，然后加水，从而获得一种胶状材料。作为阴极集电器的镍泡沫部件被胶状材料填充。生成物被干燥，接着辊压处理，从而获得一个包括形成在集电器中的阴极材料层的电极结构体。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阴极 503。

## (3) 电解质溶液的制备:

对于电解质溶液，提供一种添加有氢氧化锂的 30%重量的氢氧化钾水溶液。

## (4) 隔板 607:

对于隔板 607，提供一个  $25\mu\text{m}$  厚的合成体，包括一个非织布聚丙烯部件（已经经过水浸处理），嵌入在具有多个孔（已经经过水浸处理）的一对聚丙烯部件之间。

## (5) 可充电锂电池的制造:

(i) 阴极 503 和隔板 507 被嵌入镀钛不锈钢制成的阴极盖 506 中，然后安装聚丙烯制成的垫片 510。然后，电解质溶液被注入，然后把阳极 501 层压在隔板 507 上。接着，一个不锈钢制成的分隔器（图 12 中未图示）被安装，以夹住阴极 503 和阳极 501，从而从相对侧压它们。然后，一个镀钛不锈钢制成的阳极帽 505 被安装，然后通过捻缝

机捻缝阴极盖和阳极帽进行密封。

由此获得一个具有两层阳极材料层的硬币状可充电镍-锌电池。在此可充电镍-锌电池中，阴极具有一个大于阳极的容量。

#### 参考例 10

##### [可充电镍-锌电池]

除了在阳极 501 的制造中用于形成第二层的步骤 (iii) 没有被进行外，例子 35 的过程被重复，从而获得具有图 12 所示结构的硬币状可充电镍-锌电池（具有单层阳极材料层）。

#### 评价

在例子 35 和参考例 10 中获得的每一个可充电电池，通过充放电循环测试，其电池容量[即，电池每单位体积的能量密度]及其充放电循环寿命被评价。

充放电循环测试以下述方式进行。也就是说，每一个可充电电池被放置在充放电装置 HJ-106M（Hokuto Denko Kabushiki Kaisha 制造）中，其中，在 0.2C（基于从可充电电池的阴极活性材料计算的电容量，0.2 倍于每小时电容量的电流）充放电状况下交替重复进行充放电，测试 30 分钟。

对于其他状况，在可充电镍-锌电池的情况下，充电截止电压为 2.0V，放电截止电压为 0.9V。

充放电循环测试从操作充电开始。在充放电测试中，对于每一个可充电电池，测试可充电电池每单位体积的电池容量（即，能量密度，换句话说，放电能量密度）和其充放电循环寿命。电池容量基于第三次重复充放电循环后的使用容量。充放电循环寿命基于直到电池容量变得低于初始电池容量的 60% 时已经重复的充放电循环数。

对于电池每单位体积的能量密度（Wh/L，其中 L 为升），被基于通过等式[平均操作电压（V）×放电容量（Ah）]/电池体积（L）获得的值进行评价。这里的电池体积是基于包括阳极/隔板/阴极的组合体外尺寸的总体积。

以此方式，对于例子 35 和参考例 10 中获得的每一个可充电电池，

电池每单位体积的能量密度及其充放电循环寿命被评价。

基于上述评价结果，通过把例子 35 的可充电电池的充放电循环寿命与参考例 10 的可充电电池比较，检查用在例子 35 的可充电电池阳极中的第二层的影响。特别地，通过把参考例 10 的充放电循环寿命正常化为 1.0 进行此比较。对于例子 35 的循环寿命/参考例 10 的循环寿命，比较结果为 1.7。这表明当阳极的阳极材料层被设计为具有这种两层结构（包括第一层和第二层，第一层包括根据本发明的颗粒基质材料）时，如在例子 35 中，充放电循环寿命被进一步延长。

### 例子 36

#### [可充电锌-氧电池]

以下述方式制备具有图 12 所示结构的硬币状可充电锌-氧电池。

#### (1) 阳极 501 的制备:

(i) 平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的氧化锌粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球状石墨粉末、和宽度  $10\mu\text{m}$  厚度  $1\mu\text{m}$  的细丝状铜粉末以重量混合比 85:5:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物，该混合物与包含溶解于其中的聚偏氟乙烯水溶液混合，获得一种包含所说的混合物的胶状材料，并且所说的聚偏氟乙烯的重量比为 95:5。

(ii) 提供一种铜制成的膨胀金属作为阳极集电器。使用涂层器，在上述步骤 (i) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的膨胀金属表面上，接着进行干燥处理，然后进行辊压处理，从而在集电器表面上形成一  $125\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) 碳化钨粉末和羧甲基纤维素粉末（作为粘结剂）以重量混合比 95:5 混合，获得一种混合物，该混合物与水混合，获得一种胶状材料。使用涂层器，该胶状材料被涂在形成在集电器上的第一层上，接着进行干燥，然后进行辊压处理，从而在形成于集电器上的第一层表面上形成一个  $25\mu\text{m}$  厚第二层。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的表面具有以此顺序层压于其上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤 (iii) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阳极 501。

这里，单独地，对于集电器，阳极中的第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算

结果，发现第二层的电阻率大于第一层的电阻率，第一和第二层每一个的电阻率大于集电器的电阻率。

#### (2) 阴极 503 的制备:

乙炔碳黑粉末、氧化锰、氧化镍和氧化钴混合获得一种混合物。该混合物与包含溶解于其中的羧甲基纤维素水溶液混合，获得一种胶状材料。通过镀层器，该胶状材料被涂在一作为阴极集电器的镍网眼部件上，接着进行干燥处理，然后经过辊压处理，从而获得一个包括形成在作为集电器的镍网眼部件上的阴极材料层的电极结构体。

如此获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阴极 503。

#### (3) 电解质溶液的制备:

对于电解质溶液，提供一种添加有氢氧化锂的 30%重量的氢氧化钾水溶液。

#### (4) 隔板 507:

对于隔板 507，提供一个 100 $\mu$ m 厚的合成体，包括一个非织布聚丙烯部件（已经经过水浸处理），嵌入在具有多个孔（已经经过水浸处理）的一对聚丙烯部件之间。

#### (5) 可充电锂电池的制造:

(i) 一个四氟乙烯制成的空气扩散纸和防水膜被嵌入镀钛不锈钢制成的阴极盖 506 中，阴极盖 506 设有通气孔。然后，阴极 503 和隔板 507 被嵌入其中，然后把阳极 501 层压在隔板 507 上。接着，一个不锈钢制成的分隔器（图 12 中未图示）被安装，以夹住阴极 503 和阳极 501，从而从相对侧压它们。然后，一个镀钛不锈钢制成的阳极帽 505 被安装，然后通过捻缝机捻缝阴极盖和阳极帽进行密封。

由此获得一个具有两层阳极材料层的硬币状可充电锌-氧电池。在此可充电锌-氧电池中，阴极具有一个大于阳极的容量。

#### 参考例 11

### [可充电锌-氧电池]

除了在阳极 501 的制造中的步骤 (i) 没有使用球状石墨和细丝状镍粉末外, 例子 35 的过程被重复, 氧化锌粉末与包含溶解于其中的聚四氟乙烯水溶液混合, 获得一种包含重量比 95:5 的所说的氧化锌粉末和所说的聚四氟乙烯的胶状材料, 从而获得具有图 12 所示结构的硬币状可充电锌-氧电池。

### 评价

在例子 36 和参考例 11 中获得的每一个可充电电池, 通过充放电循环测试, 通过以与例子 35 和参考例 10 中方式相同的充放电循环测试, 其电池容量[即, 电池每单位体积的能量密度]及其充放电循环寿命被评价。

对于例子 36 和参考例 11 中获得的每一个可充电电池, 获得关于能量密度和充放电循环寿命的评价结果。

基于评价结果, 通过把例子 36 的可充电电池的能量密度和充放电循环寿命与参考例 11 的可充电电池比较, 检查用在例子 36 的可充电电池阳极第一层中的导电辅助材料的影响。

特别地, 通过把参考例 11 的能量密度和充放电循环寿命都正常化为 1.0 进行此比较。对于例子 36 的能量密度/参考例 11 的能量密度, 比较结果为 1.2, 对于例子 36 的循环寿命/参考例 11 的循环寿命, 比较结果为 2.3。

这些事实表明当在阳极按例子 36 设计时的情况下, 电流收集性能被提高, 从而提高了能量密度, 并且充放电循环寿命被进一步延长。因此, 可以理解, 能够获得具有高能量密度和延长了的充放电循环寿命的可充电锌-氧电池。

### 参考例 12

### [可充电锂电池]

除了阳极 (603) 被如下上述制备的阳极代替外, 例子 27 的过程被重复, 从而获得一种 AA-大小的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

阳极 603 的制备:

( i ) 平均颗粒尺寸  $3\mu\text{m}$  的硅粉末、平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的锡粉末、球形石墨粉末、和薄片状铜粉末以重量混合比 25:50:15:5 混合, 通过本轮球磨机获得一种混合物, 该混合物和聚偏氟乙烯粉末以重量混合比 95:5 混合, 然后与 N-甲基-2-吡咯烷混合, 从而获得一种胶状材料。

( ii ) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。使用涂层器, 在上述步骤 ( i ) 获得的胶状材料被涂在作为集电器的铜箔相对表面上, 然后进行干燥。从而在集电器每一个相对表面上形成一个  $30\mu\text{m}$  厚的第一层。

( iii ) 使用涂层器, 一种经济实用的 Ag-胶 (具有比所说的第一层低的电阻率 ( $1\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ )) 被涂在形成在集电器上的每一个相对第一层上, 接着进行干燥处理, 然后在  $160^\circ\text{C}$  进行热处理, 从而在每个相对第一层上形成一个  $10\mu\text{m}$  厚第二层。生成物在  $150^\circ\text{C}$  降压下进行干燥处理。由此, 获得包括此集电器的一个电极结构体, 该集电器的表面具有以此顺序层压于其每一个之上的第一和第二层。

( iv ) 在上述步骤 ( iii ) 中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器, 获得一个阳极 603。

分别地, 对于每一个第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算。结果, 发现第二层的电阻率小于第一层的电阻率。

### 参考例 13

#### [可充电锂电池]

除了阳极 ( 603 ) 被如下上述制备的阳极代替外, 例子 27 的过程被重复, 从而获得一种 AA-大小的可充电锂电池, 并具有图 13 所示的结构。

阳极 603 的制备:

( i ) 提供一种  $18\mu\text{m}$  厚的铜箔 (其相对表面以被丙酮和异丙基乙醇很好地清洗) 作为阳极集电器 601。

作为阴极的铜箔和作为反电极（阳极）的 SUS（不锈钢）板被置于锡电镀液（包括溶解在其中的 40g/L 的硫酸亚锡、60g/L 的硫酸、2g/L 的明胶水溶液）中， $28\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流流过那里，从而在作为集电器的铜箔每一个相对表面上形成一个  $39\mu\text{m}$  厚锡材料层（作为第一层），此层包括平均颗粒尺寸  $10\mu\text{m}$  或更小的颗粒锡材料。该生成物在  $100^\circ\text{C}$  降压下被进行干燥处理。

（ii）在上述步骤（i）中形成的每一个相对第一层上，形成一个  $1\mu\text{m}$  厚的铝层（具有一个比第一层明显低的电阻率），通过电子束蒸发，作为一个第二层形成在形成于集电器上的每一个相对第一层上。由此，获得包括此集电器的一个电极结构体，该集电器的表面具有以此顺序层压于其每一个之上的第一和第二层。

（iii）在上述步骤（ii）中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。一条镍制成的导线作为阳极导线 612 通过点焊被连接到电极结构体的集电器，获得一个阳极 603。

分别地，对于每一个第一和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算。结果，发现第二层的电阻率小于第一层的电阻率。

#### 参考例 14

##### [可充电镍-锌电池]

除了阳极（501）被如下上述制备的阳极代替外，例子 35 的过程被重复，从而获得一种硬币状可充电镍-锌电池，并具有图 12 所示的结构。

##### （1）阳极 501 的制备：

（i）平均颗粒尺寸  $20\mu\text{m}$  的氧化锌粉末、平均颗粒尺寸  $5\mu\text{m}$  的球状石墨粉末、和宽度  $10\mu\text{m}$  厚度  $1\mu\text{m}$  的细丝状铜粉末以重量混合比 85:5:5 混合，通过本轮球磨机获得一种混合物，该混合物与包含溶解于其中的聚偏氟乙烯水溶液混合，获得一种包含重量比 95:5 的所说的混合物和所说的聚偏氟乙烯的胶状材料。

（ii）提供一种铜制成的膨胀金属作为阳极集电器。使用涂层器，在上述步骤（i）获得的胶状材料被涂在作为集电器的膨胀金属表面

上,接着进行干燥处理,然后进行辊压处理,从而在集电器表面上形成一  $125\mu\text{m}$  厚的第一层。

(iii) 使用涂层器,一种经济实用的 Ag-胶(具有比所说的第一层低的电阻率( $2\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ))被涂在形成在集电器上的第一层上,接着进行干燥处理,然后进行辊压处理,从而在第一层上形成一个  $25\mu\text{m}$  厚第二层。由此,获得包括此集电器的一个电极结构体,该集电器的表面具有以此顺序层压于其每一个之上的第一和第二层。

(iv) 在上述步骤(iii)中获得的电极结构体被切割以获得一个具有前述大小的电极结构体。从而获得一个阳极 501。

分别地,对于每一个第一层和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算。结果,发现第二层的电阻率小于第一层的电阻率。

### 参考例 15

#### [可充电锌-氧电池]

除了阳极(501)被如与参考例 14 中相同的方式制备的阳极代替外,例子 36 的过程被重复,从而获得一种硬币状可充电锌-氧电池,并具有图 12 所示的结构。

分别地,对于每一个第一层和第二层的电阻率被以与例子 27 相同的方式计算。结果,发现第二层的电阻率小于第一层的电阻率。

### 评价

为了检查阳极中第一层和第二层的电阻率之间的关系造成的影响,进行评价。

特别地,在参考例 12 和 15 中获得的每一个可充电电池中,其充放电循环寿命通过充放电循环测试被评价。

充放电循环测试以下述方式进行。也就是说,每一个可充电电池被放置在充放电装置 HJ-106M(Hokuto Denko Kabushiki Kaisha 制造)中,其中,在  $0.2C$ (基于从可充电电池的阴极活性材料计算的电容量,  $0.2$  倍于每小时电容量的电流)充放电状况下交替重复进行充放电,测试 30 分钟。对于其他状况,在可充电锂电池的情况下(参考例 12 和 13),充电截止电压为  $4.5V$ ,放电截止电压为  $2.8V$ 。

充放电循环测试从操作充电开始。在充放电测试中，对于每一个可充电电池，其充放电循环寿命被观测。充放电循环寿命基于直到电池容量变得低于初始电池容量的 60% 时已经重复的充放电循环数。

以此方式，对于参考例 12 到 15 的每一个可充电电池，获得一个充放电循环寿命值（以下称此值为“循环寿命值”）

以下，在参考例 12 到 15 的可充电电池的循环寿命值被集中示出，通过正常化每一个参考例 12 到 15 的循环寿命值为 1.0，每一个参考例 12 到 15 循环寿命值被示出，与对应例子（即，例子 27、13、35、或 36）的循环寿命值比较。

例子 27/参考例 12=2.6

例子 13/参考例 13=2.1

例子 35/参考例 35=3.4

例子 36/参考例 36=3.7

基于上述结果，可以理解，其第二层电阻率大于第一层的任何可充电电池具有一个较长的充放电循环寿命。

从上面的描述，可以理解下面的事实。本发明提供一种高性能电极结构体，此电极结构体理想地解决了现有技术中发现的问题，即，不仅在使用了锂的氧化-还原反应的普通可充电锂电池中，而且在使用了锌的氧化-还原反应的可充电锌系列电池中，它们的阳极在一个长时期重复充放电循环时易于粉末化，并且锂的枝晶易于产生或当枝晶产生时枝晶生长，从而导致阳极和阴极之间的内部短路，造成缩短电池寿命。通过使用此电极结构体作为阳极，能够获得一个具有高能量密度并延长了充放电循环寿命的高性能可充电电池。

表 1

|       | 密度<br>(g/cm <sup>2</sup> ) | 孔隙率  | 平均颗粒<br>尺寸(μm) | 表面粗糙<br>度(μm) | 晶粒尺<br>寸(μm) | *强度比 |
|-------|----------------------------|------|----------------|---------------|--------------|------|
| 例子 1  | 2.84                       | 0.61 | 25             | 10.6          | 19.1         | 6.2  |
| 例子 2  | 5.90                       | 0.19 | 20             | 4.3           | 19.5         | 6.2  |
| 例子 3  | 6.10                       | 0.16 | 10             | 7.2           | 20.7         | 2.2  |
| 例子 4  | 6.56                       | 0.10 | 0.5            | 1.5           | 14.6         | 2.7  |
| 例子 5  | 2.20                       | 0.70 | 50             | 20.5          | -            | -    |
| 例子 6  | 3.52                       | 0.52 | 30             | 18.0          | -            | -    |
| 例子 7  | 2.75                       | 0.65 | 40             | 52.0          | -            | -    |
| 例子 8  | 1.35                       | 0.81 | 10             | 15.2          | 18.3         | 1.25 |
| 例子 9  | 4.50                       | 0.55 | 20             | 7.5           | -            | -    |
| 例子 10 | 1.65                       | 0.33 | 10             | 8.2           | -            | -    |
| 例子 11 | 1.40                       | 0.34 | 10             | 9.5           | -            | -    |
| 例子 12 | 1.30                       | 0.45 | 10             | 11.0          | -            | -    |
| 参考例 1 | 7.29                       | 0    | -              | 0.2           | 51.0         | 1.8  |
| 参考例 2 | 0.90                       | 0.88 | 70             | 75.0          | 9.5          | 1.8  |
| 参考例 3 | 6.80                       | 0.07 | 0.01           | 0.6           | 20.6         | 1.6  |

\*: 最强峰值 (第一峰值) 与第二峰值强度的强度比

表 2

|       | 电解质溶液添加物         | Sn | C   | O   | N   |
|-------|------------------|----|-----|-----|-----|
| 例子 1  | 明胶: 2g/l         | 1  | 2.5 | 2.4 | 0.6 |
| 例子 2  | 明胶: 20g/l        | 1  | 2.9 | 2.6 | 0.8 |
| 例子 5  | 4-乙烯基吡啶: 10ml/l  | 1  | 5.0 | 2.4 | 0.4 |
| 例子 6  | 苯胺和呋喃: 分别 5ml/l  | 1  | 4.6 | 2.3 | 0.6 |
| 例子 7  | 明胶:2g/l, 碳:20g/l | 1  | 7.5 | 2.4 | 0.6 |
| 参考例 2 | 无                | 1  | 0.9 | 2.4 | 0   |

表 3

|      | Sn | C    | O    | N    |
|------|----|------|------|------|
| 例子 1 | 1  | 0.02 | 0.20 | 0.02 |
| 例子 2 | 1  | 0.06 | 0.30 | 0.02 |

表 4

|       | 阳极    | 阴极          | 有无<br>破裂 | 有无<br>气孔 | 电池<br>容量 | 电池<br>寿命 |
|-------|-------|-------------|----------|----------|----------|----------|
| 例子 13 | 例子 1  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.7      | 28       |
| 例子 14 | 例子 2  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.9      | 30       |
| 例子 15 | 例子 3  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.9      | 20       |
| 例子 16 | 例子 4  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 2.0      | 18       |
| 例子 17 | 例子 5  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.4      | 27       |
| 例子 18 | 例子 6  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.8      | 32       |
| 例子 19 | 例子 7  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.6      | 33       |
| 例子 20 | 例子 8  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.8      | 31       |
| 例子 21 | 例子 9  | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.7      | 30       |
| 例子 22 | 例子 10 | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.5      | 17       |
| 例子 23 | 例子 11 | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.7      | 19       |
| 例子 24 | 例子 12 | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 1.8      | 25       |
| 例子 25 | *     | Li-Mn 复合氧化物 | -        | -        | 1.5      | 35       |
| 例子 26 | *     | Li-Mn 复合氧化物 | -        | -        | 1.5      | 36       |
| 参考例 4 | 参考例 1 | Li-Mn 复合氧化物 | 有        | 无        | 1.5      | 1        |
| 参考例 5 | 参考例 2 | Li-Mn 复合氧化物 | 无        | 有        | 0.9      | 10       |
| 参考例 6 | 参考例 3 | Li-Mn 复合氧化物 | 有        | 无        | 1.5      | 2        |
| 参考例 7 | 含碳材料  | Li-Mn 复合氧化物 | -        | -        | 1.0      | -        |

\*：例子 1 的修改（两层结构）

图 1

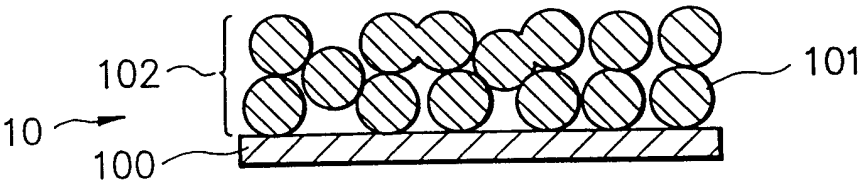


图 2 (A)

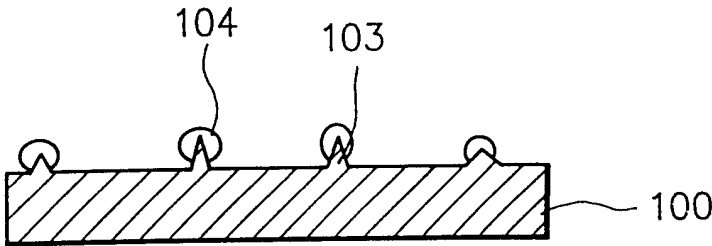


图 2 (B)

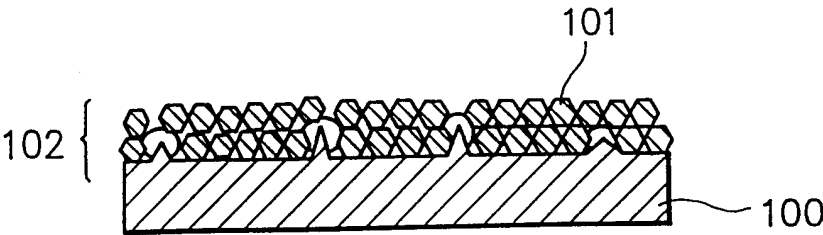


图 3

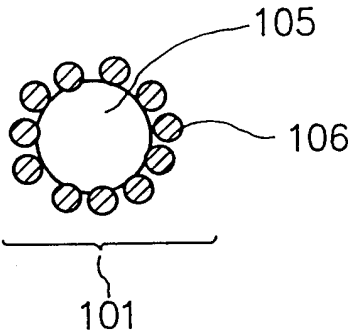


图 4

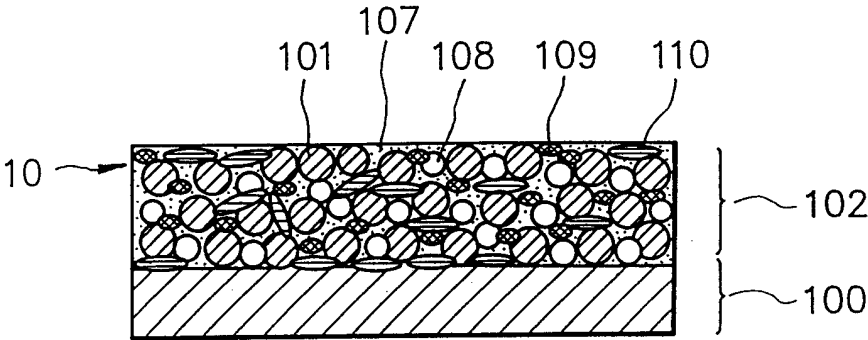


图 5

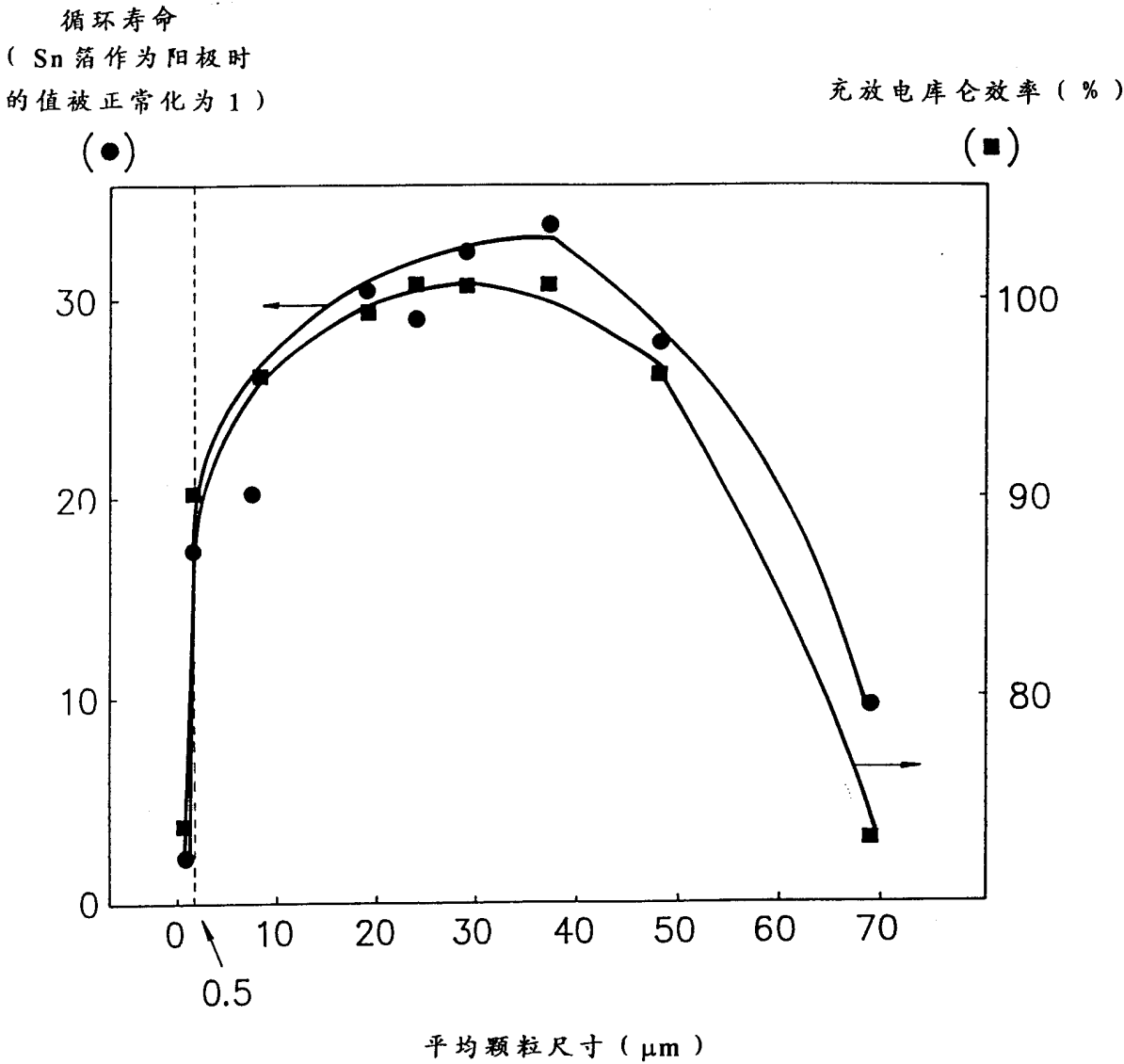


图 6

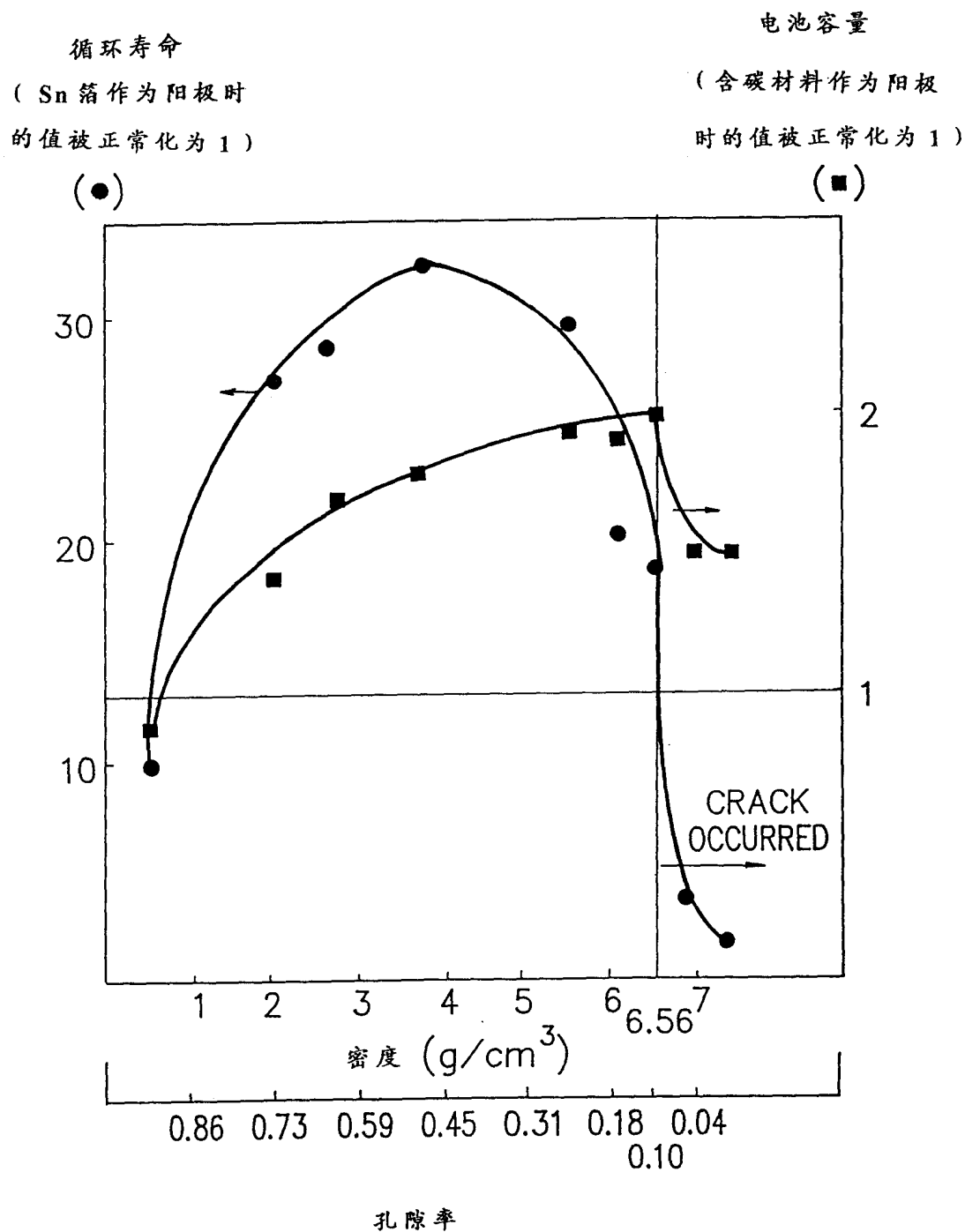


图 7

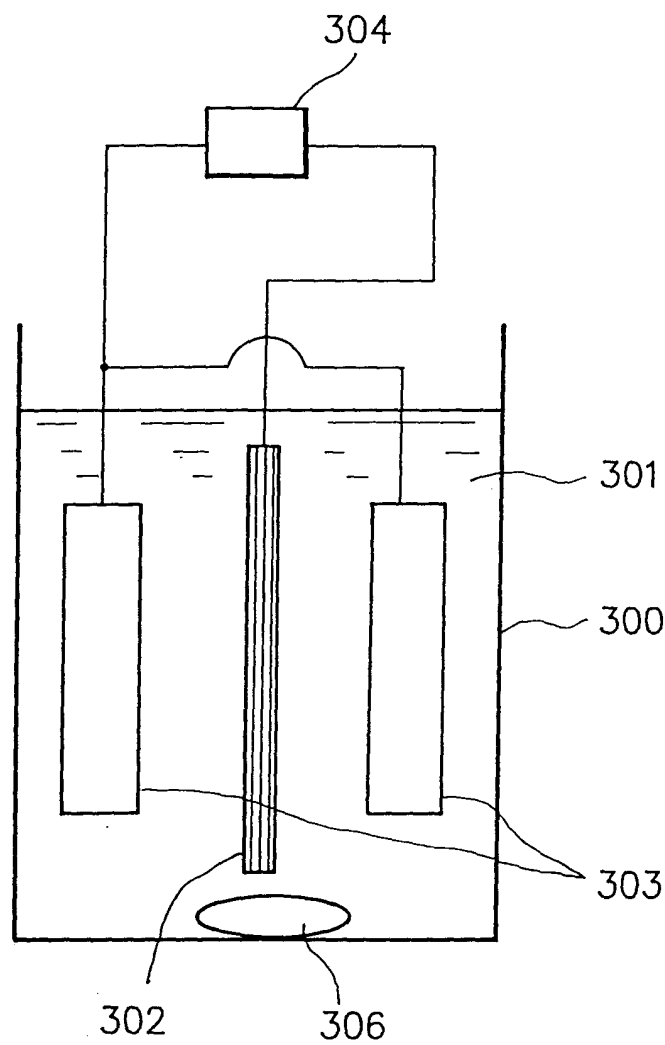


图 8

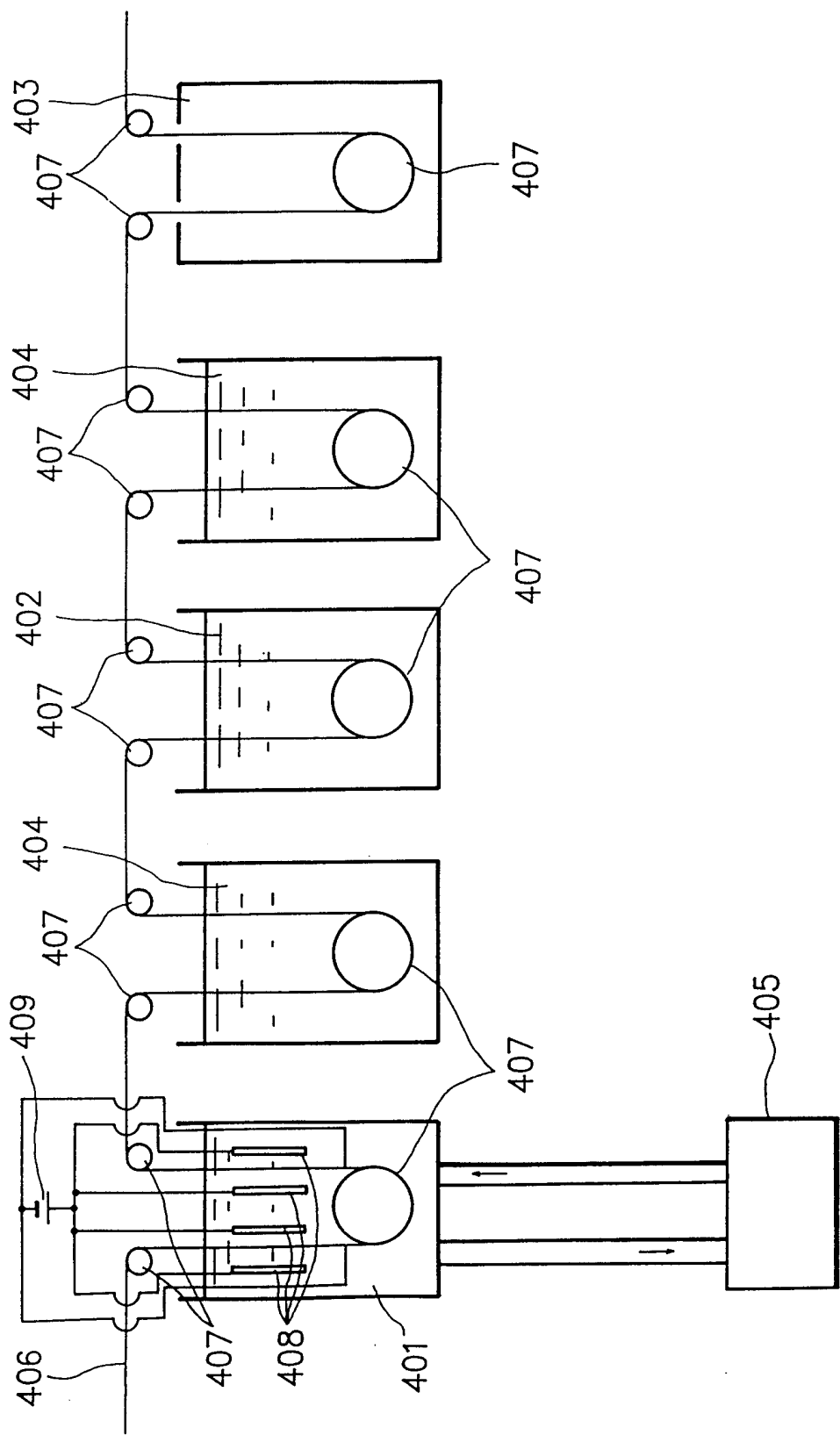


图 9 (A)

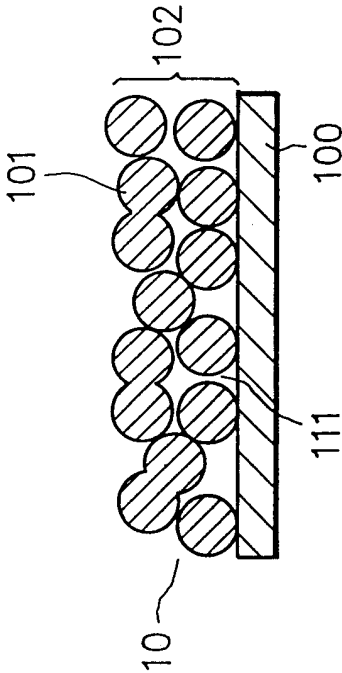


图 9 (B)

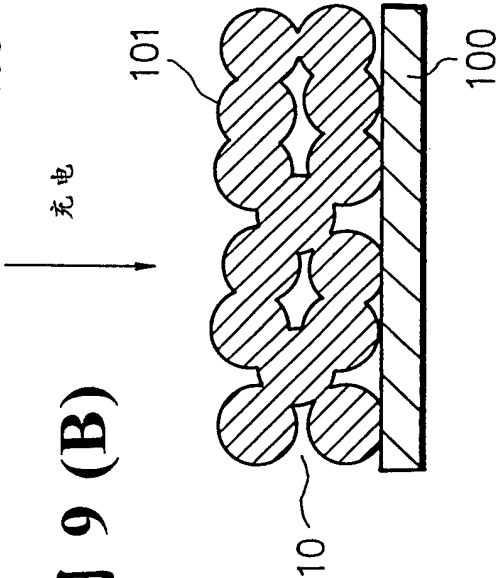


图 9 (C)

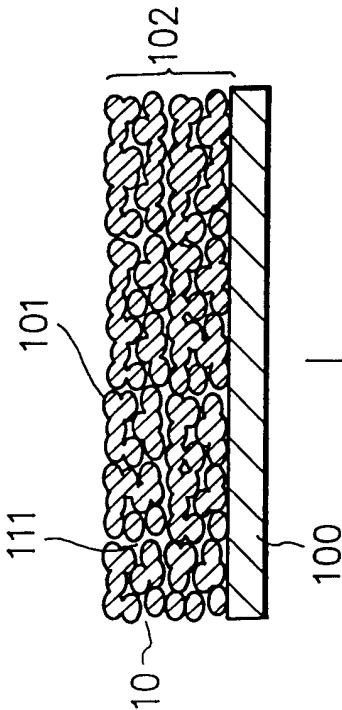


图 9 (D)

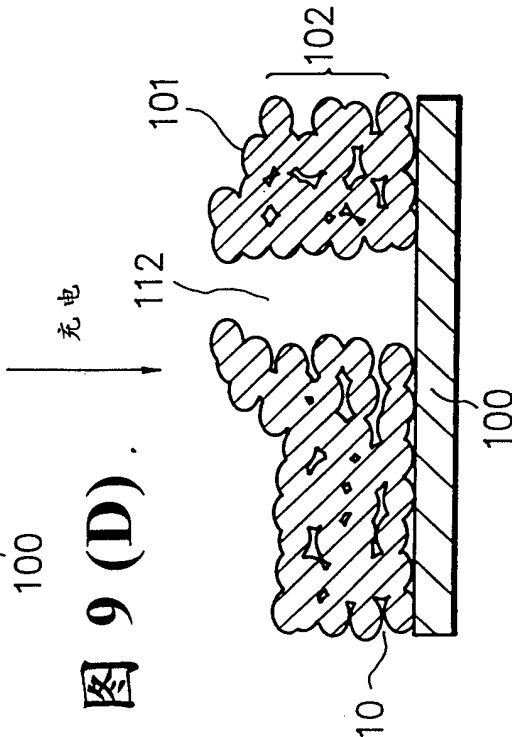


图 10

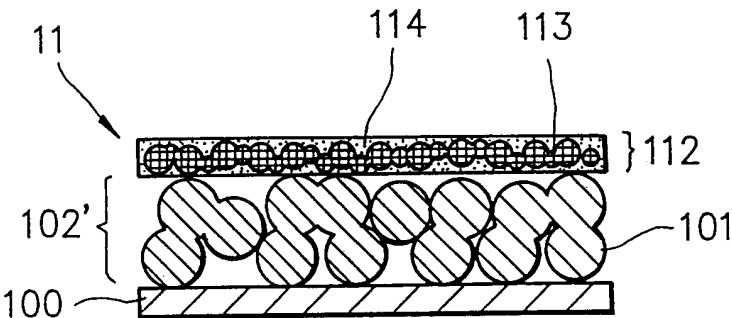


图 11

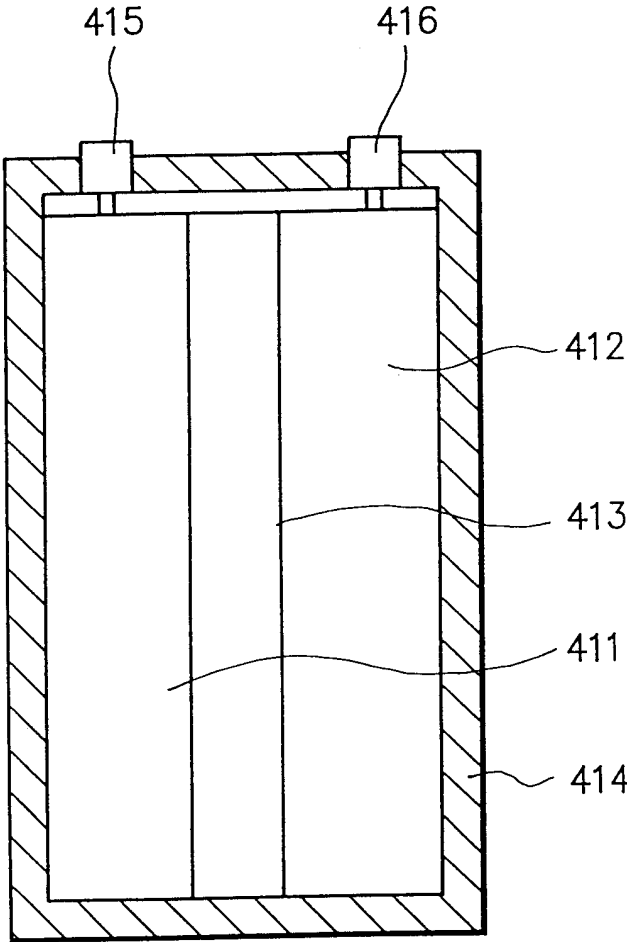


图 12

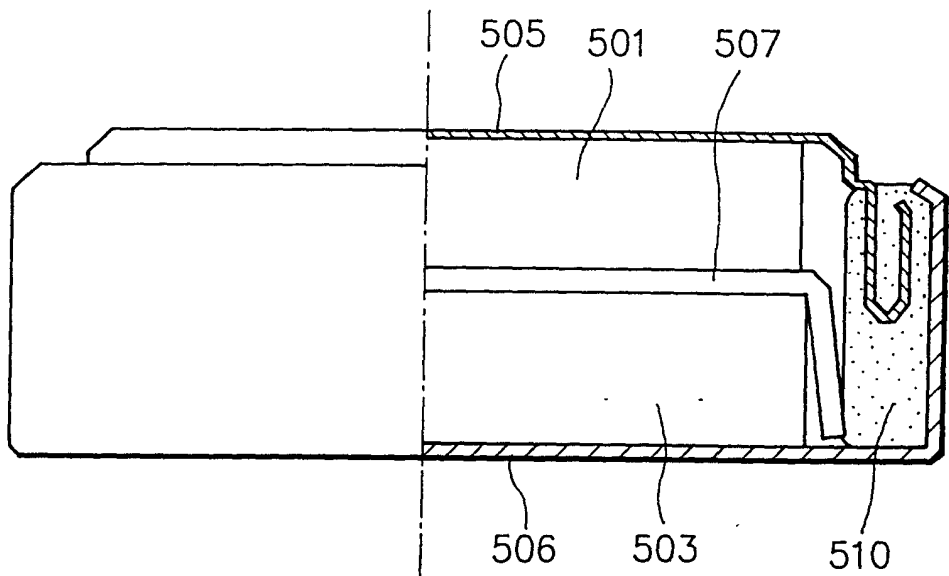


图 13

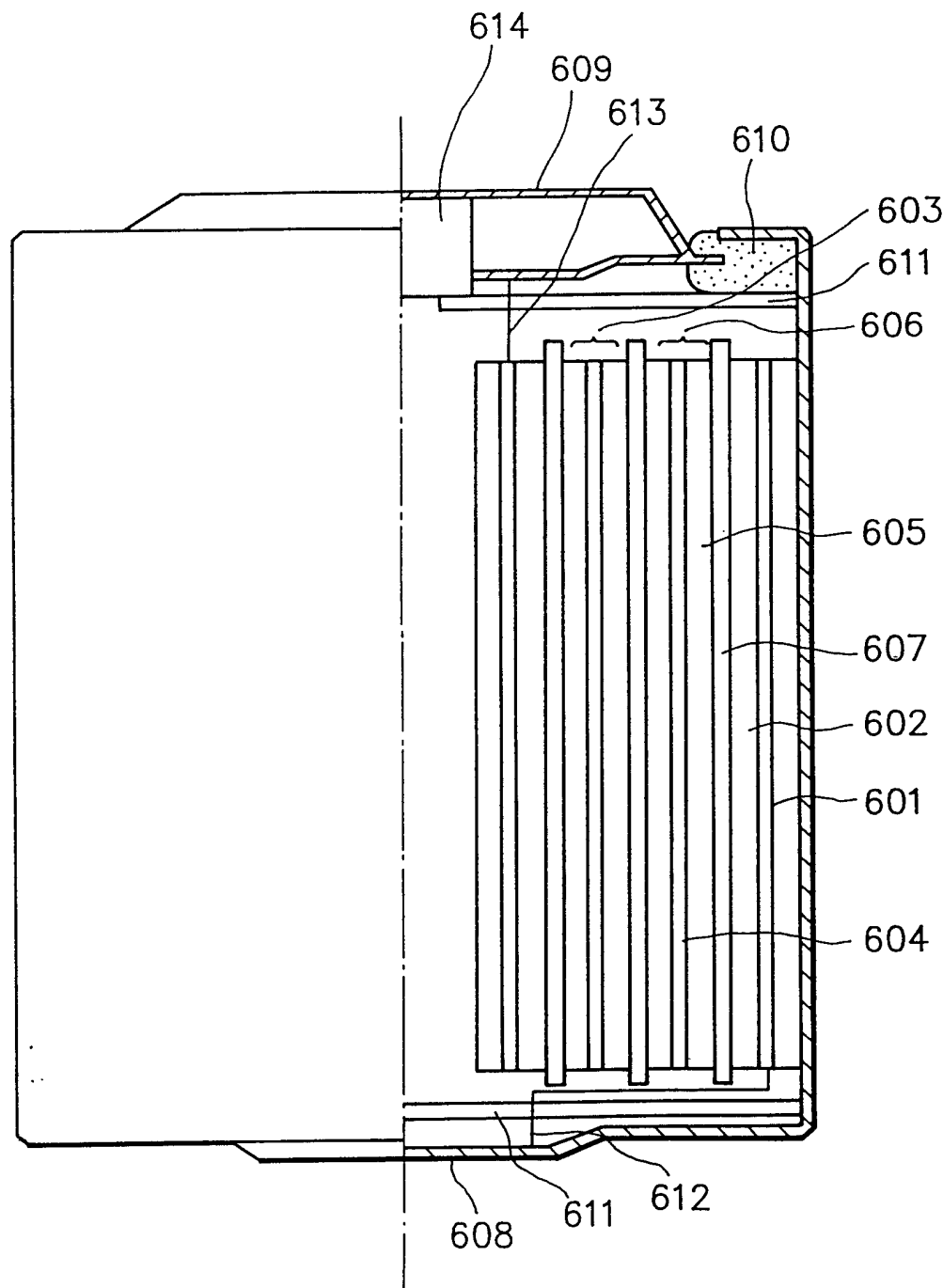


图 14

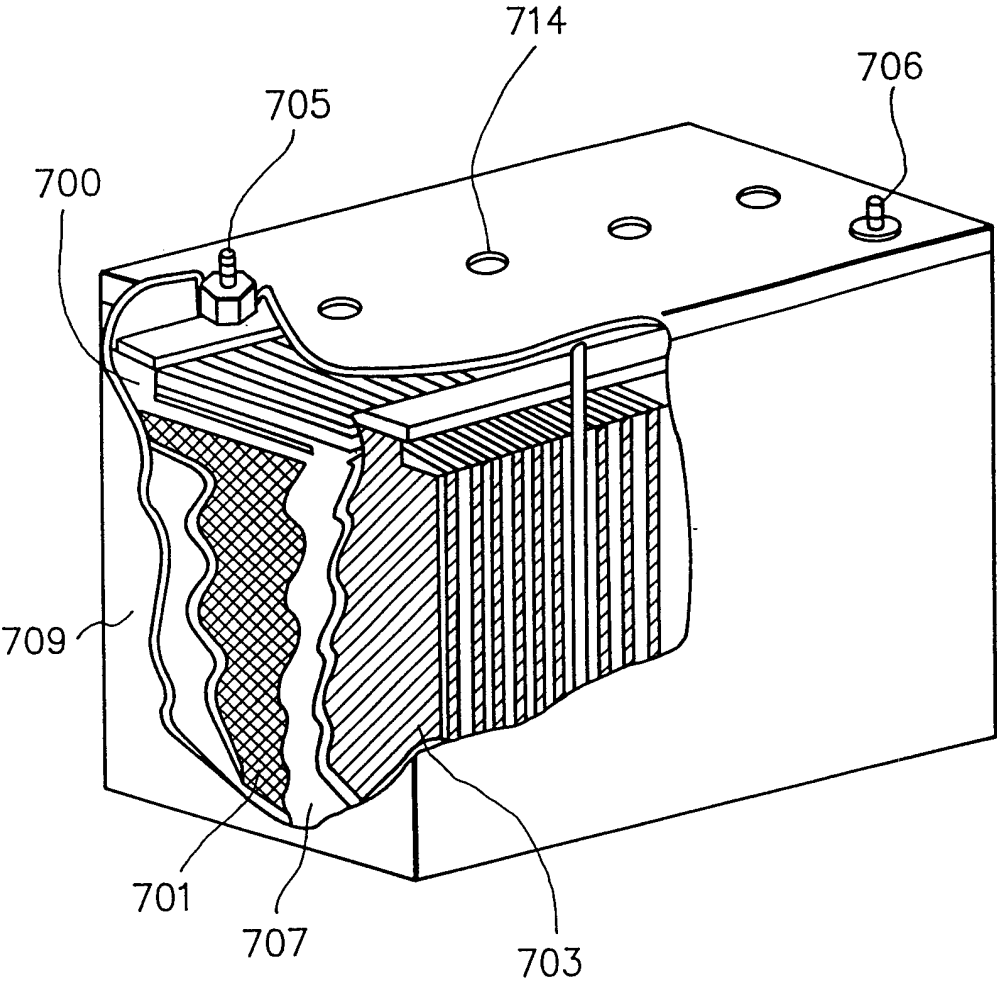


图 15

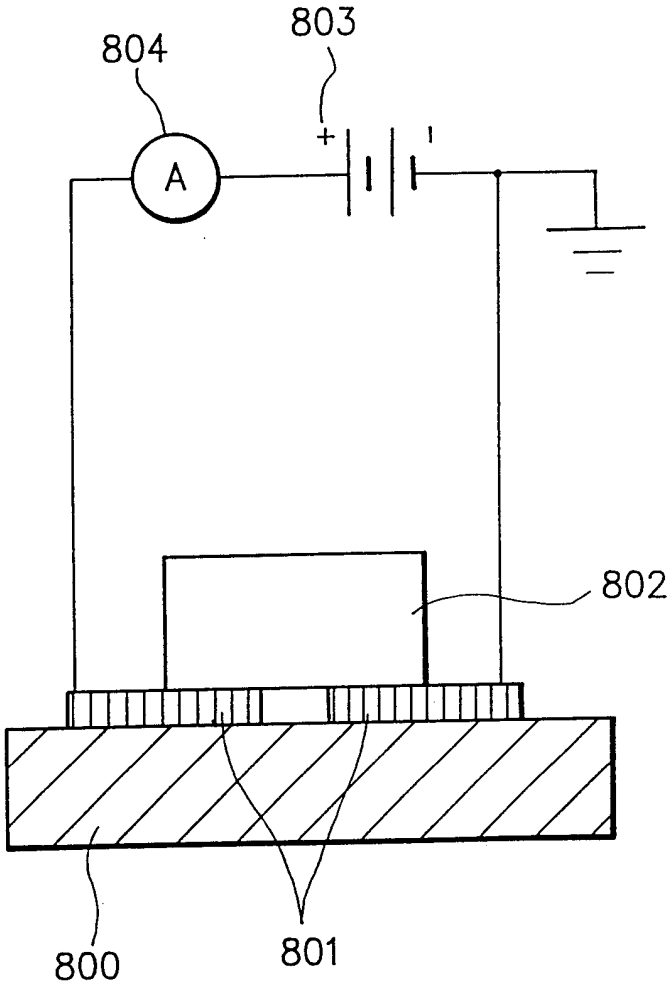


图 16

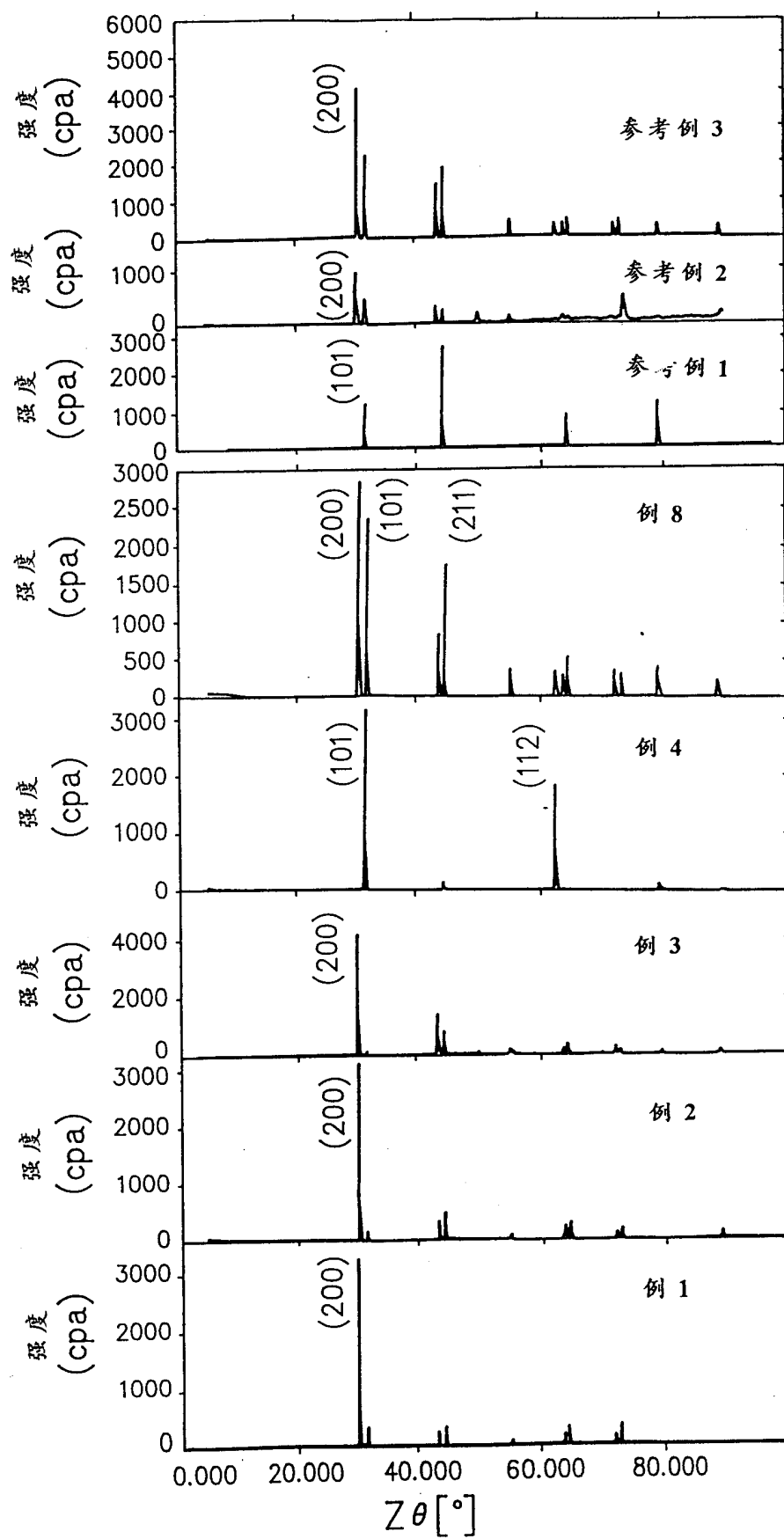


图 17

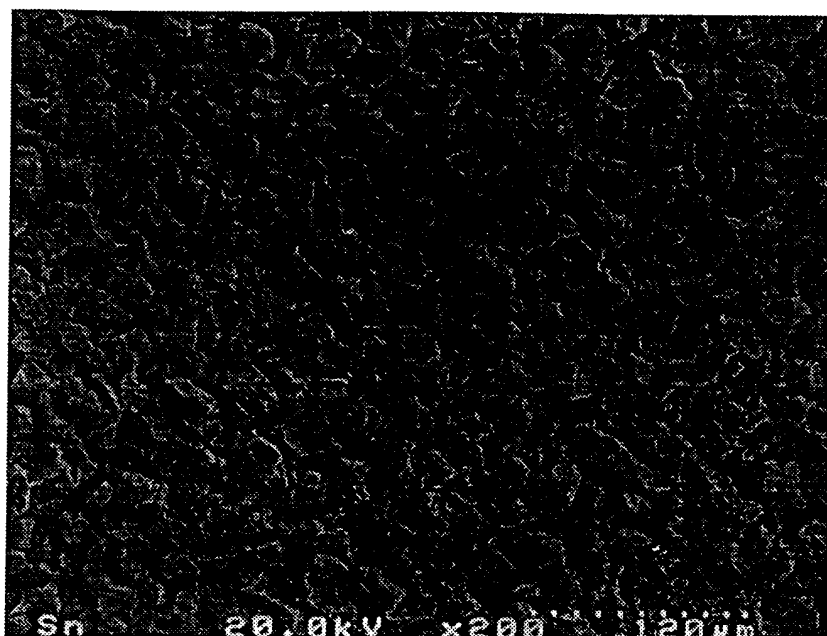


图 18

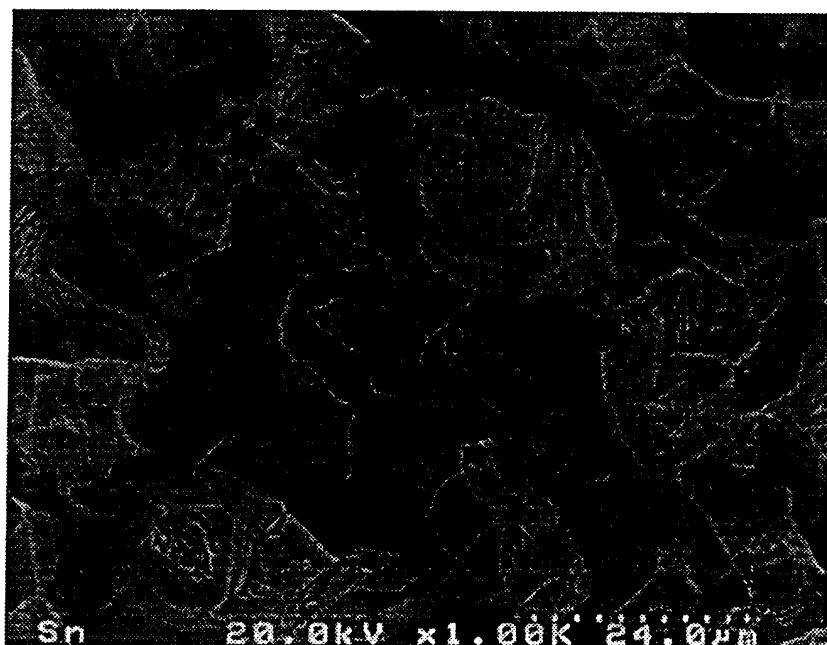


图 19

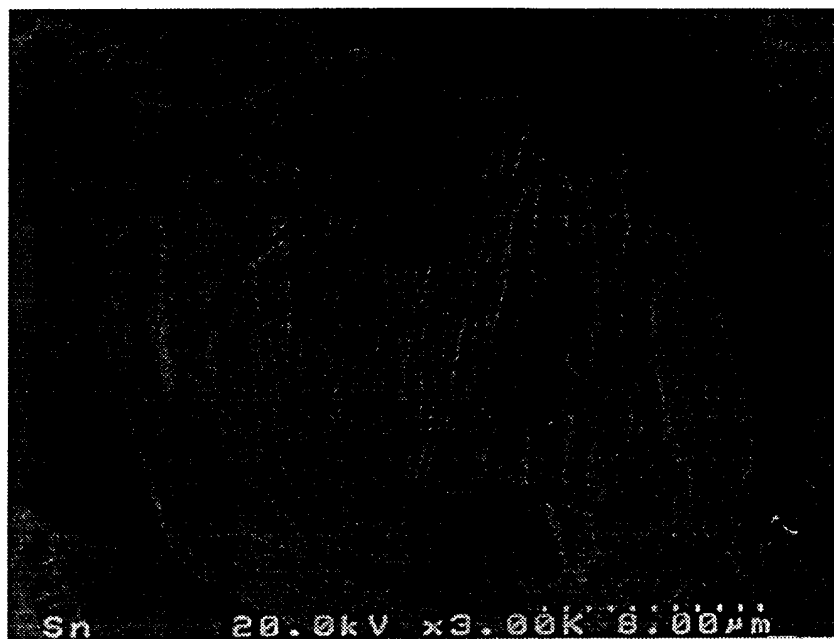


图 20

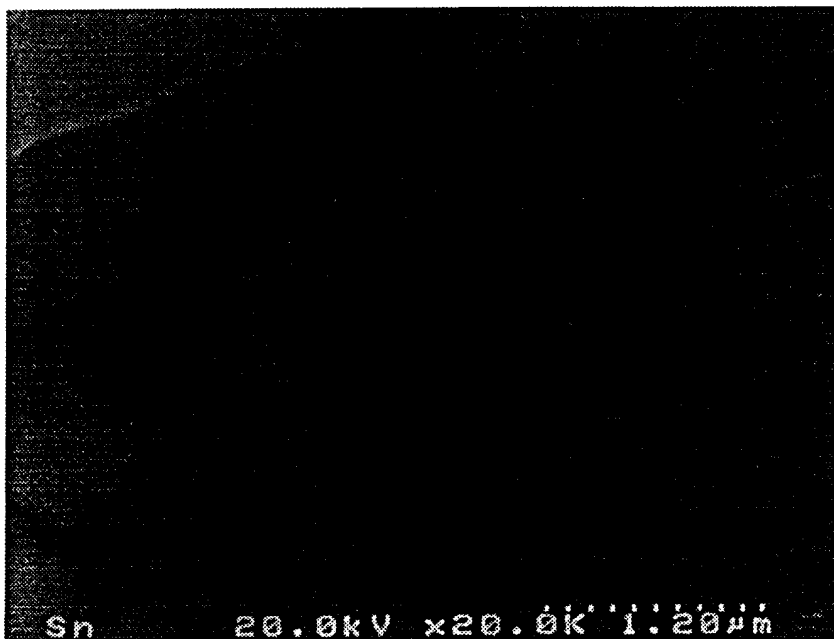


图 21

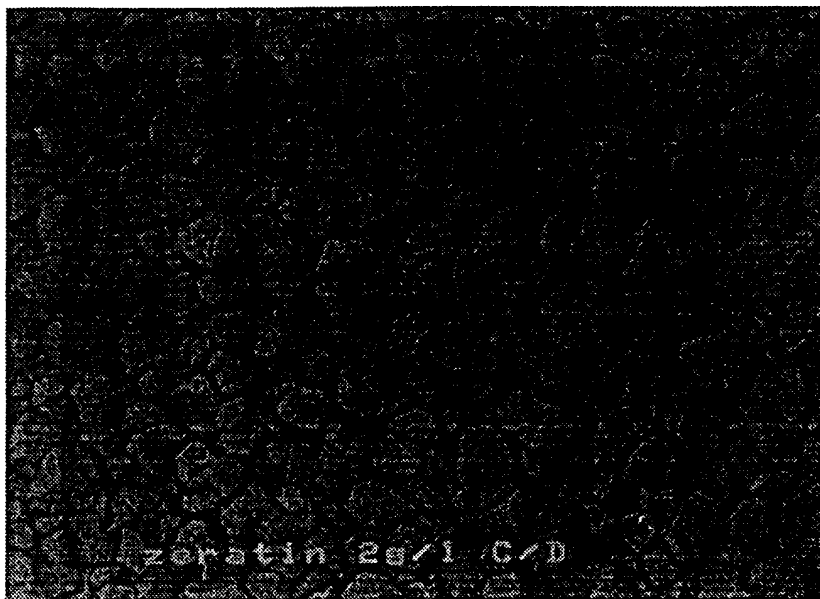


图 22

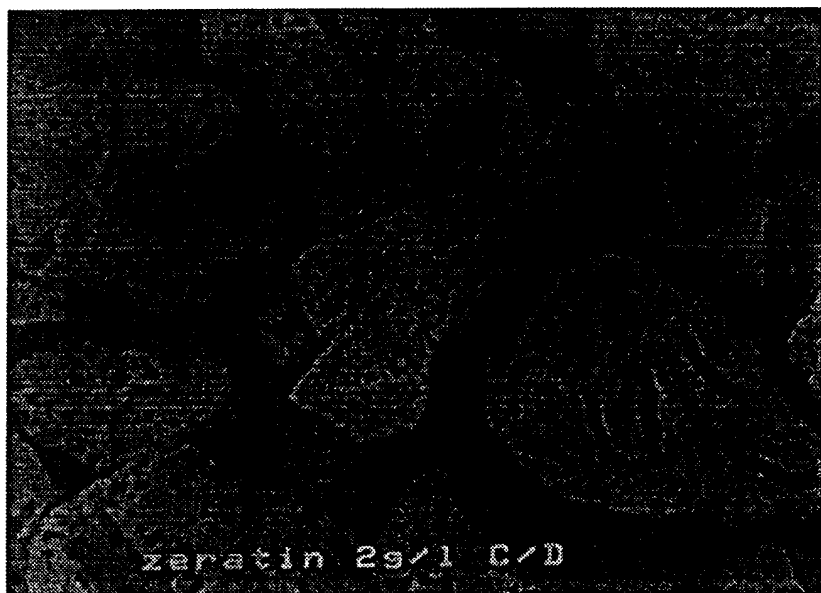


图 23

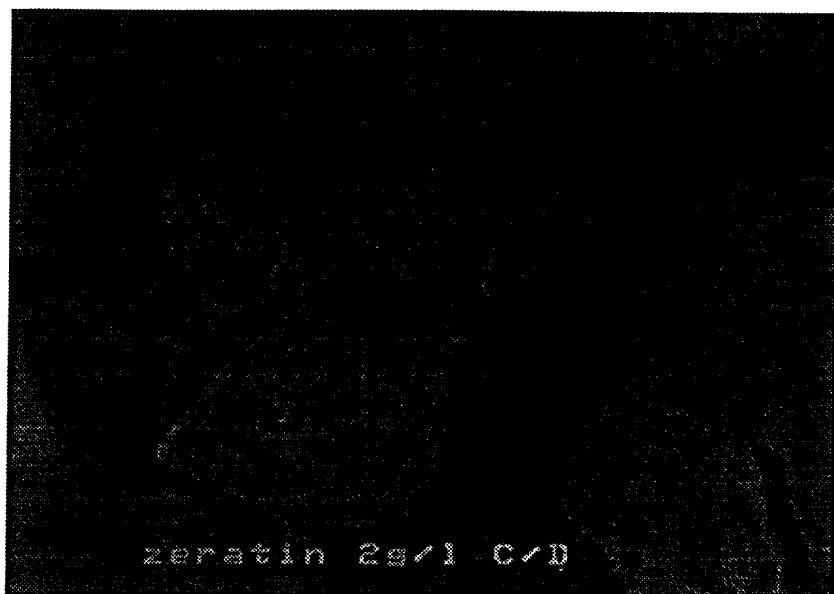


图 24



图 25

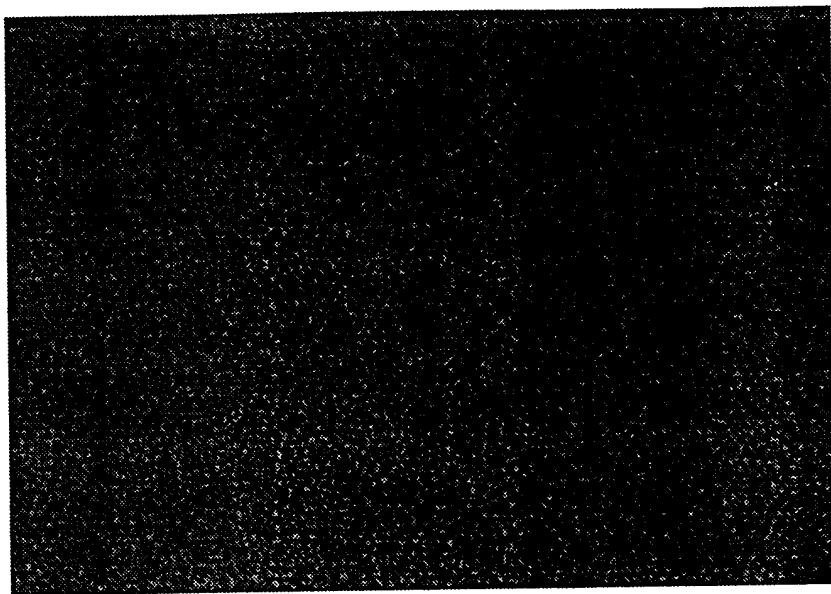


图 26

