

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810133237.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 101355146A

[22] 申请日 2008.7.22

[21] 申请号 200810133237.1

[30] 优先权

[32] 2007.7.23 [33] JP [31] 2007-190977

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中井秀树 井原将之 山口裕之

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 余刚 吴孟秋

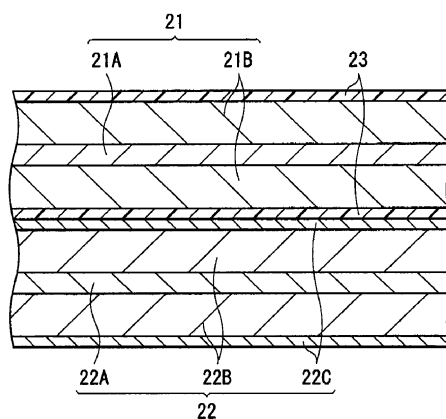
权利要求书 6 页 说明书 43 页 附图 13 页

[54] 发明名称

负极、电池以及制造它们的方法

[57] 摘要

本发明涉及负极、电池以及制造它们的方法。该电池包括正极、负极及电解液。本发明的负极包括：设置在负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层；其中，活性物质层含有能够使电极反应物嵌入并脱嵌且具有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料，覆盖层包括含有硫及氧的金属盐。本发明的负极、电池以及制造它们的方法可以有效地改善循环特性。



1. 一种负极，包括：

设置在负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层，

其中，所述负极活性物质层包含能够使电极反应物嵌入和脱嵌且具有金属元素和准金属元素中的至少一种的负极材料，以及

所述覆盖层包含含有硫 S 和氧 O 的金属盐。

2. 根据权利要求 1 所述的负极，其中，所述金属盐为选自由硫酸盐、亚硫酸盐、及硫代硫酸盐组成的组中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 所述的负极，其中，所述金属盐是与所述电极反应物相同类型金属的盐。
4. 根据权利要求 1 所述的负极，其中，通过利用飞行时间二次离子质谱的表面分析，得到选自由作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、及 Li_2SO_2^+ 和作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、及 SO_2^- 组成的组的离子的至少一个峰。
5. 根据权利要求 4 所述的负极，其中，当采用 9.7952×10^{11} 个离子/ cm^2 的 Bi_3^+ 作为一次离子时， Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 或更多。
6. 根据权利要求 4 所述的负极，其中，当采用 9.7952×10^{11} 个离子/ cm^2 的 Bi_3^+ 作为一次离子时， Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 或更多。

7. 根据权利要求1所述的负极,其中,所述负极材料为选自由硅 Si 的单质、硅的合金、硅的化合物、锡 Sn 的单质、锡的合金、及锡的化合物组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的负极,其中,所述负极材料是一种具有以下元素的材料:

作为第一元素的锡,

作为第二元素的选自由钴 Co、铁 Fe、镁 Mg、钛 Ti、钒 V、铬 Cr、锰 Mn、镍 Ni、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锆 Zr、铌 Nb、钼 Mo、银 Ag、铟 In、铈 Ce、铪 Hf、钽 Ta、钨 W、铋 Bi、及硅组成的组中的至少一种元素,以及

作为第三元素的选自由硼 B、碳 C、铝 Al 及磷 P 组成的组中的至少一种元素。

9. 一种制造负极的方法,其中,在包含能够使电极反应物嵌入并脱嵌且具有金属元素与准金属元素中的至少一种的负极材料的负极活性物质层在负极集电体上形成之后,通过使用包括含有硫及氧的金属盐的溶液,在所述负极活性物质层上形成覆盖层。

10. 一种电池,包括:

正极;

负极; 以及

电解液,

其中,所述负极具有设置在负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层,

所述负极活性物质层包括能够使电极反应物嵌入并脱嵌且具有金属元素与准金属元素中的至少一种的负极材料,以及

所述覆盖层包括含有硫及氧的金属盐。

11. 根据权利要求 10 所述的电池, 其中, 所述金属盐为选自由硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐组成的组中的至少一种。
12. 根据权利要求 10 所述的电池, 其中, 所述金属盐是与电极反应物相同类型金属的盐。
13. 根据权利要求 10 所述的电池, 其中, 通过利用飞行时间二次离子质谱的所述负极的表面分析, 得到选自由作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、及 Li_2SO_2^+ 及作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、及 SO_2^- 组成的组的离子的至少一个峰。
14. 根据权利要求 13 所述的电池, 其中, 当采用 9.7952×10^{11} 离子/ cm^2 的 Bi_3^+ 作为一次离子时, Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 或更多。
15. 根据权利要求 13 所述的电池, 其中, 当采用 9.7952×10^{11} 离子/ cm^2 的 Bi_3^+ 作为一次离子时, Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 或更多。
16. 根据权利要求 10 所述的电池, 其中, 所述负极材料为选自由硅的单质、硅的合金、硅的化合物、锡的单质、锡的合金, 和锡的化合物组成的组的至少一种。
17. 根据权利要求 10 所述的电池, 其中, 所述负极材料是具有以下元素的材料:

作为第一元素的锡,

作为第二元素的选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌、钼、银、铟、铈、钪、钨、铋、和硅组成的组中的至少一种元素，以及

作为第三元素的选自由硼、碳、铝和磷组成的组中的至少一种元素。

18. 根据权利要求 10 所述的电池，其中，所述正极具有部分设置在正极集电体上的正极活性物质层，并且

所述覆盖层设置在与所述正极活性物质层相对的区域以及与所述正极活性物质层不相对的区域中。

19. 一种制造包括正极、负极及电解液的电池的方法，其中，所述负极具有设置在负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层，

其中，在所述负极集电体上形成包含能够使电极反应物嵌入并脱嵌且具有金属元素与准金属元素中的至少一种的负极材料的所述负极活性物质层之后，通过使用包括含有硫及氧的金属盐的溶液，将所述覆盖层形成在所述负极活性物质层上。

20. 一种电池，包括：

正极；

负极；以及

电解液，

其中，所述负极具有设置在负极集电体上的负极活性物质层，

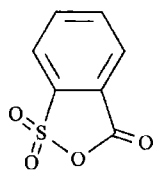
所述负极活性物质层包括能够使电极反应物嵌入并脱嵌且具有金属元素与准金属元素中的至少一种的负极材料，

所述电解液包括具有磺酰基 $>\text{SO}_2$ 的化合物, 以及

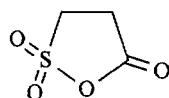
在充电和放电之后, 通过利用飞行时间二次离子质谱的所述负极的表面分析, 得到的选自由作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、及 Li_2SO_2^+ 和作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、及 SO_2^- 组成的组的离子的至少一个峰。

21. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 所述具有磺酰基的化合物为酸酐。
22. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 所述具有磺酰基的化合物为选自由化学式 1、化学式 2、和化学式 3 所示的化合物组成的组中的至少一种,

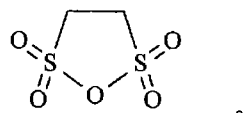
化学式 1



化学式 2



化学式 3



23. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 当采用 9.7952×10^{11} 个离子/ cm^2 的 Bi_3^+ 作为一次离子时, Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 或更多。

24. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 当采用 9.7952×10^{11} 个离子/cm² 的 Bi₃⁺ 作为一次离子时, Li₃SO₃⁺ 的检测量的计数为 9000 或更多。
25. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 所述负极材料为选自由硅的单质、硅的合金、硅的化合物、锡的单质、锡的合金、及锡的化合物组成的组中的至少一种。
26. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 所述负极材料是具有以下元素的材料:
- 作为第一元素的锡,
- 作为第二元素的选自由钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌、钼、银、铟、铈、钪、钽、钨、铋、及硅组成的组中的至少一种元素, 以及
- 作为第三元素的选自由硼、碳、铝及磷组成的组中的至少一种元素。
27. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 在充电和放电之后, 所述负极具有在所述负极活性物质层上的覆盖层, 以及
- 所述覆盖层包括含有硫及氧的金属盐。
28. 根据权利要求 20 所述的电池, 其中, 所述正极具有部分设置在正极集电体上的正极活性物质层, 以及
- 所述覆盖层设置在与所述正极活性物质层相对的区域中。

负极、电池以及制造它们的方法

相关申请的交叉引用

本发明包含 2007 年 7 月 23 日向日本专利局提交的日本专利申请 JP 2007-190977 涉及的主题，其全部内容结合于此作为参考。

技术领域

本发明涉及一种在负极集电体上具有负极活性物质层的负极、使用它的电池、及制造它们的方法。

背景技术

近年来，便携式电子装置，例如，组合照像机（磁带录像机）、数码相机、移动电话、个人数字助理，以及笔记本式个人电脑已经被广泛使用，并且强烈地要求减少它们的尺寸和重量，以及获得它们的较长的寿命。因此，已经开发了一种作为用于便携式电子装置电源的电池，尤其是一种能够提供高能量密度的重量轻的二次电池。

特别地，非常希望能有一种使用锂的嵌入和脱嵌来进行充电及放电反应的二次电池（所谓的锂离子二次电池），因为与铅电池和镍镉电池相比，这样的二次电池可以提供更高的能量密度。锂离子二次电池包括正极、负极，和电解液。碳材料已经被广泛用作负极的活性物质（负极活性物质）。

近年来,随着便携式电子装置的高性能的开发,要求电池容量的进一步提高。因此,已经考虑使用硅、锡等代替碳材料作为负极活性物质(例如,参见美国专利第 4950566 号)。因为,硅的理论容量(4199 mAh/g)和锡的理论容量(994 mAh/g)明显高于石墨的理论容量(372 mAh/g),从而希望电池容量能因此得到大幅地提高。

但是,在使用硅等作为负极活性物质的锂离子二次电池中,存在下列问题。嵌入锂的负极活性物质在充电中被高度活化,因此,电解液容易被分解,且锂很容易被钝化。结果,当重复进行充电及放电时,容易使放电容量减小,因此,难以获得足够的循环特性。

为了改善以循环特性为代表的电池特性,已经提出了各种技术。具体地说,在负极表面上形成诸如碳酸锂及氟化锂的覆盖层作为惰性层的技术是已知的(例如,参见日本未审查专利申请公开第 2005-166469 号)。此外,将链状二磺酸酐、环状磺酸/羧酸酐等作为添加剂添加到电解液中的技术是已知的(例如,参见日本未审查专利申请公开第 10-189041、2002-008718、2002-313418、和 2005-502179 号)。

发明内容

逐渐开发了高性能及多功能的近来的便携式电子装置。因此,存在一种趋势:二次电池被频繁重复地充电与放电,因此电解液的分解反应倾向于容易进行。因此,希望实现对二次电池的循环特性的进一步的改善。

鉴于以上,在本发明中希望提供一种能够改善循环特性的负极和电池以及制造它们的方法。

根据本发明的一种实施方式，提供了一种负极，该负极包含设置在负极集电体上负极活性物质层上的覆盖层。负极活性物质层包含负极材料，该负极材料能够使电极反应物嵌入和脱嵌（吸留和释放），且含有金属元素及准金属元素中的至少一种。该覆盖层包括具有硫和氧的金属盐。根据本发明的一种实施方式，提供了一种制造负极的方法，其中，在负极集电体上形成负极活性物质层（其包含能够使电极反应物嵌入并脱嵌并且具有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料）之后，通过利用包含具有硫及氧的金属盐的溶液，在负极活性物质层上形成覆盖层。

根据本发明的一种实施方式，提供了包括正极、负极，和电解液的电池。负极具有设置于负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层。负极活性物质层包含能够使电极反应物嵌入和脱嵌并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料。覆盖层包括含有硫及氧的金属盐。根据本发明的一种实施方式，提供了一种制造包括正极、负极、和电解液的电池的方法，其中负极具有设置在负极集电体上的负极活性物质层上的覆盖层。在该方法中，在负极集电体上形成包含能够嵌入和脱嵌电极反应物并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料的负极活性物质层之后，通过利用包括含有硫及氧的金属盐的溶液，在负极活性物质层上形成覆盖层。

根据本发明的另一种实施方式，提供了一种包括正极、负极，和电解液的电池。该负极具有设置在负极集电体上的负极活性物质层。该负极活性物质层包含能够使电极反应物嵌入和脱嵌并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料。电解液包含具有磺酰基的化合物。在充电和放电之后，通过利用飞行时间二次离子质谱对负极进行表面分析，得到选自作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、

Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、及 Li_2SO_2^+ 及作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、及 SO_2^- 组成的组的离子的至少一个峰。

根据本发明的实施方式的负极及其制造方法、或者电池及其制造方法，负极的负极活性物质层含有能够使电极反应物嵌入和脱嵌并且具有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料。在这种情况下，在充电和放电之前，在负极活性物质层上形成包括含有硫和氧的金属盐的覆盖层的情况下，负极的化学稳定性得到改善，并因此抑制了电解液的分解反应。否则，在电解液中包含具有磺酰基的化合物的情况下，一旦进行充电和放电，就会在负极活性物质层上形成包含具有硫和氧的金属盐的覆盖层。在这种情况下，在充电和放电之后，通过利用飞行时间二次离子质谱对负极进行表面分析，可得到选自自由正二次离子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+) 及负二次离子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-) 组成的组中的离子的至少一个峰，并由此抑制电解液的分解反应。因此，可改善循环特性。在这种情况下，由于覆盖层是通过利用包含具有硫和氧的金属盐的溶液形成的，与需要利用诸如减小的压力环境的特定环境条件的方法相比较，可以容易地形成良好的覆盖层。

本发明其他的和进一步的目的、特征及优点将在以下描述中显得更加全面。

附图说明

图 1 是示出了根据本发明的第一实施方式的电池的结构截面图；

图 2 是示出了图 1 所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的截面图；

图 3 是示出了图 2 所示的正极和负极的结构平面图；

图 4 是示出了根据本发明的第二实施方式的电池的结构分解透视图；

图 5 是示出了沿图 4 中所示的螺旋卷绕电极体的线 V-V 截取的结构截面图；

图 6 是示出了图 5 所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的截面图；

图 7 是示出了根据本发明的第三实施方式的电池的结构截面图；

图 8 是示出了根据本发明的第四实施方式的电池的主要部分的结构截面图；

图 9 是示出了图 8 中所示的正极和负极的结构平面图；

图 10 是示出了根据本发明的第五实施方式的电池的主要部分的结构截面图；

图 11 是示出了根据本发明的第六实施方式的电池的结构截面图；

图 12 是示出了使用 TOF-SIMS 对实施例 1-7 的二次电池的表面分析结果（正二次离子）的图；

图 13 是示出了使用 TOF-SIMS 对实施例 1-7 的二次电池的表面分析结果（负二次离子）的图；以及

图 14 是示出了使用 XPS 对含 SnCoC 材料的分析结果的图表。

具体实施方式

下文将参照附图详细描述本发明的实施方式。

第一实施方式

图 1 示出了根据本发明的第一实施方式的电池的结构截面图。例如，该电池是锂离子二次电池，其中负极容量基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱嵌（吸留和释放）来表示。将本发明的负极应用于下文描述的二次电池。

在二次电池中，在近似空心圆柱形状的电池壳 11 中包含有螺旋卷绕电极体 20 和一对绝缘板 12 和 13，其中在螺旋卷绕电极体 20 中正极 21 和负极 22 之间由隔膜 23 层叠设置并螺旋卷绕。电池壳 11 由例如镀镍的铁制成。电池壳 11 的一端封闭，而其另一端是开口的。这对绝缘板 12 和 13 被分别设置成与卷绕的外围面垂直，以便将螺旋卷绕电极体 20 夹在绝缘板 12 和 13 之间。使用圆柱形电池壳 11 的电池结构称为圆柱型。

在电池壳 11 的开口端，电池盖 14、以及设置在电池盖 14 内的安全阀机构 15 和正温度系数(PTC)装置 16 通过用垫圈 17 填隙(填塞，caulk)而连接。从而在电池壳 11 的内部是密封密闭的。电池盖 14 由例如类似于电池壳 11 的材料制成。安全阀机构 15 通过 PTC 装置 16 电连接至电池盖 14。当由于内部短路、外部加热等而使电池的内部压力达到某一水平或更大时，盘状板 15A 会弹起以切断电池盖 14 与螺旋卷绕电极体 20 之间的电连接。PTC 装置 16 通过伴随温度升高的电阻增加来限制电流以防止由大电流引起的异常热产生。垫圈 17 由例如绝缘材料制成，并且其表面用沥青涂敷。

可以将中心销 24 插入到螺旋卷绕电极体 20 的中心。在螺旋卷绕电极体 20 中, 将由铝等制成的正极引线 25 连接至正极 21, 而将由镍等制成的负极引线 26 连接至负极 22。通过将正极引线 25 焊接至安全阀机构 15 而使其电连接至电池盖 14。将负极引线 26 焊接至并电连接至电池壳 11。

图 2 示出了图 1 所示的螺旋卷绕电极体 20 的放大部分。

正极 21 含有例如具有一对相对面的正极集电体 21A 以及设置在该正极集电体 21A 的两个面上的正极活性物质层 21B。正极活性物质层 21B 可以仅设置在正极集电体 21A 的单个面上。

正极集电体 21A 由例如金属材料(例如铝、镍和不锈钢)制成。正极活性物质层 21B 包含作为正极活性物质的一种或多种能够嵌入和脱嵌作为电极反应物的锂的正极材料。正极活性物质层 21B 可以根据需要包含导电体、粘合剂等。

正极材料例如是诸如氧化锂、硫化锂、含锂层间化合物, 以及磷酸锂化合物的含锂化合物。尤其优选包含锂及过渡金属元素的复合氧化物或含锂及过渡金属元素的磷酸盐化合物。具体地, 优选包含选自下列元素组成的组中的至少一种作为过渡金属元素的化合物: 钴、镍、锰、铁、铝、钒和钛, 从而获得高能量密度。其化学式通过例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 来表示。式中, M1 及 M2 代表一种或多种过渡金属元素。x 和 y 的值根据电池的充电及放电状态而变化, 且通常范围为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

作为包含锂和过渡金属元素的复合氧化物, 列举了例如: 锂-钴复合氧化物 (Li_xCoO_2)、锂-镍复合氧化物 (Li_xNiO_2)、锂-镍-钴复合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、锂-镍-钴-锰复合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(v+w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$))、具有尖晶石型结构的锂-锰复合氧

化物 (LiMn_2O_4) 等。特别地, 优选含镍的复合氧化物, 从而获得高容量及优秀的循环特性。作为含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物, 列举了例如锂-铁磷酸盐化合物 (LiFePO_4)、锂-铁-锰磷酸盐化合物 ($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4 (u<1)$) 等。

除上述化合物之外, 正极活性物质层 **21B** 可包含例如作为正极活性物质的其他的金属化合物、高分子化合物等。作为其他的金属化合物, 列举了例如诸如氧化钛、氧化钒、及二氧化锰的氧化物; 诸如二硫化铁、二硫化钛、以及二硫化钼的二硫化物; 以及诸如硒化铌的硫系化物 (或称为硫属元素化物) (chalcogenide)。作为高分子化合物, 列举了例如聚苯胺、聚噻吩等。

作为导电体, 列举了例如诸如石墨、炭黑、乙炔黑、及科琴黑 (Ketjen black) 的碳材料。这样的碳材料可单独使用, 或将其中的多种混合使用。导电体可以是金属材料、导电聚合物等, 只要这种材料具有导电性。

作为粘合剂, 列举例如: 诸如苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶、及三元乙丙橡胶的合成橡胶; 或诸如聚偏氟乙烯的聚合物材料。可单独使用其中一种, 或将其中的多种混合使用。

负极 **22** 包括含有一对相对面的负极集电体 **22A**、设置在负极集电体 **22A** 的两个面上的负极活性物质层 **22B**, 以及设置在该负极活性物质层 **22B** 上的覆盖层 **22C**。负极活性物质层 **22B** 可仅设置在负极集电体 **22A** 的单面上。覆盖层 **22C** 也可仅设置在负极活性物质层 **22B** 的单面上。

负极集电体 **22A** 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。作为金属材料, 列举了例如铜、镍、不锈钢等。特别地, 优选铜, 从而获得高导电性。

负极活性物质层 **22B** 包含能够使作为电极反应物的锂嵌入并脱嵌，并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种作为元素的负极材料作为负极活性物质，从而获得高能量密度。负极活性物质层 **22B** 可以根据需要包含导电体、粘合剂等。

负极材料可以是金属元素或准金属元素（半金属元素）的单质、合金、或化合物，或可以是至少部分地具有其一种或多种相（phase）的材料。除由两种或多种金属元素构成的合金之外，本发明中“合金”还包括包含一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的合金。此外，本发明中的“合金”可包含非金属元素。其组织结构（texture）包括固溶体、低共熔晶体（低共熔混合物）、金属间化合物、以及其中的两种或多种结构共存的结构。

作为前述金属元素或前述准金属元素，列举了例如能够与锂形成合金的金属元素或准金属元素。具体地说，列举了镁、硼、铝、镓、铟、硅、锗（Ge）、锡、铅（Pb）、铋、镉（Cd）、银、锌、镉、铈（Y）、钯（Pd）、铂（Pt）等。尤其优选自由硅和锡组成的组中的至少一种。硅和锡具有使锂嵌入和脱嵌的较高的能力，因此提供了高能量密度。

作为包含硅和锡中至少一种的负极材料，列举了例如硅的单质、合金、或化合物；锡的单质、合金、或化合物；或至少部分地具有其一种或多种相的物质。其各自可单独使用，或多种混合使用。

作为具有硅单质的负极材料，列举了例如含有硅单质作为主体的材料。包含这种负极材料的负极活性物质层 **22B** 具有例如在硅单质层之间存在的氧和除硅以外的第二元素的结构。负极活性物质层 **22B** 中的硅和氧的总含量优选为 50 wt% 或更多，特别地，硅单质的含量优选为 50 wt% 或更多。作为除硅以外的第二元素，列举了例如钛、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铟、银、镁、铝、锗、锡、铋、

锑 (Sb) 等。通过将硅与其他元素共蒸发, 形成了包括含有硅单质作为主体的材料的负极活性物质层 **22B**。

作为硅的合金, 列举了例如包含选自以下元素组成的组中的至少一种作为除硅以外的第二元素: 锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锆、铋、锑、和铬。作为硅的化合物, 例如列举了含氧或碳的物质, 且可包含除硅之外的前述第二元素。硅的合金或化合物的实例包括, 例如: SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 LiSiO 等。

作为锡的合金, 例如, 列举了包含选自以下元素构成的组中的至少一种作为除硅以外的第二元素的材料: 硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锆、铋、锑, 和铬。作为锡的化合物, 例如, 列举了含有氧或碳的化合物。该化合物可包含除锡之外的前述第二元素。锡的合金或化合物的实例包括 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 等。

特别地, 作为包含硅和锡中的至少一种的负极材料, 例如, 除作为第一元素的锡之外还包含第二元素及第三元素的物质是优选的。第二元素是选自下列以下元素组成组的至少一种元素: 钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌、钼、银、铟、铈、铪、钽、钨、铋, 和硅。第三元素是选自硼、碳、铝、和磷构成的组中的至少一种元素。当包含第二元素和第三元素时, 可获得较高的能量密度。

特别地, 优选具有锡、钴、和碳的含 SnCoC 的材料, 其中碳含量在 9.9 wt%~29.7 wt% 的范围内, 而钴与锡和钴总和的比率 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 在 30 wt%~70 wt% 的范围内。在这样的组成范围内, 可获得较高的能量密度。

含 SnCoC 的材料可以根据需要进一步包含其他元素。作为其他元素,例如,优选硅、铁、镍、铬、钨、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓、铋等。可以包含其中的两种或更多种,从而可以进一步提高能量密度。

含 SnCoC 的材料具有包含锡、钴,和碳的相。这样的相优选具有低的晶体结构或非晶态结构。此外,在含 SnCoC 的材料中,至少部分作为元素的碳优选被结合到作为其他元素的金属元素或准金属元素。从而抑制了锡等的内聚 (cohesion) 和结晶化。

可通过例如混合每种元素的原料,在电炉、高频感应炉、弧熔化炉等中熔化所得混合物,然后将生成物固化来形成含 SnCoC 的材料。或者,可通过诸如气雾化及水雾化的各种雾化方法、各种轧制方法、或利用诸如机械合金化方法及机械球磨方法的机械化学反应的方法来形成含 SnCoC 的材料。特别地,优选通过利用机械化学反应的方法形成含 SnCoC 的材料,从而使负极活性材料具有低的结晶结构或非晶态结构。例如,对于利用机械化学反应的方法,可使用诸如行星式球磨机 (planetary ball mill apparatus) 和 attriter 的装置。

作为用于检测元素的结合状态 (bonding state) 的测量方法,列举了例如 X 射线光电谱 (XPS)。在 XPS 中,在石墨的情况下,在进行能量校正以使其在 84.0 eV 处获得金原子的 4f 轨道 (Au4f) 的峰的装置中,在 284.5 eV 处观察到碳的 1s 轨道 (C1s) 的峰。在表面污染碳的情况下,在 284.8 eV 处观察到峰。同时,在碳元素的更高电荷密度的情况下,例如,当碳与金属元素或准金属元素结合时,在低于 284.5 eV 的区域中观察到 C1s 的峰。即,当在小于 284.5 eV 的区域中观察到由含 SnCoC 的材料所获得的 C1s 复合波 (composite wave) 的峰时,则含 SnCoC 材料中所含有的至少部分碳被结合至作为其他元素的金属元素或准金属元素。

在 XPS 中, 例如, C1s 的峰被用于校正光谱的能量轴。由于表面污染碳通常存在于表面上, 所以将表面污染碳的 C1s 峰设定为 284.8 eV, 其用作能量基准 (energy reference)。在 XPS 中, C1s 的峰的波形是作为包括表面污染碳的峰和含 SnCoC 的材料中碳的峰的形式获得的。因此, 例如通过利用可商购的软件进行分析, 将表面污染碳的峰与含 SnCoC 的材料中的碳的峰进行分离。在波形的分析中, 将存在于最低结合能 (bound energy) 一侧的主峰的位置设置为能量基准 (284.8 eV)。

利用负极材料 (其包含硅的单质、合金、或化合物; 锡的单质、合金、或化合物; 或至少部分具有其一种或多种相) 的负极活性物质层 **22B** 可通过例如气相沉积法、液相沉积法、喷射法、烧成法 (firing method)、或这些方法中的两种或多种的组合来形成。在这种情况下, 负极集电体 **22A** 及负极活性物质层 **22B** 优选在它们的至少部分的界面的上形成合金。具体地, 在它们的界面上, 可将负极集电体 **22A** 的元素扩散进负极活性物质层 **22B** 中; 或将负极活性物质层的 **22B** 的元素扩散进负极集电体 **22A** 中; 或这些元素相互扩散。因此, 由于伴随着充电及和放电的负极活性物质层 **22B** 的膨胀和收缩所造成的破坏被抑制, 并且负极集电体 **22A** 和负极活性物质层 **22B** 之间的电子传导性 (electron conductivity) 得到了改善。

作为气相沉积法, 列举了例如物理沉积法或化学沉积法。具体地列举了真空蒸发法、喷射法、离子镀膜法、激光烧蚀法、热化学气相沉积法 (CVD)、等离子 CVD 法等。作为液相沉积法, 可使用诸如电镀和化学镀 (electroless plating) 的已知技术。例如, 烧成法是这样的一种方法, 其中使与粘合剂等混合的颗粒状负极活性材料分散在溶剂中, 然后用所得物涂覆负极集电体, 然后在高于粘合剂等熔点的温度下进行热处理。对于烧成法, 也可使用诸如空气烧成

法 (atmosphere firing method)、反应性烧成法 (reactive firing method)、以及热压烧成法 (hot press mehtod) 的已知技术。

除上述之外, 作为能够使锂嵌入和脱嵌的材料, 负极活性物质层 **22B** 例如可包含一种碳材料。作为碳材料, 列举了例如其中 (002) 面间距 (spacing of plane) 大于等于 0.37 nm 的石墨化碳、非石墨化碳、或其中 (002) 面间距小于等于 0.34 nm 的石墨等。更具体地, 列举了热解碳、焦炭、玻璃碳纤维、有机高分子化合物烧成体、活性炭、炭黑等。前述中, 焦炭包括沥青焦、针状焦、石油焦等。有机高分子化合物烧成体是通过在适当的温度下烧制和碳化酚醛树脂、呋喃树脂等而得到的。在碳材料中, 伴随锂的嵌入和脱嵌的晶体结构的变化非常小。因此, 通过利用碳材料, 可获得高的能量密度并获得优秀的循环特性。此外, 碳材料还可起到导电体的作用, 因此优选使用碳材料。碳材料的形状可以是纤维状、球状、颗粒状、及鳞片状中的任一种。

而且, 作为能够使锂嵌入和脱嵌的材料, 负极活性物质层 **22B** 可包含例如金属氧化物、高分子化合物 (polymer compound) 等。作为金属氧化物, 列举了例如氧化铁、氧化钨、氧化钼等。作为高分子化合物, 列举了例如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

作为负极活性物质, 可单独使用负极材料, 或将负极材料和前述碳材料混合使用, 只要包括含有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料。

在二次电池中, 优选地, 通过调整能够使锂嵌入和脱嵌的负极活性物质的量和正极活性物质的量, 使负极活性物质的充电容量大于正极活性物质的充电容量。

导电体及粘合剂的类型与在正极 **21** 中描述的类似。当正极 **21** 和负极 **22** 为螺旋卷绕时, 优选具有弹性的苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶等。

覆盖层 **22C** 可覆盖负极活性物质层 **22B** 的整个表面或覆盖其部分。但覆盖层 **22C** 优选地覆盖活性物质层的更多的部分。此时, 覆盖层 **22C** 的部分可以侵入 (intrude) 到负极活性物质层 **22B** 中。当将覆盖层 **22C** 设置在负极活性物质层 **22B** 上时, 改善了负极 **22** 的化学稳定性, 从而抑制了充电和放电过程中的电解液的分解反应。

覆盖层 **22C** 可包括含有作为元素的硫及氧的一种或多种金属盐。

按阴离子的类型分类, 作为金属盐, 列举了例如硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐; 其至少部分氢被卤素取代而得到的盐 (例如, 氟代硫酸盐) 等。特别地, 优选硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐中的至少一种, 更优选亚硫酸盐, 从而进一步改善了负极 **22** 的化学稳定性。

按阳离子的类型分类, 金属盐的种类未受到特别的限制, 但是优选与锂类型相同的金属盐作为电极反应物 (锂盐)。在这种情况下, 与金属盐为除了锂之外的金属盐的情况相比, 负极 **22** 的化学稳定性进一步得到改善。

金属盐的特定实例包括硫酸锂 (Li_2SO_4)、亚硫酸锂 (Li_2SO_3) 或硫代硫酸锂 ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 等。这些金属盐可单独使用, 或其中多种混合使用。

具体地，由于覆盖层 **22C** 设置在负极活性物质层 **22B** 上，优选地，通过利用飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 对负极 **22** 进行表面分析，得到由于覆盖层 **22C** 的存在引起的特定二次离子峰。特定二次离子是选自由作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+ 及作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^- 组成的组中的至少一种离子。

在这种情况下，当照射 (radiating) 作为一次离子的 Bi_3^+ (9.7952×10^{11} 个离子/ cm^2) 时，作为检测出的正二次离子的检测量 (离子计数)， Li_3SO_4^+ 的检测量的计数 (counting) 优选为 10000 或更多，而 Li_3SO_3^+ 的检测量的计数优选为 9000 或更多。从而改善了负极 **22** 的化学稳定性。

作为形成覆盖层 **22C** 的方法，列举了诸如涂覆法及浸渍法 (所谓的浸涂方法) 的液相沉积法；诸如蒸发法、溅射法、化学气相沉积 (CVD) 法等的气相沉积法。可单独使用这些方法中的一种，或可将其中的多种一起使用。特别地，优选利用包括具有硫及氧的金属盐的溶液的液相沉积法，从而容易形成具有优异的化学稳定性的良好覆盖层 **22C**。对于溶解前述金属盐的溶剂未作特别限制，但优选水。水具有高极性。因此，水容易使金属盐溶解。另外，由于在这种情况下形成了水性的覆盖层 **22C**，因此当与基于非水溶剂的电解液组合使用时，覆盖层 **22C** 难于溶解。

图 3 示出了图 2 中示出的正极 **21** 及负极 **22** 的平面结构。在图 3 中，形成正极 **21** 的正极活性物质层 **21B** 的范围设置为半色调点网格 (half-tone dot meshing)，且形成负极 **22** 的负极活性物质层 **22B** 及覆盖层 **22C** 的范围被设置为半色调点网格。

在二次电池中，例如，将正极活性物质层 **21B** 部分地设置在正极集电体 **21A** 上，而将负极活性物质层 **22B** 设置在负极集电体 **22A**

的整个区域上。在这种情况下,例如将覆盖层 **22C** 设置在负极活性物质层 **22B** 的整个区域上,即,将覆盖层 **22C** 设置在与正极活性物质层 **21B** 相对的区域 **R1** 中和不与正极活性物质层 **21B** 相对的区域 **R2** 中。

隔膜 **23** 将正极 **21** 从负极 **22** 分离,避免了由于两级接触而产生的电流短路,并使锂离子通过。隔膜 **23** 是例如由聚四氟乙烯、聚丙烯、和聚乙烯等的合成树脂制成的多孔膜,或陶瓷多孔膜。隔膜 **23** 可具有其中两种或多种前述多孔膜被分层的结构。特别地,优选由聚烯烃制成的多孔膜,因为这样的膜具有优秀的防止短路的效果,并且可通过关闭效应 (shutdown effect) 改善电池安全性。具体地,优选聚乙烯,因为聚乙烯在 100°C 至 160°C 下具有关闭效果,且具有优秀的电化学稳定性。而且,还优选聚丙烯。另外,只要保证化学稳定性,也可使用通过与聚乙烯或聚丙烯共聚合或混合形成的树脂。

将作为液态电解质的电解液浸透到隔膜 **23** 中。该电解液包含溶剂及溶解在溶剂中的电解质盐。

溶剂包含,例如,诸如有机溶剂的一种或多种非水溶剂。作为非水溶剂,列举了例如碳酸乙二酯、碳酸亚丙酯 (propylene carbonate)、碳酸亚丁酯 (butylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈 (3-methoxypropionitrile)、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、二甲基亚砜、磷酸三甲酯、亚硫酸乙二酯 (ethylene sulfite)、双三氟甲基磺酰亚胺三甲基己基铵 (bistrifluoromethylsulfonylimide trimethylhexylammonium) 等。特别地,优选碳酸乙二酯、碳酸亚

丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种。从而，得到优异的容量、优秀的循环特性、及优秀的存储性能。在这种情况下，特别地，优选诸如碳酸乙二酯和碳酸亚丙酯的高粘度（介电常数）溶剂（例如，介电常数 $\epsilon \geq 30$ ）的混合物以及诸如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、及碳酸二乙酯的低粘度溶剂（例如，粘度 $\leq 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）。从而改善了电解质盐的离解性能及离子迁移率，因此得到更高的效果。

溶剂优选包括具有不饱和键的环状碳酸酯、具有卤素作为元素的链状碳酸酯、具有卤素作为元素的环状碳酸酯等，从而改善循环特性。作为具有不饱和键的环状碳酸酯，列举了例如：碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙二酯等。作为具有卤素的链状碳酸酯，列举了例如：碳酸氟甲基甲酯（fluoromethyl methyl carbonate）、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸二氟甲基甲酯（difluoromethyl methyl carbonate）等。作为具有卤素的环状碳酸酯，列举了例如：4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。可单独使用其中一种，或可多种混合使用。

电解质盐包括，例如诸如锂盐的一种或多种轻金属盐。作为锂盐，列举了例如：六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、双(五氟乙磺酰)亚胺锂（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、三氟甲磺酸锂（ LiCF_3SO_3 ）、双(三氟甲磺酰)亚胺锂（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、三(三氟甲磺酰)甲基锂（ $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ）、氯化锂（ LiCl ）、溴化锂（ LiBr ）等。从而得到优异的容量、优秀的循环特性、及优秀的存储特能。特别地，优选六氟磷酸锂，因为其使内电阻降低，因此得到更高的效果。

电解质盐的含量优选在相对于溶剂 0.3 mol/kg 至 3.0 mol/kg 的范围内。当含量在该范围之外的情况下，离子传导率降低，因此可能得不到足够的电池容量。

在二次电池中，充电时，例如，锂离子从正极 **21** 脱嵌并通过浸透进隔膜 **23** 的电解液而嵌入负极 **22** 中。同时，当放电时，例如，锂离子从负极 **22** 脱嵌并通过浸透进隔膜 **23** 的电解液而嵌入正极 **21** 中。

例如，二次电池可通过以下步骤来制造。

首先，通过在正极集电体 **21A** 的两个面上形成正极活性物质层 **21B** 来形成正极 **21**。当形成正极活性物质层 **21B** 后，例如，将正极活性物质粉末、导电体、及粘合剂混合以制备正极混合物，将其分散在溶剂中以形成糊状正极混合物浆料。随后，用该正极混合物浆料均匀地涂覆正极集电体 **21A**。在将所得物进行干燥之后，将所得物通过辊压机（rolling press machine）进行压制成型。

并且，通过在负极集电体 **22A** 的两个面上形成负极活性物质层 **22B** 来形成负极 **22**，然后在负极活性物质层 **22B** 上形成覆盖层 **22C**。当负极活性物质层 **22B** 形成后，例如通过利用气相沉积法将负极活性材料沉积到负极集电体 **22A** 上。当覆盖层 **22C** 形成后，例如制备其中溶解有金属盐的水溶液作为包括含有硫和氧的金属盐的溶液。将其上形成负极活性物质层 **22B** 的负极集电体 **22A** 浸于溶液中保持数秒然后取出并在室温下干燥。另外，制备前述溶液，并用该溶液涂覆负极活性物质层 **22B** 的表面。之后，将所得物干燥。

接着，通过焊接使正极引线 **25** 连接至正极集电体 **21A**，而通过焊接使负极引线 **26** 连接至负极集电体 **22A**。随后，将正极 **21** 和负极 **22** 与之间的隔膜 **23** 一起螺旋卷绕，从而形成螺旋卷绕电极体 **20**。随后，将正极引线 **25** 的端部焊接至安全阀机构 **15**，而将负极引线 **26** 的端部焊接至电池壳 **11**。之后，当将螺旋卷绕电极体 **20** 夹在一对绝缘板 **12** 和 **13** 之间时，螺旋卷绕电极体 **20** 容纳于电池壳 **11** 内。接着，将电解液注入到电池壳 **11** 中，并浸透到隔膜 **23** 中。

最后,在电池壳 11 的开口端,通过用垫圈 17 填隙而固定电池盖 14、安全阀机构 15,以及 PTC 装置 16。从而制成二次电池。

根据这种实施方式的负极和制造它的方法以及使用它及生产它的方法的圆柱型二次电池,在充电和放电之前,在负极活性物质层 22B 上形成包括含有硫和氧的金属盐的覆盖层 22C。通过利用 TOF-SIMS 对负极 22 进行表面分析,得到选自正二次离子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+) 及负二次离子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-) 组成的组的离子的至少一个峰。从而,与未形成覆盖层 22C 的情况相比,改善了负极 22 的化学稳定性,且抑制了电解液的分解反应。因此,即使重复进行充电和放电时,电解液也几乎不被分解。因此改善了循环特性。

在这种情况下,因为覆盖层 22C 是通过利用含有具有硫及氧的金属盐的溶液而形成的,特别地,因为使用了诸如利用前述溶液的浸渍处理及涂覆处理的简单处理,与使用必需的使用特定环境条件(诸如降压环境)的方法的情况相比,可更易于形成有利的覆盖层 22C。

特别地,因为覆盖层 22C 是在充电和放电之前在负极活性物质层 22B 上形成的,与在充电及放电过程中形成覆盖层 22C 的情况相比,覆盖层 22C 的固定特性、物理耐久性等均得到更大的改善。因此进一步改善了循环特性。而且,当覆盖层 22C 是通过利用如前述溶液的水溶液而形成时,则在与基于非水溶剂的电解液组合使用的情况下,改善了覆盖层 22C 的耐溶解性。因此,进一步改善了循环特性。

将对前述二次电池的结构特性进行描述。即,在如图 2 和图 3 所示的前述二次电池中,覆盖层 22C 是在形成负极 22 的步骤中形成的,在二次电池的充电及放电之前的阶段,覆盖层 22C 就已经形

成了。如图3所示,在这种情况下,当在覆盖负极集电体**22A**的全部区域(区域**R1**和**R2**)上形成负极活性物质层**22B**及覆盖层**22C**时,则即使是在充电及放电之后,覆盖层**22C**也应保持在区域**R1**和**R2**中。

第二实施方式

图4示出了根据本发明的第二实施方式的电池的分解透视结构。在该电池中,主要地,与正极引线**31**及负极引线**32**相连接的螺旋卷绕电极体**30**包含在膜封装件**40**中。该电池是如第一实施方式中的锂离子二次电池。该使用膜封装件**40**的电池结构称为层压膜型(laminated film type)。

正极引线**31**和负极引线**32**分别从封装件**40**的内侧向外侧以相同的方向引出。正极引线**31**例如由诸如铝的金属材料制成,负极引线**32**例如由诸如铜、镍、不锈钢的金属材料制成。包括正极引线**31**和负极引线**32**的金属材料是例如薄板状或网状。

封装件**40**由矩形铝层压膜制成,其中,例如可以将尼龙膜、铝箔,以及聚乙烯膜以该次序结合在一起。在封装件**40**中,例如聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体**30**彼此相对,并且各个外缘部均通过熔合或粘合而彼此接触。将用于防止外部空气进入的粘附膜**41**插入到封装件**40**和正极引线**31**、负极引线**32**之间。该粘附膜**41**由对正极引线**31**和负极引线**32**具有接触特性的材料制成,例如由诸如聚乙烯、聚丙烯、改性的聚乙烯、以及改性的聚丙烯的聚烯烃树脂制成。

封装件**40**可以由具有其他结构的层压膜、由聚丙烯等制成的聚合物膜、或金属膜制成,以替代上述三层铝层压膜。

图 5 示出了沿图 4 中所示的螺旋卷绕电极体 30 的线 V-V 截取的截面结构。图 6 示出了图 5 所示的螺旋卷绕电极体 30 的放大的部分。在螺旋卷绕电极体 30 中，将正极 33 和负极 34 与其间的隔膜 35 和电解质 36 成层然后进行螺旋卷绕。其最外周由保护带 37 保护。

例如，正极 33 具有一种其中正极活性物质层 33B 设置在正极集电体 33A 的两个面上的结构。例如，负极 34 具有一种其中负极活性物质层 34B 和覆盖层 34C 设置在负极集电体 34A 的两个面上的结构。正极集电体 33A、正极活性物质层 33B、负极集电体 34A、负极活性物质层 34B、覆盖层 34C、以及隔膜 35 的结构分别与第一实施方式中的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B、覆盖层 22C，以及隔膜 23 的结构相类似。

电解质 36 是所谓的凝胶状，其包含上述电解液和保持该电解液的高分子化合物。优选凝胶电解质，由于由此获得高离子传导率（例如，在室温下为 1 mS/cm 或更大），从而避免电池的泄漏。

作为高分子化合物，列举了例如：诸如聚环氧乙烷和含聚环氧乙烷的交联体的醚类高分子化合物、诸如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯高分子化合物的酯类高分子化合物、或诸如聚偏氟乙烯的偏氟乙烯聚合物以及偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。可以单独使用其中的一种，或可混合使用其中的多种。特别地，以氧化还原稳定性的角度，优选诸如偏氟乙烯聚合物等的氟化高分子化合物。电解液中的高分子化合物的添加量根据其间的相容性而变化，但优选在从 5 wt%至 50 wt%的范围内。

电解液的组成与前述第一实施方式中的电解液的组成类似。然而，本实施方式中的溶剂是指很宽的概念，其不仅包括液体溶剂而

且包括具有能够离解电解质盐的离子传导性 (ion conductivity) 的溶剂。因此, 当使用具有离子传导性的高分子化合物时, 则所述溶剂也包括高分子化合物。

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

在二次电池中, 在进行充电时, 例如, 锂离子从正极 **33** 脱嵌并通过电解质 **36** 嵌入负极 **34** 中。同时, 当进行放电时, 锂离子从负极 **34** 脱嵌并通过电解质 **36** 嵌入正极 **33** 中。

可通过例如以下三种制造方法, 制造包括凝胶电解质 **36** 的二次电池。

在第一制造方法中, 首先, 通过与第一实施方式中的制造方法的过程相似的过程, 通过在正极集电体 **33A** 的两个面上形成正极活性物质层 **33B** 而形成正极 **33**, 通过在负极集电体 **34A** 的两个面上形成负极活性物质层 **34B** 和覆盖层 **34C** 而形成负极 **34**。随后, 制备含有电解液的、高分子化合物, 和溶剂的前驱溶液 (precursor solution)。在利用该前体溶液涂覆正极 **33** 及负极 **34** 之后, 使溶剂挥发以形成凝胶状电解质 **36**。随后, 将正极引线 **31** 及负极引线 **32** 分别连接至正极集电体 **33A** 和负极集电体 **34A**。随后, 将用电解质 **36** 形成的正极 **33** 及负极 **34** 用其间的隔膜 **35** 进行分层, 以得到层压体。此后, 将该层压体在长度方向上螺旋卷绕, 将保护带 **37** 粘结至其最外围, 以形成螺旋卷绕电极体 **30**。最后, 例如, 在将螺旋卷绕电极体 **30** 夹在两件膜封装件 **40** 之间后, 通过热熔结合等使封装件 **40** 的外缘相接触, 以封装螺旋卷绕电极体 **30**。然后, 将粘附膜插入正极引线 **31**、负极引线 **32** 与封装件 **40** 之间。从而, 制成了二次电池。

在第二制造方法中，首先，将正极引线 31 及负极引线 32 分别连接至正极 33 及负极 34。此后，与其间的隔膜 35 使正极 33 和负极 34 成层，并对其进行螺旋卷绕。保护带 37 粘附于其最外周，因此，形成了作为螺旋卷绕电极体 30 的前体的螺旋卷绕体。随后，在将螺旋卷绕体夹在两块膜封装件 40 之间后，将除一侧外的最外周进行热熔合以获得袋形状态 (pouched state)，并且将螺旋卷绕体容纳在袋状封装件 40 内。其后，制备含有电解液、作为用于高分子化合物原料的单体、聚合引发剂、以及如果有必要的话如聚合抑制剂的其他材料的电解质的组成物质，将其注入袋状封装件 40 内。之后，将封装件 40 的开口通过热熔合等进行密封。最后，将单体进行热聚合以获得高分子化合物。从而，形成凝胶电解质 36。由此，制成了二次电池。

在第三制造方法中，首先，除使用了两面均被高分子化合物涂覆的隔膜 35 之外，按照与前述第一制造方法相同的方式，形成螺旋卷绕体并将其容纳在袋状封装件 40 中。作为用于涂布隔膜 35 的高分子化合物，列举了例如包含偏氟乙烯作为组分的聚合物，即，均聚物、共聚物、多组分共聚物等。特别地，列举了聚偏氟乙烯；包含偏氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物；包含偏氟乙烯、六氟丙烯、以及氯三氟乙烯作为组分的三元共聚物等。作为高分子化合物，除前述包含偏氟乙烯作为组分的聚合物之外，还可以使用另外一种或多种高分子化合物。随后，制备电解液并将其注入进封装件 40 中。随后，通过热熔合等将封装件 40 的开口密封。最后，将所得物加热同时对封装件 40 施加重量，并将隔膜 35 与其间具有高分子化合物的正极 33 和负极 34 接触。从而，使电解液浸透到高分子化合物中，并使该高分子化合物凝胶化以形成电解质 36。由此，制成了二次电池。

在第三制造方法中，与第一制造方法相比，溶胀特性得到改善。而且，在第三制造方法中，与第二制造方法相比，作为高分子化合物原材料的单体、溶剂等很难保持在电解质 **36** 中，较好地控制了形成高分子化合物的步骤。因此，正极 **33**/负极 **34**/隔膜 **35** 及电解质 **36** 之间获得了足够的接触特性。

根据本实施方式的负极及其制造方法、和使用该负极的层压膜型二次电池及其制造方法，负极 **34** 具有与以上描述的第一实施方式的负极 **22** 的结构相似的结构。由此，循环特性得到改善。其他的作用及其他的效果与前述第一实施方式相似。

第三实施方式

图 7 示出了根据本发明的第三实施方式的电池的结构的截面图。在二次电池中，正极 **51** 容纳在封装壳 **54** 中，而负极 **52** 结合至封装杯状件 **55**，用浸透有电解液的隔膜 **53** 在其间使所得物层叠，将所得物层压体用垫圈 **56** 填隙 (caulked)。该二次电池例如是在前述第一实施方式中的锂离子二次电池。使用封装壳 **54** 及封装杯状件 **55** 的电池结构称为硬币型。

封装壳 **54**、封装杯状件 **55**、及垫圈 **56** 的结构分别与前述第一实施方式中的电池壳 **11** 及垫圈 **17** 的结构相似。

正极 **51** 具有例如将正极活性物质层 **51B** 设置在正极集电体 **51A** 的单面上的结构。负极 **52** 具有例如将负极活性物质 **52B** 及覆盖层 **52C** 设置在负极集电体 **52A** 上的结构。正极集电体 **51A**、正极活性物质层 **51B**、负极集电体 **52A**、负极活性物质层 **52B**、覆盖层 **52C**、隔膜 **53** 以及电解液的结构分别与前述第一实施方式中的正极集电体 **21A**、正极活性物质层 **21B**、负极集电体 **22A**、负极活性物质层 **22B**、覆盖层 **22C**、以及隔膜 **23** 以及电解液的结构类似。

该二次电池可通过例如以下步骤来制造。首先，通过与前述第一实施方式中的制造方法相似的步骤，通过在正极集电体 **51A** 上形成正极活性物质层 **51B** 而形成正极 **51**；通过在负极集电体 **52A** 上形成负极活性物质层 **52B** 及覆盖层 **52C** 而形成负极 **52**。随后，将正极 **51** 及负极 **52** 冲切 (punch out) 成具有给定直径的颗粒 (pellet) 中。最后，将正极 **51** 装在封装壳 **54** 中，并将负极 **52** 与封装杯状件 **55** 结合，使浸渍电解液的隔膜 **53** 在其间使所得物层叠，用垫圈 **56** 对层压体进行填隙。从而，制成了二次电池。

根据这种实施方式的负极及其制造方法以及使用其的硬币型二次电池及其制造方法，负极 **52** 具有与前述第一实施方式的负极 **22** 相似的结构。因此，改善了循环特性。其他的作用及其他的效果与前述第一实施方式类似。

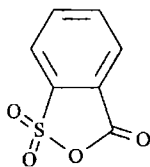
第四实施方式

图 8 是根据本发明的第四实施方式的电池的主要部分的截面结构，与图 2 相对应。在该电池中，覆盖层 **22** 是在充电和放电过程中在负极活性物质层 **22B** 上形成的，不同于其中的覆盖层 **22C** 在充电和放电之前就已经在负极活性物质层 **22B** 上形成的第一实施方式的电池。该电池为圆筒型锂离子二次电池，除以下描述外，其与第一实施方式中的电池具有相同的结构。

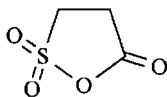
在二次电池中，电解液包含具有磺酰基 ($>\text{SO}_2$) 的化合物而代替在充电和放电之前的阶段中在负极活性物质层 **22B** 上形成的覆盖层 **22C**。具有磺酰基的化合物在充电及放电过程中分解，从而随后在负极活性物质层 **22B** 上形成覆盖层 **22C**。磺酰基的数目可以是一个或多个。此外，可以自由地设定电解液中具有磺酰基的化合物的浓度。

只要该化合物具有磺酰基, 则该具有磺酰基的化合物可以具有任意结构, 但优选为酸酐。因为酸酐具有抗还原能力, 从而改善了循环特性及溶胀特性。作为具有磺酰基的化合物, 列举了例如在化学式 1、化学式 2, 和化学式 3 中示出的化合物。在前述中, 化学式 1 及化学式 2 所示的化合物为磺酸/羧酸酐, 化学式 3 所示的化合物为二磺酸酐。可单独使用这些化合物, 或可混合使用其中多种。

化学式 1



化学式 2



化学式 3

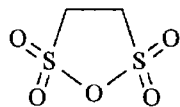


图 9 示出了正极 **21** 和负极 **22** 的平面结构并与图 3 相对应。在图 9 中, 形成正极 **21** 的正极活性物质层 **21B** 的范围被设置为浅半色调点网格 (faint half-tone dot meshing), 形成负极 **22** 的负极活性物质层 **22B** 的范围被设置为浅半色调点网格, 负极 **22** 的覆盖层 **22C** 被设置为深半色调点网格 (dark half-tone dot meshing)。

在该二次电池中,例如,在负极 **22** 中,负极活性物质层 **22B** 设置在区域 R_1 和 R_2 中,而覆盖层 **22C** 仅设置在区域 R_1 中,因为覆盖层 **22C** 仅在充电和放电中发生电极反应的区域(区域 R_1)中形成。但是,形成覆盖层 **22C** 的范围并不需仅限于区域 R_1 。根据充电和放电条件(例如,电流密度)等,部分的覆盖层 **22C** 也可在与区域 R_1 的界面邻近的区域 R_2 中形成。

在该二次电池中,当进行充电及放电时,电解液中的具有磺酰基的化合物被分解。因此,如图 2 所示,在负极活性物质层 **22B** 上形成包括具有硫及氧的金属盐的覆盖层 **22C**。为形成覆盖层 **22C** 所需的充电及放电的足够次数至少为一次。结果,通过在充电及放电之后使用 TOF-SIMS 对负极 **22** 进行表面分析,可得到选自由作为正二次离子的 Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 和 Li_2SO_2^+ 以及作为负二次离子的 LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 和 SO_2^- 组成的组中的离子的至少一个峰。在这种情况下,当应用 Bi_3^+ (9.7952×10^{11} 个离子/ cm^2) 作为一次离子时, Li_3SO_4^+ 的检测量的计数优选为 10000 或更多, Li_3SO_3^+ 的检测量的计数优选为 9000 或更多。

除将具有磺酰基的化合物容纳在电解液中来代替在负极活性物质层 **22B** 上形成覆盖层 **22C** 之外,可通过与前述第一实施方式的制造方法类似的程序来制造二次电池。

根据本实施方式的负极及其制造方法以及使用其的圆筒形二次电池及其制造方法,电解液包括具有磺酰基的化合物。因此,当进行充电及放电时,在负极活性物质层 **22B** 上形成覆盖层 **22C**。此外,通过在充电及放电之后利用 TOF-SIMS 对负极 **22** 进行表面分析,得到选自由正二次离子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+)及负二次离子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-)组成的组中的离子的至少一个峰。因此,由于与第一实施方式的电池的相似的作用,

使循环特性得到改善。除上述描述的作用和效果与第一实施方式的电池的类似。

下面将对前述二次电池的结构特性进行描述。即，在如图9所示的前述二次电池中，覆盖层**22C**不是在形成负极**22**的步骤中形成的，覆盖层**22C**是在对二次电池进行第一次充电及放电过程中形成的。在这种情况下，即使在负极集电体**22A**的整个区域（区域R1和R2）上形成负极活性物质层**22B**时，覆盖层**22C**仅应存在于区域R1中。

第五实施方式

图10是根据本发明的第五实施方式的电池的主要部分的截面结构，与图6相对应。除覆盖层**34C**不是在充电及放电之前在负极活性物质层**34B**上形成，而是如第四实施方式中，该覆盖层**34C**是在充电及放电过程中在负极活性物质层**34B**上形成的之外，该电池是具有与第二实施方式中的电池相似的结构(layer-type)的层压膜型锂离子二次电池，并可通过与第二实施方式的制造方法相似的步骤进行制造。

在该二次电池中，由于与第四实施方式相同，电解液包括具有磺酰基的化合物，所以当进行充电及放电时，如图6所示，在负极活性物质层**34B**上形成覆盖层**34C**。

根据本实施方式的负极及其制造方法以及使用该负极的层压膜型二次电池及其制造方法，电解液包含具有磺酰基的化合物。因此，当进行充电及放电时，在负极活性物质层**34B**上形成了覆盖层**34C**。此外，通过在充电及放电之后使用TOF-SIMS对负极**34**进行表面分析，得到选自正二次离子(Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+)及负二次离子(LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-)组成

的组中的离子的至少一个峰。因此，由于与第一实施方式相类似的作用，循环特性得到改善。除上述描述外的作用和效果与第一实施方式的电池的作用和效果相似。

第六实施方式

图 11 示出了根据本发明的第六实施方式的电池的截面结构，与图 7 相对应。除覆盖层 **52C** 在充电及放电之前未形成于负极活性物质层 **52B** 上，而是如第四实施方式中，覆盖层 **52C** 是在充电及放电中形成于负极活性物质层 **52B** 上之外，该电池是具有与第三实施方式的电池相似的结构硬币型锂离子二次电池，并可通过与第三实施方式的制造方法相类似的步骤进行制造。

在该二次电池中，由于与第四实施方式相同，电解液包含具有磺酰基的化合物，因此当进行充电及放电时，如图 7 中所示，在负极活性物质层 **52B** 上形成覆盖层 **52C**。

根据本实施方式的负极及其制造方法以及使用该负极的硬币型二次电池及其制造方法，电解液包含具有磺酰基的化合物。因此，当进行充电及放电时，在负极活性物质层 **52B** 上形成了覆盖层 **52C**。此外，通过在充电及放电之后使用 TOF-SIMS 对负极 **52** 进行表面分析，得到选自由正二次离子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+) 及负二次离子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-) 组成的组中的离子的至少一个峰。因此，由于与第一实施方式相类似的作用，循环特性得到改善。除上述描述外的作用和效果与第一实施方式的电池的相类似。

实施例

下面将详细描述本发明的特定实施例。

实施例 1-1

作为前述电池的代表，图 7 中示出的硬币型锂离子二次电池通过第三实施方式中制造电池的方法而制成。

首先，形成正极 **51**。首先，将碳酸锂(Li_2CO_3)与碳酸钴(CoCO_3)按摩尔比 0.5:1 进行混合。此后，将混合物在 900°C 下在空气中进行煅烧 5 小时。从而得到锂钴复合氧化物(LiCoO_2)。随后，将 91 重量份的作为正极活性物质的该锂钴复合氧化物、6 重量份的作为导电体的石墨，及 3 重量份的作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合得到正极混合物。此后，使正极混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到糊状正极混合物浆料。随后，用该正极混合浆料均匀地涂覆由铝箔(厚度: $20\text{ }\mu\text{m}$)制成的正极集电体 **51A**，进行干燥。此后，将所得物通过辊压机压制成型，以形成正极活性物质层 **51B**。最后，将其上形成有正极活性物质层 **51B** 的正极集电体 **51A** 进行冲切而成为直径为 15.5 mm 的颗粒(pellet)。

接着，形成负极 **52**。首先，通过利用电子束蒸发法，将硅沉积在由铜箔(厚度: $10\text{ }\mu\text{m}$)制成的负极集电体 **52A** 上来形成负极活性物质层 **52B**。随后，将其上形成有负极活性物质层 **52B** 的负极集电体 **52A** 进行冲切而成为具有 16 mm 直径的颗粒。随后，制备 2% 的硫酸锂水溶液作为包括含有硫及氧的金属盐的溶液。此后，将颗粒浸入溶液中保持数秒。最后，将颗粒从溶液中取出，对其进行干燥以形成覆盖层 **52C**。

接着, 将正极 **51**、负极 **52**、及由微孔性聚丙烯薄膜制成的隔膜 **53** 进行层叠, 以便使正极活性物质层 **51B** 与负极活性物质层 **52B** 相对且其间具有隔膜 **53**, 然后, 再将得到的层压体容纳于封装壳 **54** 中。随后, 将作为溶剂的碳酸乙二酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 混合, 以得到混合物。此后, 将作为电解质盐的六氟磷酸锂溶解在该混合物中以制备电解液。溶剂组成以重量比计为 EC:DEC=30:70, 并且电解液中六氟磷酸锂的浓度为 1mol/kg。最后, 在将电解液注入并浸透进隔膜 **53** 中之后, 将封装杯状件 **55** 置于其上, 并将所得物用垫圈 **56** 进行填隙。由此, 制成了硬币型二次电池。

实施例 1-2 至 1-7

除使用亚硫酸锂 (实施例 1-2), 硫代硫酸锂 (实施例 1-3), 硫酸锂与亚硫酸锂的混合物 (实施例 1-4), 硫酸锂与硫代硫酸锂的混合物 (实施例 1-5), 亚硫酸锂与硫代硫酸锂的混合物 (实施例 1-6), 或硫酸锂、亚硫酸锂、以及硫代硫酸锂的混合物 (实施例 1-7) 作为含有硫和氧的金属盐之外, 按照与实施例 1-1 相同的方式实施步骤。对于二组分混合物, 混合物的组成为 1:1, 而对于三组分混合物, 组成为 1:1:1。

比较例 1

除未形成覆盖层 **52C** 外, 按照与实施例 1-1 相同的方式实施步骤。

在检测实施例 1-1 至 1-7 及比较例 1 的二次电池的循环特性之后, 得到了表 1 中示出的结果。

在检测循环特性过程中, 在大气中在 23°C 下进行 2 次充电和放电循环, 以测量放电容量, 然后, 在相同大气中连续进行充电及

放电直至循环的总次数为 100 次循环，以测量放电容量。之后，计算放电容量保持率 (%) = (第 100 次循环时的放电容量/第二次循环时的放电容量) × 100。作为 1 次循环的充电及放电条件，在 1 mA/cm² 恒定电流密度下进行充电，直至电池电压达到 4.2V，在 4.2V 的恒定电压下持续进行充电，直至电流密度达到 0.02 mA/cm²。之后，在 1 mA/cm² 恒定电流密度下进行放电，直至电池电压达到 2.5V。

当检测循环特性时，作为正二次离子的代表，通过使用 TOF-SIMS 对负极 52 进行表面分析，还检测了 Li₃SO₄⁺ 及 Li₃SO₃⁺ 的检测量（离子计数）。使用 TOF-SIMS V（由 ION-TOF GmbH 制造）作为分析设备。作为分析条件，一次离子为 Bi₃⁺（9.7952 × 10¹¹ 个离子/cm²），离子枪的加速电压为 25 keV，分析模式为聚束模式（bunching mode），照射离子的电流（用脉冲束测量）为 0.3pA，脉冲频率为 10kHz，重量范围为 1amu 至 800 amu，扫描范围为 200μm × 200μm，重量分辨率 M/ΔM 为 6800(C₂H₅⁺) 及 5900(CH₂⁺)。作为参考，图 12 和图 13 示出了利用 TOF-SIMS 的实施例 1-7 的二次电池的表面分析结果，并分别示出了正二次离子的分析结果及负二次离子的分析结果。

为检测循环特性等，前述步骤及前述条件类似地应用于以下实施例及比较例。

表 1

	负极活性物质层 (形成方法)	覆盖层	正二次离子检测量 (计数)		放电容量保持率 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
实施例 1-1	硅 (蒸发方法)	Li_2SO_4	678580	85037	79
实施例 1-2		Li_2SO_3	51021	1642011	80
实施例 1-3		$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10000	9000	77
实施例 1-4		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3$	530922	901103	81
实施例 1-5		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	239424	10833	80
实施例 1-6		$\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	11904	739821	79
实施例 1-7		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	399810	865498	83
比较例 1	硅 (蒸发方法)	-	-	-	27

如表 1 所示，在形成覆盖层 52C 的实施例 1-1 至 1-7 中，放电容量保持率被大幅升高而大于其中未形成覆盖层 52C 的比较例 1。在这种情况下，注意力集于在覆盖层 52C 的类型，放电容量保持率倾向于以硫代硫酸锂、硫酸锂、亚硫酸锂的次序升高。

特别地，在实施例 1-1 至 1-7 中，如表 1、图 12 和图 13 中所示的，通过利用 TOF-SIMS 的表面分析，得到正二次离子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+) 及负二次离子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、及 SO_2^-)。在这种情况下， Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上， Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上。同时，在其中未形成覆盖层 52C 的比较例 1 中，通过利用 TOF-SIMS 的表面分析，未得到正二次离子。

由此，在本发明的二次电池中，可以确定的是，在负极包括硅（蒸发方法）作为负极活性物质的情况下，在负极活性物质层上形

成包括含有硫和氧的金属盐的覆盖层时，循环特性得到改善。在这种情况下，优选通过利用 TOF-SIMS 的负极的表面分析，得到正二次离子及负二次离子， Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上， Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上。而且，当使用亚硫酸锂作为含有硫和氧的金属盐时，循环特性得到进一步改善。

实施例 2-1 和 2-2

除通过使用烧结方法形成负极活性物质层 **52B** 之外，按照与实施例 1-2 至 1-7 相同的方式实施步骤。当形成负极活性物质层 **52B** 时，将 90 重量份的作为负极活性物质的硅粉末（平均颗粒直径：1 μm ）及 10 重量份的作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合以得到负极混合物。之后，使负极混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到糊状的负极混合物浆料。随后，用负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体 **52A**，进行干燥。之后，通过辊压机将所得物压制成型，然后在 400°C 下加热 12 小时。

比较例 2

除通过利用与实施例 2-1 及 2-2 相同的烧结法形成负极活性物质层 **52B** 之外，按照与比较例 1 相同的方式实施步骤。

当检测实施例 2-1、2-2 及比较例 2 的二次电池的循环特性等时，得到表 2 中所示的结果。

表 2

	负极活性物质层 (形成方法)	覆盖层	正二次离子的检测量 (计数)		放电容量 保持率 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
实施例 2-1	硅 (烧结方法)	Li_2SO_3	48127	134215	40
实施例 2-2		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	291832	714266	43
比较例 1	硅 (烧结方法)	-	-	-	32

如表 2 中所示, 当通过利用烧结法形成覆盖层 **52C** 时, 也得到了与表 1 中的结果相类似的结果。即, 在形成覆盖层 **52C** 的实施例 2-1 及 2-2 中, Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上, Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上, 放电容量保持率比其中未形成覆盖层 **52C** 的比较例 2 中的更高。

由此, 在本发明的二次电池中, 可以确定的是, 当负极包括硅(烧结方法)作为负极活性物质时, 循环特性也得到改善。

实施例 3-1 和 3-2

除通过利用含 SnCoC 材料作为负极活性物质来形成负极活性物质层 **52B** 之外, 按照与实施例 1-2 及 1-7 相同的方式实施步骤。形成负极活性物质层 **52B** 的步骤如下。

首先, 得到含 SnCoC 材料。首先, 使钴粉、锡粉、及铟粉形成合金, 以得到钴-锡-铟合金粉末, 向其中添加碳粉。将所得物进行干混。随后, 将 20g 前述混合物连同 400g 具有 9mm 直径的刚玉 (corundum) 一起放置在由 Ito Seisakusho CO., LTD 生产的行星式球磨机的反应容器中。随后反应容器内部由氩气取代。之后, 重复进行在 250 rpm 下操作 10 分钟并停止 10 分钟, 直至总操作时间变为 30 小时。最后, 将反应容器冷却至室温, 将合成的含 SnCoC 的材料取出。之后, 使用 280 目滤网从中移除粗糙颗粒。

对于得到的含 SnCoC 的材料, 可进行以下各种分析。第一, 当分析含 SnCoC 材料的组成时, 锡含量为 48 wt%, 钴含量为 23 wt%, 碳含量为 20 wt%, 并且钴相对于锡与钴的总量的比为 32.4 wt%。这时, 通过电感耦合等离子体 (ICP) 光谱测量锡含量及钴含量。通过碳硫分析仪 (carbon sulfur analyzer) 测量碳含量。第二, 通过 X-射线衍射方法分析含 SnCoC 的材料。结果, 观察到在衍射

角 $2\theta=20$ 至 50 度的范围内具有半宽的衍射峰。第三，当通过 XPS 分析含 SnCoC 的材料时，得到如图 14 中所示的峰 P1。当分析峰 P1 时，得到表面污染碳的峰 P2 及能量低于峰 P2（低于 284.5eV 的区域）一侧的含 SnCoC 材料中的 C1s 的峰 P3。即，可以确定的是，在含 SnCoC 的材料中碳与其他元素结合。

将 80 重量份的作为负极活性物质的含 SnCoC 的材料、11 重量份的石墨、1 重量份的作为导电体（electrical conductor）的乙炔黑、8 重量份的作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合以得到负极混合物。之后，将该混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到糊状负极混合物浆料。之后，用该负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体 **52A**，进行干燥并通过辊压机压制成型以形成负极活性物质层 **52B**。

比较例 3

除了通过利用如实施例 3-1 及 3-2 中的作为负极活性物质的含 SnCoC 材料来形成负极活性物质层 **52B** 之外，按照与比较例 1 相同的方式实施步骤。

当检测实施例 3-1、3-2 及比较例 3 的二次电池的循环特性等时，得到表 3 中所示的结果。

表 3

	负极活性物质层 (形成方法)	覆盖层	正二次离子的检测量 (计数)		放电容量 保持率 (%)
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
实施例 3-1	含 SnCoC 的材料 (涂覆方法)	Li_2SO_3	19873	85331	53
实施例 3-2		$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	98311	409831	56
比较例 3	含 SnCoC 的材料 (涂覆方法)	-	-	-	48

如表 3 中所示, 当通过使用含 SnCoC 的材料形成负极活性物质层 **52B** 时, 也得到了与表 1 中结果相似的结果。即, 在形成覆盖层 **52C** 的实施例 3-1 及 3-2 中, Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上, Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上, 放电容量保持率高于其中未形成覆盖层 **52C** 的比较例 3。

由此, 在本发明的二次电池中, 可以确定的是, 当负极包括含 SnCoC 材料作为负极活性物质时, 循环特性也得到改善。

实施例 4-1

除通过第六实施方式的制造方法在充电及放电过程中在负极活性物质层 **52B** 上形成覆盖层 **52C** 之外, 按照与实施例 1-1 相同的方式实施步骤。在这种情况下, 替代在充电及放电之前在负极活性物质层 **52B** 上形成覆盖层 **52C** 的是, 将化学式 1 所示的化合物作为具有磺酰基的化合物添加至电解液, 从而通过利用用于检测循环特性的充电及放电, 随后在负极活性物质层 **52B** 上形成覆盖层 **52C**。电解液中的化学式 1 所示的化合物的含量为 1 wt%。“Wt%”意指整个溶剂(不包括化学式 1 所表示的化合物)为 100 wt%的值(比率)。

实施例 4-2 和 4-3

除将化学式 2 示出的化合物(实施例 4-2)或化学式 3 示出的化合物(实施例 4-3)用作具有磺酰基的化合物之外, 按照与实施例 4-1 相同的方式实施步骤。

当检测实施例 4-1 至 4-3 的二次电池的循环特性等时, 得到表 4 中所示的结果。表 4 还示出了比较例 1 的结果。

表 4

	负极	电解液	正二次离子的检测量 (计数)		放电容量 保持率 (%)
	负极活性物 质层 (形成方法)	具有磺酰基的化 合物	Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+	
实施例 4-1	硅 (蒸发方法)	化学式 1	149608	1500449	74
实施例 4-2		化学式 2	184042	668580	80
实施例 4-3		化学式 3	152287	163682	75
比较例 1	硅 (蒸发方法)	-	-	-	27

如表 4 中所示，当在充电及放电中形成覆盖层 52C 时，也得到与表 1 结果相类似的结果。即，在形成覆盖层 52C 的实施例 4-1 至 4-3 中，放电容量保持率大幅升高而高于其中未形成覆盖层 52C 的比较例 1。此外，在图 13 所示的情况下，通过在充电及放电之后利用 TOF-SIMS 的进行表面分析，得到正二次离子 (Li_3SO_4^+ 、 Li_3SO_3^+ 、 Li_2SO_3^+ 、和 Li_2SO_2^+) 及负二次离子 (LiSO_4^- 、 LiSO_3^- 、 SO_3^- 、和 SO_2^-)， Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上，而 Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上。

由此，在本发明的二次电池中，可以确定的是，由于以下原因，使循环特性得到改善。即，在负极包括硅作为负极活性物质的情况下，当电解液包括具有磺酰基的化合物时，在充电及放电过程中在负极活性物质层上形成包括含有硫和氧的金属盐的覆盖层，且通过充电及放电之后利用 TOF-SIMS 的负极的表面分析，得到选自由正二次离子及负二次离子组成的组中的离子的至少一个峰。在这种情况下，优选 Li_3SO_4^+ 的检测量的计数为 10000 以上， Li_3SO_3^+ 的检测量的计数为 9000 以上。

在表 4 中，未披露在负极包括作为负极活性物质的含 SnCoC 材料的情况下，电解液包括具有磺酰基的化合物的实施例。但是，从表 1 至表 3 的结果明显看出，当在负极活性物质层上设置覆盖层

时,循环特性得到改善,而不取决于该负极活性物质的类型。因此,显然,当含 SnCoC 材料及具有磺酰基的化合物一起使用时,循环特性也得到改善。

当将充电及放电前其中形成覆盖层 **52C** 的表 1 至表 3 的结果与在充电及放电过程中形成覆盖层 **52C** 的表 4 的结果相比较,前者的放电容量保持率倾向于比后者的要高。这样的趋势可源自以下事实。即,在充电及放电之前,预先在负极活性物质层 **52B** 上形成覆盖层 **52C** 时,覆盖层 **52C** 的固定特性、物理耐久性等得到进一步改善,与在充电及放电过程中形成覆盖层 **52C** 的情况相比,电解液的分解反应更加受到抑制。因此,在本发明的二次电池中,可以确定的是,在充电及放电之前形成覆盖层时,循环特性可得到进一步改善。

比较例 5-1

除通过利用碳材料作为负极活性物质形成负极活性物质层 **52B** 之外,按照与实施例 1-7 相同的方式实施步骤。当形成负极活性物质层 **52B** 时,将 90 重量份的作为负极活性物质的人造石墨粉以及 10 重量份的作为粘合剂的聚偏氟乙烯混合以得到负极混合物。之后,使该负极混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以得到糊状负极混合浆料。随后,用负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体 **52A**,进行干燥。之后,通过辊压机将所得物压制成型。

比较例 5-2

除如比较例 5-1 中通过使用碳材料形成负极活性物质层 **52B** 之外,按照与比较例 1 相同的方式实施步骤。

当检测比较例 5-1 及 5-2 的二次电池的循环特性等时，得到表 5 所示的结果。表 5 还示出了实施例 1-7、2-2、3-2、及比较例 1 至 3 的结果。表 5 中示出的保持率的增长意味着与覆盖层 52C 的形成相关的放电容量保持率的增加量。

表 5

	负极活性物质层 (形成方法)	覆盖层	正二次离子的检测量 (计数)		放电容量保留率 (%)	保留率的增加
			Li_3SO_4^+	Li_3SO_3^+		
实施例 1-7	硅 (蒸发方法)	$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	399810	865498	83	+56
实施例 2-2	硅 (烧结方法)		291832	714266	43	+11
实施例 3-2	含 SnCoC 的材料 (涂覆方法)		98311	409831	56	+8
比较例 1	硅 (蒸发方法)	-	-	-	27	-
比较例 2	硅 (烧结方法)				32	-
比较例 3	含 SnCoC 的材料 (涂覆方法)				48	-
比较例 5-1	人工石墨 (涂覆方法)	$\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{SO}_3+\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$	64773	291822	36	-2
比较例 5-2		-	-	-	38	-

如表 5 中所示，在将碳材料用作负极活性物质的情况下，未得到与表 1 结果相似的结果。更具体地说，在将硅或含 SnCoC 的材料用作负极活性物质的情况下，在形成覆盖层 52C 的实施例 1-7、2-2、及 3-2 中，放电容量保持率高于其中未形成覆盖层 52C 的比较例 1 至 3（保持率增加：从+8 至+56）。同时，在将碳材料用作负极活性物质的情况下，在其中形成覆盖层 52C 的比较例 5-1 中，放电容量保持率低于其中未形成覆盖层 52C 的比较例 5-2（保持率增加：-2）。这些结果的原因如下。当将碳材料用作负极活性物质时，电解液倾

向于几乎不发生本质上的分解,因此通过覆盖层 **52C** 并不发挥电解液的分解抑制效果。同时,在将硅及含 SnCoC 的材料用作负极活性物质时,电解液倾向于容易发生本质上的分解,因此通过覆盖层 **52C** 可充分发挥电解液分解抑制效果。

具体地,将实施例 1-7、2-2、及 3-2 中各自的保持率的增加彼此间进行比较,其中使用硅的实施例 1-7 及 2-2 的保持率的增长倾向于大于其中使用含 SnCoC 的材料作为负极活性物质的实施例 3-2 的保持率的增长。而且,使用蒸发方法的实施例 1-7 的保持率的增加倾向于大于使用烧结方法作为形成负极活性物质层 **52B** 的方法的实施例 2-2 的保持率的增加。

由此,在本发明的二次电池中,可以确定的是,在使用硅或含 SnCoC 的材料作为负极活性物质的情况下,与使用碳材料的情况相比,循环特性得到极大地改善。在这种情况下,可以确定的是,与使用含 SnCoC 材料的情况相比,在使用硅的情况下的循环特性得到更大改善。并且与使用烧结方法的情况相比,在使用蒸发方法的情况下的循环特性得到更大改善。

如由前述表 1 至表 5 的结果所证明的,可以确定的是,在充电及放电之前或在充电及放电过程中,在负极活性物质层上形成包括含有硫及氧的金属盐的覆盖层时,在负极的负极活性物质层包括能够使电极反应物嵌入和脱嵌的负极材料并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种的情况下,可使循环特性得到改善而并不依赖于负极活性物质层的类型及其形成方法。特别地,可以确定的是,在这种情况下,循环特性得到极大地改善且与使用碳材料的情况相比改善更多。

在表 1 至表 5 中,以硬币型电池为例,已经披露了关于电池结构的实施例,但未披露诸如圆筒型电池及层压型电池的其他电池结

构的实施例。但是，由于前述效果的发挥并不依赖于电池的结构，很明显，在具有其他电池结构的电池中可得到相似的效果。而且，当使用能够使电极反应物嵌入和脱嵌并且含有金属元素及准金属元素中的至少一种的负极材料时，电解液倾向于容易地发生本质上的分解。因此，当使用如硅及含 SnCoC 材料的同种的负极材料时，显然也得到相似的效果。

已经参考一些实施方式及一些实施例描述了本发明。但是，本发明并不限于前述的各实施方式及前述实施例中所描述的方面，可以作出各种修改。例如，本发明的负极不仅可用于电池，还可用于除电池之外的电化学装置。作为其他的应用，列举了例如电容器等。

此外，在前述各个实施方式及前述实施例中，已经给出了对于使用电解液或其中电解液通过高分子化合物支撑的凝胶电解质作为本发明的电池的电解质的情况的描述。但是也可使用其他类型的电解质。对于其他的电解质，列举了例如：通过将诸如离子传导陶瓷、离子传导玻璃、及离子晶体的离子传导无机化合物与电解液混合得到的混合物；通过将其其他无机化合物与电解液混合得到的混合物；前述无机化合物与凝胶电解质等的混合物等。

而且，在前述各个实施方式及前述实施例中，作为本发明的电池，已经给出了其中负极容量基于锂的嵌入和脱嵌来表示的锂离子二次电池的描述。但是本发明的电池并不限于此。本发明类似地可适用于通过将能够使锂嵌入和脱嵌的负极活性物质的充电容量设定为比正极活性物质的充电容量更小的值的二次电池，其中负极容量包括基于锂的嵌入和脱嵌的容量以及基于锂的沉淀和溶解的容量，并且负极容量表示为这些容量的总和。

而且，在前述各个实施方式及前述实施例中，给出了对使用锂作为电极反应物的情况的描述。但是，作为电极反应物，可使用在

短周期表（short periodic table）中的诸如钠（Na）、钾（K）的其他1A族元素，及诸如镁及钙（Ca）的2A族元素，或其他诸如铝的轻金属元素。在这些情况下，也可将在前述各个实施方式中描述的负极材料用作负极活性物质。

而且，在前述各个实施方式及前述实施例中，对于本发明的电池，已经给出了的具有圆筒型、层压型、及硬币型电池结构的电池的特定实施例；并且给出了其中的电池元件具有螺旋卷绕结构的电池的特定实施例。但是，本发明类似地可适用于具有诸如方形电池及纽扣形电池的其他结构的电池，或其中的电池元件具有诸如层压结构的其他结构的电池。除二次电池之外，本发明的电池类似地还适用于诸如原电池的其他类型的电池。

而且，在前述各个实施方式及前述实施例中，已经以合适的范围描述了从这些实施的结果中得到的在本发明的负极及电池中的 Li_3SO_4^+ 或 Li_3SO_3^+ 的检测量及其数值范围。然而，这样的描述并没有完全排除检测量可以超出上述范围的可能性。即，上述适当范围是对于获得本发明效果是特别优选的范围。因此，只要可以获得本发明的效果，检测量可以在某种程度上超出上述范围。

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

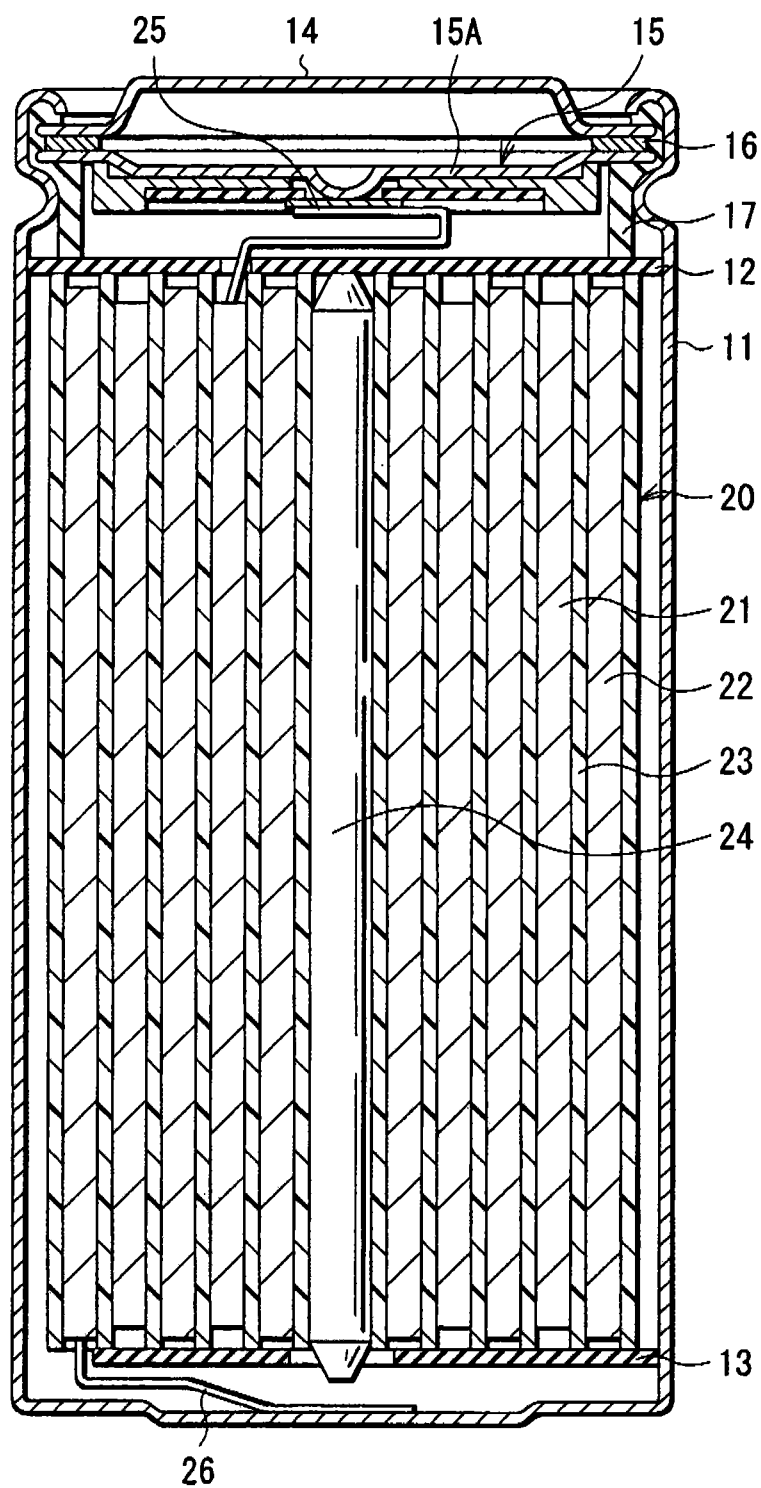


图 1

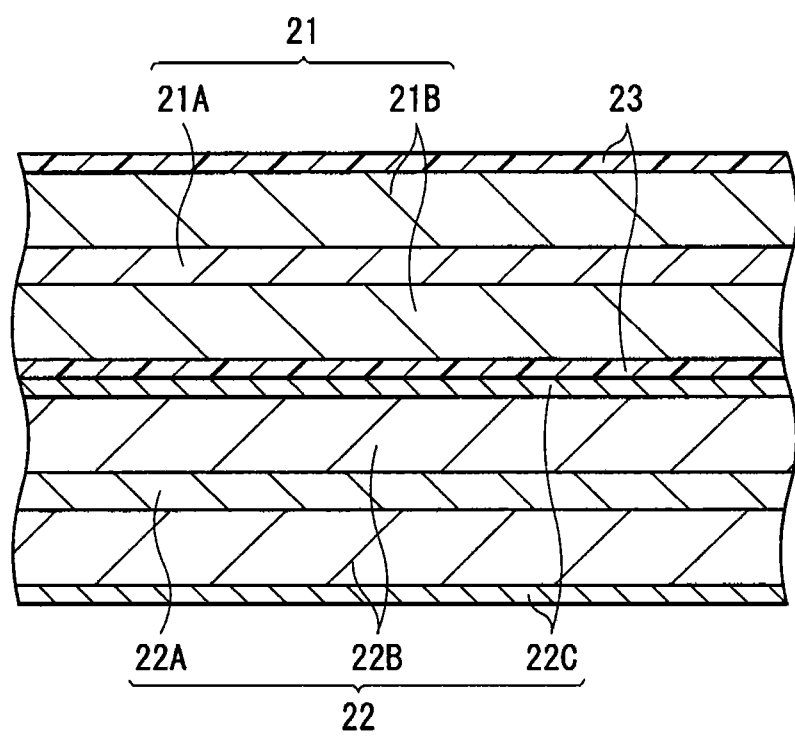


图 2

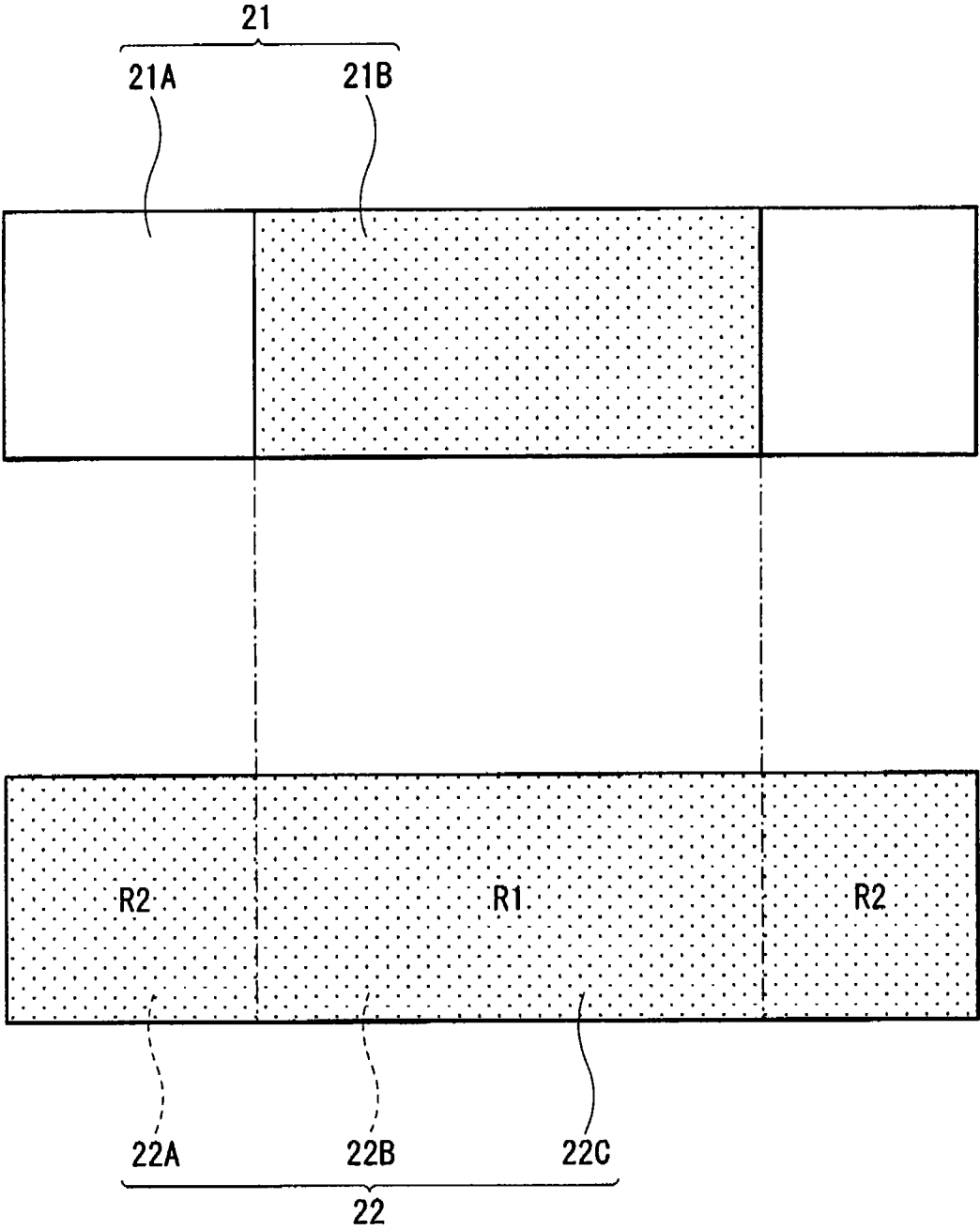


图 3

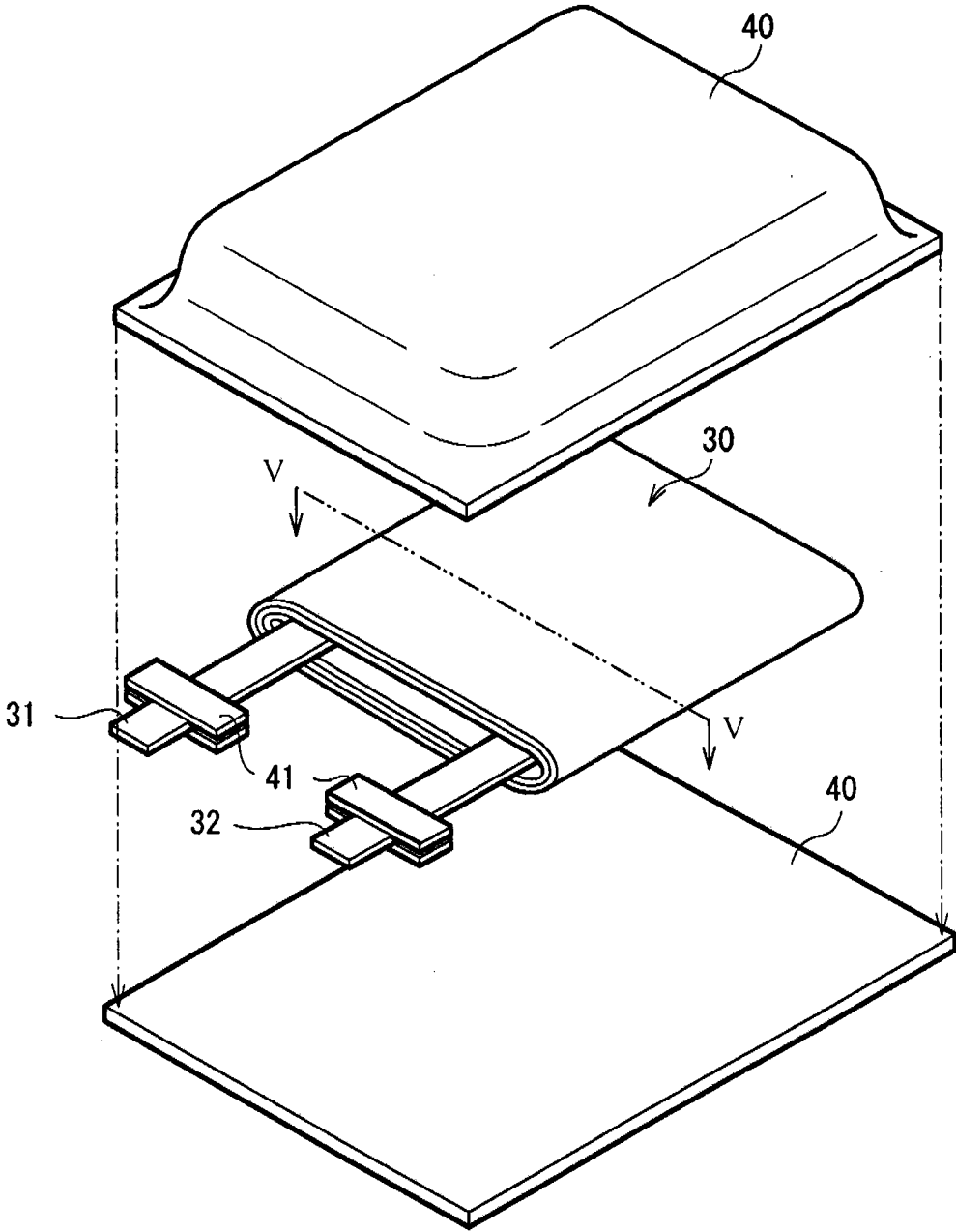


图 4

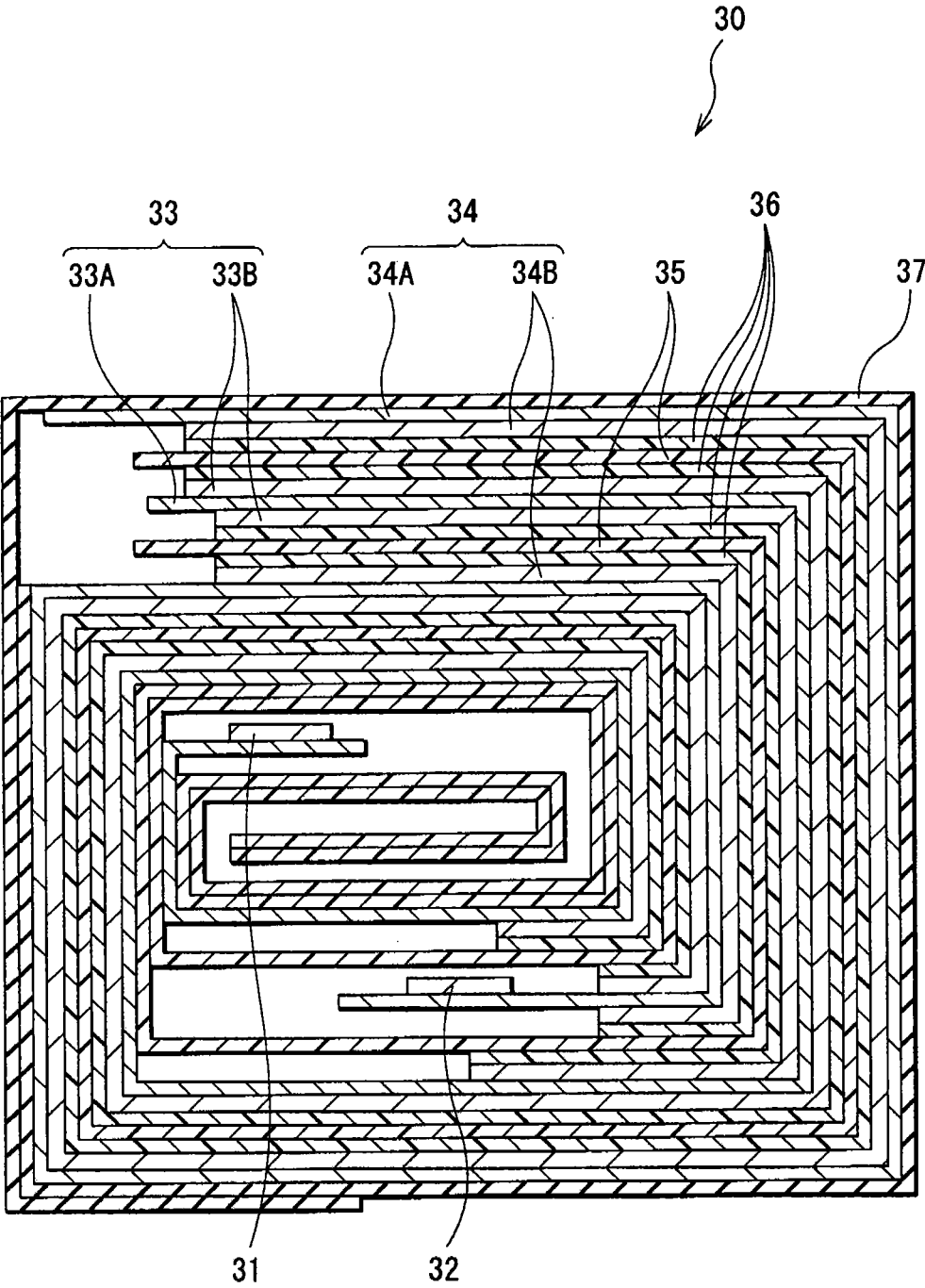


图 5

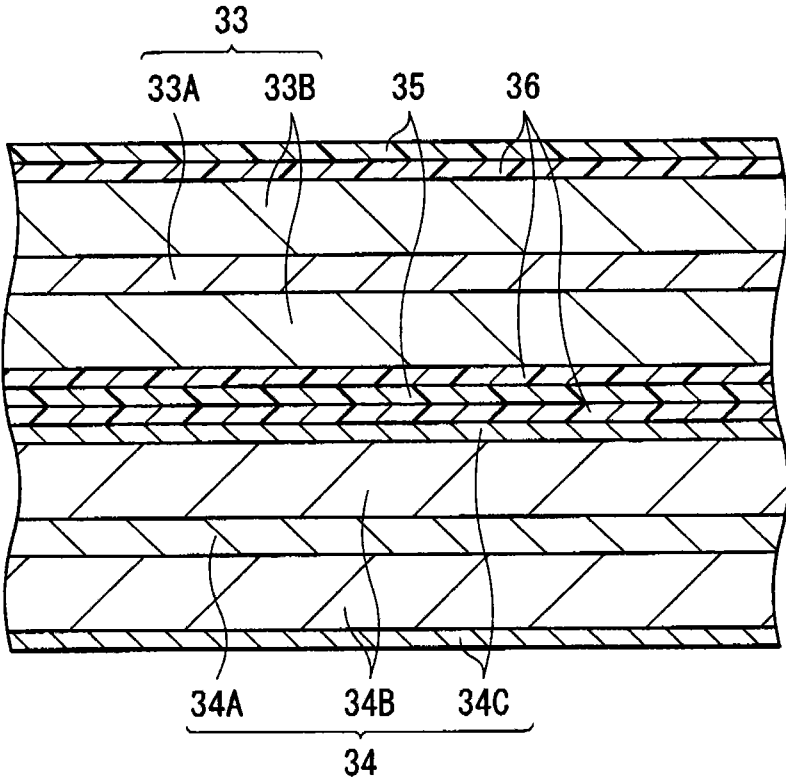


图 6

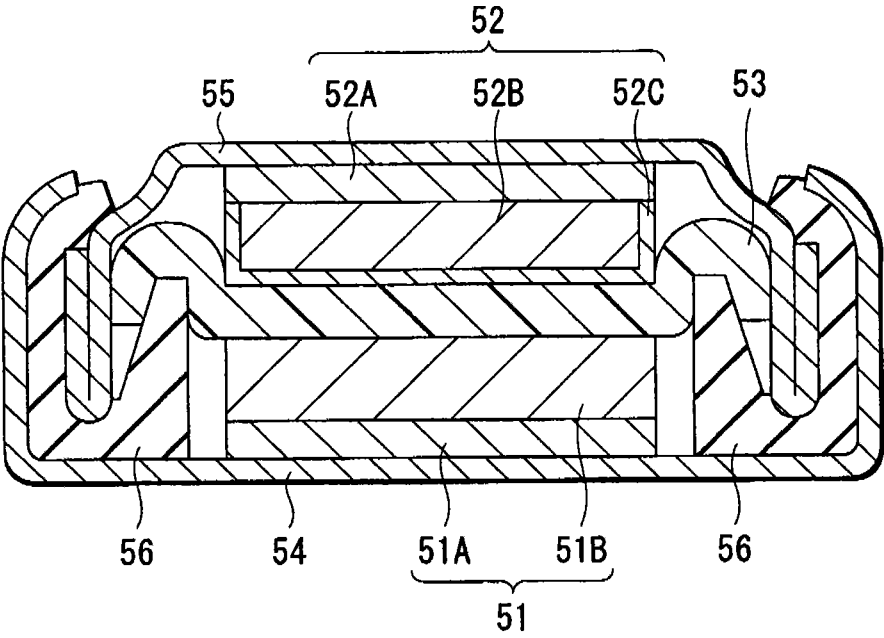


图 7

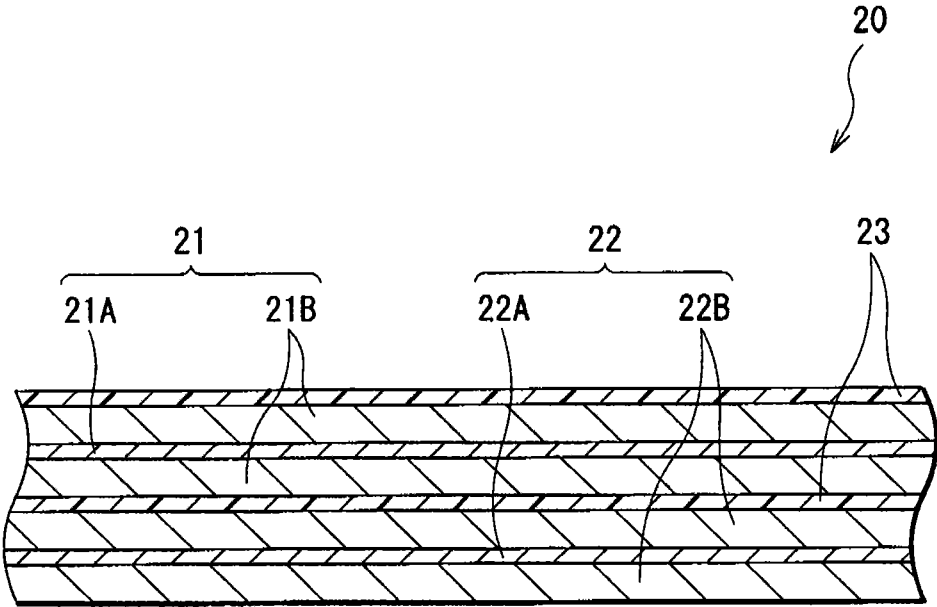


图 8

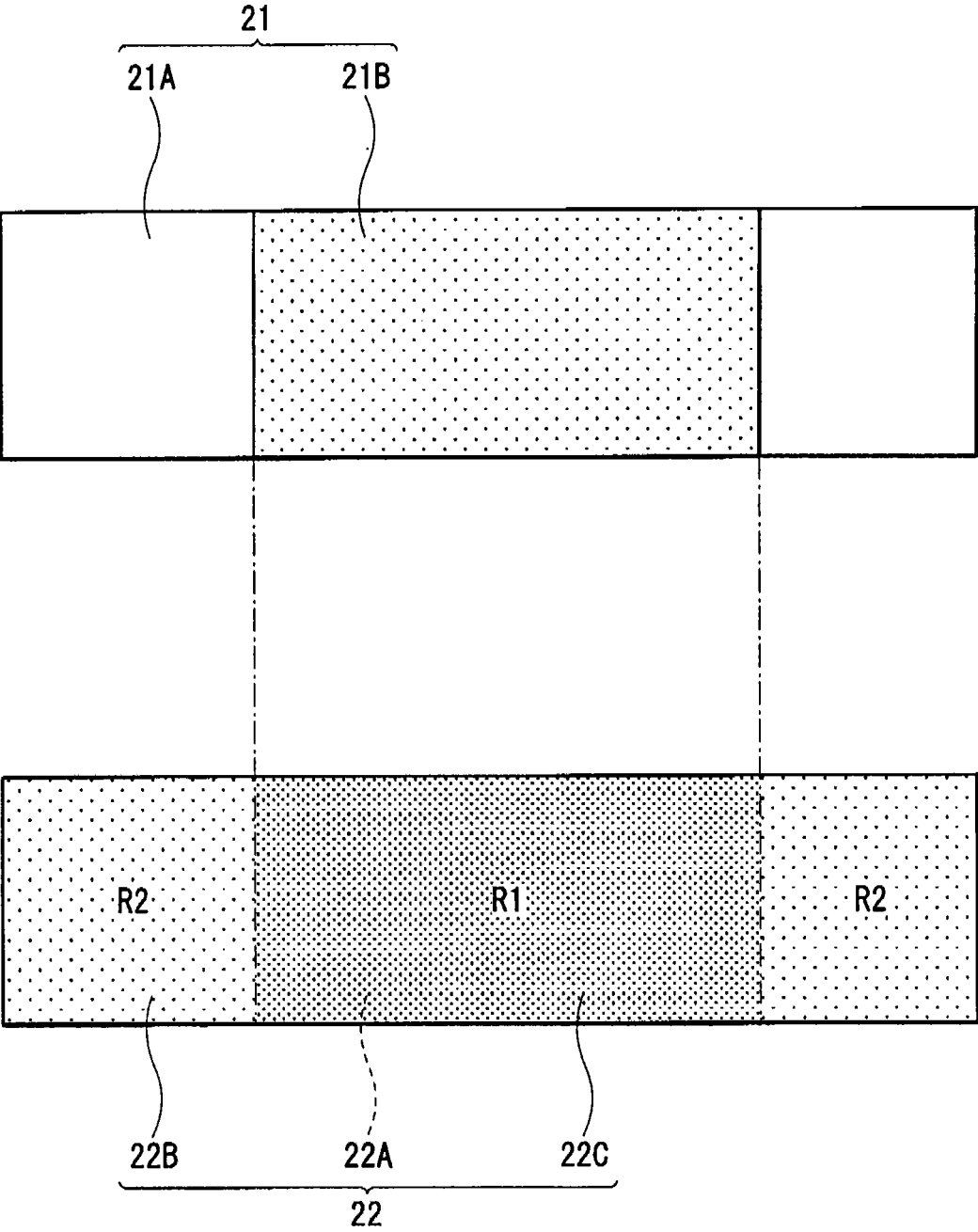


图 9

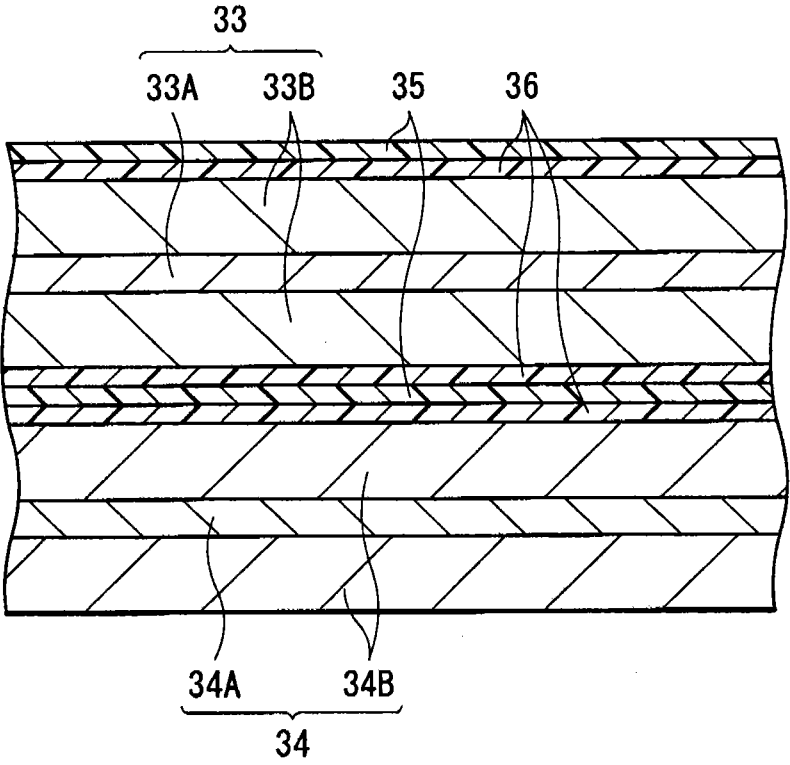


图 10

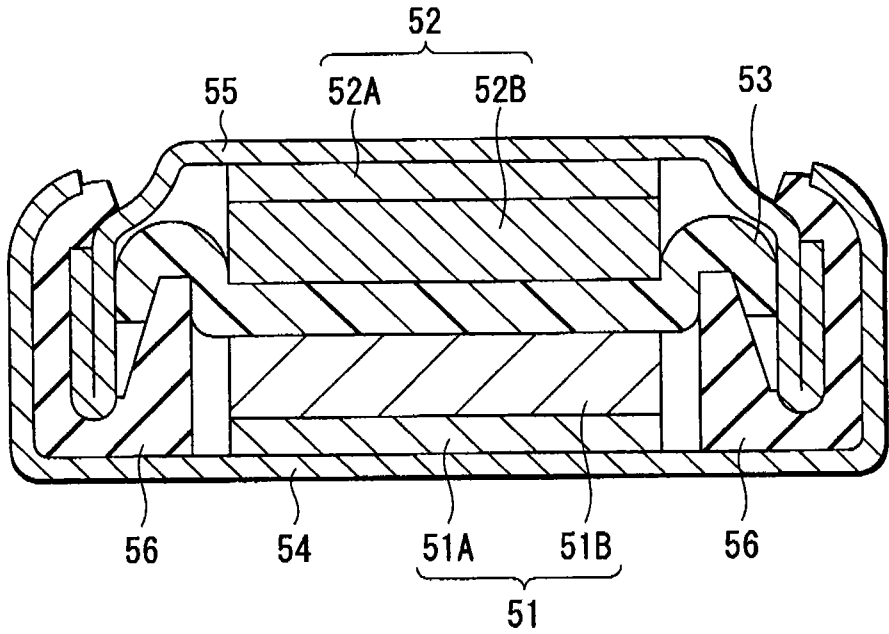


图 11

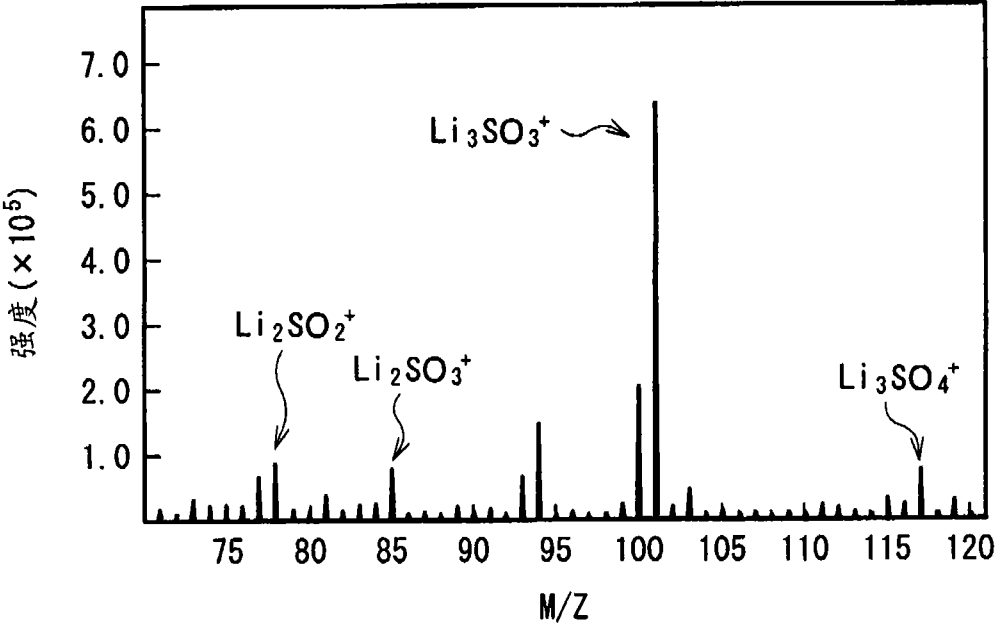


图 12

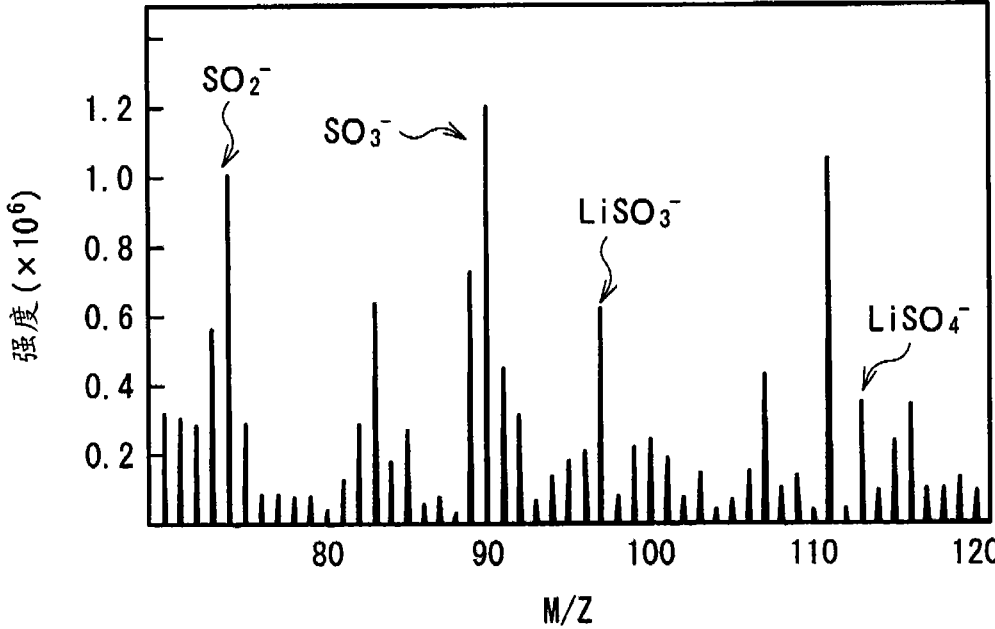


图 13

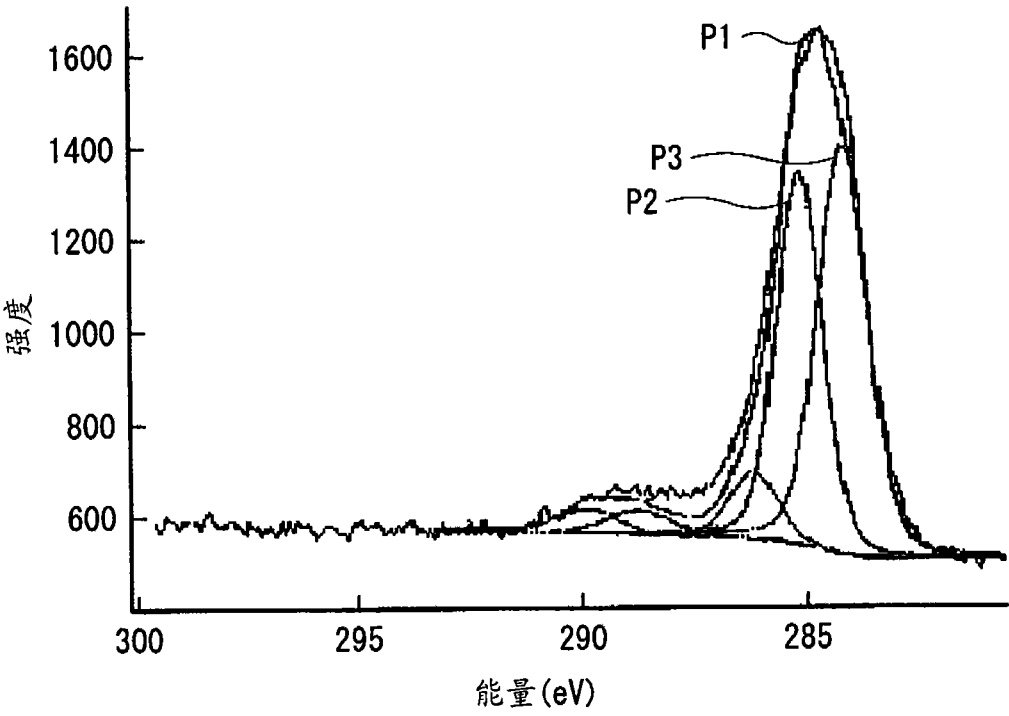


图 14