(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101707247 B
(45)授权公告日 2013.03.27

(21)申请号 200910221760.4
(22)申请日 2005.11.10
(30)优先权数据
327006/04 2004.11.10 JP
(62)分案原申请数据
200510120415.3 2005.11.10
(73)专利权人 索尼株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 中井秀树 北昭宪 川岛敦道 窪田忠彦
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 吴培善
(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 10/052(2010.01)
(56)对比文件
JP 特开平 7-14608 A,1995.01.17, 全文.
CN 1414647 A,2003.04.30, 全文.
JP 特开平 6-52891 A,1994.02.25, 全文.
CN 1335651 A,2002.02.13,
CN 1485941 A,2004.03.31,
WO 2004088769 A2,2004.10.14, 全文.
审查员 见姬

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 7 页

(54)发明名称

阳极和电池

(57)摘要

本发明提供能够改善电池特性如循环特性的阳极和电池。在阳极活性物质层的表面提供有涂层，该涂层包含具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。该阳极活性物质层中包括含硅或锡元素的物质，作为阳极活性物质。通过该涂层，阳极活性物质层的氧化反应得到抑制，且电解液的分解反应也得到抑制。

CN 101707247 B

1. 一种具有涂层的阳极，所述涂层中包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种；其中阳极具有包含硅（Si）和锡（Sn）中至少一种成分的阳极活性物质层，

其中具有多烯结构的低聚物及其衍生物衍生自选自下列中的至少一种：聚氯乙烯、聚乙烯醇、1,3,5,7- 环辛四烯、聚［双（苯甲硫基）乙炔］，

其中从所述阳极检测到选自下列的至少一种：$C_3H_5^+$、$C_3H_7^+$、$C_4H_7^+$、$C_4H_9^+$、$C_5H_9^+$、$C_5H_{11}^+$、$C_6H_5^+$、$C_6H_{11}^+$、$C_7H_7^+$、$C_7H_{11}^+$、$C_8H_9^+$ 和 $C_8H_{13}^+$，通过飞行时间 - 次级离子质谱法（TOF-SIMS）进行阳离子分析提供。

2. 根据权利要求 1 的阳极，其中所述涂层的厚度小于 100nm。

3. 一种电池，包括：

阴极；

阳极；及

电解液，

其中该阳极具有涂层，该涂层包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种；

其中阳极具有包含硅（Si）和锡（Sn）中至少一种成分的阳极活性物质层，

其中具有多烯结构的低聚物及其衍生物衍生自选自下列中的至少一种：聚氯乙烯、聚乙烯醇、1,3,5,7- 环辛四烯、聚［双（苯甲硫基）乙炔］，

其中从所述阳极检测到选自下列的至少一种：$C_3H_5^+$、$C_3H_7^+$、$C_4H_7^+$、$C_4H_9^+$、$C_5H_9^+$、$C_5H_{11}^+$、$C_6H_5^+$、$C_6H_{11}^+$、$C_7H_7^+$、$C_7H_{11}^+$、$C_8H_9^+$ 和 $C_8H_{13}^+$，通过飞行时间 - 次级离子质谱法（TOF-SIMS）进行阳离子分析提供。

4. 根据权利要求 3 的电池，其中该阴极包含含锂的复合氧化物。

5. 根据权利要求 3 的电池，其中所述涂层的厚度小于 100nm。

阳极和电池

[0001] 本申请是申请日为2005年11月10日、申请号为200510120415.3、发明名称为“阳极和电池”的发明申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本发明包含与2004年11月10日提交日本专利局的日本专利申请JP2004-327006有关的主题，该申请的全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0004] 本发明涉及一种阳极以及使用它的电池，特别涉及当其具有能够嵌入和脱出电极反应物并包含金属元素或准金属元素成分的阳极活性物质层时有效的阳极，以及使用它的电池。

背景技术

[0005] 近年来，随着电子技术的发展，便携式电子设备如组合照相机、移动电话及便携式计算机也得到了发展。因此，作为这些电子设备的电源，强烈需要开发具有高能量密度的轻小型二次电池。

[0006] 最有希望满足这种需求的二次电池是采用轻金属如锂(Li)、钠(Na)和铝(Al)作为阳极活性物质的二次电池。这种二次电池，理论上能够产生高电压，而且可以获得高能量密度。具体地，由于这种使用金属锂作为阳极活性物质的二次电池可以提供较高的输出和较高的能量密度，所以有关它的开发正在积极地进行。

[0007] 然而，当使用轻金属如金属锂本身作为阳极活性物质时，易于在充电和放电过程中于阳极上沉淀出轻金属的枝晶。当沉淀出枝晶时，其末端的电流密度变得非常高，因此电解液很容易分解，且循环特性降低。此外，当枝晶延伸到阴极时，则发生内部短路。

[0008] 因此，为了避免这类枝晶沉淀，已经开发出不使用金属锂本身而是使用能够嵌入和脱出锂离子的阳极材料作为阳极活性物质的二次电池。

[0009] 作为这种阳极材料，传统上广泛使用碳材料。近年来，为了获得更高的容量，已经考虑使用硅(Si)、锡(Sn)或其合金(例如参考日本未经审查的专利申请公开No.2000-311681)。

发明内容

[0010] 然而，上述采用硅或锡的阳极材料具有循环特性低于碳材料的缺点，并且难于利用其大容量的特征。

[0011] 考虑到以上所述，在本发明中渴望提供一种能够改善电池特性如循环特性的电池。

[0012] 根据本发明的实施方案，提供一种具有涂层的阳极，该涂层包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。

[0013] 根据本发明的实施方案，提供一种电池，该电池包括阴极、阳极和电解液，其中该

阳极具有涂层，该涂层包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。

[0014] 根据本发明的实施方案，阳极所具有的涂层中包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。因此，举例来说，当该阳极用于电池时，能够抑制电解液的分解反应，并且能够改善循环特性。

[0015] 具体地，当阳极具有能够嵌入和脱出电极反应物并且包含金属元素和准金属元素中的至少一种作为成分的阳极活性物质层时，或者当阳极具有包含硅和锡中的至少一种作为成分的阳极活性物质层时，可以获得良好的效果。

[0016] 本发明包括以下实施方式：

[0017] 实施方式 1. 一种具有涂层的阳极，所述涂层中包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。

[0018] 实施方式 2. 根据实施方式 1 的阳极，其具有能够嵌入和脱出电极反应物并且包含金属元素和准金属元素中至少一种成分的阳极活性物质层。

[0019] 实施方式 3. 根据实施方式 1 的阳极，其具有包含硅 (Si) 和锡 (Sn) 中至少一种成分的阳极活性物质层。

[0020] 实施方式 4. 一种电池，包括：

[0021] 阴极；

[0022] 阳极；及

[0023] 电解液，

[0024] 其中该阳极具有涂层，该涂层包含选自具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种。

[0025] 实施方式 5. 根据实施方式 4 的电池，其中该阳极具有能够嵌入和脱出电极反应物并且包含金属元素和准金属元素中至少一种成分的阳极活性物质层。

[0026] 实施方式 6. 根据实施方式 4 的电池，其中该阳极具有包含硅 (Si) 和锡 (Sn) 中至少一种成分的阳极活性物质层。

[0027] 实施方式 7. 根据实施方式 4 的电池，其中该阴极包含含锂的复合氧化物。

[0028] 本发明其它和进一步的目的、特征和优点，将更全面地出现在下面的说明中。

附图说明

[0029] 图 1 是根据本发明实施方案的阳极结构的截面图；

[0030] 图 2 是利用根据本发明实施方案的阳极的第一种二次电池结构的截面图；

[0031] 图 3 是图 2 中所示二次电池的螺旋卷绕电极体的局部放大的截面图；

[0032] 图 4 是利用根据本发明实施方案的阳极的第二种二次电池结构的分解透视图；

[0033] 图 5 是图 4 中所示螺旋卷绕电极体沿 I-I 线截取的结构的截面图；

[0034] 图 6 是在本发明实施例中制造的二次电池的结构的截面图；和

[0035] 图 7 是根据实施例 1-1 的阳极的阳离子分析结果的特征图。

具体实施方式

[0036] 在下文中将参考附图详述本发明的实施方案。

[0037] 图 1 示出了根据本发明实施方案的阳极 10 的结构轮廓。

[0038] 阳极10具有其中例如阳极活性物质层12提供在具有一对相对面的阳极集电体11上的结构。图1中示出了阳极集电体11的单面上提供有阳极活性物质层的情形。然而，阳极活性物质层也可以提供在阳极集电体11的两个表面上。举例来说，阳极集电体11由金属箔如铜(Cu)箔、镍(Ni)箔和不锈钢箔制成。

[0039] 阳极活性物质层12包含一种或多种能够嵌入和脱出电极反应物的阳极材料，作为阳极活性物质。作为这种阳极材料，例如，当电极反应物为锂时，可以提及包含能够与锂形成合金的金属元素和准金属元素中的至少一种作为成分的物质。这种物质可以是金属元素或准金属元素的单质、合金或化合物，或者至少局部具有其一相或多相的材料。在本发明中，除了由两种或多种金属元素构成的合金之外，所述合金还包括含有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，合金还可以包含非金属元素。其晶体结构包括固溶体、低共熔晶体(低共熔混合物)、金属间化合物以及其中两种或多种共存的结构。

[0040] 作为能够与锂形成合金的金属元素或者准金属元素的实例，可以提及镁(Mg)、硼(B)、铝、镓(Ga)、铟(In)、硅、锗(Ge)、锡、铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌(Z)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)、钯(Pd)、铂(Pt)等。

[0041] 具体地，作为这种阳极材料，优选包含长式周期表中14族的金属元素或者准金属元素作为成分的材料。特别优选包含硅和锡中的至少一种作为成分的材料。硅和锡具有优良的嵌入和脱出锂的能力，并且提供高能量密度。举例来说，可以提及的实例包括硅的单质、合金或化合物，锡的单质、合金或化合物，或者至少局部具有其一相或多相的材料。

[0042] 作为硅的合金的实例，可以提及以锡、镍、铜、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌、铟、银、钛(Ti)、锗、铋、锑(Sb)和铬(Cr)中至少一种为除硅之外的第二组分的合金。作为锡合金的实例，可以提及以硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑和铬中至少一种为除锡之外的第二组分的合金。

[0043] 作为锡化合物或硅化合物的实例，可以提及含氧(O)或碳(C)的化合物。其除锡或硅之外，该化合物还可以包含前述的第二元素。

[0044] 具体地，作为这种阳极材料，优选含有锡、钴和碳元素的含CoSnC材料，其中碳含量为9.9～29.7wt%，钴占锡和钴的总量的30～70wt%。在该组成范围内，可以获得较高的能量密度，并且能够获得优良的循环特性。

[0045] 需要时，该含CoSnC材料还可以包含其它元素。作为其它元素的实例，优选硅、铁、镍、铬、铟、铌(Nb)、锗、钛、钼(Mo)、铝、磷(P)、镓(Ga)或铋。还可以包含其中的两种或多种，因为由此可以进一步地提高容量或循环特性。

[0046] 该含CoSnC材料具有包含锡、钴和碳的相。优选该相具有低结晶性的结构或者无定形结构。此外，优选在含CoSnC材料中，至少部分碳元素与作为其它元素的金属元素或准金属元素相结合。可以认为，低循环特性是由锡等的凝聚或结晶导致的。然而，这种凝聚或结晶可以通过碳与其它元素的结合而得到抑制。

[0047] 作为检查元素结合状态的测量方法，例如可以提及X射线光电子光谱(XPS)。在XPS中，就石墨来说，可以在装置中观测到碳(C1s)的1s轨道的峰位于284.5eV，其中能量是如此校验的，使得所观测到的黄金原子(Au4f)的4f轨道峰位于84.0eV。就表面污染碳来说，观测到的峰位于284.8eV。同时，对于较高电荷密度的碳元素而言，例如，当碳与金属元素或准金属元素相结合时，在低于284.5eV的区域中观测到C1s峰。也就是说，当观测到

含 CoSnC 材料的 C1s 复合波的峰出现在低于 284.5eV 的区域时，则含 CoSnC 材料中所包含的至少部分碳与作为其它元素的金属元素或准金属元素相结合。

[0048] 例如，在 XPS 测量中，C1s 峰用于修正光谱的能量轴。由于表面污染碳通常存在于表面，所以表面污染碳的 C1s 峰设置为 284.8eV，用作能量参考标准。在 XPS 测量中，C1s 峰的波形以表面污染碳的峰和含有 CoSnC 材料中的碳峰的形式得到。因此，通过使用市场上可买到的软件等来分析波形，可以区分表面污染碳的峰和含有 CoSnC 材料中碳的峰。在波形分析中，存在于最小结合能一侧的主峰位置设置成能量参考标准 (284.8eV)。

[0049] 作为能够嵌入和脱出电极反应物的阳极材料，例如可以使用的是石墨、非石墨化碳和石墨化碳。此外，这种碳材料可与上述阳极材料一起使用。优选碳材料的理由如下。在碳材料中，锂的嵌入和脱出很少导致晶体结构的改变，例如，当碳材料与上述阳极材料一起使用时，能够获得较高的能量密度和优良的循环特性，该碳材料还起到导电体的作用。

[0050] 阳极活性物质层 12 还可以包含其它阳极活性物质。此外，阳极活性物质层 12 可以包含其它材料例如粘结剂和增稠剂。

[0051] 此外，阳极 10 在阳极活性物质层 12 表面上具有包含多烯结构的低聚物或其衍生物的涂层 13。涂层 13 可以包含一种具有多烯结构的低聚物或其衍生物，或者包含二种或多种具有多烯结构的低聚物或其二种或多种衍生物。另外，涂层 13 可以一起包含低聚物及其衍生物。由此，在阳极 10 中，能够抑制阳极活性物质层 12 的氧化，并且能够抑制在阳极 10 中的副反应。优选涂层 13 的厚度为例如 100nm 或更小。膜厚度越厚，电极的电阻越大。

[0052] 例如，阳极 10 可以制备如下。

[0053] 首先，例如，在阳极集电体 11 上形成阳极活性物质层 12。阳极活性物质层 12 可以通过例如气相沉积法、液相沉积法、热喷涂处理、焚烧法或者涂布法形成。也可以组合使用其中的两种或多种方法。

[0054] 作为气相沉积法，例如，可以使用物理沉积法或化学沉积法。具体地，可以采用真空气相沉积法，溅射法，离子镀法，激光烧蚀法，热 CVD（化学气相沉积）法，等离子化学气相沉积法等。作为液相沉积法，可以利用已知的技术如电解电镀和化学镀。作为热喷涂处理，可以使用等离子喷涂法，高速气焰喷射法，电弧喷射处理等。

[0055] 焚烧法是这样的方法，其中，例如，将颗粒阳极活性物质、粘结剂等混合，将该混合物分散在溶剂中，采用所得产物涂布阳极集电体，并将其在比粘结剂等的熔点高的温度下进行热处理。对于焚烧法，可以采用已知的技术。例如，可以采用气氛焚烧法，反应焚烧法或热压焚烧法。就涂布法而言，例如，将颗粒阳极活性物质、粘结剂等混合并分散在溶剂中，用所得产物涂布阳极集电体，并将该阳极集电体干燥和压模。由此形成阳极活性物质层。

[0056] 接下来，在阳极活性物质层 12 上形成涂层 13。例如，可以通过旋涂法、气相沉积法等，在阳极活性物质层 12 上直接形成包含具有多烯结构的低聚物或其衍生物的涂层 13。另外，可以旋涂法、气相沉积法等，先形成包含产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体的薄膜，然后通过热处理等使该前体反应形成涂层 13。

[0057] 此外，涂层 13 可以用电化学方法形成在阳极活性物质层 12 上。举例来说，可以通过将具有多烯结构的低聚物或其衍生物溶解于电解质溶液（其中电解质盐溶解于溶剂中并导电）中，进而在阳极活性物质层 12 上沉积涂层 13。另外，可以通过将产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体溶解于导电的电解质溶液中，使该前体通过反应沉积涂层

13。

[0058] 举例来说，阳极 10 可按下列方法应用于二次电池。在下面的二次电池中，将描述使用锂作为电极反应物的情形。

[0059] （第一种二次电池）

[0060] 图 2 示出了采用该实施方案的阳极 10 的第一种二次电池结构的截面图。该二次电池是所谓的圆柱型电池，并具有螺旋卷绕电极体 30，其中带状阳极 10 和带状阴极 31 与其间的隔板 32 一起卷绕于大致中空的圆筒形电池外壳 21 中。电池外壳 21 由例如镀镍的铁制成。电池外壳 21 的一端是闭合的，其另一端是敞开的。电池外壳 21 的内部，一对绝缘板 22 和 23 分别地垂直于卷绕圆周面布置，使得螺旋卷绕电极体 30 夹在绝缘板 22 和 23 当中。

[0061] 在电池密封外壳 21 的开口端，电池盖子 24、提供在电池盖子 24 内部的安全阀机构 25 和 PTC（正温度系数）装置 26 通过垫圈 27 填塞来附着。电池密封外壳 21 的内部由此来密封。举例来说，电池盖子 24 由类似于电池密封外壳 21 的材料制造而成。安全阀机构 25 通过 PTC 装置 26 电连接到电池盖子 24 上。当由于内部短路、外部热等使得电池内压达到某种程度或以上，盘状板 25A 弹出以切断电池盖子 24 和螺旋卷绕电极体 30 之间的电连接。当温度上升时，PTC 装置 26 通过增加阻抗值来限制电流以防止由于大电流产生的异常热。举例来说，垫圈 27 由绝缘材料组成并且其表面涂布沥青。

[0062] 举例来说，中心轴 33 嵌入到螺旋卷绕电极体 30 中心内。由铝等制造的阴极导线 34 连接到螺旋卷绕电极体 30 的阴极 31 上。由镍等制造的阳极导线 35 连接到阳极 10 上。通过将阴极导线 34 焊接在安全阀机构 25 上使其电连接到电池盖子 24 上。焊接阳极导线 35 并且电连接到电池密封外壳 21 上。

[0063] 图 3 示出了图 2 中所示螺旋卷绕电极体 30 的放大部分。阴极 31 其中具有这样的结构，例如，提供在具有一对相对面的阴极集电体 31A 两面或单面上的阴极活性物质层 31B。举例来说，阴极集电体 31A 由金属箔组成例如铝箔、镍箔和不锈钢箔。

[0064] 举例来说，阴极活性物质层 31B 包含作为阴极活性物质的一种或多种能够嵌入和脱出锂的阴极材料。如有必要，阴极活性物质层 31B 还可以包括导电材料例如碳材料和粘结剂例如聚偏二氟乙烯。作为能够嵌入和脱出锂的阴极材料，例如，优选包含锂和过渡金属的锂复合氧化物或磷酸锂化合物。含锂和过渡金属的锂复合氧化物和磷酸锂化合物能产生高电压并且能有助于获得大容量。

[0065] 作为锂复合氧化物或磷酸锂化合物，优选包含选自钴、镍、锰、铁、铝、钒 (V)、钛、铬和铜中至少一种过渡金属的化合物。特别优选包含钴、镍和锰中至少一种的化合物。其化学式可以表示成例如 Li_xMIO_2 或 Li_yMIIPO_4。式中，MI 和 MII 代表一种或多种过渡金属元素。x 和 y 的值根据电池的充放电状态而变化，并且 x 和 y 的值通常在 $0.05 \leqslant x \leqslant 1.10$ 和 $0.05 \leqslant y \leqslant 1.10$ 的范围内。

[0066] 作为含锂和过渡金属元素的复合氧化物具体实例，可以提及锂钴复合氧化物 (Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物 (Li_xNiO_2)、锂镍钴复合氧化物 ($Li_xNi_{1-v}CO_vO_2(v < 1)$)，或者具有尖晶石型结构的锂锰复合氧化物 ($Li_xMn_2O_4$)。作为磷酸锂化合物，例如可以提及磷酸铁锂化合物 ($LiFePO_4$) 或磷酸锰铁锂化合物 ($LiFe_{1-z}Mn_zPO_4(z < 1)$)。

[0067] 隔板 32 将阳极 10 与阴极 31 隔开，防止因两电极接触而引起的电流短路，而且让

锂离子通过。举例来说，隔板 32 由聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等制成的合成树脂多孔薄膜构成，或者由陶瓷多孔膜构成。隔板 32 也可以具有其中两种或多种多孔薄膜层合起来的结构。

[0068] 将作为液体电解质的电解液浸渍在隔板 32 中。电解液包含例如溶剂和溶解于该溶剂中的电解质盐。如有必要，还可以包含各种添加剂。

[0069] 作为溶剂的实例可以提及非水溶剂如碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙基乙烷、γ - 丁内酯、四氢呋喃、1,3- 二氧戊环、4- 甲基 -1,3- 二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、碳酸亚乙烯酯、卤化链状碳酸酯和卤化环状碳酸酯。可以使用单一溶剂，也可以混合使用其中的两种或多种。

[0070] 作为电解质盐，可以提及锂盐如 $LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiB(C_6H_5)_4$、LiCl、LiBr、$LiCH_3SO_3$ 和 $LiCF_3SO_3$。作为电解质盐，可以单独使用上述中的任何一种，也可以混合使用其中的两种或多种。

[0071] 此外，电解液还可以包含一种或多种前述具有多烯结构的低聚物及其衍生物，以及通过反应产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体。

[0072] 举例来说，如下制造二次电池。

[0073] 首先，如上所述的形成阳极 10，和在阴极集电体 31A 上形成阴极活性物质层 31B 以形成阴极 31。该阴极活性物质层 31B 由以下材料形成，例如，混合颗粒阴极活性物质、导电体和粘结剂以制备阴极混合物，其分散在溶剂中，随后将得到的产物涂布到阴极集电体 31A 上，将其干燥和压模。

[0074] 随后，通过焊接等方法将阳极导线 35 连接到阳极集电体 11 上，并且通过焊接等方法将阴极导线 34 连接到阴极集电体 31A 上。随后，阳极 10 和阴极 31 与置于其间的隔板 32 一起卷绕。阳极导线 35 的末端焊到电池密封外壳 21 上，并且阴极导线 34 的末端焊到安全阀机构 25 上。卷绕阳极 10 和卷绕阴极 31 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间，并且置于电池密封外壳 21 的内部。在将阳极 10 和阴极 31 置于电池密封外壳 21 中之后，将电解液注入到电池密封外壳 21 中并且浸渍隔板 32。在那之后，在电池密封外壳 21 的开口端，电池盖 24、安全阀机构 25 和 PTC 装置 26 通过垫圈 27 来固定以密封。由此完成了如图 2 所示的二次电池。

[0075] 在二次电池中，例如，当充电时，锂离子从阴极 31 中脱出并且通过电解液嵌入到阳极 10 中。例如，当放电时，锂离子从阳极 10 中脱出并且通过电解液嵌入到阴极 31 中。在这里，因为包含具有多烯结构或者其衍生物的低聚物的涂层 13 形成在阳极 10 的表面上，则抑制阳极活性物质层 12 的氧化，并且抑制了阳极 10 中电解液的分解反应。

[0076] 具体地，当该材料包含作为成分的至少一种能够与锂形成合金的金属元素和准金属元素用作阳极活性物质，就可以提高阳极 10 的活性。然而，通过在阳极 10 上提供上述涂层 13，则有效地抑制分解反应。

[0077] （第二种二次电池）

[0078] 图 4 示出了第二种二次电池的结构。该二次电池是所谓的层压的薄膜型二次电池。在该二次电池中，连接阴极导线 41 和阳极导线 42 的螺旋卷绕电极体 40 包含在薄膜包装构件 50 中。

[0079] 比如，阴极导线 41 和阳极导线 42 以相同方向分别地直接从包装构件 50 的内部伸

出到外部。该阴极导线 41 和阳极导线 42 分别地由金属材料例如铝、铜、镍和不锈钢材料制成，并且分别地形成薄板或者网眼的状态。

[0080] 该包装构件 50 由矩形铝层压薄膜制成，例如，其中尼龙薄膜、铝箔和聚乙烯薄膜以这个顺序结合。比如，布置该包装构件 50 使得聚乙烯薄膜侧和螺旋卷绕电极体 40 相对，并且各自的外缘通过熔接或者胶粘彼此接触。防止外界空气侵入的胶粘剂膜 43 插在包装构件 50 和阴极导线 41、阳极导线 42 之间。该胶粘剂膜 43 由具有与阴极导线 41 和阳极导线 42 接触性能的材料组成，例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯的多烯烃树脂。

[0081] 该包装构件 50 可以由具有其它结构的层压薄膜制成，高分子薄膜例如聚丙烯，或者金属膜，以代替上述铝层压薄膜。

[0082] 图 5 是示出了图 4 中所示的螺旋卷绕电极体 40 沿 I-I 线的截面结构。在螺旋卷绕电极体 40 中，阳极 10 和阴极 44 与隔板 45 和置于其间的电解液层 46 一起层叠并且卷绕。通过保护带 47 来保护其最外面的外周部。

[0083] 该阴极 44 具有这样一种结构，其中在阴极集电体 44A 的一面或者两面上提供阴极活性物质层 44B。阳极 10 也具有这样一种结构，其中在阳极集电体 11 的一面或者两面上提供阳极活性物质层 12。对其进行布置使得阳极活性物质层 12 和阴极活性物质层 44B 相对。阴极集电体 44A、阴极活性物质层 44B 和隔板 45 的结构类似于上述第一种二次电池中阴极集电体 31A、阴极活性物质层 31B 和隔板 32 的结构。

[0084] 电解液层 46 处于所谓的凝胶状态，其包含电解液和成为保持体的高分子化合物以固定电解液。优选凝胶电解液，因为由此可以获得高离子传导率，并防止电池泄漏。电解液的构成（即溶剂、电解质盐等）与上述的第一种二次电池相似。作为高分子物质，可以提及醚高分子化合物如聚氧化乙烯及含聚氧化乙烯的交联体，酯高分子化合物如聚甲基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯高分子化合物，或者偏二氟乙烯的聚合物如聚偏二氟乙烯以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。可以混合使用其中的一种或多种。具体地，考虑到氧化还原稳定性，优选使用氟化高分子化合物例如偏二氟乙烯的聚合物。

[0085] 举例来说，该二次电池可以制备如下。

[0086] 首先，如上所述，形成阳极 10 和阴极 44。此后，在阳极 10 和阴极 44 上分别地涂布包含电解液、高分子化合物和混合溶剂的前体溶液。挥发混合溶剂以形成电解液层 46。接下来，通过焊接将阳极导线 42 连接到阳极集电体 11 的末端，并且通过焊接将阴极导线 41 连接到阴极集电体 44A 的末端。随后，将形成具有电解液层 46 的阳极 10 和阴极 44 与置于其间的隔板 45 层压以获得叠层结构。此后，在纵向收卷该叠层结构，保护带 47 粘着于其最外面的外周部以形成螺旋卷绕电极体 40。最后，比如，螺旋卷绕电极体 40 夹于包装构件 50 之间，并且包装构件 50 的外缘通过热熔合联结等方法而相接触以封装螺旋卷绕电极体 40。然后，胶粘剂膜 43 插在阴极导线 41、阳极 42 和包装构件 50 之间。由此，完成图 4 和图 5 所示的二次电池。

[0087] 另外，该二次电池还可以制备如下。首先，形成阳极 10 和阴极 44，并且阴极导线 41 和阳极导线 42 连接到阳极 10 和阴极 44 上。此后，与置于其间的隔板 45 一起层压阳极 10 和阴极 44 并且卷绕。保护带 47 粘附于其最外面的外周部，并且形成作为螺旋卷绕电极体 40 的前体的卷绕主体。接下来，卷绕主体夹于包装构件 50 之间，热熔合联结除单面以外的最外面的外周部以获得袋状形态，并且将卷绕主体包含于包装构件 50 的内部。随后，制

备用于电解液材料的组分包含电解液、单体、用于高分子化合物的原料、聚合引发剂并且如果必要的其它材料例如聚合抑制剂，将其注入到包装构件 50 中。

[0088] 此后，注入用于电解液的材料组分，在真空环境下热熔合联结和气密密封包装构件 50 的开口。接下来，加热所得的产物以聚合单体而获得高分子化合物。由此，形成凝胶电解液层 46，并且组装成图 4 和图 5 中所示的二次电池。

[0089] 该第二种二次电池可与上述第一种二次电池相似地工作。

[0090] 如上，根据该实施方案，在阳极 10 上提供包含至少一种由具有多烯结构和其衍生物的低聚物组成的涂层 13。因此，能够抑制阳极活性物质层 12 的氧化，并且能够抑制电解液的分解反应。因此，能够改善电池的性能例如循环特性。

[0091] 此外，当材料包含作为成分的至少一种能够与锂形成合金的金属元素和准金属元素用作阳极活性物质，特别是，当使用包含锡和硅的至少一种作为成分的材料，能够获得更好的效果。

[0092] （实施例）

[0093] 此外，将在下文中给出本发明的具体实施例的说明。

[0094] （实施例 1-1 和 1-2）

[0095] 制造如图 6 所示的硬币型二次电池。在该二次电池中，层压其间置有隔板 62 的阳极 10 和阴极 61，并且将该叠层结构封装在包装密封外壳 63 和包装盖 64 之间。

[0096] 首先，通过使用硅作为阳极活性物质，通过真空蒸发法在由铜箔制造的阳极集电体 11 上形成由硅制造的阳极活性物质层 12。所得的产物在真空环境下 200 摄氏度热处理 12 小时。接下来，作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，分别地制备例如用于实施例 1-1 的聚氯乙烯和用于实施例 1-2 的聚乙烯醇，其溶解于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。随后，在阳极活性物质层 12 上涂布这种溶液，并且聚氯乙烯或聚乙烯醇通过热处理而反应以形成涂层 13 并且形成阳极 10。

[0097] 此外，制备锂钴复合氧化物 ($LiCoO_2$) 作为阴极活性物质。将 91 重量份的锂钴复合氧化物粉末、作为导电体的 6 重量份的石墨、作为粘结剂的 3 重量份的聚偏二氟乙烯混合在一起，并且将该混合物分散在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。接下来，在由铝箔制造的阴极集电体 61A 上涂布所得产物并干燥，随后通过辊压机压制，形成阴极活性物质层 61B 并形成阴极 61。

[0098] 接着，形成的阳极 10 和形成的阴极 61 与置于其间的由微孔聚丙烯薄膜制成的隔板 62 一起放置在包装密封外壳 63 上，在其中注入电解液，将包装盖 64 放置其上，并且包装密封外壳 63 和包装盖 64 通过垫圈 65 的嵌塞而气密密封。对于电解液，使用在以体积比 1 ： 1 比例混合的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的溶剂中溶解作为电解质盐的 $LiClO_4$ 到 1mol/L 的浓度而获得的电解液。

[0099] 此外，作为相对于实施例 1-1 和 1-2 的比较例 1，除了在阳极上没有形成涂层之外，与实施例 1-1 和 1-2 相同的方法制作二次电池。

[0100] 对于实施例 1-1、1-2 和比较例 1 制造的二次电池，在 23 摄氏度下执行充电和放电试验。然后，获得第 30 循环的放电容量、第 30 循环的充放电效率和第 30 循环的容量保持率。在 $1mA/cm^2$ 的恒定电流密度下执行充电直到电池电压达到 4.2V，随后在 4.2V 恒压下执行充电直到电流密度达到 $0.02mA/cm^2$。在 $1mA/cm^2$ 恒定电流密度下执行放电直到电池电压

达到 2.5V。第 30 循环的充放电效率是在第 30 循环的放电容量与第 30 循环的充电容量的比率。第 30 循环的容量保持率是第 30 循环的放电容量与第 1 循环的放电容量的比率。表 1 中展示了所获得的结果。

[0101] 表 1

[0102]

	阳极活性物质层		涂层		放电容量 (mAh)	充电和放电效率 (%)	容量保持率(%)
	阳极活性物质	形成方法	前体	形成方法			
实施例 1-1	Si	气相沉积	聚氯乙烯	涂布+热处理	4.88	99.3	83
实施例 1-2	Si	气相沉积	聚乙烯醇	涂布+热处理	4.73	99.1	82
比较例 1	Si	气相沉积	-		3.99	97.5	76

[0103] 此外，对于实施例 1-1 和 1-2 的二次电池，执行 30 循环的充电和放电，然后拆解该二次电池，取出阳极 10。将取出的阳极 10 用碳酸二甲酯清洗，真空干燥，并且通过飞行时间 - 次级离子质谱法 (TOF-SIMS) 进行阳离子分析。对于该分析，使用 Ulvac-phi 公司的 TFS-2000。分析条件是 $^{197}Au^{+}$ 初级离子，2nA 的离子电流（连续射束的测量值），1 ～ 1850amu 的重量范围，及 300×300 μ m^2 的扫描范围。作为代表性结果，将实施例 1-1 的结果示于图 7 中。尽管其中没有示出，但是实施例 1-2 也得到类似于图 7 的结果。

[0104] 如图 7 所示，在分析具有多烯结构的低聚物或其衍生物时，检测到所得碳前化物如 $C_3H_5^+$、$C_3H_7^+$、$C_4H_7^+$、$C_4H_9^+$、$C_5H_9^+$、$C_5H_{11}^+$、$C_6H_5^+$、$C_6H_{11}^+$、$C_7H_7^+$、$C_7H_{11}^+$、$C_8H_9^+$ 和 $C_8H_{13}^+$ 的代表性峰。此外，没有检测到构成阳极活性物质层 12 的硅离子 (Si^+) 峰。换言之，这证实了在阳极活性物质层 12 上形成了包含具有多烯结构的低聚物或其衍生物的涂层 13。

[0105] 此外，如表 1 所示，与其中没有形成涂层的比较例 1 相比，其中形成了涂层 13 的实施例 1-1 和 1-2，对于所有的放电容量、充放电效率和容量保持率而言，均可获得更高的值。也就是说，发现当阳极 10 具有涂层 13，且该涂层 13 中包含具有多烯结构的低聚物及其衍生物中的至少一种时，放电容量、充放电效率和容量保持率均可得到提高。

[0106] （实施例 1-3 和 1-4）

[0107] 制造其中涂层 13 的结构不同于实施例 1-1 和 1-2 的二次电池。首先，如实施例 1-1 和 1-2 中一样在阳极集电体 11 上形成阳极活性物质层 12。此外，如实施例 1-1 和 1-2 中那样，形成阴极 61，将形成有阳极活性物质层 12 的阳极集电体 11 和该阴极 61 与介于其间的由微孔聚丙烯薄膜制成的隔板 62 一起层叠，并按实施例 1-1 和 1-2 中那样组装电池。然后，作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，制备用于实施例 1-3 的 1,3,5,7- 环辛四烯和用于实施例 1-4 的聚 [双 (苯甲硫基) 乙炔]，并且将其添加到电解液中。

[0108] 对于实施例 1-3 和 1-4 的二次电池，与实施例 1-1 和 1-2 一样执行充电和放电，并且获得第 30 循环的放电容量、第 30 循环的充放电效率以及第 30 循环的容量保持率。其结果与比较例 1 的结果示于表 2。此外，用于实施例 1-3 和 1-4 的二次电池，如同实施例 1-1 和 1-2 中一样的取出阳极 10。然后，取出的阳极 10 通过 TOF-SIMS 进行阳离子分析。结果，发现类似于实施例 1-1 和 1-2 的峰。也就是说，证实了在阳极活性物质层 12 上形成了包含

具有多烯结构或者其衍生物的低聚物的涂层 13。

[0109] 表 2

[0110]

	阳极活性物质层		涂层		放电容量 (mAh)	充放电效率 (%)	容量保持率 (%)
	阳极活性物质	形成方法	前体	形成方法			
实施例 1-3	Si	气相沉积	环辛四烯	充放电效率	5.23	99.5	85
实施例 1-4	Si	气相沉积	聚[双(苯甲硫基)乙炔]	充放电效率	4.92	99.4	83
比较例 1	Si	气相沉积	-		3.99	97.5	76

[0111] 如表 2 所示，与比较例 1 相比，实施例 1-3 和 1-4 与实施例 1-1 和 1-2 一样，对于所有的放电容量、充放电效率和容量保持率均可获得更高的值。也就是说，已经证实，当包含具有多烯结构的低聚物及其衍生物中至少一种的涂层 13 形成时，电池特性可以得到提高。

[0112] （实施例 2-1 以 2-4）

[0113] 除了改变阳极活性物质层 12 的结构之外，按实施例 1-1、1-2、1-3 和 1-4 那样制造二次电池。具体地，作为阳极活性物质，使用含有 CoSnC 材料代替硅。将 90 重量份的含 CoSnC 材料粉末与 10 重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯混合，并将该混合物分散在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。在阳极集电体 11 上涂布所得产物，实施干燥，然后通过辊压机压模，形成阳极活性物质层 12。

[0114] 含有 CoSnC 材料是利用行星式球磨机，通过添加碳粉到钴锡合金粉末中并通过机械化学反应合成的。对于所得到的含 CoSnC 材料进行成分分析。钴含量是 31.7wt%，锡含量是 47.5wt%，及碳含量是 19.8wt%。碳含量通过碳硫分析器来测定。钴和锡的含量通过 ICP（感应耦合等离子体）发射光谱来测定。此外，对于所得的含 CoSnC 材料进行 X 射线衍射测量。结果，在衍射角 2θ = 20 ～ 50 度的范围内，观测到衍射角 2θ 为 1.0 度或更大的半值宽度的衍射峰。此外，当在含有 CoSnC 材料上执行 XPS，在比 284.5eV 低的区域中获得含有 CoSnC 材料中 C1s 的峰。也就是说，证实了在含有 CoSnC 材料中碳与其它元素相结合。

[0115] 此外，在实施例 2-1 中，如实施例 1-1 一样，涂层 13 是利用聚氯乙烯作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，通过在阳极活性物质层 12 上涂布该前体，并对其进行热处理而形成的。此外，在实施例 2-2 中，如实施例 1-2 一样，涂层 13 是利用聚乙烯醇作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，通过在阳极活性物质层 12 上涂布该前体，并对其进行热处理而形成的。在实施例 2-3 中，如实施例 1-3 一样，涂层 13 是利用 1,3,5,7- 环辛四烯作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，通过将其添加到电解液中并且进行充电和放电而形成的。在实施例 2-4 中，如实施例 1-4 一样，涂层 13 是利用聚［双（苯甲硫基）乙炔］作为产生具有多烯结构的低聚物或其衍生物的前体，通过将其添加到电解液中并且进行充电和放电而形成的。

[0116] 作为实施例 2-1 到 2-4 的比较例 2，除了没有形成涂层 13 之外，按实施例 2-1 到 2-4 中的一样制造二次电池。

[0117] 对于实施例 2-1 到 2-4 和比较例 2 制造的二次电池，如实施例 1-1 到 1-4 一样进

行充电和放电试验。然后，获得第 30 循环的放电容量、第 30 循环的充放电效率和第 30 循环的容量保持率。表 3 中展示了所获得的结果。此外，对于实施例 2-1 到 2-4 的二次电池，如同实施例 1-1 到 1-4 一样，取出阳极 10 并且通过 TOF-SIMS 进行阳离子分析。结果，发现类似于实施例 1-1 到 1-4 的峰。也就是说，证实了在阳极活性物质层 12 上形成了包含具有多烯结构或者其衍生物的低聚物的涂层 13。

[0118] 表 3

[0119]

	阳极活性物质层		涂层		放电容量 (mAh)	充放电效率 (%)	容量保持率 (%)
	阳极活性物质	形成方法	前体	形成方法			
实施例 2-1	含 CoSnC 材料	涂布	聚氯乙烯	涂布+热处理	7.99	99.2	82.8
实施例 2-2	含 CoSnC 材料	涂布	聚乙烯醇	涂布+热处理	7.83	99.1	82.4
实施例 2-3	含 CoSnC 材料	涂布	环辛四烯	充放电	8.54	99.3	84.8
实施例 2-4	含 CoSnC 材料	涂布	聚[双(苯甲硫基)乙炔]	充放电	8.25	99.2	83.9
比较例 2	含 CoSnC 材料	涂布	-		4.59	98.1	58.1

[0120] 如表 3 所示，根据实施例 2-1 到 2-4 如实施例 1-1 到 1-4 中一样，与其中没有形成涂层的比较例 2 相比较，对于所有的放电容量、充放电效率和容量保持率能够获得更高的值。也就是说，即使使用其它阳极活性物质，只要涂层 13 包含由具有多烯结构和其衍生物的低聚物组成组中的至少一种，就能够改善性能。

[0121] 已经参考实施例和实施例对本发明进行了描述。然而，本发明不局限于这些实施例和实施例，并且可以进行各种改进。比如，在上述实施例和实施例中，已经描述了使用电解液作为电解液的情况。此外，在上述实施例中，已经描述了使用凝胶电解液的情况，其中该电解液约束在高分子化合物中。然而，也可以使用其它电解液。作为其它电解液，举例来说，能够提及的是使用离子传导性无机化合物的无机固体电解液例如离子导电陶瓷、离子导电玻璃和离子晶体；无机固体电解液和电解液的混合物；无机固体电解液和凝胶电解液的混合物或者有机固体电解液，其中有机固体电解液是电解质盐分散在离子传导性有机高分子化合物中。

[0122] 此外，在上述实施例和实施例中，已经描述了使用锂作为电极反应物的电池。然而，本发明也可以使用其它碱金属的情况例如钠和钾 (K)、碱土金属例如镁和钙 (Ca) 或者其它轻金属例如铝。然后，对于阳极来说，例如能够使用在上述实施例中描述的阳极活性物质。

[0123] 此外，已经描述了参考圆柱型二次电池和使用包装构件例如在上述实施例中的层压薄膜的二次电池，或者在实施例中的硬币型二次电池。然而，本发明能够相似的施加于这样的二次电池例如钮扣型二次电池和方形二次电池或者具有其它结构的二次电池例如层

状结构。此外，本发明能够不仅仅施加于二次电池，也可以应用到其它电池中例如类似的原电池。

[0124] 本领域技术人员可以理解的是依赖设计要求及其他因素只要其在附加权利要求书或其同等物的范围内可以进行多方面的修改、组合、次－组合和更替。

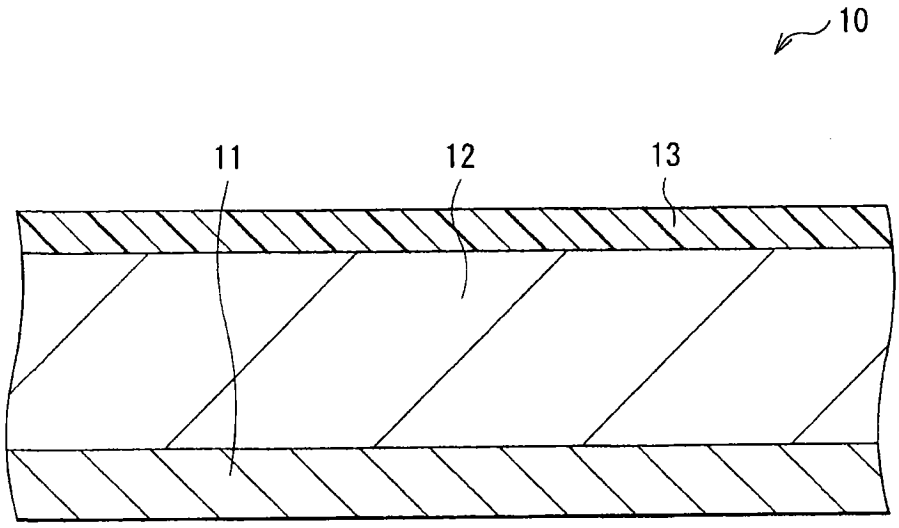


图 1

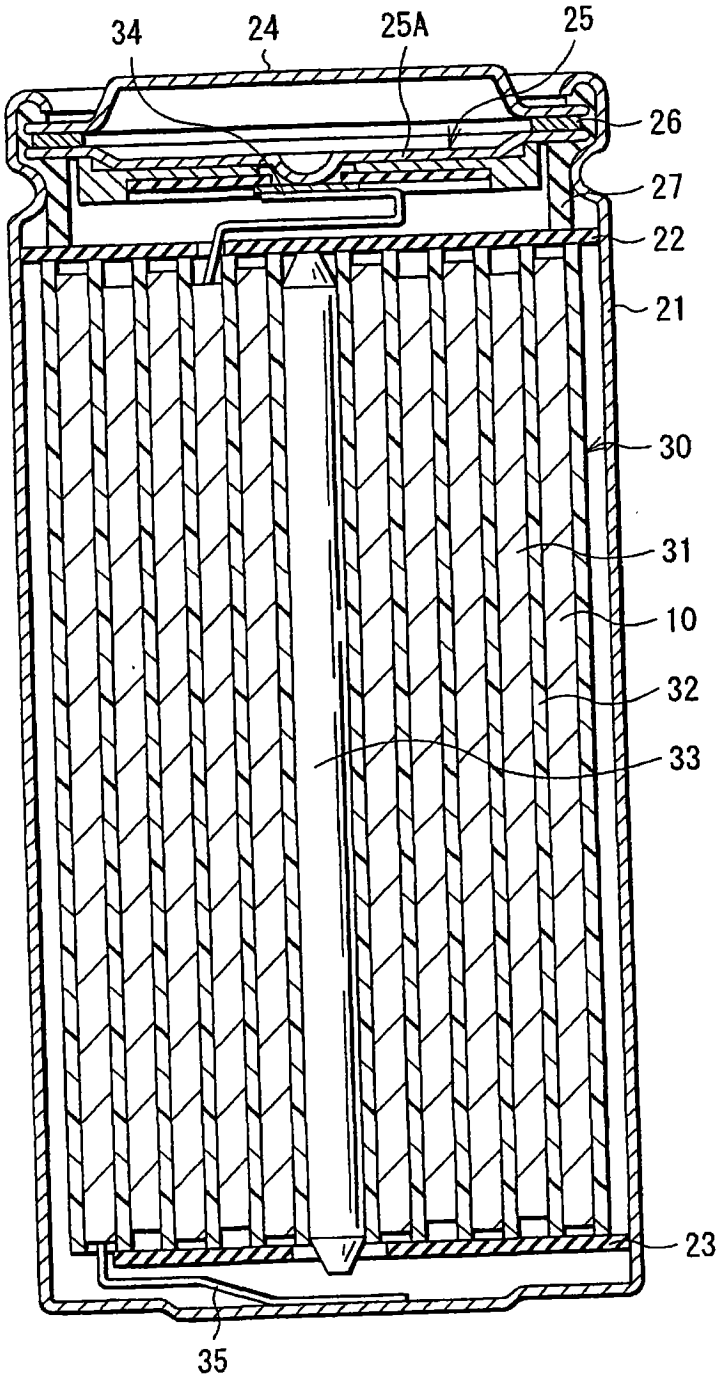


图 2

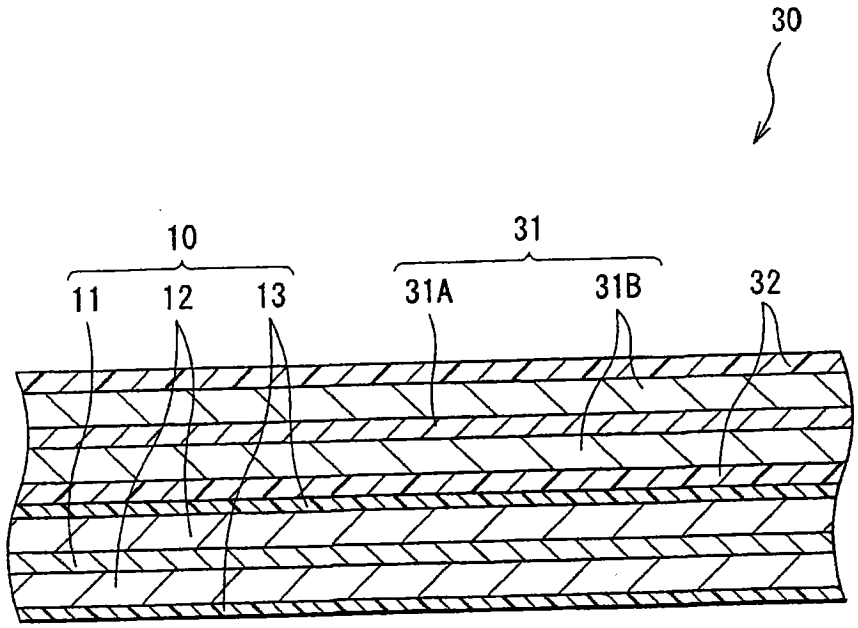


图 3

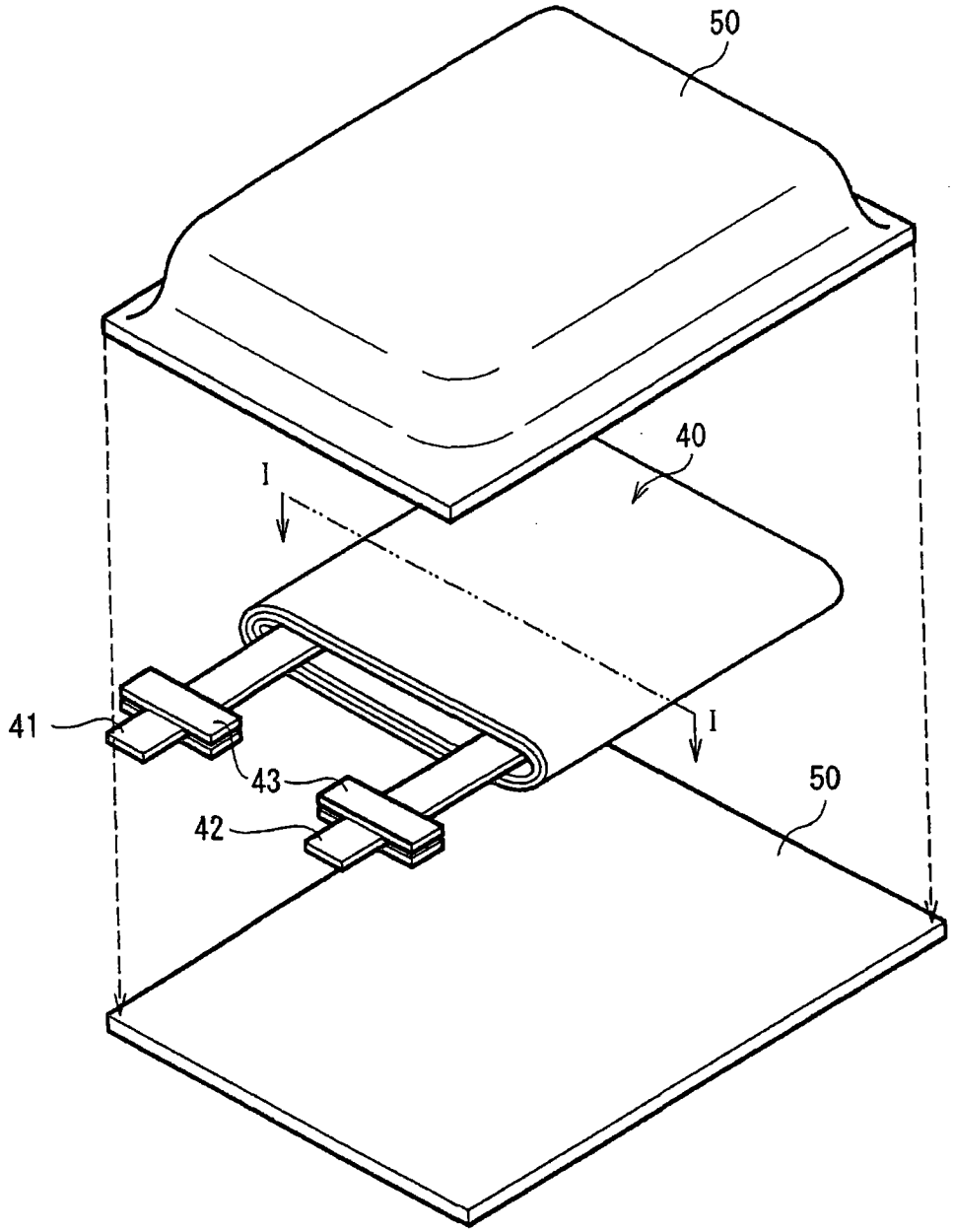


图 4

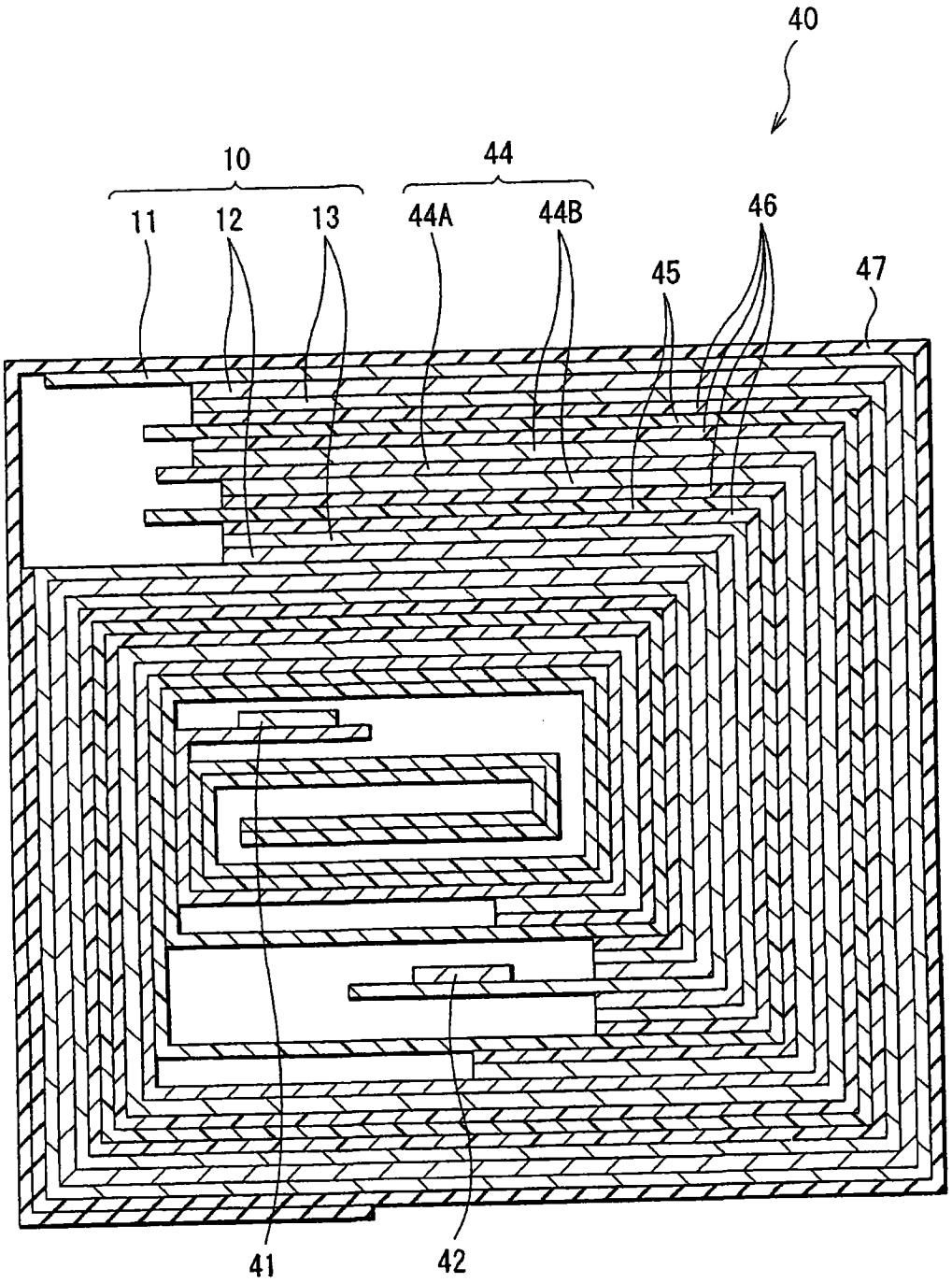


图 5

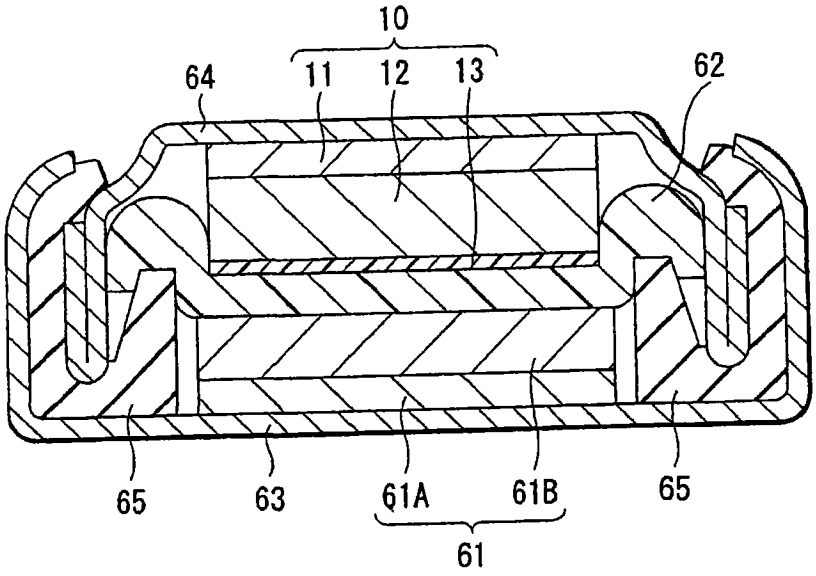


图 6

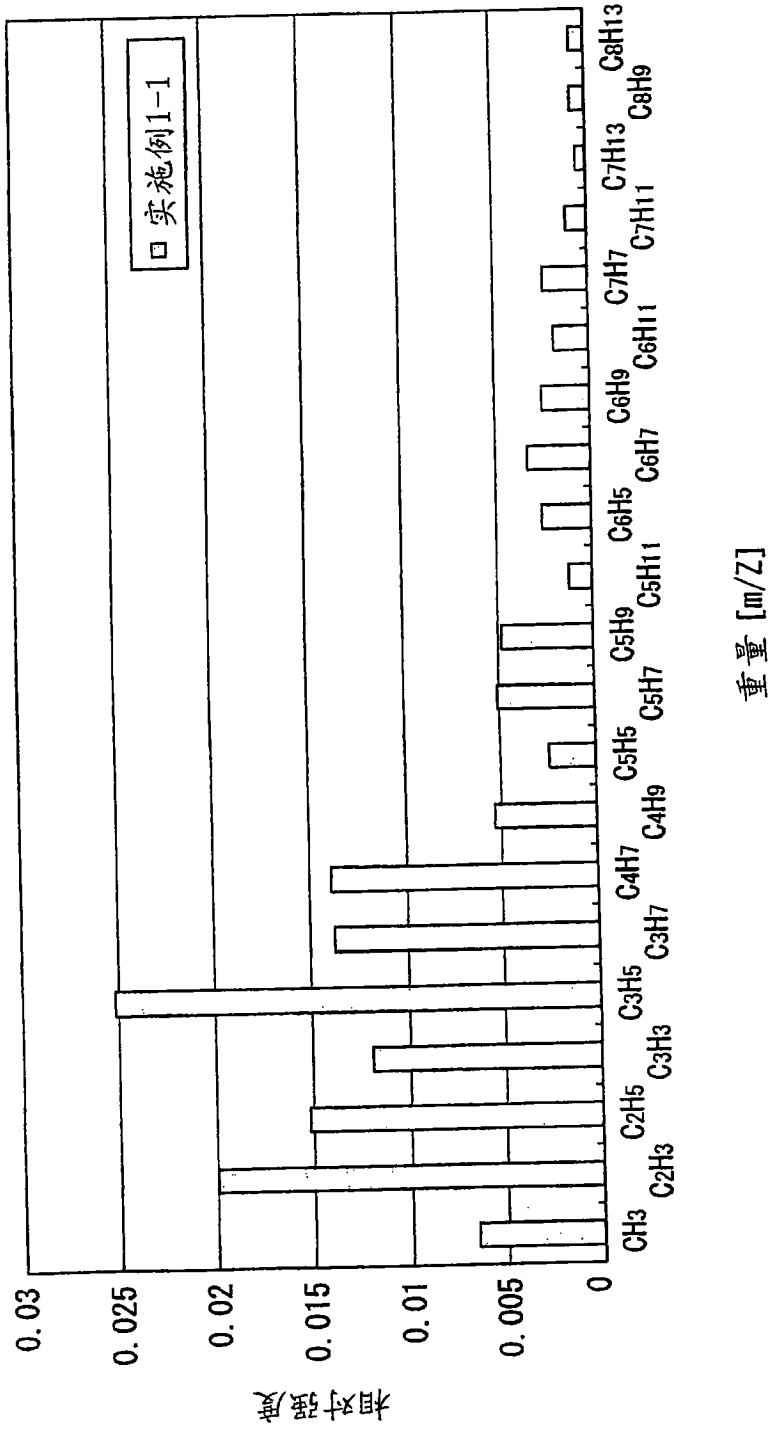

□ 实施例1-1
相对强度
0.03
0.025
0.02
0.015
0.01
0.005
0
CH3
C2H3
C2H5
C3H3
C3H5
C3H7
C4H7
C4H9
C5H5
C5H7
C5H9
C5H11
C6H5
C6H7
C6H9
C6H11
C7H7
C7H11
C7H13
C8H9
C8H13
重量 [m/Z]

图 7