

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/58 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140730.1

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255890C

[22] 申请日 1999.9.17 [21] 申请号 01140730.1
分案原申请号 99801859.7

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 18 [33] JP [31] 282087/1998

[32] 1999. 2. 26 [33] JP [31] 50471/1999

[32] 1999. 9. 16 [33] JP [31] 261516/1999

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 川上总一郎 浅尾昌也

审查员 张莉_3

[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 王以平

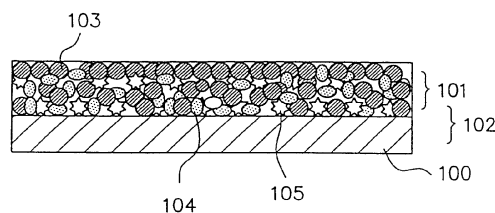
权利要求书 15 页 说明书 48 页 附图 40 页

[54] 发明名称

用于锂离子二次电池的负极的电极材料及其
应用

[57] 摘要

本发明提供一种负极用电极材料及其应用。该用于锂二次电池的负极的电极材料，具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子，该 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的成分基本上不符合化学计量比，其特征在于：在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 式中，A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素，X 表示从包括 N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Pb、Bi、Sb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、As、Se、Te、Li 和 S 的组中选出的至少一种元素，也可不含有元素 X，且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$ 原子%，且所述包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。



1. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料，其中具有包含非晶态 Sn·A·X 合金的粒子，该 Sn·A·X 合金的成分不符合化学计量比，其特征在于：在上述 Sn·A·X 式中，A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素，X 表示从包括 N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Pb、Bi、Sb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、As、Se、Te、Li 和 S 的组中选出的至少一种元素，该非晶态 Sn·A·X 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\sim 80$ 原子%，且所述包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

2. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.2° 以上。

3. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.5° 以上。

4. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

5. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.5° 以上。

6. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

7. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶

态 Sn · A · X 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 500 埃以下。

8. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 200 埃以下。

9. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 100 埃以下。

10. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5 ~ 20 μm 。

11. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5 ~ 10 μm 。

12. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，所述过渡金属元素是从包括 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ti、V、Y、Sc、Zr、Nb、Hf、Ta 和 W 的组中选出的至少一种元素。

13. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子中所含该合金的量为 30wt% 以上。

14. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，所述电极材料包含包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子和粘接剂，该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

15. 如权利要求 14 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子中该合金的含量为 80 ~ 100wt%。

16. 如权利要求 14 所述的用于负极的电极材料，其中，所述粘接剂的含量为 1 ~ 10wt%。

17. 如权利要求 1 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子含有碳元素。

18. 如权利要求 1 或 17 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

19. 如权利要求 1 或 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金中的锂元素的含量为 2~30 原子%。

20. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.2° 以上。

21. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.5° 以上。

22. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 1.0° 以上。

23. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.5° 以上。

24. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 1.0° 以上。

25. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 500 埃以下。

26. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 200 埃以下。

27. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 100 埃以下。

28. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

29. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非

晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5~10 μm。

30. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中所含该合金的量为 30wt% 以上。

31. 如权利要求 17 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述电极材料包含包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子和粘接剂, 该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

32. 如权利要求 31 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中该合金的含量为 80~100wt%。

33. 如权利要求 31 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述粘接剂的含量为 1~10wt%。

34. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料, 其中具有包含非晶态 Sn·A·X 合金的粒子, 该 Sn·A·X 合金的成分不符合化学计量比, 其特征在于: 在上述 Sn·A·X 式中, A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, X 表示从包括 Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca 和 Sr 的组(a)、包括稀土元素的组(b)以及包括非金属元素的组(c)中选出的至少一种元素; 所述组(b)中的稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu, 而所述组(c)中的非金属元素包括 B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb 和 Te; 且该非晶态 Sn·A·X 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\sim 80$ 原子%, 且所述包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

35. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金含有从所述组(a)、组(b)和组(c)中选出的两种元素。

36. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金含有从所述组(a)、组(b)和组(c)中选出的三种元素。

37. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

38. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金中还含有 2~30 原子%的锂元素。

39. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的

K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.2° 以上。

40. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.5° 以上。

41. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 1.0° 以上。

42. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.5° 以上。

43. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 1.0° 以上。

44. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为500埃以下。

45. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为200埃以下。

46. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为100埃以下。

47. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。

48. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。

49. 如权利要求34所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子中所含该合金的量为30wt%以上。

50. 如权利要求 34 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述电极材料包含包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子和粘接剂, 该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

51. 如权利要求 50 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子中该合金的含量为 80 ~ 100wt%。

52. 如权利要求 50 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述粘接剂的含量为 1 ~ 10wt%。

53. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料, 其中具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子, 该 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的成分不符合化学计量比, 其特征在于: 在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 式中, A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, X 表示从包括 Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca 和 Sr 的组中选出的一种元素, 和从包括稀土元素的组中选出的一种元素; 所述包括稀土元素的组包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu; 且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20 \sim 80$ 原子%。

54. 如权利要求 53 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

55. 如权利要求 53 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的锂元素的含量为 2 ~ 30 原子%。

56. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料, 其中具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子, 该 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的成分不符合化学计量比, 其特征在于: 在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 式中, A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, X 表示从包括 Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca 和 Sr 的组中选出的一种元素, 和从包括非金属元素的组中选出的一种元素; 所述包括非金属元素的组包括 B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb 和 Te; 且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20 \sim 80$ 原子%。

57. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

58. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金中还含有 2~30 原子%的锂元素。

59. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.2° 以上。

60. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.5° 以上。

61. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 1.0° 以上。

62. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.5° 以上。

63. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 K α 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值, 其半高宽为 1.0° 以上。

64. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 500 埃以下。

65. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 200 埃以下。

66. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的晶粒尺寸, 用 X 射线衍射分析计算, 为 100 埃以下。

67. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

68. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非

晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5~10 μm。

69. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中所含该合金的量为 30wt% 以上。

70. 如权利要求 56 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述电极材料包含包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子和粘接剂, 该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

71. 如权利要求 70 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中该合金的含量为 80~100wt%。

72. 如权利要求 70 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述粘接剂的含量为 1~10wt%。

73. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料, 其中具有包含非晶态 Sn·A·X 合金的粒子, 该 Sn·A·X 合金的成分不符合化学计量比, 其特征在于: 在上述 Sn·A·X 式中 A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, X 表示从包括非金属元素的组和包括稀土元素的组中选出的至少一种元素; 所述包括稀土元素的组包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu, 所述包括非金属元素的组包括 B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb 和 Te; 且该非晶态 Sn·A·X 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\sim 80$ 原子%。

74. 如权利要求 73 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的比表面积为 5m²/g 以上。

75. 如权利要求 73 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn·A·X 合金中还含有 2~30 原子%的锂元素。

76. 如权利要求 73 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 Kα 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 2θ=25°~50° 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.2° 以上。

77. 如权利要求 73 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的 Kα 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上, 所述非晶态 Sn·A·X 合金在 2θ=25°~50° 的范围内有一峰值, 其半高宽为 0.5° 以上。

78. 如权利要求 73 所述的用于负极的电极材料, 其中, 在以 Cu 的

K α 射线为放射源的X射线衍射图谱上，所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

79. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，在以Cu的**K α** 射线为放射源的X射线衍射图谱上，所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.5° 以上。

80. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，在以Cu的**K α** 射线为放射源的X射线衍射图谱上，所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

81. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸，用X射线衍射分析计算，为500埃以下。

82. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸，用X射线衍射分析计算，为200埃以下。

83. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸，用X射线衍射分析计算，为100埃以下。

84. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。

85. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5\sim 10\mu\text{m}$ 。

86. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子中所含该合金的量为30wt%以上。

87. 如权利要求73所述的用于负极的电极材料，其中，所述电极材料包含包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子和粘接剂，该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

88. 如权利要求87所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子中该合金的含量为80~100wt%。

89. 如权利要求87所述的用于负极的电极材料，其中，所述粘接剂

的含量为 1~10wt%。

90. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料，其中具有包含非晶态 Sn·A·X 合金的粒子，该 Sn·A·X 合金的成分不符合化学计量比，其特征在于：在上述 Sn·A·X 式中 A 表示从包括 Co、Ni、Fe、Cr 和 Cu 的组中选出的一种元素；X 表示从包括 Si、Ge、Al、Zn、Ca、La、Li 和 Mg 的组中选出的一种元素，且该非晶态 Sn·A·X 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\sim 80$ 原子%。

91. 如权利要求 90 所述的用于负极的电极材料，其中，所述非晶态 Sn·A·X 合金还含有从包括 C、B 和 P 的组中选出的一种元素。

92. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

93. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

94. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，所述非晶态 Sn·A·X 合金中还含有 2~30 原子%的锂元素。

95. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.2° 以上。

96. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.5° 以上。

97. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

98. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X 合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 0.5° 以上。

99. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 Sn·A·X

合金在 $2\theta=40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽为 1.0° 以上。

100. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 500 埃以下。

101. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 200 埃以下。

102. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，为 100 埃以下。

103. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

104. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的平均粒径为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

105. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子中所含该合金的量为 30wt% 以上。

106. 如权利要求 90 或 91 所述的用于负极的电极材料，其中，所述电极材料包含包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子和粘接剂，该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

107. 如权利要求 106 所述的用于负极的电极材料，其中，包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子中该合金的含量为 80 ~ 100wt%。

108. 如权利要求 106 所述的用于负极的电极材料，其中，所述粘接剂的含量为 1 ~ 10wt%。

109. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料，其中具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子，该 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的成分不符合化学计量比，其特征在于：在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 式中 A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素，X 表示从包括 N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Pb、Bi、Sb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、As、Se、Te、Li 和

S的组中选出的至少一种元素,也可不含有元素X,且该非晶态Sn·A·X合金中的Sn元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20\sim 80$ 原子%,且该非晶态Sn·A·X合金包含从包括N和S的组中选择的至少一种元素且其含量为1~30原子%。

110. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的 $K\alpha$ 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.2° 以上。

111. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的 $K\alpha$ 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.5° 以上。

112. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的 $K\alpha$ 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 1.0° 以上。

113. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的 $K\alpha$ 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 0.5° 以上。

114. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,在以Cu的 $K\alpha$ 射线为放射源的X射线衍射图谱上,所述非晶态Sn·A·X合金在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值,其半高宽为 1.0° 以上。

115. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为500埃以下。

116. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为200埃以下。

117. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述非晶态Sn·A·X合金的所述粒子的晶粒尺寸,用X射线衍射分析计算,为100埃以下。

118. 如权利要求109所述的用于负极的电极材料,其中,包含所述

非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5 ~ 20 μ m。

119. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的平均粒径为 0.5 ~ 10 μ m。

120. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子中所含该合金的量为 30wt% 以上。

121. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述电极材料包含包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子和粘接剂, 该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

122. 如权利要求 121 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子中该合金的含量为 80 ~ 100wt%。

123. 如权利要求 121 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述粘接剂的含量为 1 ~ 10wt%。

124. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的比表面积为 1m²/g 以上。

125. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的比表面积为 5m²/g 以上。

126. 如权利要求 109 所述的用于负极的电极材料, 其中, 所述非晶态 Sn · A · X 合金中的锂元素的含量为 2 ~ 30 原子%。

127. 一种电极结构体, 包括: 如权利要求 1、17、34、53、56、73、90、91 或 109 所述的具有包含非晶态 Sn · A · X 合金的粒子的用于负极的电极材料; 以及包含不能以电化学反应方式与锂合金化的材料的集电体。

128. 如权利要求 127 所述的电极结构体, 其中, 所述电极结构体中的包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子的量不小于 25wt%。

129. 如权利要求 127 所述的电极结构体, 其中, 所述电极结构体中的包含所述非晶态 Sn · A · X 合金的所述粒子中, 包含的所述非晶态 Sn · A · X 合金的量不小于 30wt%。

130. 如权利要求 127 所述的电极结构体, 其中, 所述电极结构体在所述集电极上具有电极材料层, 该电极材料层包括所述用于负极的电极

材料以及粘接剂。

131. 如权利要求 130 所述的电极结构体, 其中, 所述粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

132. 一种锂二次电池, 具有正极、电解质和负极, 并利用锂的氧化还原反应, 其特征在于, 所述负极包括如权利要求 127 所述的电极结构体。

133. 如权利要求 132 所述的锂二次电池, 其中, 所述正极包含含锂元素的材料, 该材料具有在充放电反应中释放锂离子和吸收锂离子的功能。

134. 如权利要求 133 所述的锂二次电池, 其中, 构成所述正极的所述含锂元素的材料包含非晶态相。

135. 如权利要求 133 所述的锂二次电池, 其中, 构成所述正极的所述含锂元素的材料包含金属氧化物的非晶态相。

136. 一种制造用于锂离子二次电池的电极结构体的方法, 其特征在于, 具有将如权利要求 1、17、34、53、56、73、90、91 或 109 所述的具有包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的用于负极的电极材料置于集电体上的步骤。

137. 如权利要求 136 所述的制造用于锂二次电池的电极结构体的方法, 其中, 所述步骤包括通过压制成形将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子置于所述集电体上的步骤。

138. 如权利要求 136 所述的制造用于锂二次电池的电极结构体的方法, 其中, 所述步骤包括通过将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子与粘接剂混合制备浆料, 并将该浆料置于所述集电体上的步骤。

139. 如权利要求 138 所述的制造用于锂二次电池的电极结构体的方法, 其中, 所述粘接剂采用包含可溶于水的有机高分子材料的粘接剂。

140. 一种制造锂二次电池的方法, 该锂二次电池具有正极、电解质和负极, 并利用锂的氧化还原反应, 其特征在于, 具有将如权利要求 1、17、34、53、56、73、90、91 或 109 所述的具有包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的用于负极的电极材料置于集电体上的步骤。

141. 如权利要求 140 所述的制造锂二次电池的方法, 其中, 所述步骤包括通过压制成形将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子置于所述集电体上的步骤。

142. 如权利要求 140 所述的制造锂二次电池的方法, 其中, 所述步骤包括通过将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子与粘接剂混合制备浆料, 并将该浆料置于所述集电体上的步骤。

143. 如权利要求 142 所述的制造锂二次电池的方法, 其中, 所述粘接剂采用包含可溶于水的有机高分子材料的粘接剂。

144. 一种用于锂二次电池的负极的电极材料, 其中具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 合金的粒子, 该 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 合金的成分不符合化学计量比, 其特征在于: 在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 式中, A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, 且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A})=20 \sim 80$ 原子%, 且所述包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 合金的粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

用于锂离子二次电池的负极的电极材料及其应用

(本申请是 2000 年 6 月 19 日递交的申请号为 99801859.7、发明名称

相同的申请的分案申请。)

技术领域

本发明涉及用于利用锂的氧化还原反应的锂二次电池(以后简称锂二次电池)的负极的电极材料、采用该电极材料的电极结构体、采用该电极结构体的锂二次电池、以及制造该电极结构体和该锂二次电池的方法。更具体地,本发明涉及一种用于锂二次电池的电极结构体,其中该电极结构体由一种包含一特定非晶态合金的电极材料构成,并可提高电池的容量和寿命,还涉及具有包含该电极结构体的负极的锂二次电池。本发明还包括制造上述电极结构体和上述锂二次电池的方法。

背景技术

近年来,由于大气中 CO_2 气体含量增加导致的所谓温室效应促使地球升温。例如,通过燃烧石油燃料把热能转换成电能,燃烧时将大量的 CO_2 气体排放到空气中。因此,鉴于该形势目前趋向于限制建造新的热电厂。在这种情况下,提出所谓的负载分级措施,以有效地利用热电厂之类的发电机产生的电能,其中将晚上不用的多余电能贮存在普通房子里安装的二次电池中,在用电多的白天再利用这些贮存的电力,由此可以使耗电均衡。

现在,对于不释放任何污染气体如 CO_2 、 NO_x 、碳氢化合物之类的电动车,也迫切需要开发一种可有效利用的高能量密度的高效二次电池。而且,还迫切需要开发一种微型轻质高效的二次电池,以用作便携式设备如小型个人电脑、字处理机、录像机和蜂窝电话的电源。

作为这种小型轻质高效二次电池,已提出多种锂离子二次电池,其中在充电时的电池反应中其碳原子的六环网格平面的插入位置可以插入锂离子的碳材料如石墨用作负极材料,而在放电时的电池反应中能够从插入位置释放所述锂离子的锂吸附化合物用作正极材料。一些

这样的锂离子电池已实用化。但是在这些负极包含碳材料的锂离子电池中，负极可吸附的锂的理论量仅是碳原子的 1/6。因此，在这种锂离子电池中，若充电时，包含碳材料(石墨)的负极吸收的锂大大多于理论值时，或在高电流密度下进行充电操作时，不可避免地会发生诸如锂在负极表面上以枝晶状态沉积(即以枝晶形式)的问题。这将导致在反复充放电循环中负极和正极之间的内部短路。因此，对于其负极包含碳材料(石墨)的锂离子电池而言，很难实现充分的充放电循环寿命。而且，这种电池结构与负极活性材料采用金属锂的一次锂电池相比，很难实现与其相当的高能量密度的二次电池。

现在，已经提出负极采用金属锂的锂二次电池，并且从高能量密度的角度看颇受欢迎。但是这种二次电池充放电寿命很短，是不实用的。现在普遍认为其充放电寿命短的一个主要原因如下，用作负极的金属锂和杂质如水气或电解质中的有机溶剂反应形成绝缘膜，和/或金属锂具有不规则表面使电场会集，这些因素导致在反复充放电循环中产生锂枝晶，从而导致在正负极之间发生内部短路。

当生成锂枝晶使正负极之间内部短路时，电池的能量在内部短路处被迅速消耗掉。这种情况会产生电池发热或电解质的溶剂被加热分解产生气体，使电池内部压力增加。因此，锂枝晶的产生会导致正负极短路并引发上述的问题，使电池损坏和/或电池寿命缩短。

为了消除上述以金属锂作负极的二次电池的问题，更具体地说，为了防止负极金属锂与电解质中的有机溶剂或水气反应，已提出了用锂合金如锂铝合金作负极的方法。但是该方法在实际中不能广泛应用，因为锂合金太硬，难以弯成涡卷形状，所以难以制造涡卷圆筒型二次电池。因此，难以实现充放电寿命足够长的二次电池，也难以实现其能量密度可与负极是金属锂的一次电池相媲美的二次电池。

在日本专利申请 64239/1996、62464/1991、12768/1990、113366/1987、15761/1987、93866/1987 和 78434/1979 中公开了在电池充电时，多种金属即 Al、Cd、In、Sn、Sb、Pb 和 Bi 等可与二次电池中的锂形成合金，还公开了这些金属，其合金或其与锂的合金用作负极的二次电池，但

上述文件中均未详细描述负极的构成。

另外，若上述任一合金材料制成板状，如二次电池的电极常采用的箔状，并用作二次电池的负极，其中负极活性材料是锂，负极电极材料层的对电池反应做出贡献的部分的比表面积相对较小，因此很难用大电流有效地重复充放电循环。

而且，对于以上述合金材料作负极的二次电池，还存在这样的问题。充电时负极与锂合金化而体积膨胀，在放电时则收缩，所以负极的体积总是反复变化，这会最终导致负极的变形和断裂。如果负极处于这种状态，且长时间地重复充放电循环，在最糟的情况下，负极会变成粉碎状态，阻抗增加，缩短充放电寿命。因此，上述各日本专利公开的二次电池都不能实用化。

在第八次锂电池国际会议的扩展文摘 WED-2 (第 69—72 页)(以下简称文献)上,描述了在直径 0.07mm 的铜线上通过电化学沉积 Sn 或 Sn 合金后用作集电体,可以形成具有沉积层的电极,该沉积层包含粒径 200~400nm 的粒子状锡材料,而且包含具有约 3 μm 厚的该沉积层的电极和具有锂金属的反电极的电池可具有改进的充放电寿命。该文献还描述了,重复以 0.25mA/cm² 的电流密度充电到 1.7Li/Sn(1 个锡原子与 1.7 个锂原子合金化),并放电到 0.9V-Li/Li⁺ 的循环,进行评估时,具有粒径 200~400nm 的细粒子 Sn 的电极、具有 Sn_{0.91}Ag_{0.09} 合金的电极和具有 Sn_{0.72}Sb_{0.28} 合金的电极都比具有粒径 2000~4000nm 的粗粒子 Sn 合金材料的电极的充放电寿命长,分别是它的约 4 倍、约 9 倍和约 11 倍,其中上述合金材料都是以如上述方式沉积到包含直径 1.0mm 的铜线的集电体上的。

但是,该文献的评估结果是以锂金属作为反电极的情况,因此不是在实际的电池构成中得到的评估结果。而且,上述电极都是如上所述地将粒子材料沉积到包含直径 0.07mm 的铜线的集电体上而制得的,都不是可实用的电极形式。而且,根据该文献的描述,在 Sn 合金沉积到例如直径为 1.0mm 的大面积上的情况下,提供了具有 2000~4000nm 粗粒子锡合金的电极,但这种电极的电池寿命是很短的。

日本专利申请 190171/1993、47381/1993、114057/1988 和 13264/1988 公开了其负极采用多种锂合金的二次电池，根据这些文件的描述，这些二次电池可防止锂枝晶的沉积，从而提高了充电效率和充放电寿命。日本专利申请 234585/1993 公开了一种其负极包含金属粉末的锂二次电池，该金属粉末不易与锂形成金属间化合物，均匀地结合在锂金属表面上。根据这些文件的描述，这些二次电池可防止锂枝晶的沉积，从而提高了充电效率和充放电寿命。

但是，上述各文件中描述的负极并不是能够确切无疑地大大延长锂二次电池充放电寿命的负极。

日本专利申请 13267/1988 公开了一种锂二次电池，其中将包含板状铝合金(作为主要例子)的非晶态金属与锂电化学合金化得到的锂合金用作负极。该文件声称这种锂二次电池具有很高的充放电特性。但是，根据该文件描述的技术，很难得到可实用的容量高、充放电寿命长的锂二次电池。

日本专利申请 223221/1988 公开了一种锂二次电池，其中将从 Al、Ge、Pb、Si、Sn 和 Zn 中选出的元素的低晶态或非晶态金属间化合物用作负极，该文件声称这种锂二次电池具有高容量和循环特性，但在工业上实际制造这些非晶态或低晶态中间化合物是很困难的。但是，根据该文件描述的技术，很难得到可实用的容量高、充放电寿命长的锂二次电池。

如上所述，对于利用锂的氧化还原反应的常规锂二次电池而言，增加其能量密度，延长其充放电寿命是迫切需要解决的关键问题。

发明内容

本发明正是为解决上述现有技术中的问题而提出的。

本发明的一个目的是提供一种包含非晶态合金的用于负极的电极材料，它具有优良的特性，并适合用作锂二次电池(即利用锂的氧化还原反应的二次电池)的负极的成分。

本发明的另一目的是提供一种包含上述电极材料的电极结构体，

其具有高容量和长寿命，并可用作锂二次电池的负极。

本发明的又一目的是提供一种锂二次电池，它的负极具有上述电极结构体，该电池充放电寿命长，且能量密度高。

本发明的再一目的是提供制造上述电极结构体和上述锂二次电池的方法。

本发明提供的用于锂二次电池的负极的电极材料，具体而言，具有包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子，该 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的成分基本上不符合化学计量比，其特征在于：在上述 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 式中，A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素，X 表示从包括 N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Pb、Bi、Sb、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、As、Se、Te、Li 和 S 的组中选出的至少一种元素，也可不含有元素 X，且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20 \sim 80$ 原子%，且所述包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上。该电极材料具有优良的特性，并特别适合用作锂二次电池的负极的构成材料(即负极活性材料)。

本发明提供的电极结构体，具体而言，其特征在于由具有包含所述的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子的用于负极的电极材料构成。该电极结构体容量高、寿命长，特别适合用作锂二次电池的负极。换言之，该电极结构体用作锂二次电池的负极时，常规锂二次电池中的问题，即长时间重复充放电循环后，负极膨胀而降低导电性并导致难以延长充放电寿命的问题，可以被满意地解决。

本发明提供的锂二次电池，具体而言，具有正极、电解质和负极，并利用锂的氧化还原反应，其特征在于，所述负极由上述的电极结构体构成。该锂二次电池可以延长充放电寿命并可提供平滑的放电曲线，且其容量高，能量密度也大。

附图说明

图 1 是分别示出根据本发明的电极结构体的一例结构的示意剖面

图;

图 2 是示出根据本发明的二次电池的基本构成的一例的示意剖面图;

图 3 是示出单层结构型扁平电池的一例的示意剖面图;

图 4 是示出涡卷圆柱型电池的一例的示意剖面图;

图 5 是下面实施例 3 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 6 是下面实施例 4 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 7 是下面实施例 4 中制备的粉末状非晶态 Sn-Co 合金的粒子粒径分布图;

图 8 是下面实施例 7 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 9 是下面实施例 8 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 10 是下面对比例 3 中气体雾化处理后的 X 射线衍射图谱;

图 11 是下面对比例 4 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 12 是下面实施例 4 和 9 中振动破碎机处理后的 X 射线衍射图谱;

图 13 是下面实施例 10 和 11 行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 14 是下面实施例 12~15 破碎处理(非晶态化)后的 X 射线衍射图谱;

图 15 是下面实施例 12~14 中的锂二次电池的 1C 充放电寿命曲线;

图 16 是下面实施例 16 中的 1 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 17 是下面实施例 16 中的 2 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 18 是下面实施例 16 中的 3 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 19 是下面实施例 16 中的 4 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 20 是下面实施例 16 中的 5 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 21 是下面实施例 16 中的 7 号材料在行星式球磨机中处理后的 X

射线衍射图谱;

图 22 是下面实施例 16 中的 8 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 23 是下面实施例 16 中的 9 号材料在行星式球磨机中处理前或后的 X 射线衍射图谱;

图 24 是下面实施例 16 中的 11 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 25 是下面实施例 16 中的 16 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 26 是下面实施例 16 中的 17 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 27 是下面实施例 16 中的 18 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 28 是下面实施例 16 中的 20 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱;

图 29 是下面实施例 16 中的 21 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 30 是下面实施例 16 中的 22 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 31 是下面实施例 16 中的 24 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 32 是下面实施例 16 中的 25 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 33 是下面实施例 16 中的 26 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 34 是下面实施例 16 中的 27 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 35 是下面实施例 16 中的 28 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 36 是下面实施例 16 中的 29 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱;

图 37 是其负极包含下面实施例 16 的表 10 中 1 号材料的电池的充放电曲线;

图 38 是其负极包含下面实施例 16 的表 10 中 2 号材料的电池的充放电曲线;

图 39 是下面实施例 2 的电池的充放电曲线;

图 40 是下面比较例 6 的电池的充放电曲线。

具体实施方式

为了解决利用电化学反应中的锂氧化还原反应的锂二次电池的上述问题, 本发明人对负极的构成材料进行了广泛的研究, 提供了许多迄今未曾采用过的合金作为二次电池的负极材料, 并对这些合金材料进行了各种实验。结果发现, 对于其中使用作为电化学反应的锂氧化还原反应的锂二次电池, 若作为其负极的电极结构体包括一种含有粒子的材料(即电极材料), 该粒子中含有基本上为非化学计量成分的非晶态合金 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$, 该合金至少在充电的电化学反应中可与锂合金化, 则可以实现迄今未有的容量非常高、充放电寿命大大延长的锂二次电池。本发明正是基于这个发现而提出的。

上述式 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 中, A 表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素, X 表示从包括 O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In 和 Zn 的组中选出的至少一种元素, 也可不含有元素 X, 且该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的 Sn 元素的含量为 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20 \sim 80\text{at}\%$ (原子百分比)。

本发明的上述“基本上为非化学计量成分的非晶态合金”是指其中的两种金属元素不是以简单整数比结合的合金。即, 本发明的“基本上为非化学计量成分的非晶态合金”, 与两种以上金属元素以简单整数比结合的金属间化合物是不同的。更具体地说, 本发明的“非晶态合金”的元素组成是与任何已知的金属间化合物(其具有规则的原子

排列和与各金属组分的结构完全不同的晶体结构)不同的,即它不同于两种以上金属元素以简单整数比结合确定的规定结构式的成分(即化学计量比成分)。因此,两种以上金属元素以简单整数比结合,且具有规则的原子排列和与各构成金属组分完全不同的晶体结构的情况,被公认为是金属间化合物。

而本发明的“基本为非化学计量比成分的非晶态合金”是与这种金属间化合物不同的。

例如,对于 Sn-Co 合金,一般都知道有金属间化合物 Sn_2Co_3 、 SnCo 和 Sn_2Co , 其成分都是 Sn 和 Co 的原子比是简单整数比。

但是,如后面的例子所述,本发明的非化学计量比成分的 Sn-Co 合金的组分比是大不相同的。因此,本发明的“非晶态合金”的成分与化学计算比成分大不相同,所以基于此,本发明的“非晶态合金”被称为“非化学计量比成分的非晶态合金”。

如上所述,本发明提供一种包含粒子的电极材料,该粒子包含基本为非化学计量比成分的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金。该电极材料具有优良特性,特别适合用作锂二次电池的负极的构成材料(即负极活性物质)。下面把该电极材料称为“负极用材料”。

本发明的“包含非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子”包括以下几种方案:

- (1) 只含非晶态相的 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金粒子;
- (2) 以非晶态相为主,还含有晶态相的 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金粒子;
- (3) 其晶粒尺寸小于 100 埃即 10nm 的超细非晶态的 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金粒子;

(4) 上述(1)~(3)中的任一种 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金粒子被非金属材料如碳材料或有机高分子树脂包覆而得到的复合粒子。

本发明还提供一种用上述电极材料构成的,用于锂二次电池的负极的电极结构体。具体而言,本发明的电极结构体包括上述负极用材料和集电体,集电体由在电化学反应时不与锂合金化的材料构成。本发明的电极结构体特别适合用作容量高寿命长的锂二次电池的

负极。即，该电极结构体用作锂二次电池的负极时，可以解决现有技术中的二次电池的问题，如负极长时间反复充放电后膨胀、集电性能恶化，难以延长充放电寿命等。

本发明还提供一种采用上述电池结构体的锂二次电池，具有正极、电解质和负极，并利用锂的氧化还原反应，其特征在于，所述负极包含上述的电极结构体，其正极包含可吸附锂离子的材料。本发明提供的该锂二次电池可以延长充放电寿命并可提供平滑的放电曲线，且其容量高，能量密度也大。

下面，详细描述本发明。

如上所述，本发明的负极用电极材料具有含有上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子，该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的构成元素 A，如上所述，表示从包括过渡金属元素的组中选出的至少一种元素；X 表示从包括 O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In 和 Zn 的组中选出的至少一种元素，也可不含有元素 X；上述作为 A 的过渡金属元素是从包括 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ti、V、Y、Sc、Zr、Nb、Hf、Ta 和 W 的组中选出的至少一种元素。

本发明的上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金在 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽优选为 0.2° 以上，更优选为 0.5° 以上，最优选为 1.0° 以上。

本发明的上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，在以 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 射线为放射源的 X 射线衍射图谱上，所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金在 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一峰值，其半高宽优选为 0.5° 以上，更优选为 1.0° 以上。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的晶粒尺寸，用 X 射线衍射分析计算，优选为 500 埃以下，更优选为 200 埃以下，最优选为 100 埃以下。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的平均粒径

优选为 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更优选为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的比表面积优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子中，所含该合金的量为 30wt% 以上。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的用于负极的电极材料中，该粒子的含量为 80 ~ 100wt%。

本发明的包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子中包含粘接剂，该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。此时，所述粘接剂的含量为 1 ~ 10wt%。

本发明的含有上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的粒子，即使在构成元素 X 不包括氧和/或氟元素时，也可含有少量的氧和/或氟元素。此时，氧元素的含量优选为 0.05 ~ 5wt%，更优选为 0.1 ~ 3wt%。而氟元素的含量优选为 5wt% 以下，更优选为 3wt% 以下。

本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，最好含有碳元素。

本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，具体地，例如可由下述元素构成：

(1) 本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，除 Sn 以外，至少含有从包括 Pb、Bi、Al、Ga、In、Tl、Zn、Be、Mg、Ca 和 Sr 的组(a)、包括稀土元素的组(b)以及包括非金属元素的组(c)中选出的至少一种元素。此时，所述组(b)中的稀土元素包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu，而所述组(c)中的非金属元素包括 B、C、Si、P、Ge、As、Se、Sb 和 Te。

(2) 本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，除 Sn 以外，至少含有从所述组(a)、组(b)和组(c)中选出的两种元素。

(3) 本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，除 Sn 以外，至少含有从所述组(a)、组(b)和组(c)中选出的三种元素。

(4) 本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金，除 Sn 以外，至少含有从所述组(a)中选出的一种元素，和从所述组(b)中选出的一种元素。

(5) 本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 除 Sn 以外, 至少含有从所述组(a)中选出的的一种元素, 和从所述组(c)中选出的的一种元素。

(6) 本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 除 Sn 以外, 至少含有从所述组(b)中选出的的一种元素, 和从所述组(c)中选出的的一种元素。

(7) 本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 除 Sn 以外, 至少含有从所述组(a)中选出的的一种元素, 从所述组(b)中选出的的一种元素, 和从所述组(c)中选出的的一种元素。

(8) 本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 除 Sn 以外, 至少含有, 从包括 Si、Ge、Al、Zn、Ca、La 和 Mg 的组中选出的的一种元素、从包括 Co、Ni、Fe、Cr 和 Cu 的组中选出的的一种元素。

(9) 本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 除 Sn 以外, 至少含有, 从包括 Si、Ge、Al、Zn、Ca、La 和 Mg 的组中选出的的一种元素、从包括 Co、Ni、Fe、Cr 和 Cu 的组中选出的的一种元素、以及从包括 C、B 和 P 的组中选出的的一种元素。

对于本发明的非晶态 Sn·A·X 合金, 如果使用原子大小不同的两种或更多不同元素, 易于发生非晶态化。例如, 采用两种原子大小不同的元素的场合, 这些元素的尺寸差优选在 10% 以上, 更优选在 12% 以上。另外, 若采用三种以上原子大小不同的元素, 堆积密度增加, 原子不易扩散, 非晶状态稳定, 更容易进行非晶态化。

下面举出作为本发明的非晶态 Sn·A·X 合金的一些具体优选例子:

(1) 包括 Sn 元素和上述元素 A, 即从包括 Co、Ni、Fe、Cu、Mo、Cr、Ag、Zr、Ti、Nb、Y 和 Mn 的组中选出的至少一种元素, 的非晶态合金的例子:

Sn—Co 非晶态合金, Sn—Ni 非晶态合金, Sn—Fe 非晶态合金, Sn—Cu 非晶态合金, Sn—Mo 非晶态合金, Sn—Cr 非晶态合金, Sn—Ag 非晶态合金, Sn—Zr 非晶态合金, Sn—Ti 非晶态合金, Sn—Nb 非晶态合金, Sn—Y 非晶态合金, Sn—Co—Ni 非晶态合金, Sn—Co—Cu 非晶态合金, Sn—Co—Fe 非晶态合金, Sn—Co—Ag 非晶态合

金, Sn—Co—Mo 非晶态合金, Sn—Co—Nb 非晶态合金, Sn—Ni—Cu 非晶态合金, Sn—Ni—Fe 非晶态合金, Sn—Cu—Fe 非晶态合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Zr—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Zr—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Mo—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Mo—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Ti—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Ti—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Ti—Co—Fe—Ni—Cr—Mn 非晶态合金, Sn—Y—Co 非晶态合金, Sn—Y—Ni 非晶态合金, Sn—Y—Cu 非晶态合金, Sn—Y—Fe 非晶态合金, 以及 Sn—Y—Fe—Ni—Cr 非晶态合金。

(2) 在上述(1)的成分中加入上述元素 X, 即从包括 C、P、B、La、Ce、Mg、Al、Zn、Bi、Si、Ge 和 Ca 的组中选出的至少一种元素, 的非晶态合金的例子:

Sn—Co—C 非晶态合金, Sn—Ni—C 非晶态合金, Sn—Fe—C 非晶态合金, Sn—Cu—C 非晶态合金, Sn—Fe—Ni—Cr—C 非晶态合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—C 非晶态合金, Sn—Cu—Fe—Ni—Cr—C 非晶态合金, Sn—Co—Fe—Ni—Cr—Mn—C 非晶态合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—C 非晶态合金, Sn—Co—Cu—Fe—Ni—Cr—Mn—C 非晶态合金, Sn—Co—Mg 非晶态合金, Sn—Ni—Mg 非晶态合金, Sn—Fe—Mg 非晶态合金, Sn—Cu—Mg 非晶态合金, Sn—Co—Mg—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Cu—Mg—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Mg—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Co—Si 非晶态合金, Sn—Ni—Si 非晶态合金, Sn—Fe—Si 非晶态合金, Sn—Cu—Si 非晶态合金, Sn—Co—Si—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Cu—Si—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Si—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Co—Ge 非晶态合金, Sn—Ni—Ge 非晶态合金, Sn—Fe—Ge 非晶态合金, Sn—Cu—Ge 非晶态合金, Sn—Co—Ge—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Cu—Ge—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Ge—Fe—Ni—Cr 非晶态合金, Sn—Co—

La 非晶态合金, Sn-Ni-La 非晶态合金, Sn-Fe-La 非晶态合金, Sn-Cu-La 非晶态合金, Sn-Co-La-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-La-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-La-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Co-Ca 非晶态合金, Sn-Ni-Ca 非晶态合金, Sn-Fe-Ca 非晶态合金, Sn-Cu-Ca 非晶态合金, Sn-Co-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Ca-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Co-Zn 非晶态合金, Sn-Ni-Zn 非晶态合金, Sn-Fe-Zn 非晶态合金, Sn-Cu-Zn 非晶态合金, Sn-Co-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Zn-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Co-Al 非晶态合金, Sn-Ni-Al 非晶态合金, Sn-Fe-Al 非晶态合金, Sn-Cu-Al 非晶态合金, Sn-Co-Al-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-Al-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Al-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Co-P 非晶态合金, Sn-Ni-P 非晶态合金, Sn-Fe-P 非晶态合金, Sn-Cu-P 非晶态合金, Sn-Co-P-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-P-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-P-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Co-B 非晶态合金, Sn-Ni-B 非晶态合金, Sn-Fe-B 非晶态合金, Sn-Cu-B 非晶态合金, Sn-Co-B-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, Sn-Cu-B-Fe-Ni-Cr 非晶态合金, 以及 Sn-B-Fe-Ni-Cr 非晶态合金。

本发明的包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中的锂元素的含量为 2~30at%。

本发明的所述非晶态 Sn·A·X 合金包含从包括 N 和 S 的组中选择的至少一种元素, 且其含量为 1~30at%。

如上所述, 本发明的电极结构体, 包括: 上述电极材料、以及由不能以电化学反应方式与锂合金化的材料构成的集电体。所述用于负极的电极材料形成在所述集电体上。所述电极结构体中的包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子的量不小于 25wt%。而且, 所述电极结构体中的包含所述非晶态 Sn·A·X 合金的所述粒子中, 包含的所述非晶态 Sn·A·X 合金的量不小于 30wt%。

作为本发明的电极结构体的构成材料的所述用于负极的电极材料，优选含有粘接剂，该粘接剂包括可溶于水或不可溶于水的有机高分子材料。

如上所述，本发明的锂二次电池，具有正极、电解质和采用所述电极结构体负极，并利用锂的氧化还原反应。本发明的锂二次电池的所述正极包括具有在充放电反应中释放锂离子和吸收锂离子的功能的、包含非晶态相的正极活性物质。该正极活性物质优选采用含有非晶态金属氧化物的材料。

如上所述，本发明提供制造用于锂离子二次电池的电极结构体的方法，该方法具有将所述用于负极的电极材料置于集电体上的步骤。该步骤可以包括通过压制成形将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子置于所述集电体上的步骤。另外该步骤也可包括通过将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子与粘接剂混合制备浆料，并将该浆料置于所述集电体上的步骤。

如上所述，本发明提供制造用于锂二次电池的电极结构体的方法，具体地，该锂二次电池具有正极、电解质和负极，并利用锂的氧化还原反应，该方法具有将所述的具有包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子的用于负极的电极材料置于集电体上的步骤。该步骤可包括通过压制成形将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子置于所述集电体上的步骤。另外该步骤也可包括通过将包含所述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的所述粒子与粘接剂混合制备浆料，并将该浆料置于所述集电体上的步骤。

下面，结合附图详细描述本发明。

(电极结构体)

图 1〔图 1(a)和 1(b)〕是本发明的电极结构体 102 的剖面示意图，该结构体采用具有上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金构成的非晶态相的粒子(下面将其称为“含有非晶态相的粉末合金粒子”或“非晶态合金粒子”)的电极材料，上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金在电化学反应中可与锂合金化。图 1(a)示出在集电体 100 上设置有电极材料层 101 的电极结构体

102, 该电极材料层 101 采用上述含有非晶态相的粉末合金粒子, 图 1(b)示出在集电体 100 上设置有电极材料层 101 的电极结构体 102, 图 1(b)中电极材料层 101 由上述具有非晶态相的粉末合金粒子 103、导电辅助材料 104 和粘接剂 105 构成。在图 1(a)和 1(b)中, 电极材料层 101 只在集电体 100 的一面上形成, 但也可以在集电体 100 的两面上都形成电极材料层 101。

如上所述, 负极包含本发明的在电化学反应中可与锂合金化的非晶态合金粒子, 在非晶态合金粒子之间具有间隙, 这些间隙可以保证充电时有非晶态合金粒子膨胀的空间, 从而可抑制电极破裂。而且, 因该非晶态合金粒子具有非晶态相, 可以减小与锂合金化时的体积膨胀。因此, 如果在锂二次电池的负极中采用上述本发明的非晶态合金粒子, 可以减小充放电时负极的电极材料层的膨胀和收缩, 因此可以实现即使长时间反复充放电性能也几乎不劣化的二次电池。

另外, 如果负极是在电化学反应时可与锂合金化的板状金属材料, 充电时负极膨胀大, 长时间反复充放电时易萌生裂纹, 使负极易于破坏, 因此难以实现寿命长的二次电池。

下面说明电极结构体 102 制作方法的例子:

(1) 图 1(a)所示的电极结构体 102 可以通过在集电体 100 上用加压成形等方法直接形成本发明的电极材料层 101, 该电极材料层包含具有在电化学反应时可与锂合金化的非晶态相的非晶态合金粒子。

(2) 图 1(b)所示的电极结构体 102 如下制作: 将本发明的含有非晶态相的非晶态合金粒子 103、导电辅助材料 104、粘接材料 105 混合, 加入溶剂并调整其粘度得到浆料, 将该浆料涂敷在集电体 100 上, 干燥, 在集电体 100 上形成电极材料层 101。这时, 根据需要可用辊压等对形成的电极材料层 101 的厚度或密度进行调整。

(集电体 100)

集电体 100 用来在充电时的电极反应中有效地供给电流并在放电时使产生的电流汇集。特别是在电极结构体 101 用作充电电池的负极时, 作为集电体 100 的构成材料, 最好采用电导率高且对电池反应不

活泼的材料。作为这些材料的优选例，可举出在电化学反应中不与锂反应的金属材料。这些金属材料的具体例子如铜、镍、铁、钛等，以及这些金属的合金如不锈钢。集电体 100 的形状，优选为板状。这里的“板状”指具有实用范围内的任何厚度，可包括厚度约 $100\mu\text{m}$ 或更小的所谓“箔状”。另外，作为板状，可以采用网状、海绵状、纤维状部件、冲孔的金属板和金属网等。

(电极材料层)

电极材料层 101 是包含具有上述在电化学反应中与锂合金化形成的非晶态相的非晶态合金粒子的层。电极材料层 101 可以是仅由上述非晶态合金粒子构成的层，也可以是由该非晶态合金粒子和导电辅助材料和作为粘接剂的有机高分子材料(可溶于水的或不可溶于水的有机高分子化合物)等复合而成的层。如果上述非晶态合金粒子是电极材料层的主要构成材料，在锂二次电池的负极中采用该电极材料层时，可以抑制该电极材料层在充电时的膨胀和反复充放电时产生的断裂。

上述复合化层可通过将上述非晶态合金粒子和合适的导电辅助材料和粘接剂混合，涂敷到集电体上并加压成形而形成。为了易于涂敷，最好在混合物中添加溶剂而形成浆料。作为上述涂敷方法，例如可采用涂敷机涂敷法或丝网印刷法。另外，也可以不添加溶剂仅将上述主成分(即上述非晶态合金粒子)和导电辅助材料和粘接剂混合，或只将上述主成分和导电辅助材料混合，在集电体上加压成形，而形成电极材料层。

作为制备本发明的非晶态合金粒子的原料，可采用两种以上元素，优选为三种以上，更优选为四种以上元素。在这些元素中，作为主元素 Sn 以外的元素，最好采用与主元素的原子尺寸比差别等于或大于 10% 的元素。例如，其原子半径为 Sn 的原子半径的 1.1 倍以上的元素可举出 Ce、Sr、Ba、Ca、Pb、Bi、La、Y 等，其原子半径为 Sn 的 0.9 倍以下的可举出 Ru、Ge、Zn、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、S、P、Si、Be、B、C、N 等。主元素之外的其它元素也可以来自合金制备装置的构成材料。

作为制备本发明的非晶态合金粒子的方法，可举出用合适的破碎机(研磨机)将原料直接并同时混合、合金化和非晶态化的方法。将原料混合后，将熔融合金混合物急冷，用单辊或双辊淬火法、气体雾化法、水雾化法、盘雾化法、离心淬火法等方法获得非晶态合金材料。用各种粉碎机将其微细磨碎，更进一步促进非晶态化。通过微细化磨碎，可以获得比表面积提高的非晶态合金粒子。

上述粉碎机(研磨机)最好具有高的粉碎能力，例如可使用辊磨机、高速旋转磨机、容器驱动介质研磨机(球磨机)、介质搅拌研磨机、喷射研磨机等。具体地，例如下面例子中所述，最好采用容器—驱动介质研磨机如行星球磨机或振动球磨机，其中在利用球之间碰撞的各种粉末的冷压焊合和破碎的重复过程中将各种金属粉末合金化，来实现合金化和非晶态化。

上述机械粉碎混合优选在包含如氢气或氮气的不活泼气体的气氛中进行。为了防止生成物淀积在粉碎和混合设备的内壁上，可以向待处理的材料中加入醇类。所添加的醇的量，优选为 1~10wt%，更优选为 1~5wt%。

如果使用作为上述机械粉碎混合装置代表的球磨机进行机械粉碎混合，来制备具有非晶态相的合金粒子，对有关参数如容器和球的构成材料、球的大小和数量、原料的量、粉碎混合速度等的关系等进行优化是非常重要的。容器和球的材料应当是高硬度、高密度和高导热性的材料。作为这些材料的优选例，可以举出不锈钢、铬钢、氮化硅等。上述球的大小，应当在容易处理的范围内。关于这些参数的影响，可以认为是球的动能提供合金化必需的能量，而球和容器内壁的热传导和热辐射速度提供非晶态化所必需的冷却速度。

作为上述非晶态合金粒子的原料，例如在上述式 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 中，Sn 元素、元素 A 和元素 X 可各采用预定的原料，例如，Sn 元素用 Sn 金属粉末，元素 A 用预定的过渡金属粉末、元素 X 用从 O、F、N、Mg、Ba、Sr、Ca、La、Ce、Si、Ge、C、P、B、Bi、Sb、Al、In 和 Zn 中选择的至少一种金属粉末。或者，Sn 元素不用上述元素，而用

包含构成本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金的、如上述(1)~(8)中例示的元素的原料。这些原料的形状最好是粉末状。

用作本发明的粘接剂的有机高分子材料，如上所述，可使用可水溶或不可水溶的有机高分子化合物。其中优选使用可水溶的有机高分子化合物。

作为这种水溶性有机高分子化合物的优选具体例，可举出聚乙烯醇、羧甲基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、异丙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、氰乙基纤维素、乙基-羟乙基纤维素、淀粉、右旋糖苷、支链淀粉、聚肌胺酸、聚氧乙烯、聚 N-乙烯吡咯烷酮、阿拉伯树胶、黄芪胶、以及多乙酸乙烯酯。

上述水溶性有机高分子化合物的优选具体例可举出含氟的有机高分子材料如聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、聚二氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯共聚物、以及三氟乙烯氯化物；聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯、乙烯-丙烯-diethane 三聚物、硅树脂、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛。

为了在充电时保存更多的活性物质，电极材料层中上述粘接剂的比例，优选为 1~20wt%，更优选为 2~10wt%。

作为上述导电辅助材料，可使用无定形碳材料如乙炔黑、ketjen 黑等，碳材料如石墨结构碳等，以及金属材料如 Ni、Cu、Ag、Ti、Pt、Al、Co、Fe、Cr 等。作为导电辅助材料，例如使用碳材料或金属材料时，其含量优选为电极材料层的 0~20wt%。上述导电辅助材料的形状，优选为球状、片状、丝状、杆状或针状。优选情况下采用从上述形状中选择的两种以上不同形状，可以在形成电极材料层时增加密实度，从而使电极材料层的阻抗减小。

(电极材料层即活性物质层的密度)

与常规的石墨等碳材料相比，本发明的非晶态合金粒子在充电时体积膨胀，所以对于在集电体上形成的以该非晶态合金粒子作为主要成分的电极材料层(活性物质层)的密度，若太高则在充电时体积膨胀，

易于在集电体与电极材料层的界面上引起剥落；若太低则粒子间的接触电阻增加，集电能力低下。因此，上述电极材料层(活性材料层)的密度优选为 $2.0 \sim 3.5\text{g/cm}^3$ ，更优选为 $2.3 \sim 3.0\text{g/cm}^3$ 。

(非晶态合金)

本发明的在电化学反应中可与锂合金化的上述非晶态合金粒子，由于具有短程有序而不是长程有序的非晶态相，与锂合金化时晶体结构不会有大的变化，因此体积膨胀小。由此，如果用于锂二次电池的负极，在充放电时负极的电极材料层的膨胀收缩减小，从而可以实现不会因长期充放电使负极断裂或破坏导致性能降低的二次电池。

上述非晶态合金粒子是否含有非晶态相或是非晶态物质，可用下面的分析方法确定。

在以 Cu 的 $K\alpha$ 线为放射源进行 X 射线衍射分析得到的峰强度—衍射角的衍射曲线上，若试样是晶态的则显示尖锐峰；若试样包含非晶态相则具有半高宽值大的宽峰；若试样是完全非晶态则设有 X 射线衍射峰。另外，根据 X 射线衍射分析结果算出的动径分布函数，该函数示出在与给定原子相距给定距离处的其他原子的存在概率，与在原子间距一定的晶体中看到的在每一给定距离点都有尖锐峰不同，在非晶态中则是，在原子尺寸的短距离内密度大，而距离越远密度越小。

在用电子束衍射分析得到的电子束衍射图上，可看到从晶体的点状花样向非晶体依次从点环状花样→扩散环状花样→晕状花样变化。如果材料具有扩散环状花样，可以认为材料含有非晶相；如果材料具有晕状花样，可以认为是非晶态。

另外，用差分扫描热量测定 DSC 分析时，可观察到具有非晶态相的金属粉末在加热时(例如 Sn 合金在 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内)，因结晶化而具有发热峰。

如上所述，本发明中使用的含有非晶态相的合金，除可以是二元非晶态合金和三元非晶态合金外，还可以是含有四种以上元素的多元非晶态合金。

对本发明的非晶态合金 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 的化学式 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ ，上面已做

了说明。该非晶态合金 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 的构成元素 Sn 、 A 和 X 具有 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{A}+\text{X})=20 \sim 80\text{at}\%$ 的关系。元素 Sn 在该非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金中的比率(即含量)为 $20 \sim 80\text{at}\%$ 。但是, 该元素 Sn 的比率(即含量)优选为 $30 \sim 75\text{at}\%$, 更优选为 $40 \sim 70\text{at}\%$ 。另外, 上述各构成元素 $\text{Sn} \cdot \text{A}$ 和 X 之间的比率的大小关系, 优选为 $\text{Sn} > \text{A}$ 的一种元素 $> \text{X}$ 的一种元素, 更优选为 $\text{Sn} > \text{A}$ 的全部元素 $> \text{X}$ 的全部元素。

另外, 对于具有本发明的上述非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金构成的非晶态相的合金粒子, 其构成元素 A 即过渡族金属元素的比率(含量)优选为 $20 \sim 80\text{at}\%$, 更优选为 $20 \sim 70\text{at}\%$, 最优选为 $20 \sim 50\text{at}\%$ 。

而构成元素 X 的含量优选为 $0 \sim 50\text{at}\%$, 更优选为 $1 \sim 40\text{at}\%$ 。

在本发明中, 若使用两种以上其由金属结合半径或范德瓦尔斯(或称范德华)半径计算的原子尺寸差值为 10% 甚至 12% 以上的元素, 容易发生非晶态化。而且, 通过使用三种以上元素而增加致密度, 因原子不容易扩散而使非晶状态稳定, 更容易非晶态化。

通过掺入原子尺寸小的 C 、 P 或 B 元素以及其它原子尺寸小的元素如 O 、 N , 可减小上述金属元素间的间隙, 使原子更不容易扩散, 非晶态更加稳定, 从而更容易非晶态化。

如果上述非晶态合金粒子是在含有氧的气氛中制备, 氧的加入会使非晶态化更容易。如果氧的含量超过 $5\text{wt}\%$, 在用作锂二次电池的负极材料的情况下, 在贮存的锂被释放时的不可逆量(即不可能被释放的锂量)增加, 因此不适于用作负极材料。鉴于此, 氧元素的含量优选为 $0.05 \sim 5\text{wt}\%$, 更优选为 $0.1 \sim 3\text{wt}\%$ 。

本发明中, 电极材料层中的 Sn 、 Al 、 Si 、 Ge 等金属元素的浓度, 最好具有这样的浓度梯度, 即在电极结构体的中心部位的集电体附近低, 而在该电极结构体用作二次电池的电极时与电解质接触的一侧高。由此, 在用作锂二次电池的负极时, 可以抑制因充放电时负极的电极材料层的膨胀收缩造成的集电体和电极材料层之间的界面剥落。

另外, 本发明的非晶态 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金优选包含 $2 \sim 30\text{at}\%$ 的锂元素, 更优选为 $5 \sim 10\text{wt}\%$ 。通过使该合金包含锂元素, 在用该合金制

作锂二次电池的负极时，可以降低充放电时上述不可逆锂量。且在本发明的非晶态 Sn·A·X 合金中优选包含 1~30at% 的从 N、S、Se 和 Te 中选择的至少一种元素。通过使该合金包含预定量的从 N、S、Se 和 Te 中选择的至少一种元素，在用作锂二次电池的负极时，可以抑制充放电时的负极的电极材料层的膨胀收缩。关于上述 Li 或从 N、S、Se 和 Te 中选择的至少一种元素的添加，可以在制备合金时或制备之后，以如 Li-Ai 等的各种锂合金、氯化锂、硫化锂、硒化锂或碲化锂的方式加入。

如果上述非晶态合金粒子中的非晶态相的比例高，若是晶态则在 X 衍射曲线上有半高宽值很大的宽的峰。该含有非晶态相的非晶态合金粒子，在 Cu K α 线的 X 射线衍射中，最好在 $2\theta=20^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内具有峰值，其半高宽优选为 0.2° 以上，更优选为 0.5° 以上，最优选为 1.0° 以上。在优选实施方案中，在 Cu K α 线的 X 射线衍射中，最好在 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 的范围内具有峰值，其半高宽优选为 0.5° 以上，更优选为 1.0° 以上。

在用 Cu K α 线源对给定非晶态 Sn 合金作 X 射线衍射分析时，在 $2\theta=25^\circ\sim 50^\circ$ 的衍射角范围中观察到峰，有一主峰约在 $2\theta=28^\circ\sim 37^\circ$ 范围内，另一主峰约在 $2\theta=42^\circ\sim 45^\circ$ 范围内。如果 Sn 含量差别不大，就可看出由衍射角和半高宽值算出的晶粒尺寸和电池循环寿命的关系。即，如果 Sn 合金基本上相同，晶粒尺寸越小，采用该合金的电池的循环寿命越长。理想情况下，无 X 射线衍射峰，晶粒尺寸接近零。

尤其是在锂二次电池的负极采用金属 Sn 或 Sn-Li 合金的情况下，已知 1 个 Sn 原子最多可吸收 4.4 个锂原子，且每单位重量的理论容量为 790Ah/kg，与采用石墨时的 372Ah/kg 相比，是其两倍还多。但是，在用于二次电池时充放电循环寿命不长不具有实用性。

但是，如果以最优方式制备包含合金粒子的电极材料层，该合金粒子具有本发明的 Sn 合金的非晶态相，可以将理论高容量实用化，且可以延长充放电循环寿命，提高包括良好放电特性的其它性能。

(非晶态合金粒子的粒径)

上述作为主要成分的非晶态合金粒子的平均粒径，应优选控制在 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 的范围内。并且最好在板状集电体上形成这种平均粒径的粒子构成的层。而且在优选实施方案中，该平均粒径最好为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

(晶粒的尺寸)

上述非晶态合金粒子的晶粒，尤其是对电极结构体充放电之前(未使用状态)的合金粒子的经 X 射线衍射分析算出的晶粒的尺寸，优选控制为 500 埃以下，更优选 200 埃以下，最优选 100 埃以下。通过使用这样的微细结晶粒，可使充放电时的电化学反应平滑，提高充电容量。另外，还可抑制因充放电时的锂插入和脱离造成的畸变，从而延长循环寿命。

在本发明中，粒子的晶粒尺寸，基于采用 Cu 的 $K\alpha$ 线进行的 X 射线衍射曲线的峰半高宽和衍射角，用 Scherrer 公式来求得。

$$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrer 公式})$$

Lc: 晶粒尺寸;

λ : X 射线束的波长;

β : 峰的半高宽(弧度);

θ : 衍射线的布拉格角。

(非晶态相的比例)

通过把上述具有非晶态相的合金粒子在不活泼气氛或氢气气氛中进行 600°C 以上温度的热处理，使其结晶化得到的晶态的 X 射线衍射强度定为 100%(强度 I_c)，可以容易地求出非晶态相的比例。

若上述含有非晶态相的合金粒子的 X 射线衍射峰强度为 I_a ，则非晶态相的比例为 $(1 - I_a/I_c) \times 100\%$ 。

对于本发明的合金粒子，如上述计算出的非晶态相的比例，优选为 30%以上，更优选为 50%以上，最优选为 70%以上。

(非晶态合金粒子的优选比表面积)

在锂二次电池的负极材料采用上述非晶态合金粒子的情况下，为

了提高非晶态合金粒子与在充电时析出的锂的反应性以实现均匀反应，还为了使非晶态合金粒子易于处理，最好非晶态合金粒子的尺寸小，比表面积大，以使得所得电极的导电性不降低，以提高其阻抗，并使电极材料层易于形成。

上述非晶态合金粒子的比表面积，优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

上述金属粉末的比表面积，可通过利用气体吸附的 BET (Brunnauer-Emmett-Teller)法进行测量。

(非晶态合金粒子的氧化防止)

粉末状的金属易于与空气反应而形成氧化物。通过在上述非晶态合金粒表面覆盖一层薄的氧化膜或氟化物膜，可以抑制该合金粒子的氧化，使其保持稳定。作为覆盖上述氧化膜的方法，可举出在制备非晶态合金粒子之后导入微量氧元素而形成氧化膜的方法。另外，通过在含氧气氛下制备非晶态合金粒子，可以制得含氧元素的非晶态合金粒子。通过以这种方式加入氧元素，可以使非晶态化易于进行。但是如果氧元素的含量超过 5wt%，在用作锂二次电池的负极材料时，将贮存的锂放出时的不可逆量(不能被放出的锂量)增加，因此不适合用作负极材料。除了上述方法之外，还可以用在制备非晶态合金粒子时加入防止氧化剂的方法来抑制氧化。

作为形成上述氟化物覆盖膜的方法，可举出在制备非晶态合金粒子后浸入包含氢氟酸或氟化物如氟化胺的溶液中进行浸渍处理的方法。

覆盖有薄氧化物膜或氟化物膜的非晶态合金粒子的氧或氟元素的含量为 5wt%，尤其优选为 0.05~5wt%。在优选实施方案中，氧和/或氟元素更优选为 3wt%以下，尤其优选为 0.1~3wt%。另外，该非晶态合金粒子中的少量的氧或氟元素最好偏聚在该合金粒子的表面。

作为氧元素浓度的测量方法，可举出将试样在石墨坩埚中加热，使试样中的氧转变成一氧化碳，然后用热导率检测仪进行测量的方法。氟元素的浓度可通过将试样溶解于酸等中之后，用等离子体发光

分析等进行测定的方法。

(二次电池)

图 2 是本发明的锂二次电池的示意结构图。如图 2 所示, 本发明的电极结构体即负极 202 和正极 203 夹着离子导体(电解质)204 相对置, 并收存在电池壳体 207 内, 负极 202 和正极 203 分别与负极端子 205、正极端子 206 相连接。

在本发明中, 通过把如图 1(a)或 1(b)所示的电极结构体用在负极 202 上, 由于负极包含在充电时因与锂合金化造成的膨胀小的非晶态合金粒子, 即使反复充放电, 电池壳体 207 内的膨胀和收缩也不大, 可以减小因膨胀收缩造成的电极材料层(充电时保存锂的层)的疲劳破坏, 可以制成充放电循环寿命长的二次电池。而且, 由于具有非晶态相的、晶粒尺寸小的非晶态合金粒子在放电时可以平稳地释放锂, 所以具有良好的放电特性。

(负极 202)

作为上述本发明的锂二次电池的负极 202, 可以使用任一种上述本发明的电极结构体 102。

(正极 203)

作为上述锂二次电池(其负极采用上述本发明的电极结构体)的反电极的正极 203, 至少包括可作为锂离子宿主材料的正极活性物质, 优选地包括由可作为锂离子的宿主材料的正极活性物质形成的层和集电体。该正极活性物质形成的层优选地包括可作为锂离子的宿主材料的正极活性物质和粘接剂, 根据情况还可以包括导电辅助材料。

作为锂二次电池用的可作为锂离子的宿主材料的正极活性物质, 可采用过渡族金属氧化物、过渡族金属硫化物、过渡族金属氮化物、锂-过渡族金属氧化物、锂-过渡族金属硫化物、锂-过渡族金属氮化物。作为本发明的锂二次电池的正极活性物质, 优选使用含有锂元素的锂-过渡族金属氧化物、锂-过渡族金属硫化物、锂-过渡族金属氮化物。作为这些锂-过渡族金属氧化物、锂-过渡族金属硫化物和锂-过渡族金属氮化物的过渡族金属元素, 可采用例如具有 d 层和 f 层的金属元素如

Sc、Y、镧系、铈系、Ti、Zr、Hf、V、Ni、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pb、Pt、Cu、Ag 和 Au。

为了增加插入的锂的量(即蓄电容量),上述正极活性物质(正极材料)最好采用具有非晶态相的材料。具有非晶态相的正极活性物质,与上述构成负极的具有非晶态相的非晶态合金粒子同样地,根据X射线衍射结果和 Scherrer 公式计算出的晶粒尺寸优选为 500 埃以下,更优选为 200 埃以下。对于与负极材料的非晶态合金粒子同样的X射线衍射图上的 2θ ,主峰的半高宽优选为 0.2° 以上,更优选为 0.5° 以上。

在上述正极活性物质的形状为粉末的情况下,用粘接剂或者烧结在集电体上形成正极活性物质层,制成正极。另外,若上述正极活性物质粉的导电性低,与形成上述电极结构体的电极材料层(负极活性物质层)的情况同样地,根据需要可适当掺入导电辅助材料。作为上述导电辅助材料和粘接剂,可使用与上述本发明的电极结构体(102)中所用的相同的物质。作为上述集电体的构成材料,可举出铝、钛、铂、镍、不锈钢等。集电体的形状可与电极结构体(102)中使用的集电体的形状相同。

(离子导体 204)

本发明的锂二次电池中的离子导体,可使用其中保存有电解液(将支承电解质溶解在溶剂中得到的支承电解质溶液)的隔片、固体电解质、和用高分子凝胶剂等将电解液凝胶化的固化电解质。

本发明的二次电池使用的离子导体在 25°C 时的导电率,应优选为 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上,更优选为 $5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上。

作为支承电解质,可包括,无机酸如 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 ; Li^+ 和路易斯酸离子如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 或 BPh_4^- (Ph 是 phenyl 基)的盐; 以及这些盐的混合物。除此之外,也可以采用上述路易斯酸离子和阳离子如钠离子、钾离子、四烷基铵离子等的盐。

在这种情况下,最好对上述盐通过在低压下加热等处理充分脱水脱氧后再使用。

作为溶解上述支承电解质的溶剂,可使用乙腈、氟苯、碳酸丙酯、

碳酸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲基咪喃、四氢咪喃、硝基苯、二氯乙烷、二乙氧基乙烷、1,2-二甲氧基乙烷、氯苯、 γ -丁内酯、二氧戊烷、环丁砜、硝基甲烷、二甲基硫化物、二甲基 Sufoxide、甲酸甲酯、3-甲基-2-oxdazolydinone、2-甲基四氢咪喃、3-propylsydonone、二氧化硫、磷酰氯、亚磷酰二氯、硫酰氯、以及它们的混合液。

对于这些溶剂，在使用前最好用活性氧化铝、分子筛、磷的五价氧化物或氯化钙进行脱水处理。取决于溶剂，也可以在包含碱金属的不活性气氛中进行蒸馏处理，除去湿气和杂质。

为了防止电解液泄露，最好使用固体电解质或固化电解质。作为固体电解质，可举出诸如包含 Li、Si、P 和 O 的氧化物的玻璃材料、和包含具有乙醚结构的有机高分子材料的高分子错体。作为固化电解质，可举出用凝胶剂将上述电解液凝胶化得到的固化电解质、作为凝胶剂，最好采用可吸附电解液的溶剂的有机高分子材料、或可吸附大量液体的多孔材料如硅胶。上述有机高分子材料可包括聚乙烯氧化物、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯腈。而且这些有机高分子材料优选具有交联结构。

上述隔片位于电池的负极 202 和正极 203 之间用来防止它们短路。在有些情况下还可用来保存电解液。其中保存有电解液的隔片具有离子传导体的作用。

该隔片应具有大量可允许锂离子通过的微孔，且不溶解于电解液，在电解液中稳定。所以该隔片可优选，例如玻璃、聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯之类、无纺片以及具有微孔的结构。另外，也可使用具有微孔的金属氧化物膜、或与金属氧化物复合的树脂膜。特别是在使用具有多层结构的金属氧化膜时，可有效地防止枝晶通过，由此可有效地防止正负极间短路。另外，若隔片采用难燃材料如氟树脂膜，或不可燃材料如玻璃，或金属氧化物膜时，可提高安全性。

(电池的形状结构)

本发明的二次电池和具体形状可以为扁平形、圆筒形、长方体形或薄片形。而电池的结构可以是例如单层式、多层式涡旋结构。其中，

涡旋式圆筒电池，将负极和正极夹着隔片进行卷绕，具有可增加电极面积、增大充放电时的电流等优点。而长方体形或薄片形电池具有可有效利用收存多个电池的装置的收存空间的优点。

下面，参照图3和图4详细描述电池形状的结构。图3是单层式扁平(钮扣型)电池的结构示意剖面图。图4是涡旋式圆筒电池的结构示意剖面图。这些锂电池，基本上与图2相同，具有负极、正极、离子导体(电解质和隔片)、电池壳体和输出端子。

图3和图4中，各标号意义分别如下：301和403是负极；303和406是正极；304和408是负极端子(负极帽或负极罐)；302和407是离子导体；306和410是气门；407是负极集电体；404是正极集电体；411是绝缘板；412是负极引线；413是正极引线；414是安全阀。

图3所示的扁平(钮扣型)二次电池中，具有正极材料层的正极303和具有负极材料层的负极301，夹着至少保存有电解液的隔片离子导体302层叠起来，将该叠层体收存在作为正极端子的正极罐305内正极侧，负极侧用作为负极端子的负极帽304覆盖。并在正极罐内的其它部分配置垫圈306。

图4所示的涡旋式圆筒形二次电池中，具有在正极集电体404上形成的正极(材料)层405的正极406，和具有在负极集电体401上形成的负极(材料)层402的负极403，通过夹持至少保存有电解液的隔片的离子导体407进行多次卷绕，形成圆筒状结构的叠层体。将该圆筒状结构的叠层体置于作为负极端子的负极罐408内。在负极罐408的开口部分侧设置作为正极端子的正极帽409。在负极罐内的其它部分设置垫圈410。圆筒状结构的电极叠层体通过绝缘板411与正极帽侧分隔开来。正极406通过正极引线413与正极帽409相连接，而负极403通过负极引线412与负极罐408相连接。在正极帽侧设置用来调整电池内部压力的安全阀414。

如前所述，负极301的活性材料层和负极403的活性材料层402，采用由上述本发明的非晶态合金粒子构成的层。

下面，说明图3和图4所示电池的组装方法的一例。

(1) 在负极(301、403)和已成形的正极(303、406)之间夹持隔片(302、407), 装入正极罐(305)或负极罐(408)中;

(2) 注入电解质, 然后把负极帽(304)或正极帽(409)与垫圈(306、410)组装起来;

(3) 将上述(2)得到的状态进行填隙处理, 完成二次电池。

另外, 在上述锂电池的材料制备和电池组装时, 优选在充分去除水气的干燥空气中或干燥的不活泼气体中进行。

下面说明上述二次电池的构成部件。

(绝缘封壳)

作为垫圈(306、410)的材料, 可使用例如氟树脂、聚酰亚胺树脂、聚砜树脂或各种橡胶。电池的封口方法, 除了图3或图4中的采用绝缘封壳的“填隙”之外, 还可以用玻璃封管、粘接剂、焊接、锡焊等方法。另外, 图4的绝缘板的材料可采用各种有机树脂材料或陶瓷。

(外壳)

电池的外壳包括电池的正极罐或负极罐(305, 408)、和正极帽或负极帽(304, 409)。作为外壳的材料, 最好用不锈钢。具体地, 还可采用包覆钛的不锈钢板、包覆铜的不锈钢板, 以及镀镍的不锈钢板。

图3中的正极罐(305)和图4中的负极罐(408)还可兼作电池壳体, 因此, 电池壳体最好也用不锈钢。但是, 在正极罐或负极罐不兼作电池外壳的情况下, 电池外壳的材料除不锈钢之外, 还可采用铁、锌等金属、聚丙烯等塑料, 或金属或玻璃纤维和塑料的复合材料。

(安全阀)

作为防止锂二次电池内部的压力过高时的安全对策, 设置了安全阀。作为安全阀, 可采用橡胶、弹簧、金属球或破裂箔等。

下面, 根据实施例对本发明进行更详细的说明。但是本发明并不仅仅限于这些实施例。

实施例 1

1. 作为负极构成材料的合金粉末(粒子)的制备:

将平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 的金属 Sn 粉末和平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 的钴粉末以 20:80 的元素比混合, 在中央化工机株式会社制造的 MB-1 型振动破碎机的铬钢(85%Fe-12%Cr-2.1%C-0.3%Si-0.3%Mn)制的 3 升容器中, 放入 100g 上述混合物和 12kg 直径 19mm 的硬钴球, 用氩气置换容器中的气体后, 振动 10 个小时以获得 Sn-Co 合金粉末。

用 X 射线显微分析(XMA)和感应耦合等离子体发光(ICP)分析来测量得到的粉末的成分。通过 ICP 分析测得, 只有不到 0.4at% 的以 Fe 为主的杂质, 所以得到的合金粉末基本上原料的成分。

另外, 用株式会社堀场制作所制的光学型粒度分布测量装置, 通过将试样超声波分散在水中, 分析了该合金粉末的粒度分布, 结果表明平均粒径为 $1.9\ \mu\text{m}$ 。

用 RIGAKU 株式会社制的 X 射线衍射装置 RINT2000 以 Cu 的 $K\alpha$ 射线为源对得到的合金粉末进行了广角 X 射线衍射分析。发现经振动破碎处理后, 在 $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ 的范围内有一半高宽值较大的峰。在 X 射线衍射图上有两个主峰, 分别在 $2\theta = 30.2^\circ$ 和 43.6° 处, 其半高宽分别为 1.3° 和 1.8° 。存在宽的峰表明有非晶态相。另外, 根据 X 射线衍射图上的峰的半高宽和衍射角用 Scherrer 公式算出的晶粒大小分别为 65\AA 和 49\AA 。得到的结果都示于表 1。

2. 电极结构体的制备:

将 91wt% 的上述得到的金属粉末、4wt% 的作为导电辅助材料的石墨粉末、2wt% 的作为粘接剂的羧甲基纤维素和 3wt% 的聚乙烯醇, 和作为溶剂的离子交换水搅拌混合, 得到浆状物质。将该浆状物质涂敷在 $18\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔的两侧, 干燥, 用辊压机加压成形得到电极材料层, 并制成在两侧有 $40\ \mu\text{m}$ 厚的密度约为 2.6g/cc 的电极材料层的电极结构体。

3. 二次电池的制作:

在该实施例中制作具有图 4 所示断面结构的 AA 尺寸(直径 13.9mm × 厚 50mm)的锂二次电池。下面, 参照图 4 说明电池的各组成部分的制作顺序和电池的组装, 从制作负极开始。

(1) 制作负极 403:

将上述 2 中制得的电极结构体, 切割成规定的大小, 通过点焊将具有引线片的镍箔与该电极连接, 得到负极 403。

(2) 制作正极 406:

(i) 将碳酸锂和碳酸钴以 1:2 的摩尔比混合得到混合物, 用 800℃ 的空气流对其热处理, 得到锂钴氧化物粉末;

(ii) 将上述(i)中得到的锂钴氧化物粉末, 与 3wt% 的乙炔黑碳材料粉末和 5wt% 的聚偏氟乙烯混合后, 加入 N-甲基吡咯烷酮, 搅拌得到浆料;

(iii) 将上述(ii)中得到的浆料涂敷在厚为 20 μm 的铝箔集电体 404 上, 并干燥, 在集电体 404 上形成干燥的正极活性物质层 405。然后用辊压机将正极活性物质层 405 的厚度调整为 90 μm。然后将其切割成规定的大小, 用超声波焊接机使铝箔的引线片与集电体 404 连接, 并在 150℃ 下减压干燥。由此制得正极 406。

(3) 制备电解液:

(i) 将充分去除了水分的碳酸乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)等量混合, 制成溶剂;

(ii) 在上述(i)中的溶剂中, 溶解 1M(摩尔/升)的四氟硼化锂(LiBF₄), 制成电解液。

(4) 隔片:

作为隔片, 采用厚 25 μm 的具有微孔的聚乙烯片。在下面的工序中注入电解液, 用该隔片的微孔保存电解液, 可起到离子导体 407 的作用。

(5) 电池的组装:

组装全部在水分控制在露点为 -50℃ 以下的干燥气氛中进行。

(i) 将隔片夹在负极 403 和正极 406 之间, 以隔片/正极/隔片/负极/隔片的方式卷绕起来, 插入由包覆钛的不锈钢板制成的负极罐 408 中;

(ii) 然后, 将负极引线 412 点焊到负极罐 408 的底部。在负极罐的

上部用柱头(necking)装置形成柱头, 将正极引线 413 用超声波焊机焊在正极帽 409 上, 在正极帽 409 上附有聚丙烯制的垫圈 410;

(iii) 将电解液注入上述(ii)得到的结构中, 然后将正极帽 409 放在其上, 并用填缝机将正极帽 409 和负极罐 408 密封。至此完成了锂二次电池。

而且, 该电池是正极容量比负极容量大的负极容量控制型电池。

电池性能评价

对本实施例中得到的锂二次电池, 通过以下述方式充放电, 评价了电池的容量、充放电电量效率和充放电循环寿命等特性。

(1) 容量试验:

通过如下所述的充放电循环进行容量测试。在第一次充电中, 恒定充电电流的值是以从该锂二次电池的正极活性物质计算的电量为基准得到的 0.1C (即充电电流值为电量/时间的 0.1 倍), 电压达到 4.2V 后停止充电, 充电时间为 10 小时。然后停顿 10 分钟, 进行放电, 以 0.1C (电量/时间的 0.1 倍) 的恒定电流放到电池电压为 2.8V 为止。然后, 停顿 10 分钟开始下一个循环, 重复三次。根据第三次循环中的放电电量来评价电池容量。

(2) 充放电电量效率:

以下述方式求出充放电电量效率。即, 把进行上述容量试验时的放电电量对充电电量的比值, 作为充放电电量效率进行评价。

(3) 循环寿命:

以下述方式评价充放电循环寿命。以在上述容量试验中得到的第三次循环的放电电量为基准, 以 0.5C (容量/时间的 0.5 倍) 的恒定电流进行充放电, 停顿 10 分钟后开始下一个循环, 以电池容量小于 60% 时的充放电循环次数作为电池的充放电循环寿命。

另外, 在上述评价中, 充电时的截止电压是 4.5V, 放电时的截止电压是 2.5V。所得的评价结果示于表 1。

实施例 2~6 和比较例 1~2

如表 1 和 2 所示, 除改变金属 Sn 粉末和 Co 粉末的元素比之外,

用与实施例 1 同样的方法施加振动破碎来制备 Sn-Co 合金粉末。

将得到的各 Sn-Co 合金粉末, 用与实施例 1 相同的方法制作负极, 并进一步制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池, 用与实施例 1 相同的评价方法, 评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。

图 5 是实施例 3 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图; 图 6 是实施例 4 的的振动破碎处理后的 X 射线衍射图。

图 7 是实施例 4 中制备的非晶态 Sn-Co 合金粉末的粒度分布测量结果, 可看出平均粒径(中值)为约 $2\mu\text{m}$ 。

与实施例 1 同样地测得的这些结果都示于表 1 和表 2。另外, 表 1 和表 2 中还示出了各合金粉末中的 Sn 含量。

表 1 和表 2 示出在实施例 1~6 和比较例 1~2 中制备的非晶态 Sn-Co 合金粉末的组成和 X 射线衍射数据、用合金粉末制作的电极在上述容量试验中得到的容量、具有用合金粉末制作的负极和用钴锂氧化物(LiCoO_2)制作的正极的锂二次电池的充放电电量效率和循环寿命。

从表 1 的结果可看出, 在其负极活性物质(负极材料)采用含锡的非晶态合金粉末的锂二次电池中, 随 Sn 的含量增加, 充放电电量效率和充放电容量增加。但是, 如果 Sn 含量过大, 进行非晶化所必需的粉碎处理时间增加, 且非晶态化不容易发生, 从而降低充放电循环寿命。

综合考虑充放电电量效率、充放电容量、充放电循环寿命, Sn 含量优选为 20~80wt%, 更优选为 30~70wt%。

另外, 虽然这里没有示出, 对于除钴之外的其它过渡金属元素的合金, 也具有同样的结果。

表 1

Sn _x -Co _y	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
组成 x	18	20	30	42.8
y	82	80	70	57.2
制备条件	振动破碎机	振动破碎机	振动破碎机	振动破碎机
处理时间(h)	10h	10h	15h	15h
峰 1 的 2θ (度)	30.4	30.2	30.1	30.1
峰 1 的半高宽(度)	宽	1.3	1.5	1.8
峰 1 的晶粒大小 Δ	~ 0	65	57	47
峰 2 的 2θ (度)	43.6	43.6	43.6	43.6
峰 2 的半高宽(度)	1.8	1.8	2.0	2.4
峰 2 的晶粒大小 Δ	49	49	45	38
充放电效率第 1 次	32	53	67	67
充放电效率第 3 次	91	93	97	97
放电容量 mAh/g	130	190	220	240
归一化循环寿命	1.0	2.5	2.8	2.9

表 2

Sn _x -Co _y	比较例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 2
组成 x	61	70	80	82
y	39	30	20	18
制备条件	振动破碎机	振动破碎机	振动破碎机	振动破碎机
处理时间(h)	30h	30h	45h	45h
峰 1 的 2θ (度)	35.3	35.3	35.3	30.4
峰 1 的半高宽(度)	1.0	0.9	0.8	0.6
峰 1 的晶粒大小 Δ	92	97	108	143
峰 2 的 2θ (度)	44.8	44.7	43.6	43.6
峰 2 的半高宽(度)	1.6	1.3	1.0	0.7
峰 2 的晶粒大小 Δ	58	69	89	128
充放电效率第 1 次	82	82	84	85
充放电效率第 3 次	98	98	99	98
放电容量 mAh/g	380	400	410	410
归一化循环寿命	3.5	3.0	2.4	1.6

注：(1) ICP 分析结果表明，振动破碎时混入的以 Fe 为主的杂质少于 0.4at%；

(2) 循环寿命按比较例 1 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化；

(3) 制备时使用的振动破碎机采用中央化工机(株)制造的 Model MB-1.

实施例 7~8 和比较例 3~4

上面已经说明, 本发明的锂二次电池采用的负极电极材料的合金粒子具有基本为非化学计量比的成分。

如表 3 和表 4 所示, 除了改变金属 Sn 粉末和 Co 粉末的元素比之外, 用与实施例 1 同样的方法通过振动破碎机振动制备 Sn-Co 合金粉末。

将得到的各 Sn-Co 合金粉末, 用与实施例 1 相同的方法制作负极, 并进一步制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池, 用与实施例 1 相同的评价方法, 评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。将得到的评价结果与上述实施例 3 和 4 的评价结果一同示于表 3 和表 4 之中。

图 8~11 是各预定合金粉末的 X 射线衍射图。即图 8 是实施例 7 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图; 图 9 是实施例 8 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图; 图 10 是比较例 3 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图; 图 11 是比较例 4 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图。

得到的组成和 X 射线衍射数据与上述实施例 3 和 4 的评价结果一同示于表 3 和表 4 之中。

在比较例 3 中, 制备金属粉末时采用气体雾化器。下面描述气体雾化器的处理条件。将平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的金属 Sn 粉末和平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的 Co 粉末以 20:80 的元素比混合, 将得到的混合物导入气体雾化器的坩埚内, 将坩埚内部抽真空并用氩气置换。形成氩气气氛之后, 使上述混合物在坩埚内熔化成熔融状态, 用雾化法以氩气为雾化气进行处理, 获得合金粉末。测量其平均粒径, 结果为 $7\mu\text{m}$ 。

另外, 如上所述, 众所周知, Sn-Co 合金中的 Sn_2Co_3 、 SnCo 、和 Sn_2Co 都是金属间化合物。这些金属间化合物的 Sn 和 Co 的原子比都是简单的整数比。

表 3 和表 4 示出与上述金属间化合物相同的或不同的比率的、

在实施例 3、4、5、7、8 和比较例 3、4 中制备的非晶态 Sn-Co 合金粉末的组成和 X 射线衍射数据、用合金粉末制作的电极在上述容量试验中得到的容量、具有用合金粉末制作的负极和用钴锂氧化物(LiCoO_2)制作的正极的锂二次电池的充放电电量效率和循环寿命。另外, 实施例 7 的 Sn-Co 合金粉末的组成与 Sn_2Co 的组成接近。

从表 3 和表 4 的结果可看出, 组分比越是偏离金属间化合物的组分比即化学计量比, 越容易非晶态化, 循环寿命越长。另外, 虽然这里没有示出, 对于除钴之外的其它过渡金属元素的合金, 也具有同样的结果。

表 3

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	比较例 3	实施例 7	实施例 4
组成 x	2	67	61
y	3	33	39
制备条件	气体雾化器	振动破碎机	振动破碎机
处理时间(h)		30h	30h
峰 1 的 2θ (度)	30.4	35.3	35.3
峰 1 的半高宽(度)	0.28	0.53	0.95
峰 1 的晶粒大小 \AA	307	166	92
峰 2 的 2θ (度)	32.7	43.6	44.8
峰 2 的半高宽(度)	0.3	0.6	1.6
峰 2 的晶粒大小 \AA	346	154	58
充放电效率 1 次	71	80	82
充放电效率 3 次	98	97	98
放电容量 mAh/g	177	390	380
循环寿命	1.0	3.8	4.6

表 4

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	实施例 8	比较例 4	实施例 3
组成 x	57.1	1	42.8
y	42.9	1	57.2
制备条件	振动破碎机	振动破碎机	振动破碎机
处理时间(h)	30h	15h	15h
峰 1 的 2θ (度)	28.4	35.4	30.1
峰 1 的半高宽(度)	0.66	0.53	1.84
峰 1 的晶粒大小 \AA	130	166	47
峰 2 的 2θ (度)	44.7	44.9	43.6
峰 2 的半高宽(度)	0.7	0.7	2.4
峰 2 的晶粒大小 \AA	136	137	38
充放电效率 1 次	75	70	67
充放电效率 3 次	97	97	97
放电容量 mAh/g	280	240	240
循环寿命	4.6	2.7	3.7

注：循环寿命按比较例 3 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化。

实施例 9

下面描述本发明的锂二次电池采用的负极用极材料的合金粒子的非晶态化，以及其负极使用该电极材料的锂二次电池的性能。

如表 5 所示，除改变金属 Sn 粉末和 Co 粉末的元素比之外，用与实施例 1 同样的方法制备 Sn-Co 合金粉末。

将得到的各 Sn-Co 合金粉末，用与实施例 1 相同的方法制作负极，并进一步制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池，用与实施例 1 相同的评价方法，评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。得到的结果与实施例 4 的结果一起示于表 5 中。

图 12 是实施例 9 和 4 的振动破碎处理后的 X 射线衍射图。

表 5 示出在本实施例 9 和实施例 4 中，在不同制备条件下制备的非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化程度，和在二次电池中使用该合金粉末

时的电池性能。

从表 5 的结果可看出，如果 Sn 含量基本相同，促进非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化可以延长电池的充放电循环寿命。对于根据循环寿命和衍射角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ 内的峰 2 的半高宽算出的晶粒尺寸，比 $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ 内的峰 1 的情况具有更大的相关性。

另外，虽然这里没有示出，对于除钴之外的其它过渡金属元素的合金，也具有同样的结果。

表 5

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	实施例 9	实施例 4
加入的比率 原子比	Sn : Co =61 : 39	Sn : Co =61 : 39
组成	$\text{Sn}_{61}\text{Co}_{39}$	$\text{Sn}_{61}\text{Co}_{39}$
制备条件 处理时间(h)	振动破碎机 10h	振动破碎机 30h
峰 1 的 2θ (度)	35.3	35.3
峰 1 的半高宽(度)	0.9	1.0
峰 1 的晶粒大小 \AA	101	92
峰 2 的 2θ (度)	43.6	44.8
峰 2 的半高宽(度)	1.0	1.6
峰 2 的晶粒大小 \AA	87	58
归一化循环寿命	1.0	1.7
参照图	图 12	图 12

注：(1) ICP 分析结果表明，混入的以 Fe 为主的杂质少于 0.4at%；

(2) 循环寿命按实施例 9 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化。

实施例 10 和 11

下面描述本发明的锂二次电池采用的负极用电极材料的合金粒子的非晶态化，以及其负极使用该电极材料的锂二次电池的性能。

如表 6 所示，将平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的金属 Sn 粉末和平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的钴粉末以 60 : 40 的元素比混合，在德国 Fritch 公司制造的 P -

5 行星型球磨机 的不锈钢 (85.3%Fe-18%Cr-9%Ni-2%Mn-1%Si-0.15%S-0.07%C) 制的 45cc 容器中, 放入 5g 上述混合物和 12 个直径 15mm 的不锈钢球, 用氩气置换容器中的气体后加上盖, 以加速度 17G 振动 4 个小时 (实施例 10) 或 10 个小时 (实施例 11) 以获得 Sn-Co 合金粉末。

用 X 射线显微分析(XMA)测量得到的粉末的成分。XMA 的分析结果表明, 行星球磨机的容器和球的成分根据处理条件不同而混入。

以 Cu 的 $K\alpha$ 射线为源对得到的合金粉末进行了广角 X 射线衍射分析。图 13 示出行星球磨机处理后的实施例 10 和实施例 11 的金属粉末的 X 射线衍射图。可以看出, 随着行星球磨处理时间的增长, 半高宽增宽。

将得到的各 Sn-Co 合金粉末, 用与实施例 1 相同的方法制作负极, 并进一步制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池, 用与实施例 1 相同的评价方法, 评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。结果示于表 6。

表 6 示出在本实施例 10 和实施例 11 中, 在不同制备条件下制备的非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化程度, 和在二次电池中使用该合金粉末时的电池性能。

从表 6 的结果可看出, 如果 Sn 含量基本相同, 促进非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化可以延长电池的充放电循环寿命。对于根据循环寿命和衍射角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ 内的峰 2 的半高宽算出的晶粒尺寸, 比 $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ 内的峰 1 的情况具有更大的相关性。

另外, 虽然这里没有示出, 对于除钴之外的其它过渡金属元素的合金, 也具有同样的结果。

表 6

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	实施例 10	实施例 11
加入的比率 原子比	Sn : Co=60 : 40	Sn : Co=60 : 40
XMA 组成	$\text{Sn}_{51.9}\text{Co}_{36.7}\text{Fe}_{8.3}\text{Cr}_{2.1}$	$\text{Sn}_{45.9}\text{Co}_{35.5}\text{Fe}_{14.6}\text{Cr}_{3.8}$
制备条件	行星式球磨机	行星式球磨机
处理时间(h)	17G 4h	17G 10h
峰 1 的 2θ (度)	35.5	33.8
峰 1 的半高宽(度)	0.8	0.9
峰 1 的晶粒大小 \AA	110	98
峰 2 的 2θ (度)	44.7	44.5
峰 2 的半高宽(度)	0.9	1.3
峰 2 的晶粒大小 \AA	104	68
归一化循环寿命	1.0	1.2
参照图	图 13	图 13

注：(1) 循环寿命按实施例 10 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化；

(2) 制备时的行星球磨机是德国 Fritch 公司制造的行星球磨机

P-7。

实施例 12 ~ 15

下面描述本发明的锂二次电池采用的负极用电极材料的合金粒子的非晶态化，以及其负极使用该电极材料的锂二次电池的性能。

如表 7 和表 8 所示，以金属 Sn 粉末、Co 粉末和碳粉末为原料，用行星式球磨机或旋转粉碎机制得 Sn-Co 合金粉末。

将得到的各 Sn-Co 合金粉末，用与实施例 1 相同的方法制作负极，并进一步制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池，用与实施例 1 相同的评价方法，评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。结果示于表 7 和 8。

图 14 示出实施例 12 的行星球磨机处理后的 X 射线衍射图、实施

例 13 的行星球磨机处理后的 X 射线衍射图、实施例 14 的行星球磨机处理后的 X 射线衍射图、以及实施例 15 的旋转破碎和行星球磨机处理后的 X 射线衍射图。结果示于表 7 和 8。

表 7 和 8 示出在本实施例 12~15 中, 在不同制备条件下制备的非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化程度, 和在二次电池中使用该合金粉末时的电池性能。

图 15 是下面实施例 12~15 中的锂二次电池在 1C 时的充放电寿命曲线;

从表 7 和 8 的结果可看出, 如果 Sn 含量基本相同, 促进非晶态 Sn 合金粉末的非晶态化可以延长电池的充放电循环寿命。根据循环寿命和衍射角 $2\theta = 42^\circ \sim 45^\circ$ 内的峰 2 的半高宽算出的晶粒尺寸比 $2\theta = 28^\circ \sim 36^\circ$ 内的峰 1 的情况具有更大的相关性。

另外, 虽然这里没有示出, 对于除钴之外的其它过渡金属元素的合金, 也具有同样的结果。

表 7

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	实施例 12	实施例 13
加入的比率 原子比	Sn : Co : C= 40.5 : 53.9 : 5.6	Sn : Co : C= 40.5 : 53.9 : 5.6
组成	未测定	未测定
制备条件 处理时间(h)	行星式球磨机 17.5G × 2h	环状介质旋转粉碎机 1500rpm × 1h
峰 1 的 2θ (度)	30.4	35.6
半高宽(度)	0.8	0.7
晶粒大小 \AA	111	118
峰 2 的 2θ (度)	43.3	44.4
半高宽(度)	1.7	1.8
晶粒大小 \AA	54	51
归一化循环寿命	1.0	2.0
参照图	图 14,15	图 14,15

表 8

$\text{Sn}_x\text{-Co}_y$	实施例 14	实施例 15
加入的比率 原子比	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6	$\text{Sn} : \text{Co} : \text{C} =$ 40.5 : 53.9 : 5.6
组成	未测定	未测定
制备条件 处理时间(h)	环状介质施转粉碎机 1800rpm × 1h	环状介质施转粉碎机 1500rpm × 1h 行星式球磨机 17.5G × 2h
峰 1 的 2θ (度)	30.8	太宽而不能测量
半高宽(度)	1.05	-
晶粒大小 $\overset{\circ}{\text{A}}$	82	- 0
峰 2 的 2θ (度)	43.9	太宽而不能测量
半高宽(度)	1.8	-
晶粒大小 $\overset{\circ}{\text{A}}$	46	- 0
归一化循环寿命	2.7	9.5
参照图	图 14,15	图 14,15

注：(1) 循环寿命按实施例 12 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化；

(2) 制备时的行星球磨机是德国 Fritch 公司制造的行星球磨机 P-7，环状介质旋转粉碎机采用奈良机械制作所的 MICROS。

比较例 5

除了用 5wt% 的聚偏氟乙烯(PVDF)代替实施例 10 中的 2wt% 的羧甲基纤维素(CMC)和 3wt% 的聚乙烯醇(PVA)，并用 N-甲基-2-吡咯烷酮代替水作溶剂外，用与实施 10 相同的方法形成负极，并制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池，用与实施例 1 相同的评价方法，评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。将得到的评价结果与上述实施例 10 的评价结果一同示于表 9 之中。

表 9 示出把实施例 10 中的电极的水溶性高分子粘接剂换成聚偏氟乙烯(PVDF)后的比较例 5 的电池特性的比较情况。

从表 9 的结果可看出,与采用氟树脂系的粘接剂相比,在用非晶态合金粉末形成负极时若采用水溶性高分子系的粘接剂,可以延长电池的充放电循环寿命。其原因在于:与现有的采用石墨等碳材料的负极相比,Sn 合金粉末在充电因与锂合金化而膨胀,且比碳材料更难于吸收电解液,若采用水溶性高分子系的粘接剂,则金属粉末的结合力提高,且可以形成保液率高的多孔活性物质层(电极材料层)。

表 9

Sn _x -Co _y	实施例 10	比较例 5
加入的比率原子比	Sn : Co=60 : 40	Sn : Co=60 : 40
XMA 组成	Sn _{51.9} Co _{36.7} Fe _{8.3} Cr _{2.1}	Sn _{51.9} Co _{36.7} Fe _{8.3} Cr _{2.1}
制备条件 处理时间(h)	行星式球磨机 17G × 4h	行星式球磨机 17G × 4h
形成电极材料层的粘接剂	CMC : 2wt% PVA : 3wt%	PVDF : 5wt%
充放电效率第 1 次	76	15
充放电效率第 3 次	98	23
归一化循环寿命	1.0	0.05

注:循环寿命按实施例 10 的寿命的循环次数为 1.0 进行归一化。

实施例 16

(具有非晶态相的其它合金粉末的评价)

作为用于本发明的电极结构体的其它合金,用与实施例 1~15 相同的方法制备下表 10 和 11 中的材料。对其进行 X 射线分析,求出峰的半高宽、晶粒尺寸。并用这些合金材料形成负极,制作锂二次电池。对得到的各锂二次电池,用与实施例 1 相同的评价方法,评价了它们的通过充放电得到的容量、充放电电量效率和循环寿命。将得到的评价结果示于表 10 和 11 之中。

图 16~36 是各试样的合金材料在经行星式球磨处理后的 X 射线衍

射图。

图 16 是实施例 16 的 1 号材料、图 17 是实施例 16 中的 2 号材料、图 18 是实施例 16 中的 3 号材料、图 19 是实施例 16 中的 4 号材料、图 20 是实施例 16 中的 5 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱；

图 21 是实施例 16 中的 7 号材料、图 22 是实施例 16 中的 8 号材料、图 23 是实施例 16 中的 9 号材料、图 24 是实施例 16 中的 11 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱；

图 25 是实施例 16 中的 16 号材料、图 26 是实施例 16 中的 17 号材料、图 27 是实施例 16 中的 18 号材料在行星式球磨机中处理前和后的 X 射线衍射图谱；

图 28 是实施例 16 中的 20 号材料、图 29 是实施例 16 中的 21 号材料、图 30 是实施例 16 中的 22 号材料、图 31 是实施例 16 中的 24 号材料、图 32 是实施例 16 中的 25 号材料、图 33 是实施例 16 中的 26 号材料、图 34 是实施例 16 中的 27 号材料、图 35 是实施例 16 中的 28 号材料、图 36 是实施例 16 中的 29 号材料在行星式球磨机中处理后的 X 射线衍射图谱。

表 10 和 11 示出除在表 1~9 中制备的以外的各种非晶态 Sn 合金粉末的特性。在这些表中，示出了对应于 X 射线衍射峰的半高宽和算出的晶粒尺寸、第三个循环的充放电电量效率、和采用用各合金粉末制得的负极的二次电池的寿命，这些寿命值是以 3 号合金粉末的二次电池的寿命为 1.0 进行归一化后的值。

表 10

No.	原料配比 (原子比率)	峰衍射角 2θ (度)	半高宽 (度)	晶粒大小 Å	充放电效率 %	归一化循 环寿命
1	Sn ₃₅ Ni ₆₅	30.3	1.1	125	97	5.2
2	Sn ₃₅ Cu ₆₅	30.0	0.5	123	95	6.2
3	Sn _{43.8} Bi _{16.2} Co ₄₀	27.1	0.2	431	84	1.0
4	Sn ₄ Co ₅ Li ₃ N	35.0	1.0	92	86	5.0
5	Sn _{35.6} Co _{47.5} C _{4.9} Mg _{12.0}	43.3	2.31	50	100	26.2
6	Sn _{59.7} Co ₃₀ Fe _{10.3}	35.4	0.7	144	98	12.5
7	Sn ₆₀ Co _{30.2} Ni _{9.9}	43.3	1.1	68	98	13.2
8	Sn _{60.4} Co _{30.4} Cu _{9.2}	43.2	1.4	65	98	28.7
9	Sn _{59.9} Co _{30.1} Ti ₁₀	43.4	2.3	40	99	15.5
10	Sn _{62.1} Co _{31.3} Zr _{6.6}	44.7	1.1	85	98	10.5
11	Sn _{62.1} Co _{30.2} Nb _{9.8}	35.3	0.5	174	98	12.5
12	Sn _{60.4} Co _{30.4} Mo _{9.2}	35.32	0.6	177	99	8.5
13	Sn _{59.9} Co _{30.2} Ag _{9.9}	35.3	0.59	173	99	15.0
14	Sn _{52.6} Co _{26.5} Mg _{20.9}	35.4	0.6	169	100	20.0

表 11

No.	原料配比 (原子比率)	峰衍射角 2θ (度)	半高宽 (度)	晶粒大小 Å	充放电效率 %	归一化循 环寿命
15	Sn _{46.8} Co _{23.6} Si _{29.7}	35.3	0.4	248	99	7.5
16	Sn _{55.9} Co _{28.1} Ni _{12.0} P _{4.0}	35.3	0.7	144	98	15.0
17	Sn _{55.2} Co _{27.8} Fe _{11.7} P _{5.3}	35.7	0.7	140	98	13.5
18	Sn _{1.1} Fe _{3.0} C _{1.0}	44.8	1.3	89	100	7.8
19	Sn _{33.6} Co _{44.9} C _{4.7} Li _{16.8} Al _{16.8}	43.7	1.8	64	99	11.5
20	Sn ₄₃ Co ₄₂ La ₁₅ C ₅	44.0	2.5	36	100	27.5
21	Sn _{57.1} Co _{38.1} Zn _{4.8}	44.9	1.1	106	98	15.0
22	Sn _{6.0} Fe _{3.0} Co _{1.0}	44.5	1.1	61	98	11.0
23	Sn _{5.0} Cu _{3.0} Zr _{2.0}	37.6	10	9	98	10.0
24	Sn ₆₀ Cu ₁₁ Zr ₂₆ Al ₃	38.9	8.0	11	99	18.7
25	Sn _{57.4} Cu _{10.5} Zr _{24.9} Al _{2.9} C _{4.4}	42.5	3.4	26	99	20.0
26	Sn ₆₀ Cu ₂₄ Nb ₁₆	42.2	1.5	61	98	15.7
27	Sn ₆₀ Ni _{16.6} Fe _{16.6} B _{6.8}	43.7	1.1	81	98	15.0
28	Sn ₆₀ Ni ₂₅ Nb ₁₅	43.6	1.7	52	98	14.1
29	Sn ₆₀ Co ₂ CuAl ₃	43.5	1.6	56	99	27.3

制备合金的装置主要采用行星式球磨机。作为原料，除 3 号采用 Sn₇₃Bi₂₇ 合金、4 号采用 Li₃N 合金、19 号采用 Li₅₀Al₅₀ 合金外，都采用纯金属粉末作原料。

在上述表中未示出制备的合金粉末的组成的分析值，但由于制备过程中使用的行星式球磨机的容器和球用不锈钢制作，所以在合金粉末中会混入以 Fe 为主、其次是 Ni 和 Cr 的杂质。在原料中采用易与氧结合的 Zr 和 Ti 的情况下，从上述不锈钢材料的成分中混入的杂质量还要增加。在 24 号的情况下用 XMA 分析，其成分因试样位置不同而有所不同，基本上是 $\text{Sn}_{36.0}\text{Cu}_{7.1}\text{Zr}_{18.0}\text{Al}_{9.8}\text{Fe}_{19.8}\text{Cr}_{5.9}\text{Ni}_{2.9}\text{Mn}_{0.5}$ 。

从表 10 和 11 的结果可看出，通过选择除 Sn 之外的元素的种类和比例，可以减小晶粒尺寸，促进非晶态化，从而可以延长锂二次电池的充放电循环寿命。

实施例 17

在本实施例中，电极采用实施例 16 等中的用根据本发明制备的非晶态 Sn 合金粉制作的电极，反电极(另一电极)采用金属锂，电解液采用与上述实施例 1 相同的 1M 的 $\text{LiBF}_4/\text{EC-DMC}$ 电解液，隔片采用厚 $25\mu\text{m}$ 的多微孔聚丙烯膜和厚 $70\mu\text{m}$ 的聚丙烯无纺布，形成电池，进行充放电，测量每单位重量电极材料层的最大电极容量。

将得到的结果示于下表 12。

表 12

	合金粉末的元素组成比	电极层单位重量的最大容量 mAh/g
表 10 中 6 号 (实施例 16)	$\text{Sn}_{59.7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{10.3}$	490
实施例 9	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{40}$	520
表 10 中 7 号	$\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.2}\text{Ni}_{9.9}$	280
表 10 中 8 号	$\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Cu}_{9.2}$	420
表 10 中 9 号	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.1}\text{Ti}_{10}$	470
表 10 中 10 号	$\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{31.3}\text{Zr}_{6.6}$	410
表 10 中 11 号	$\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{30.2}\text{Nb}_{9.8}$	470
表 10 中 12 号	$\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Mo}_{9.2}$	470
表 10 中 13 号	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{Ag}_{9.9}$	440
-	$\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{C}_{9.9}$	550
表 11 中 15 号 (实施例 16)	$\text{Sn}_{46.8}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$	700

现在市场上可得到的锂离子二次电池的负极材料中采用的石墨的理论容量为 372mAh/g 左右, 而单位重量的由石墨构成的电极材料层的容量为 300mAh/g 左右。因此, 可以看出表 10 中除 7 号以外的材料的容量是相当高的。

作为参考, 在图 37、图 38 和图 39 中分别示出表 10 中 1 号、表 10 中 2 号和实施例 2 的二次电池的充放电曲线。

另外, 图 40 示出比较例 6 的二次电池的充放电曲线, 该电池的负极采用如下述条件制作的、在铜箔上用电镀形成的金属 Sn 电极。

本发明的任何一个电池与采用金属 Sn 电极的电池相比, 都具有更加平滑的充放电曲线。

(比较例 6 的电镀金属 Sn 电极的制作)

以用乙酮和异丙醇脱脂清洗并干燥后的厚 $18\mu\text{m}$ 的铜箔作阴极, 以 Sn 板作阳极, 设置阴极和阳极的间隔为 6cm, 将其置于下列成分的不含硫酸铜的电解液中, 液温 25°C , 搅拌, 在阴极和阳极之间施加直流电场, 阴极电流为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 以 $20\text{C}/\text{cm}^2$ 通电, 通过电镀形成由金属 Sn 构成的层 102。此时阴极和阳极间的电压为 1V。

(电解液成分)

硫酸锡: 40g/l; 硫酸: 60g/l; 凝胶: 2g/l; 溶剂: 水。

将上述得到的形成了金属 Sn 的铜箔水洗, 然后置于溶有 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中, 在 60°C 液温下处理 60 秒, 水洗, 在 150°C 下低压干燥, 制成电极结构体。

得到的由金属 Sn 构成的电极材料层的厚度约为 $40\mu\text{m}$ 。所得的电镀层的 X 射线衍射峰就是金属 Sn 的峰, 其半高宽狭窄, 表明具有晶态相。

(对因锂的电化学插入和脱离导致的膨胀的分析)

将得到的上述电极结构体作阴极, 锂金属作阳极, 电解液是在碳酸乙酯和碳酸二甲酯的 1:1 混合溶液中溶有 1M(摩尔/升)四氟硼化锂 (LiBF_4) 的溶液, 以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阴极电流密度通电 1.5 小时, 使阴极与在其上析出的锂合金化(锂插入反应), 然后以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的阴极电流溶

解(锂脱离反应)至 1.2V (v.s. Li/Li⁺)。测量电极结构体的材料层的厚度增加量, 来评价锂的插入和脱离后的膨胀比例。

表 13 是, 采用本发明的实施例中制得的电极和作为反电极的金属锂电极, 以上述实施例中制得的 1M 的 LiBF₄/EC-DMC 电解液作电解液, 以厚 25 μm 的多微孔聚丙烯膜和厚 70 μm 的聚丙烯无纺布作隔片, 制成电池, 进行充放电, 测量电极厚度的增加量, 以采用 Sn 金属粉末的比较例 6 的电极膨胀率为 1.0, 进行归一化而算出的采用非晶态 Sn 合金粉末的各电极的膨胀率。

从表中可看出, 采用本发明的非晶态 Sn 合金粉末的电极即使在反复充放电时, 其在厚度方向的膨胀也很小。

表 13

实施例/比较例	膨胀率之比
表 10 中 1 号/比较例 6	0.30
实施例 2/比较例 6	0.41
表 10 中 2 号/比较例 6	0.64
表 10 中 4 号/比较例 6	0.32
表 11 中 19 号/比较例 6	0.23
表 10 中 5 号/比较例 6	0.25
比较例 3/比较例 6	0.68
实施例 15/比较例 6	0.35

如上详述, 根据本发明, 可提供一种电极结构体, 其可解决在利用锂氧化还原反应的锂二次电池中, 负极因反复充放电而膨胀、集电能力低和充放电循环寿命不能延长的问题。还可提供一种循环寿命长、放电曲线平滑、高容量、高能量密度的二次电池。

图1(a)

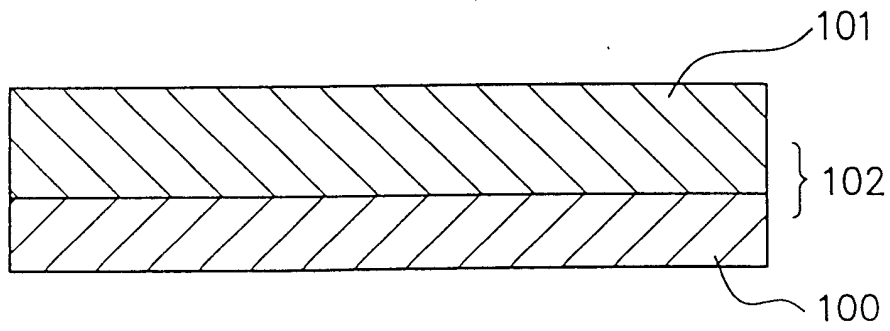


图1(b)

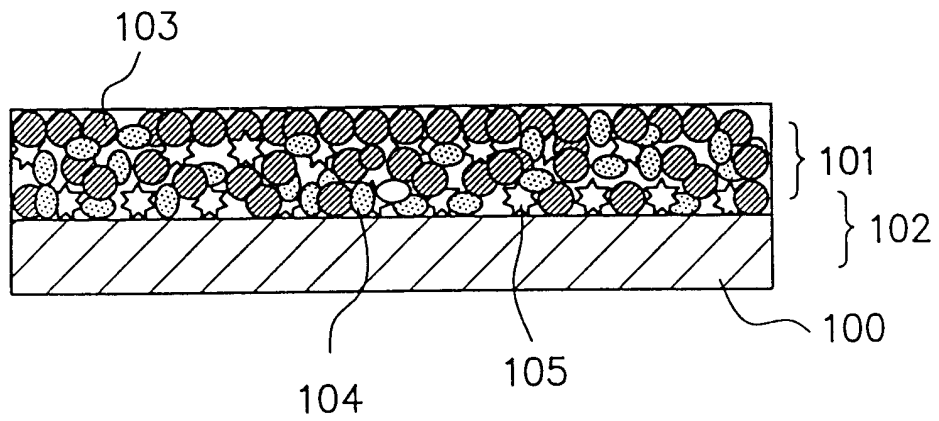


图2

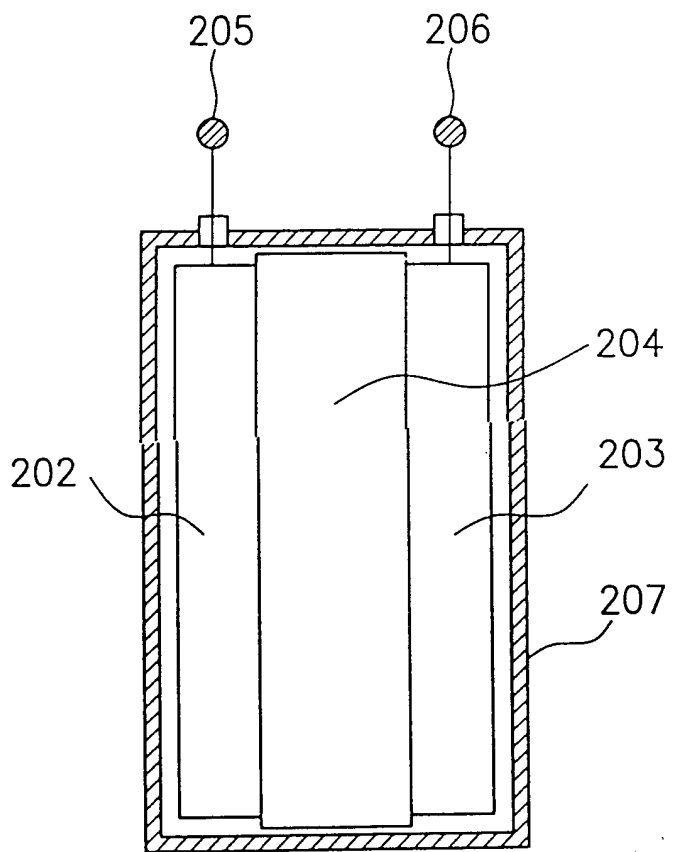


图3

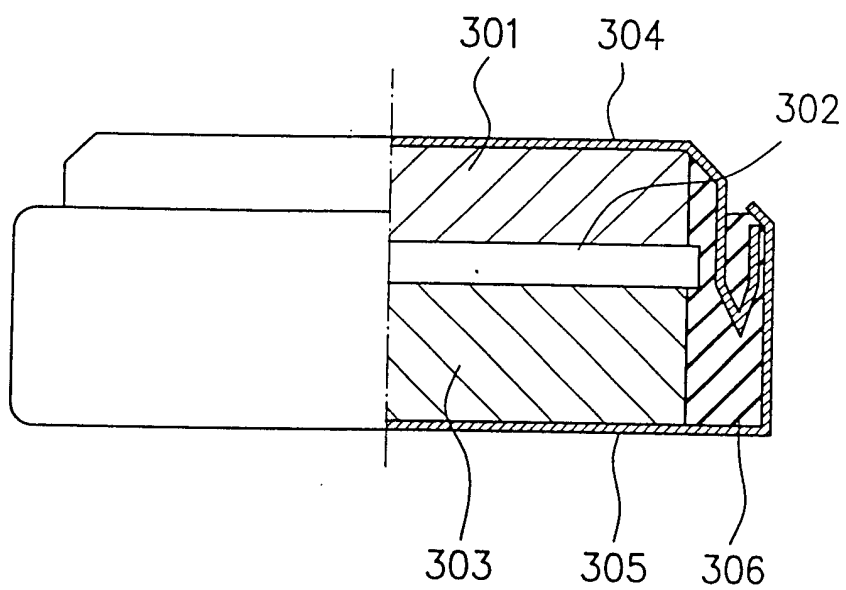


图4

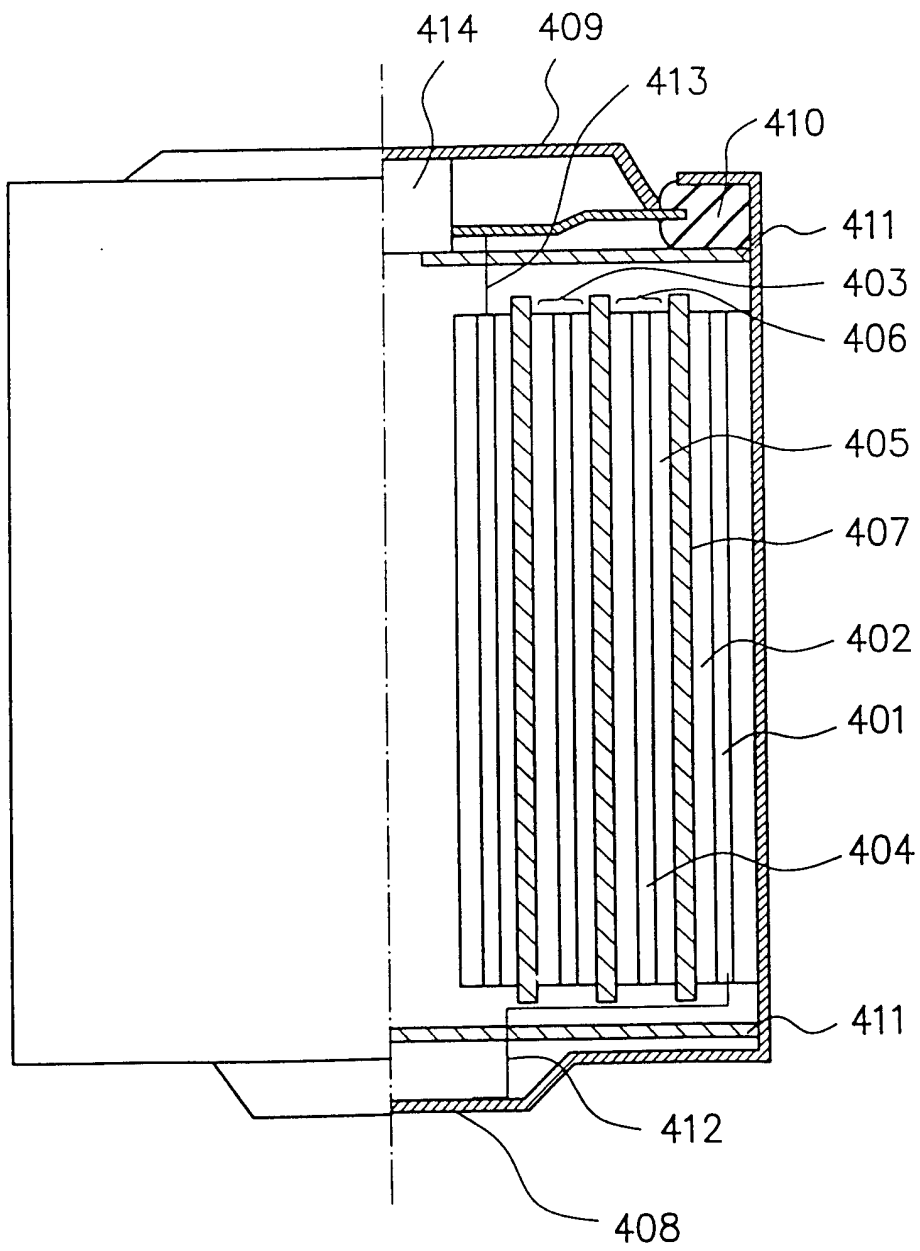


图5

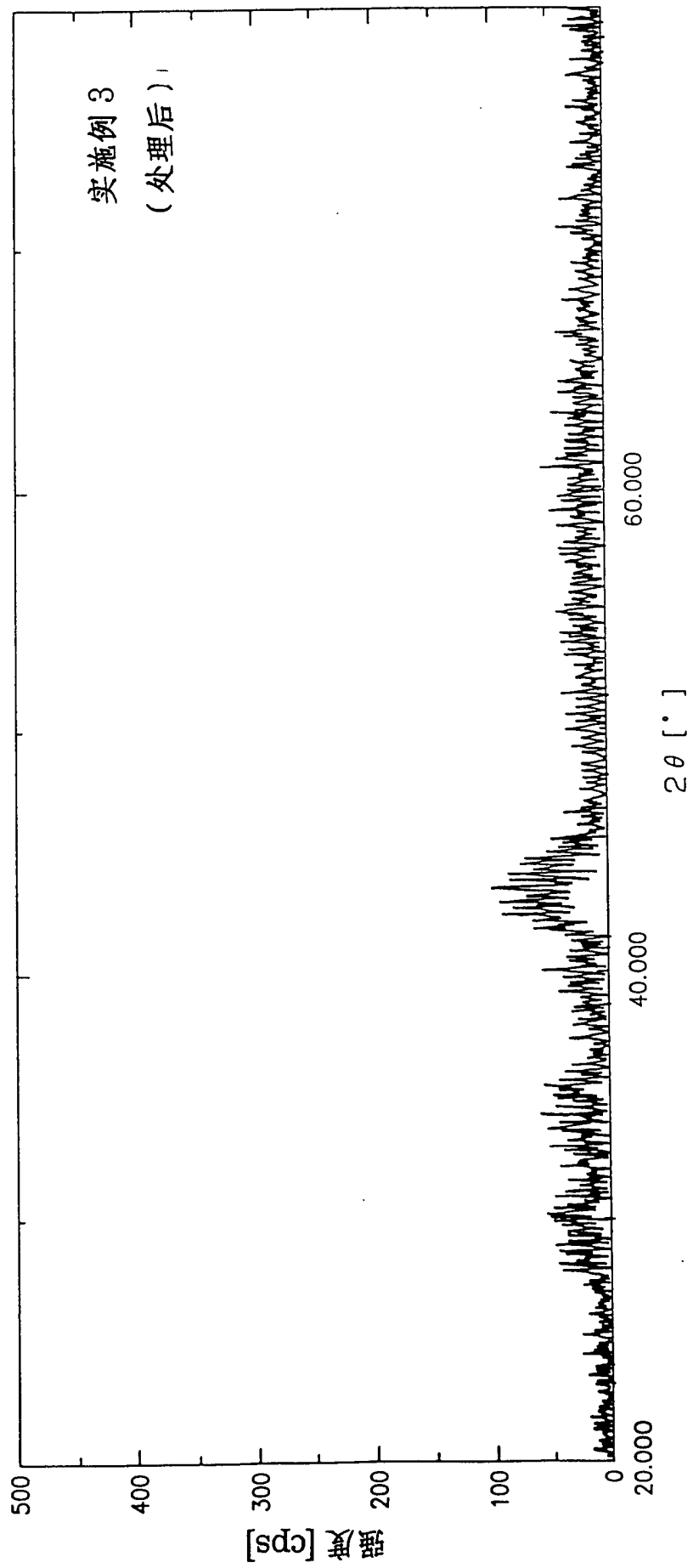


图6

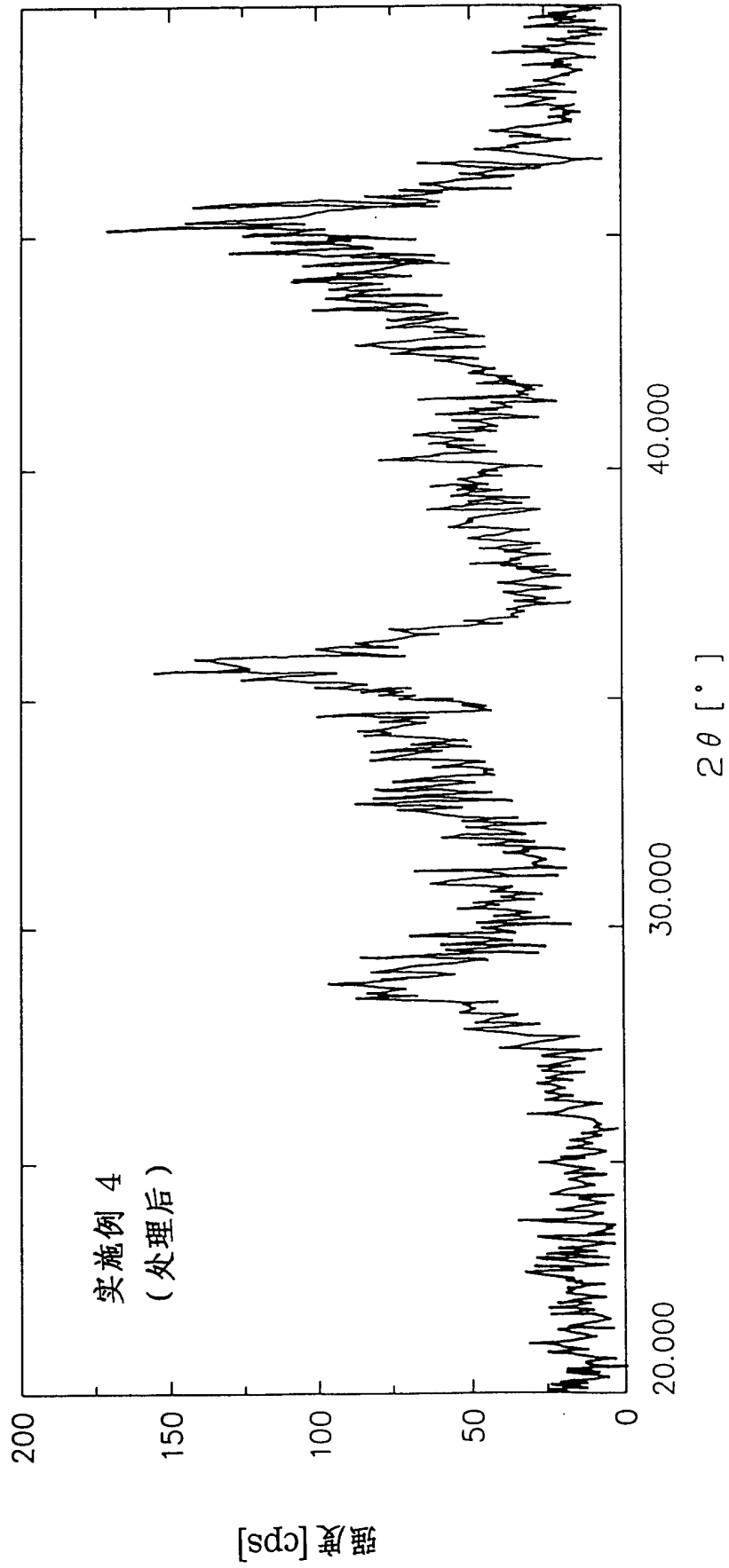


图7

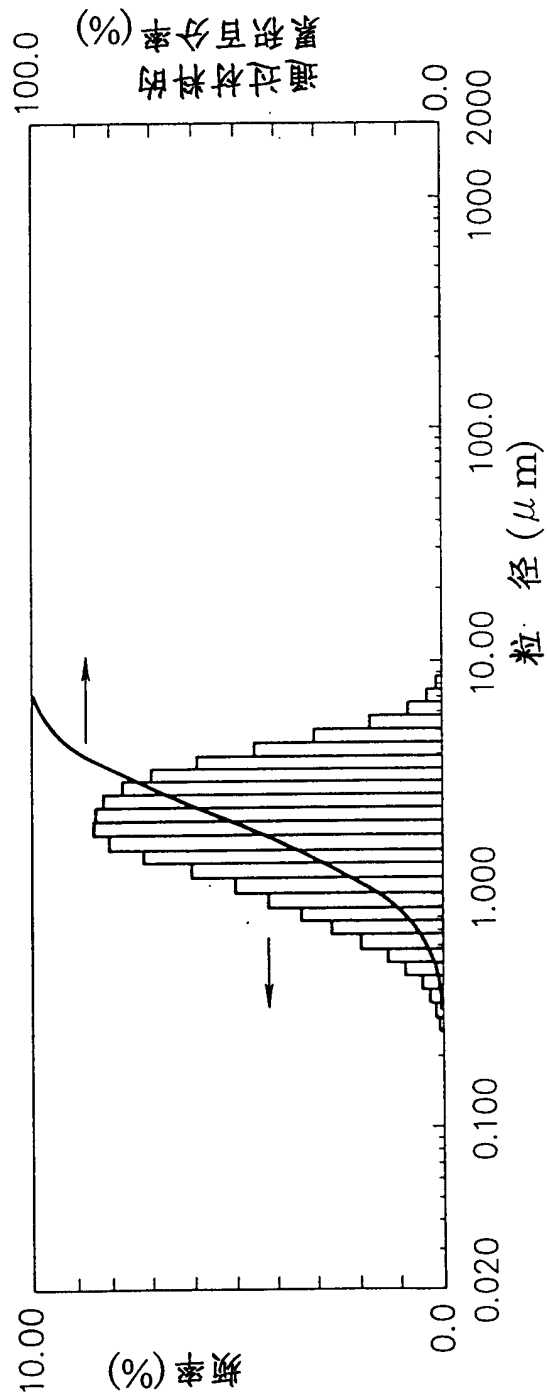


图8

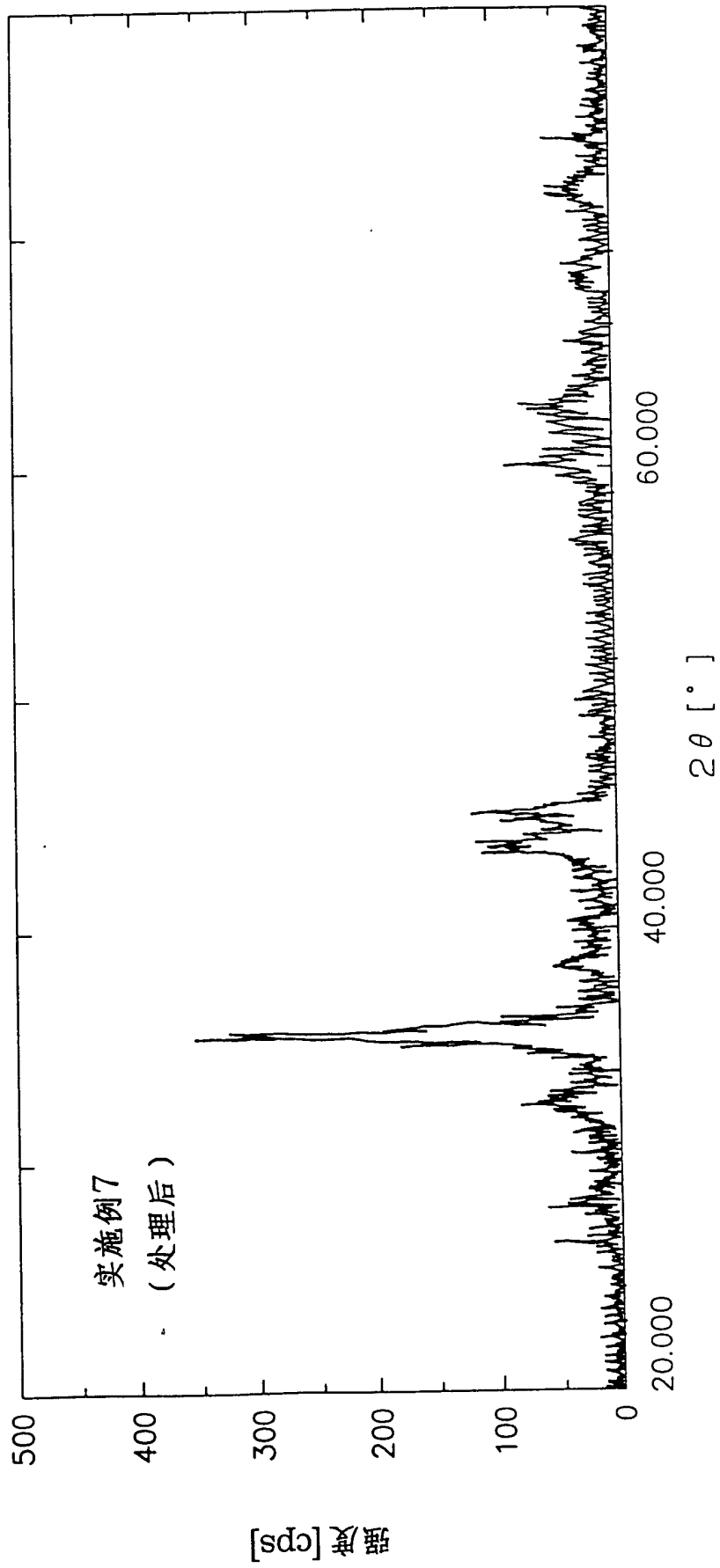


图9

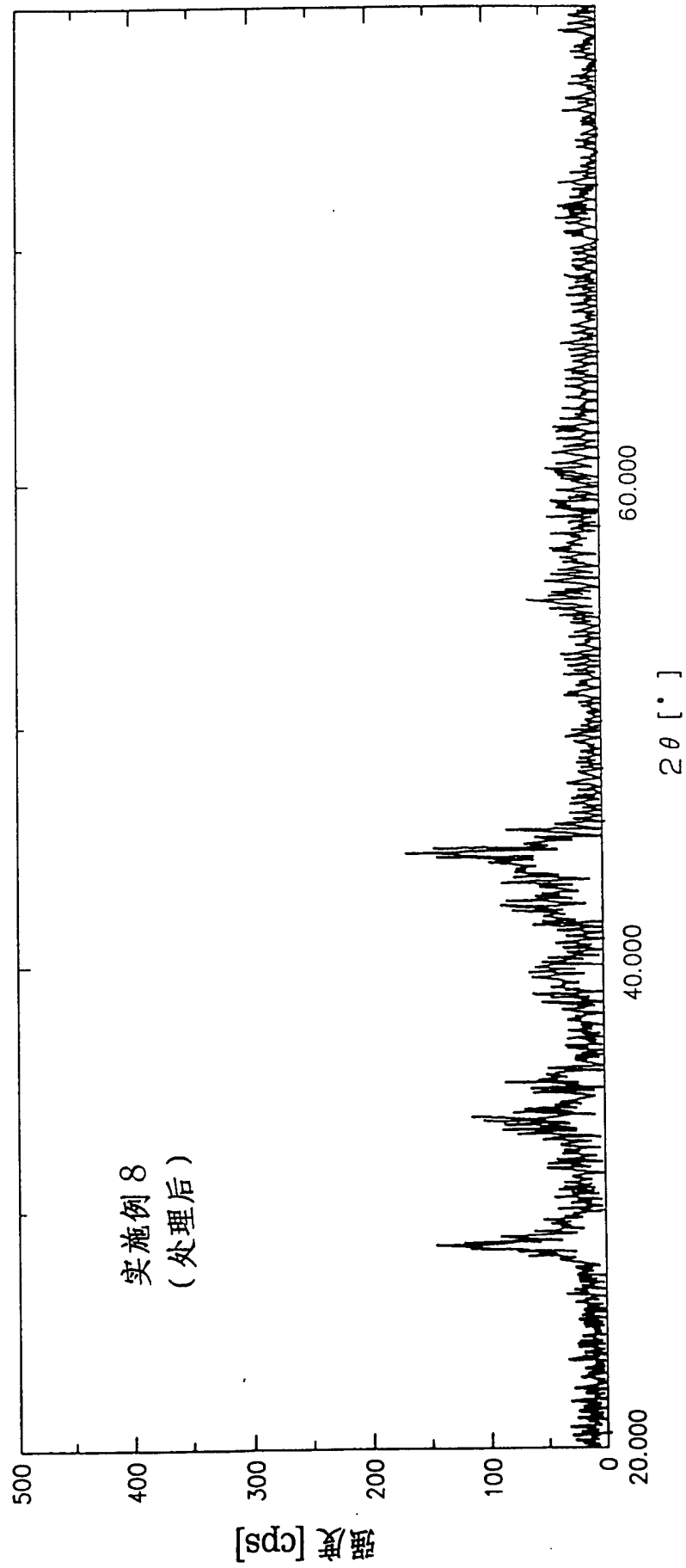


图10

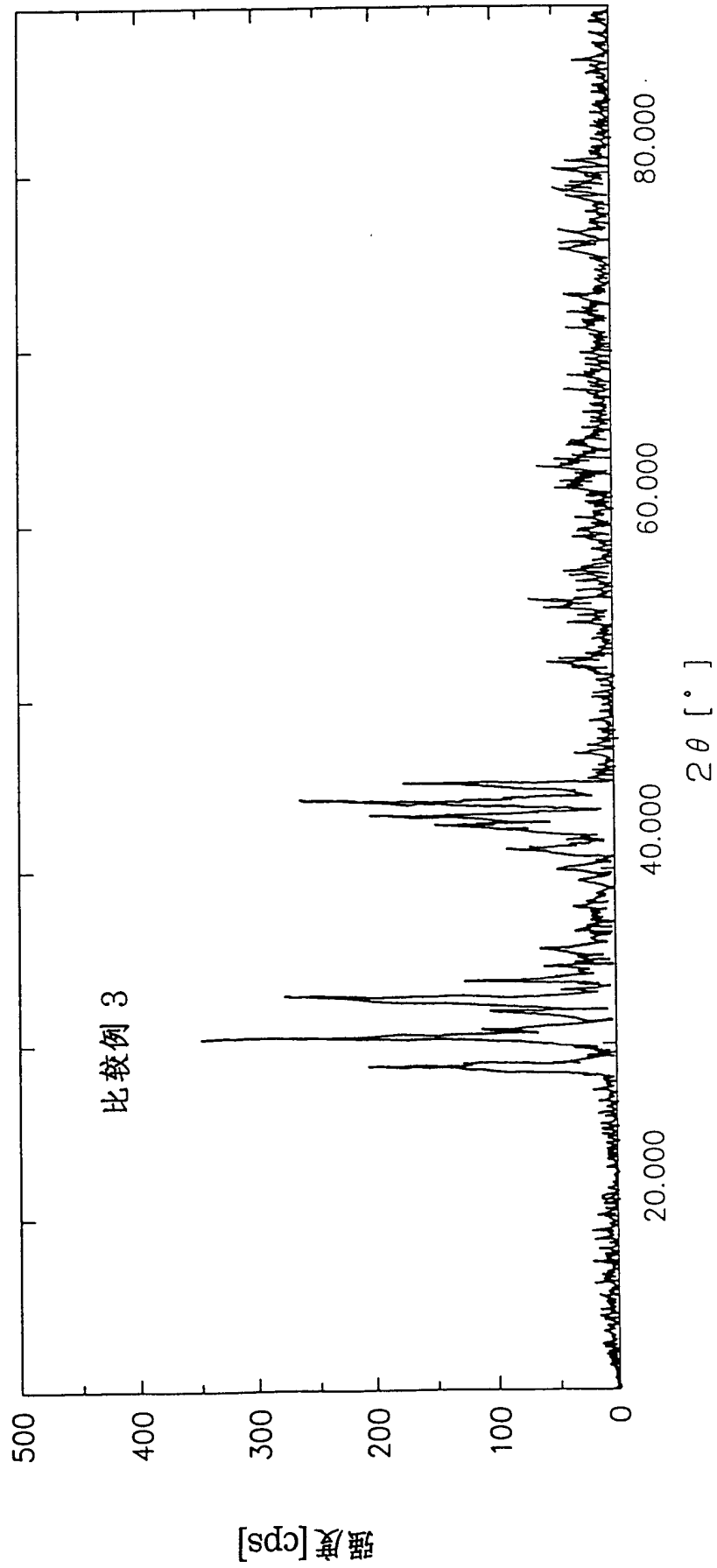


图11

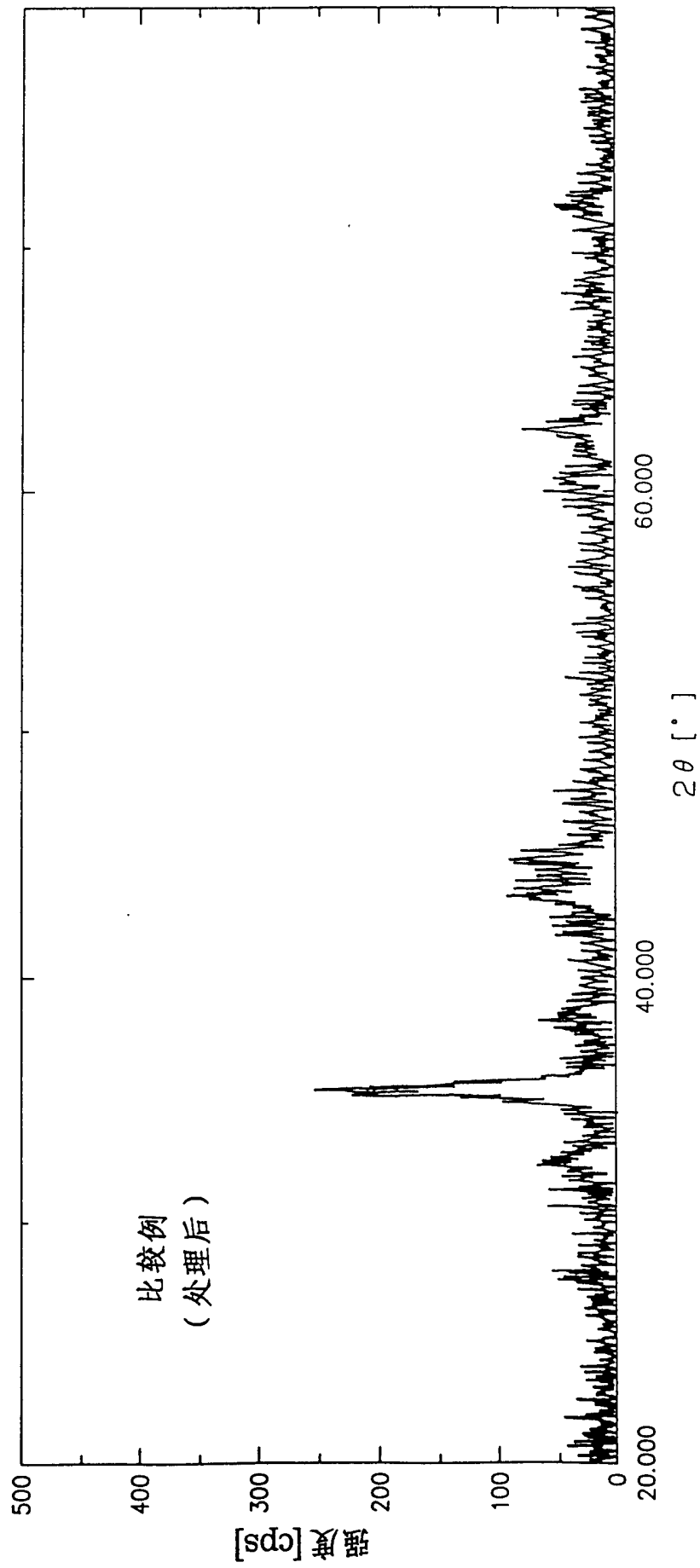


图12

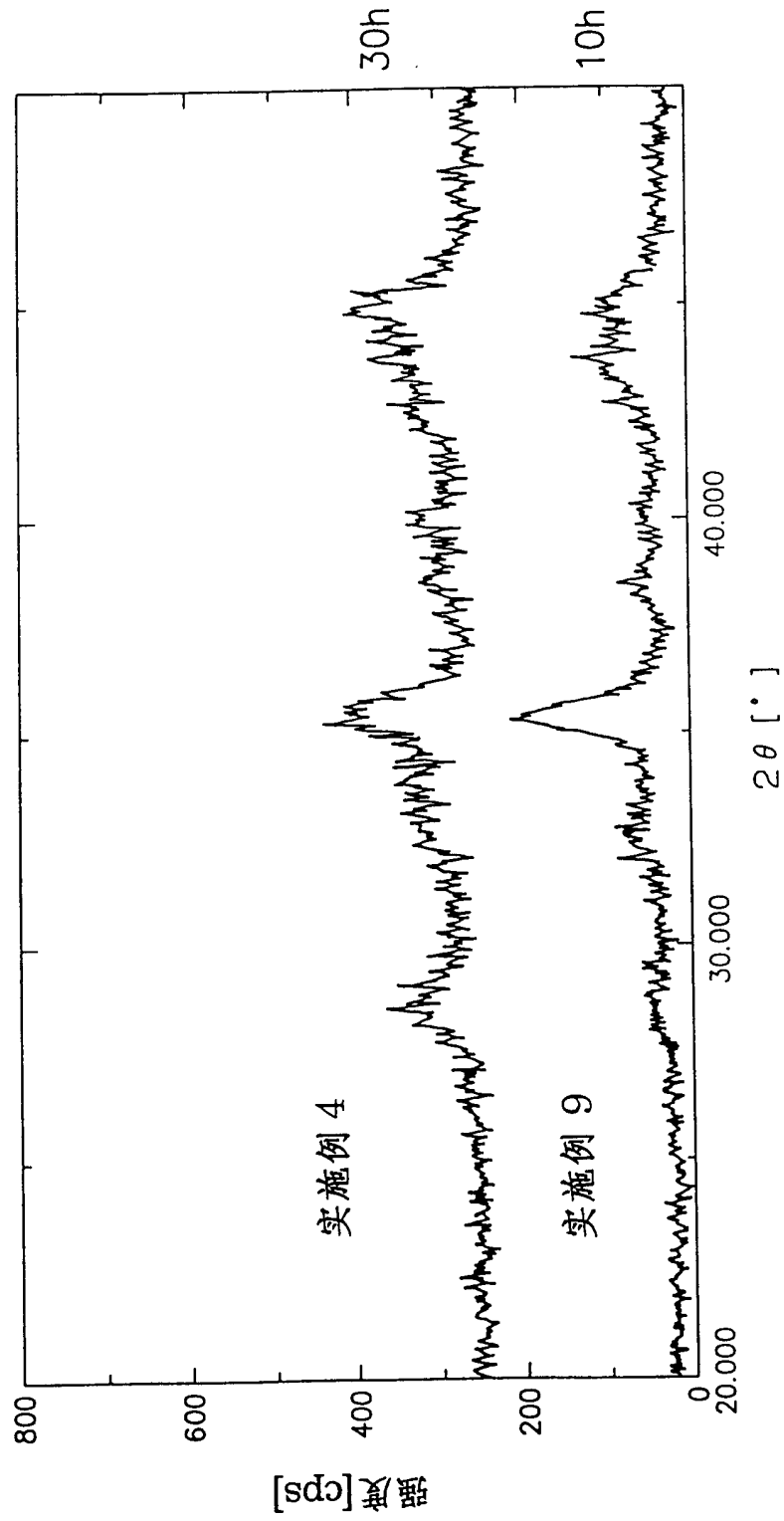


图13

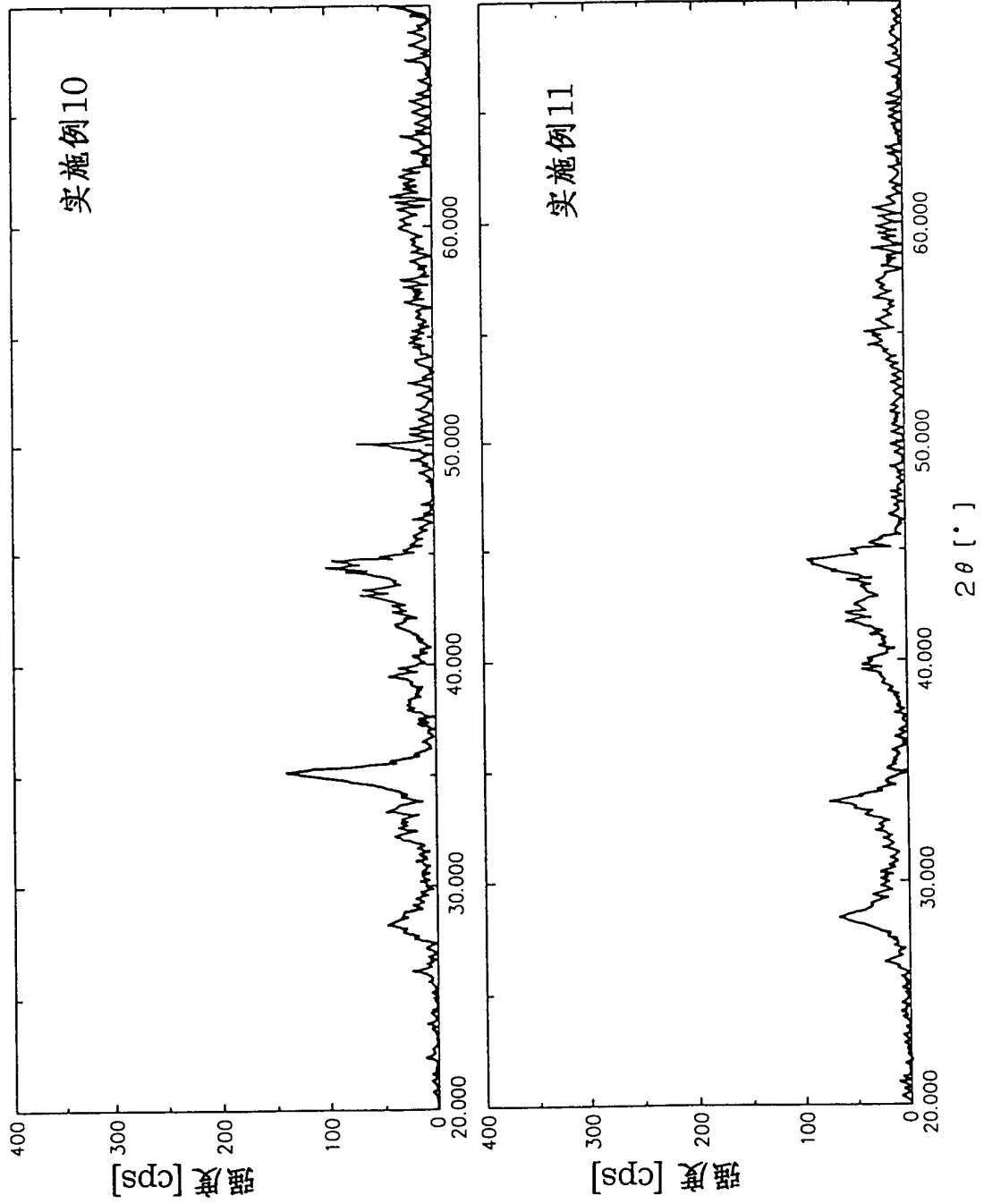


图14

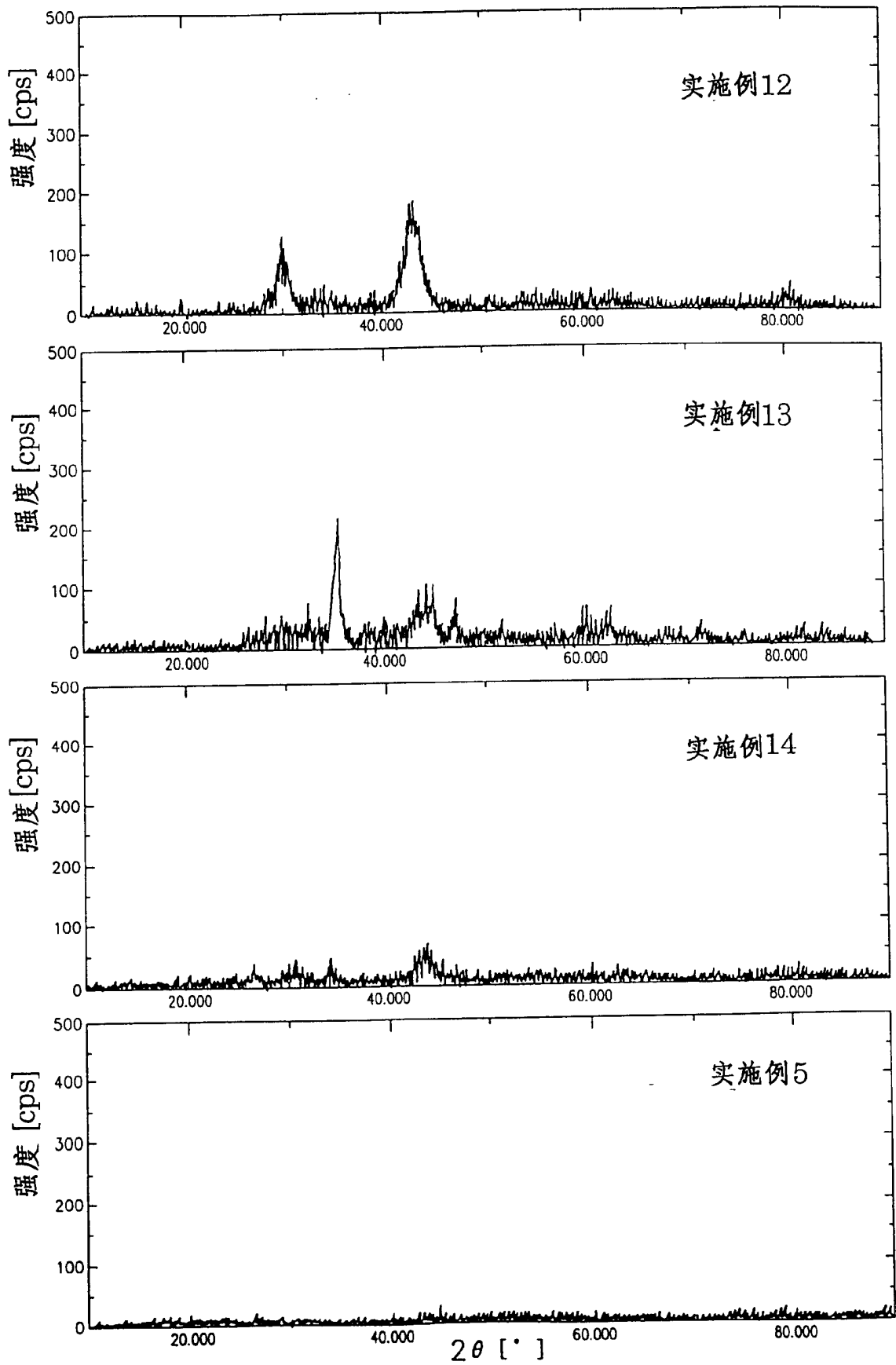


图15
1C充放电循环寿命

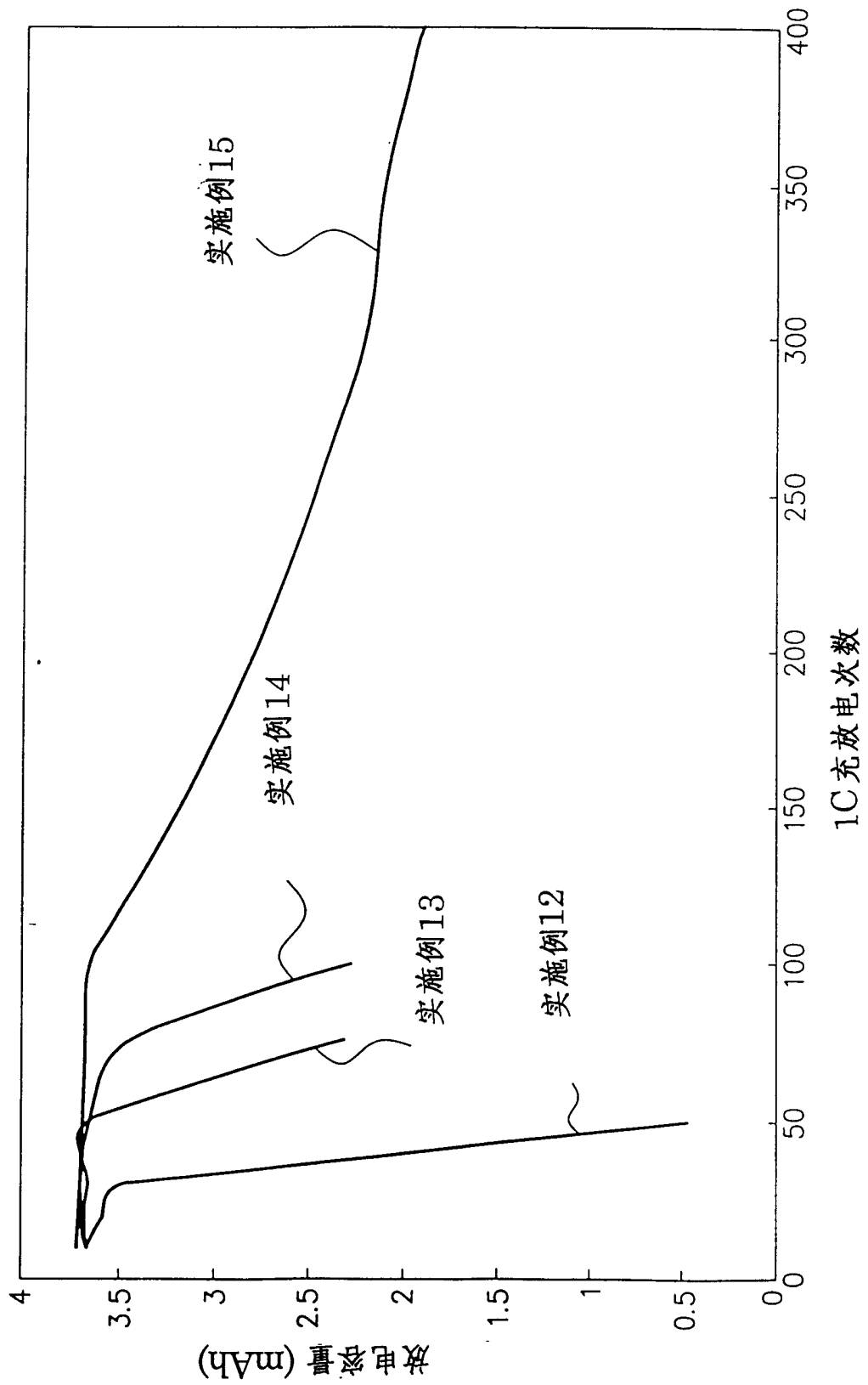


图16

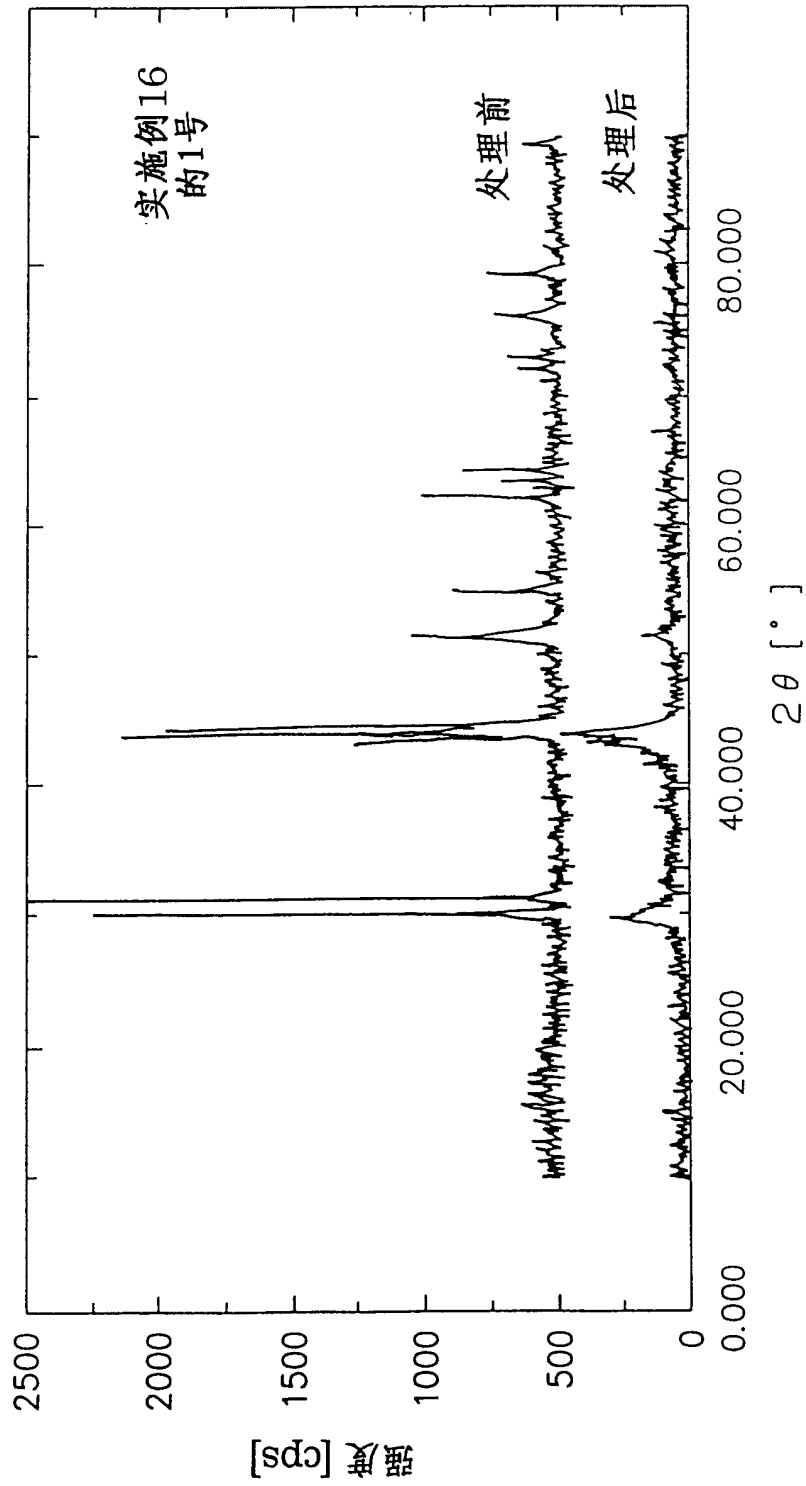


图17

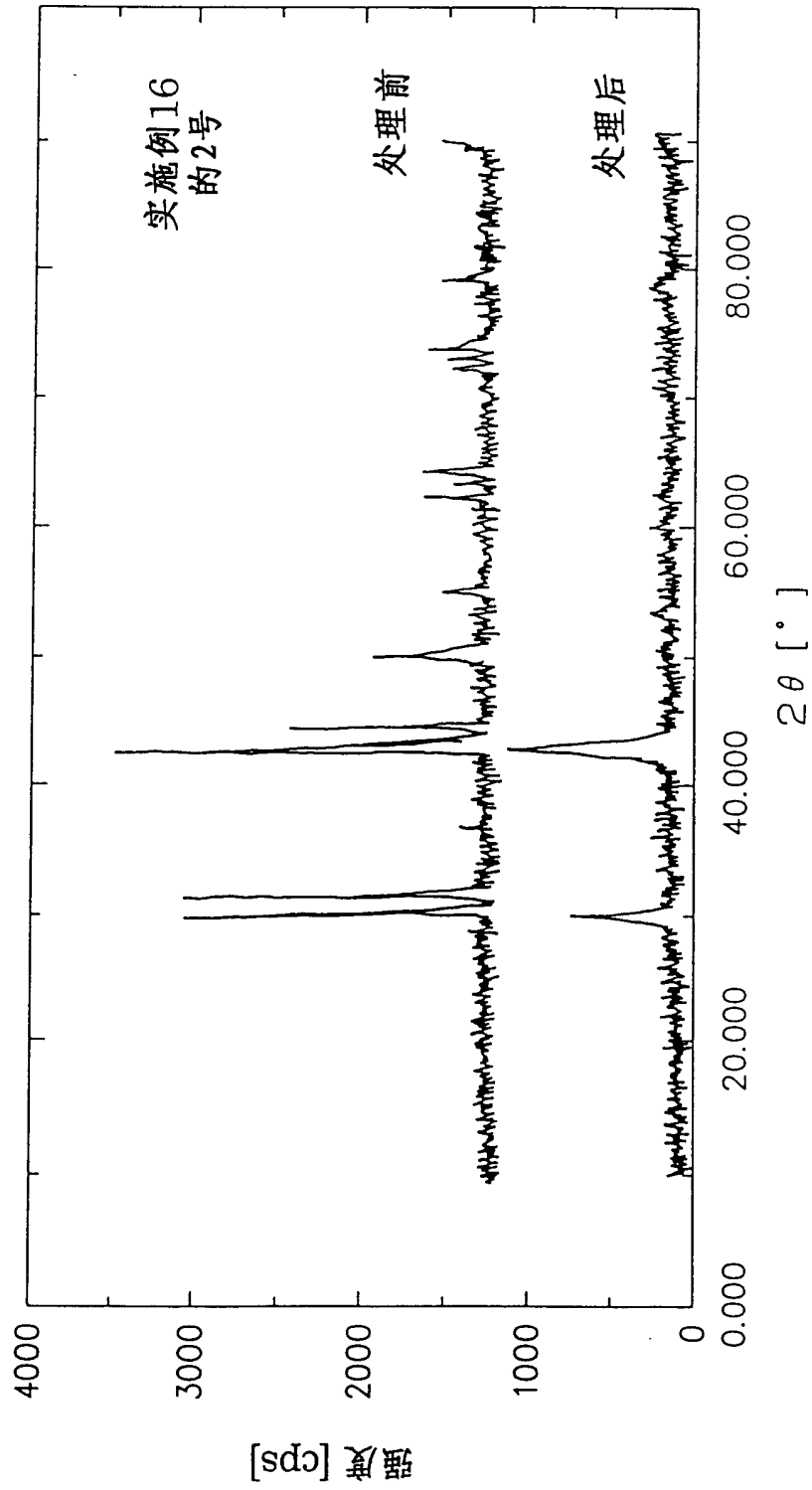


图18

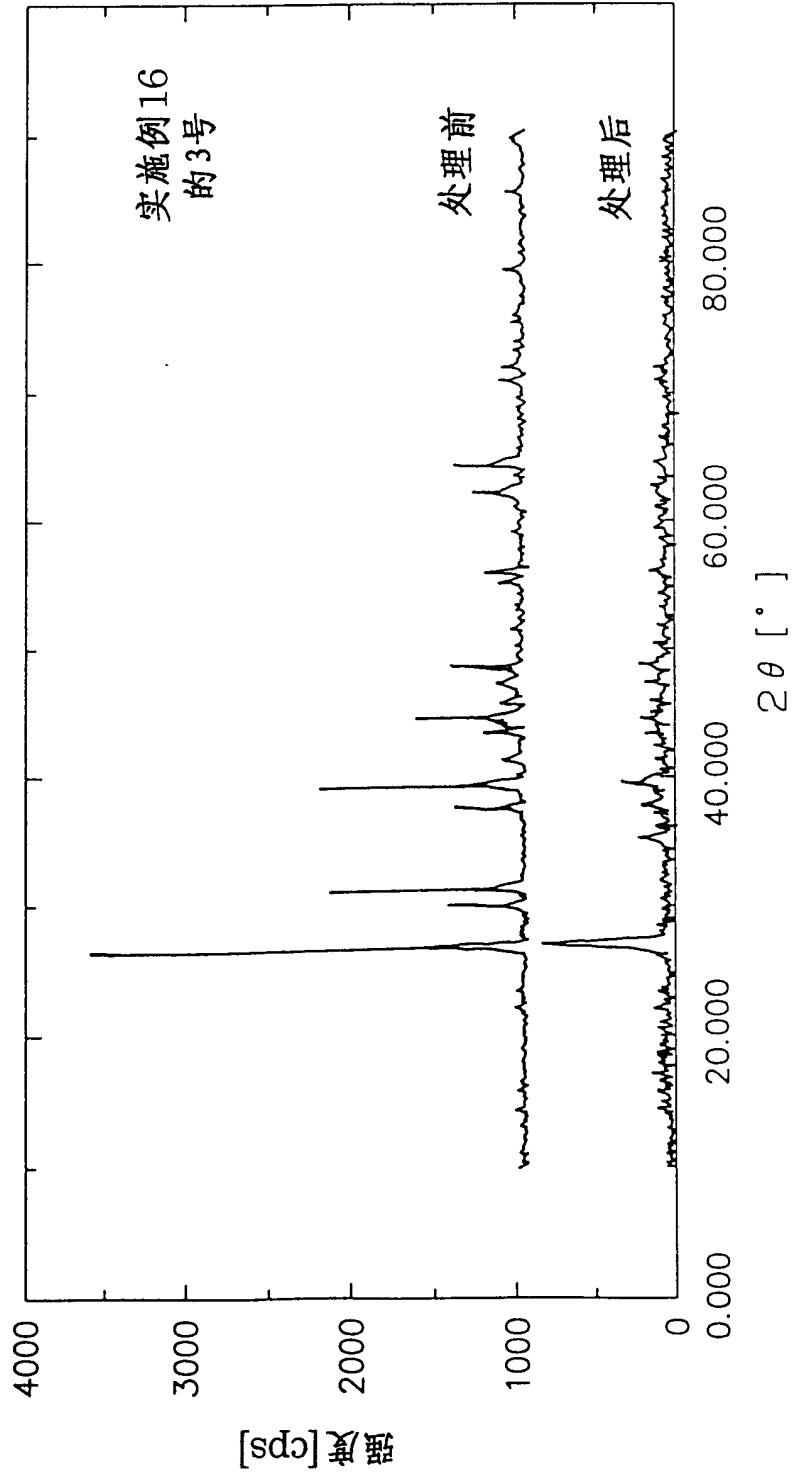


图19

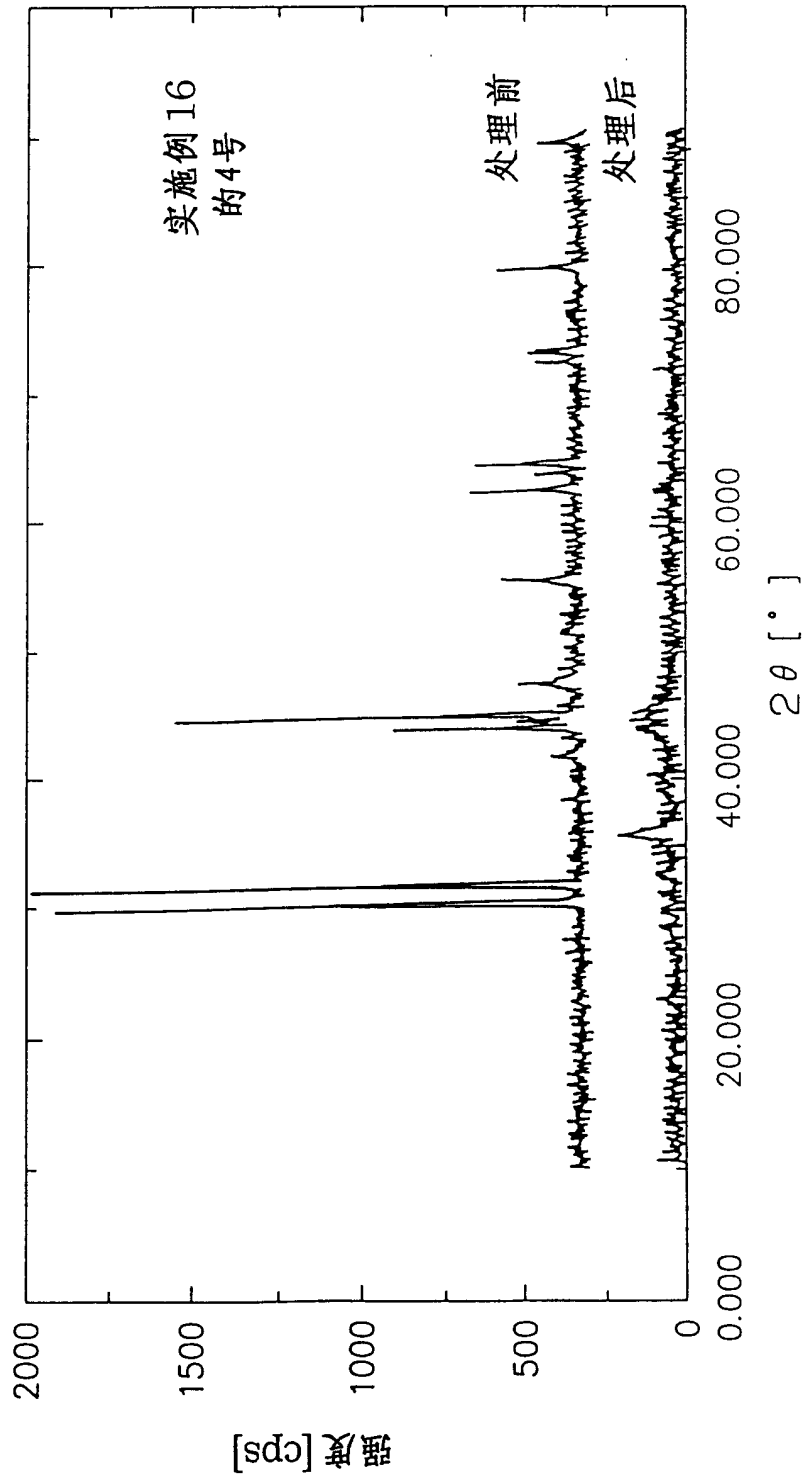


图20

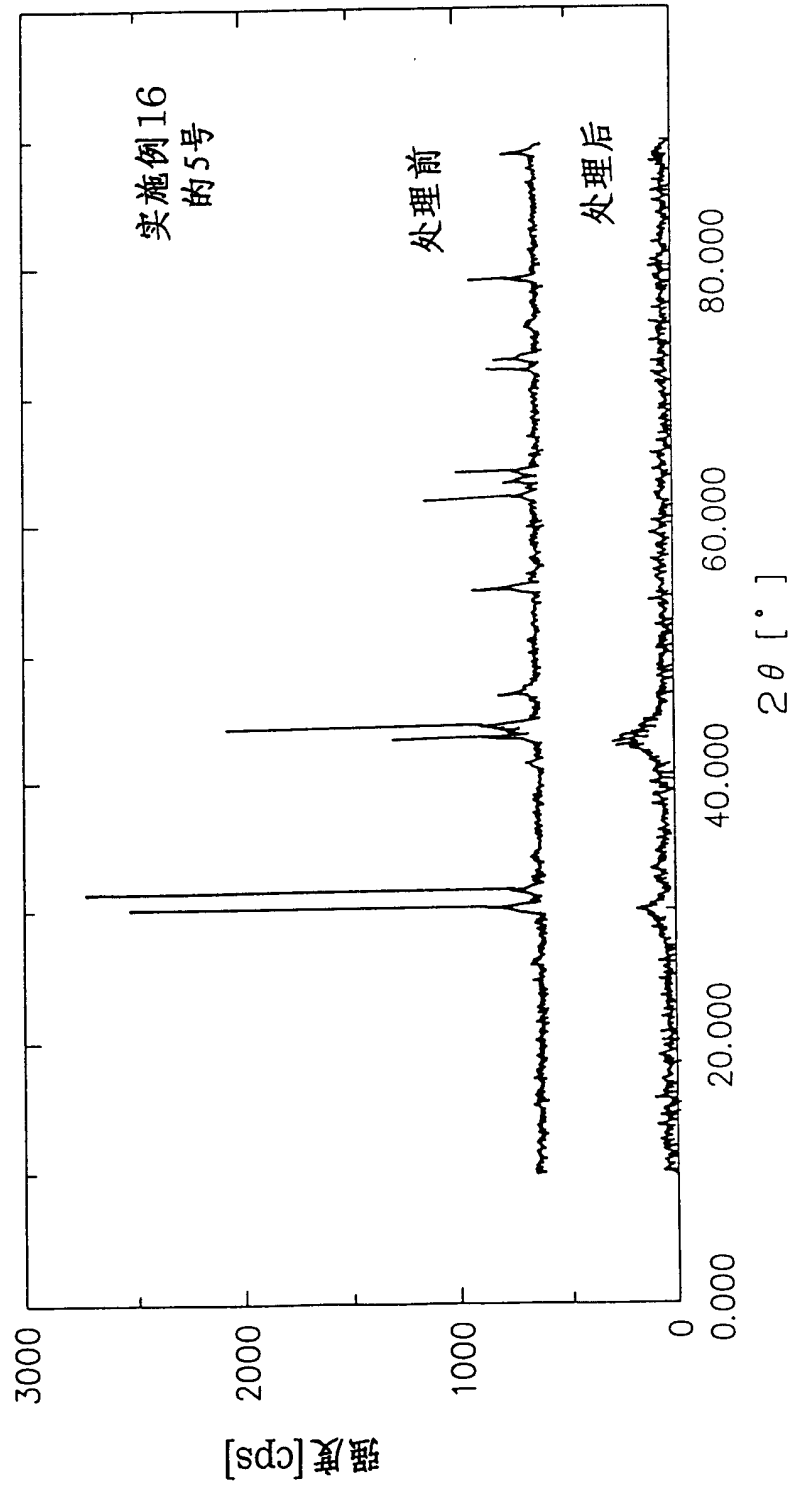


图21

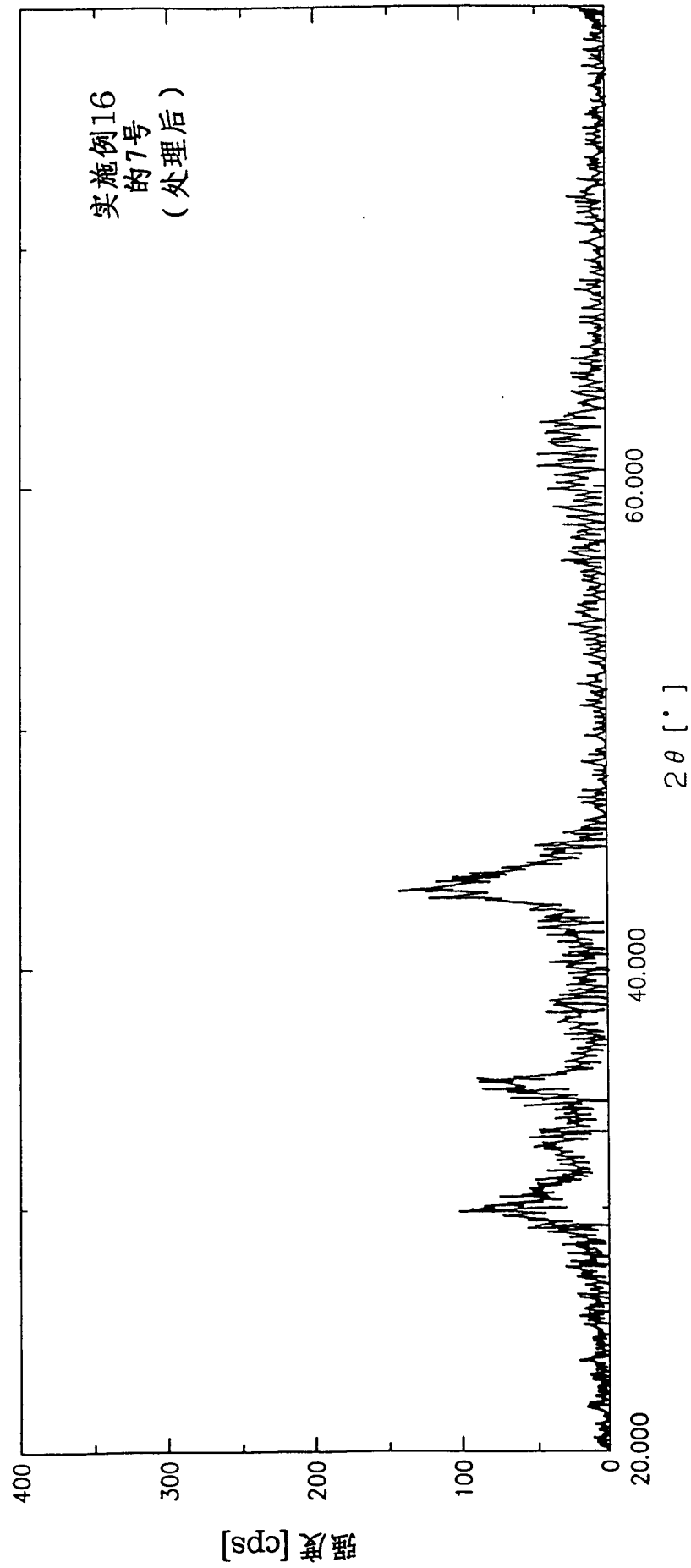


图22

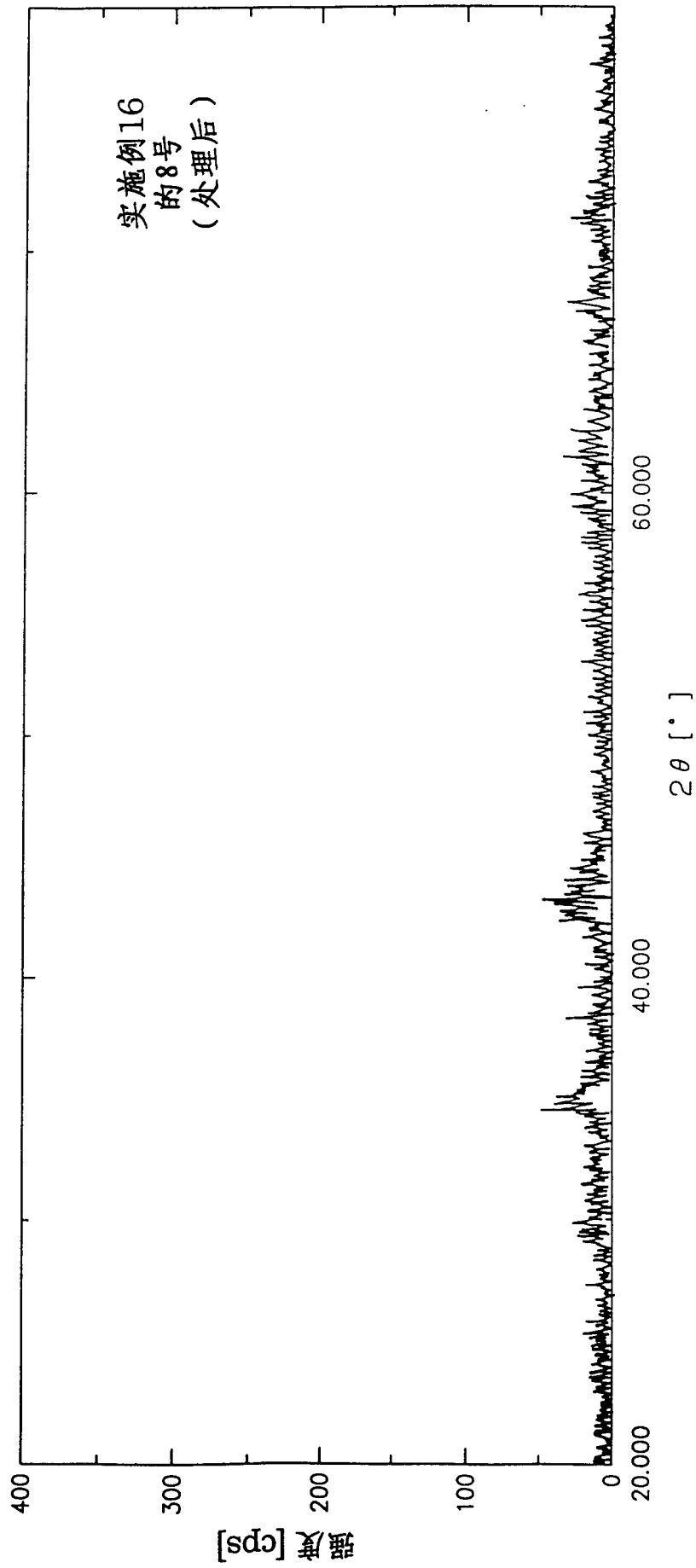


图23

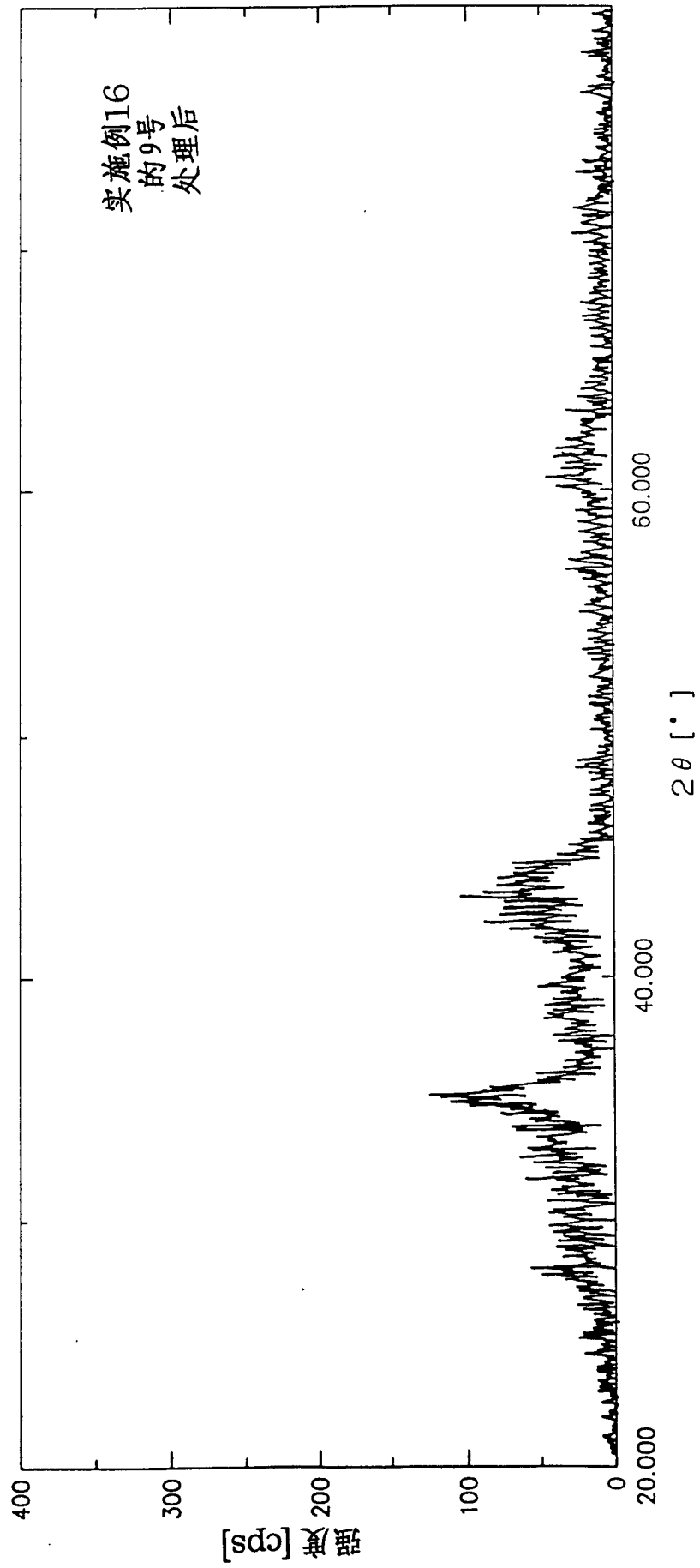


图24

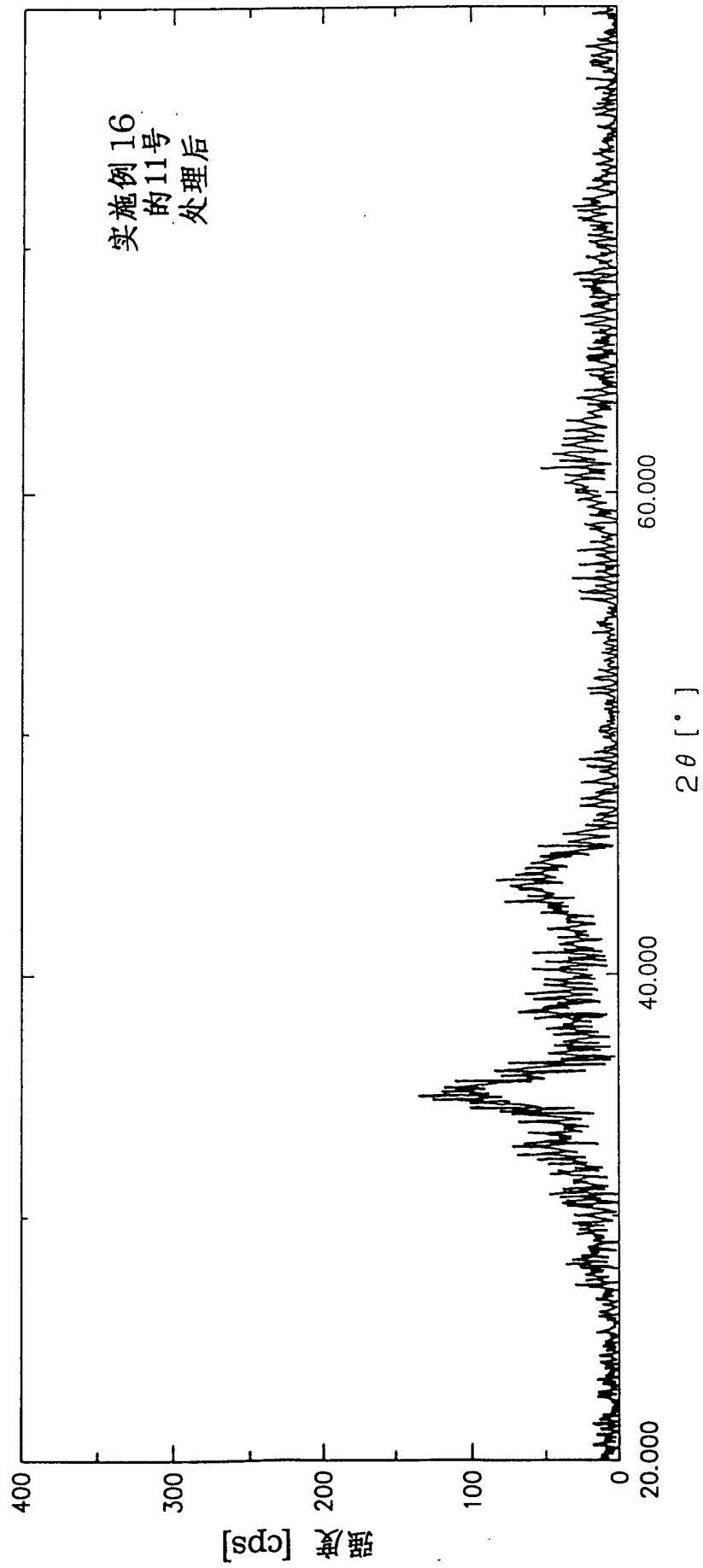


图25

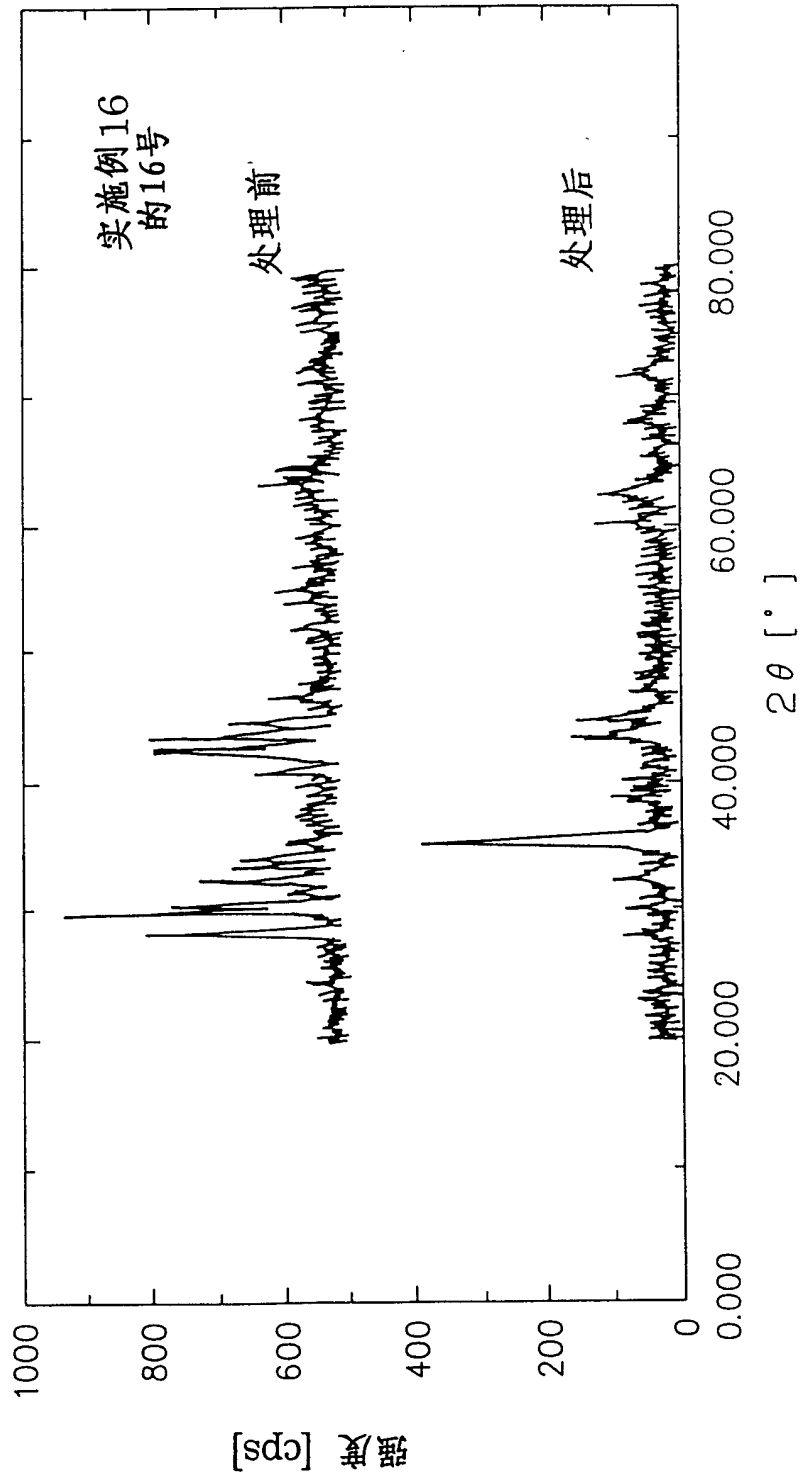


图26

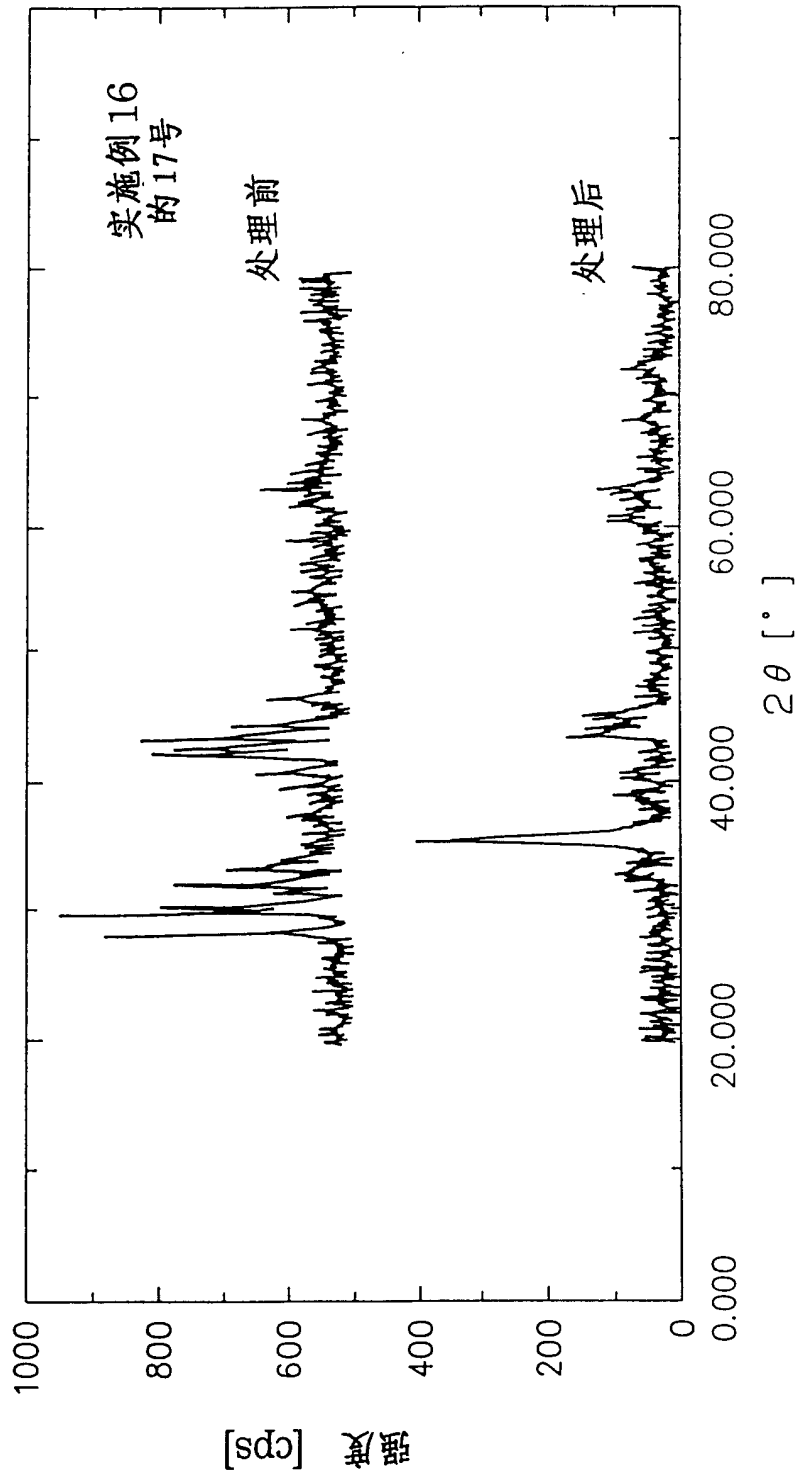


图27

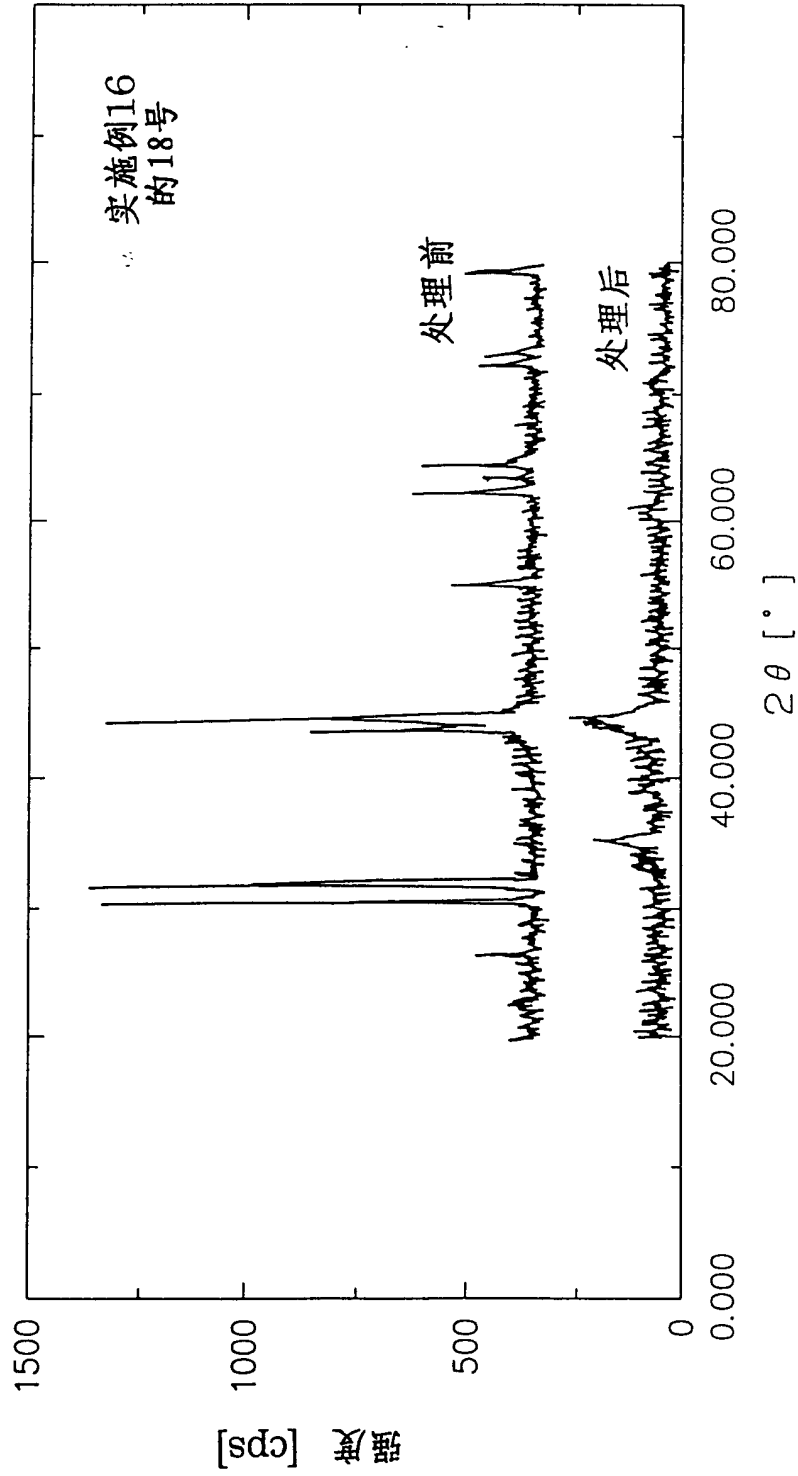


图28

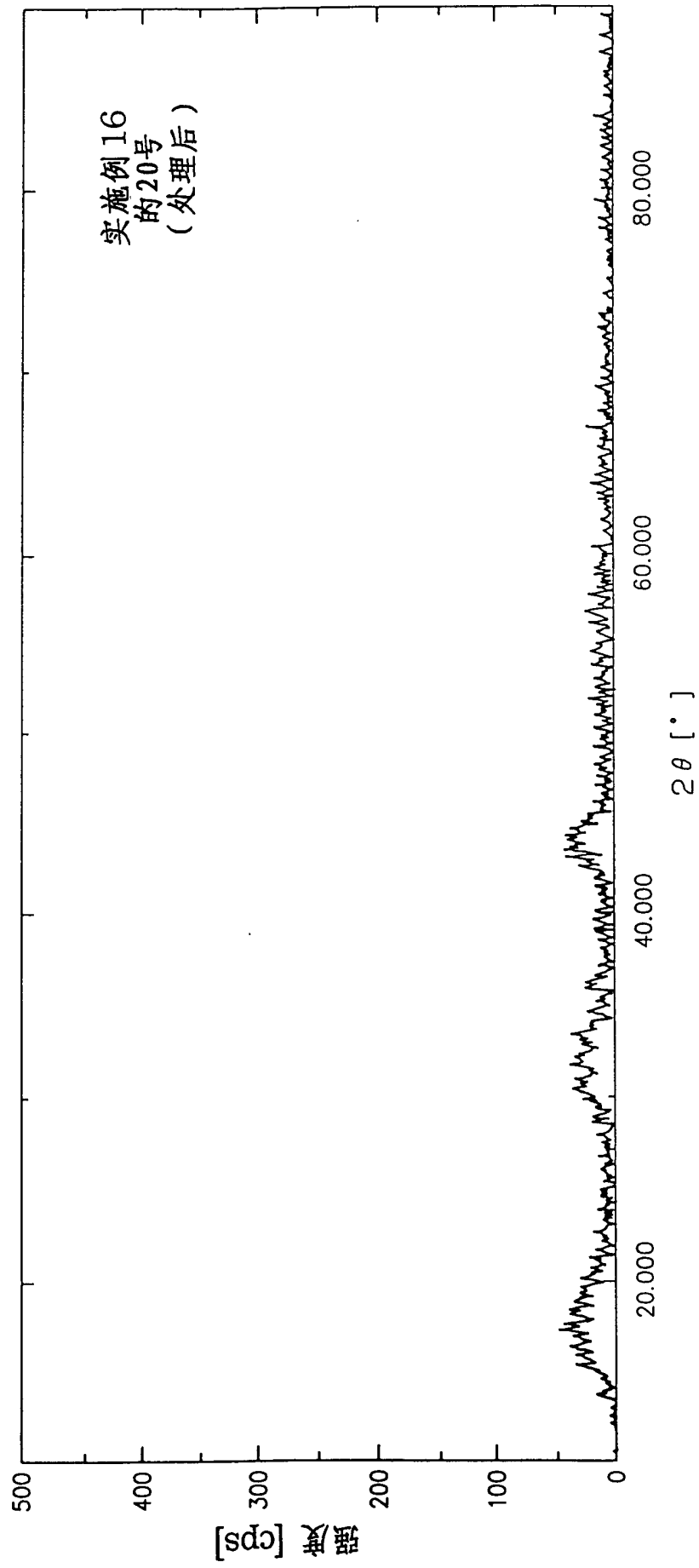


图29

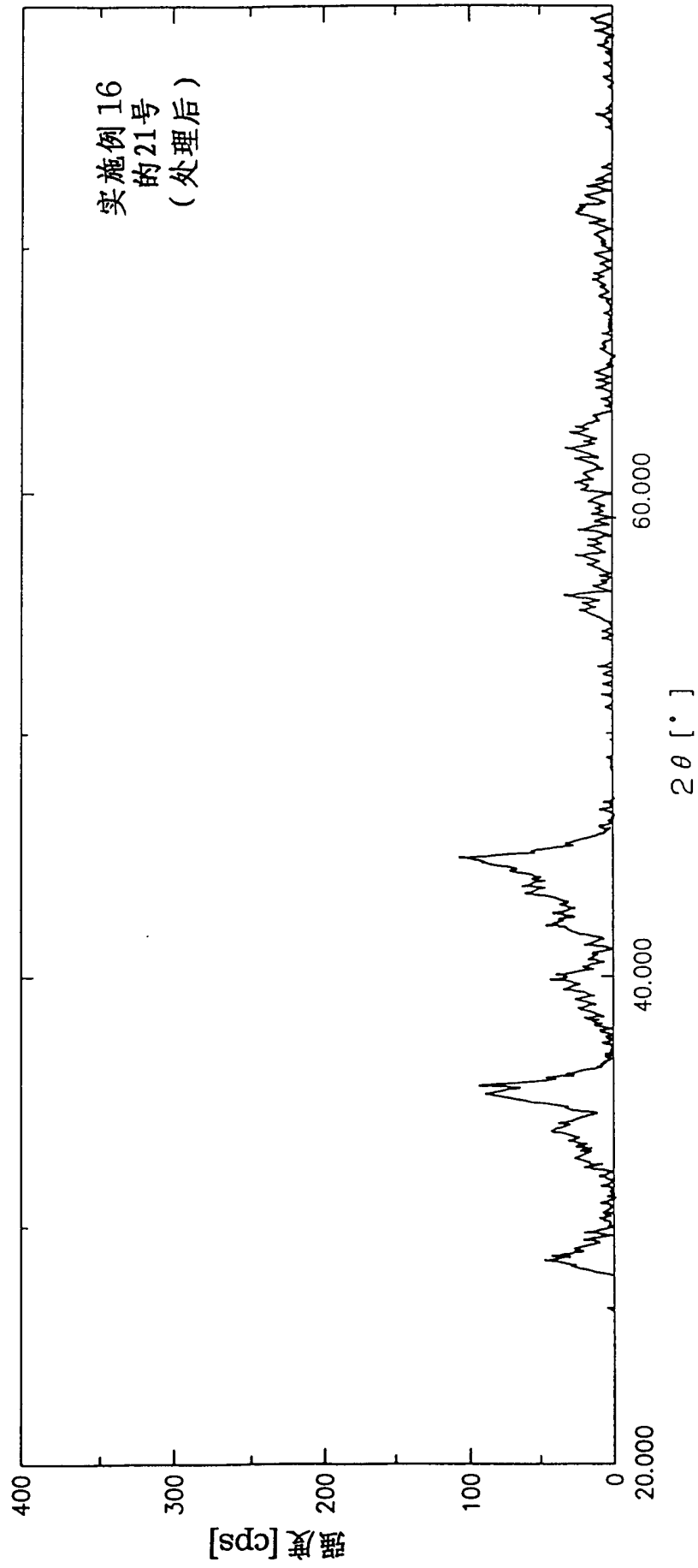


图30

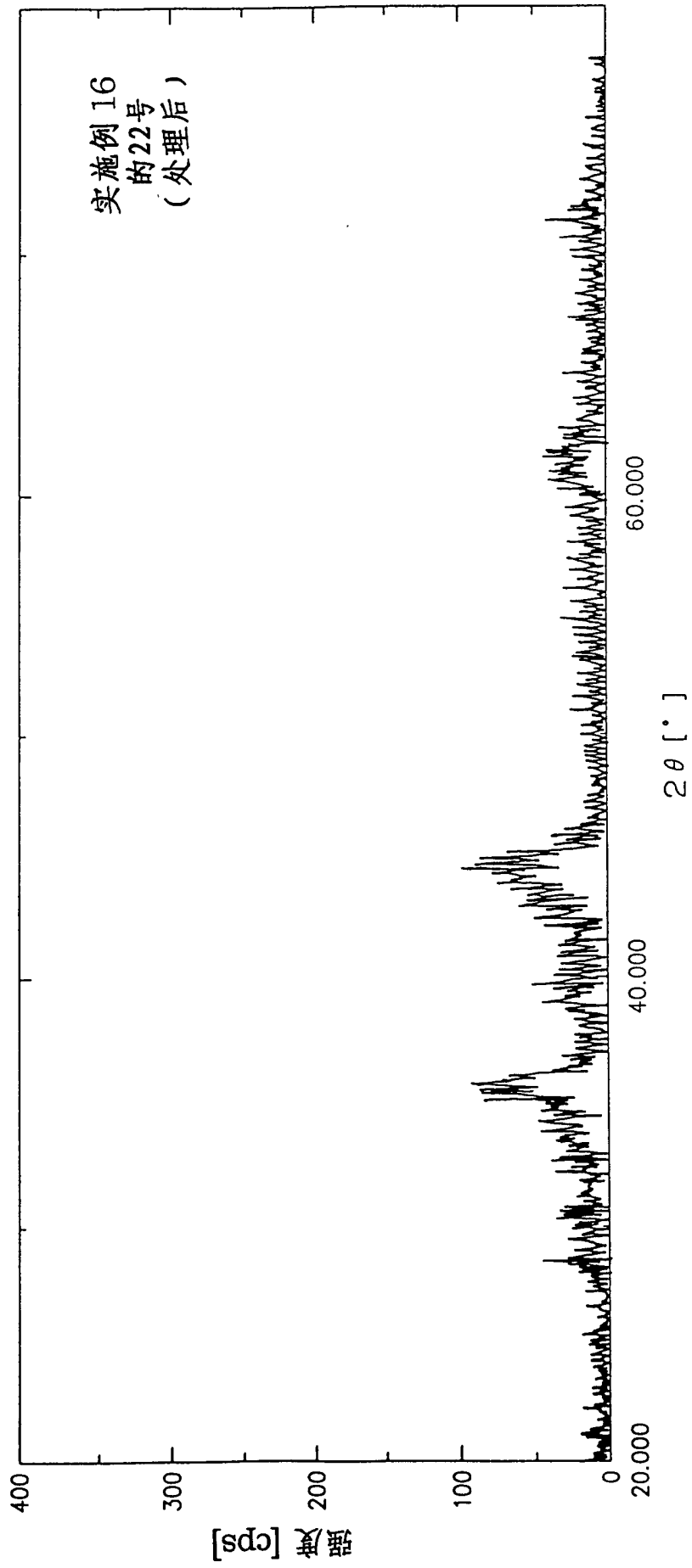


图31

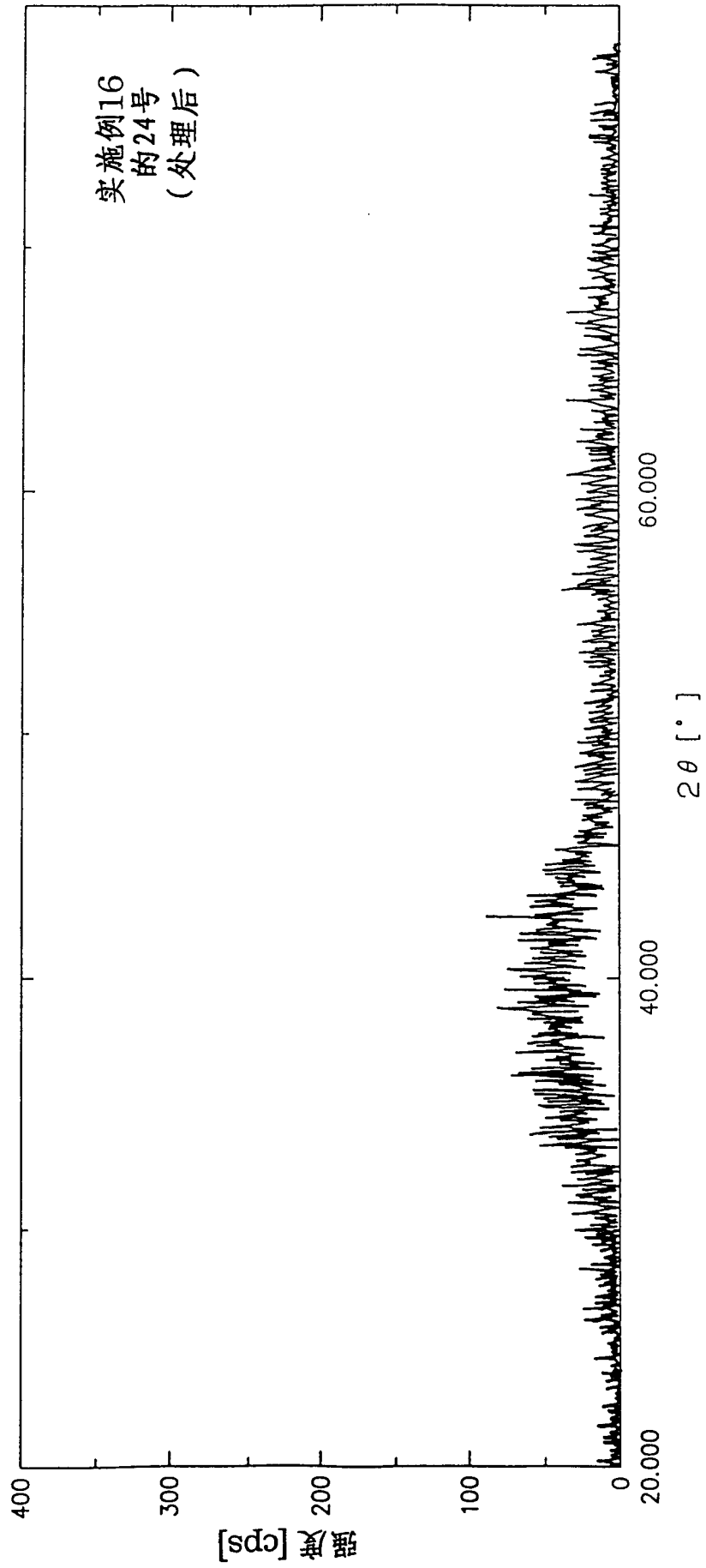


图32

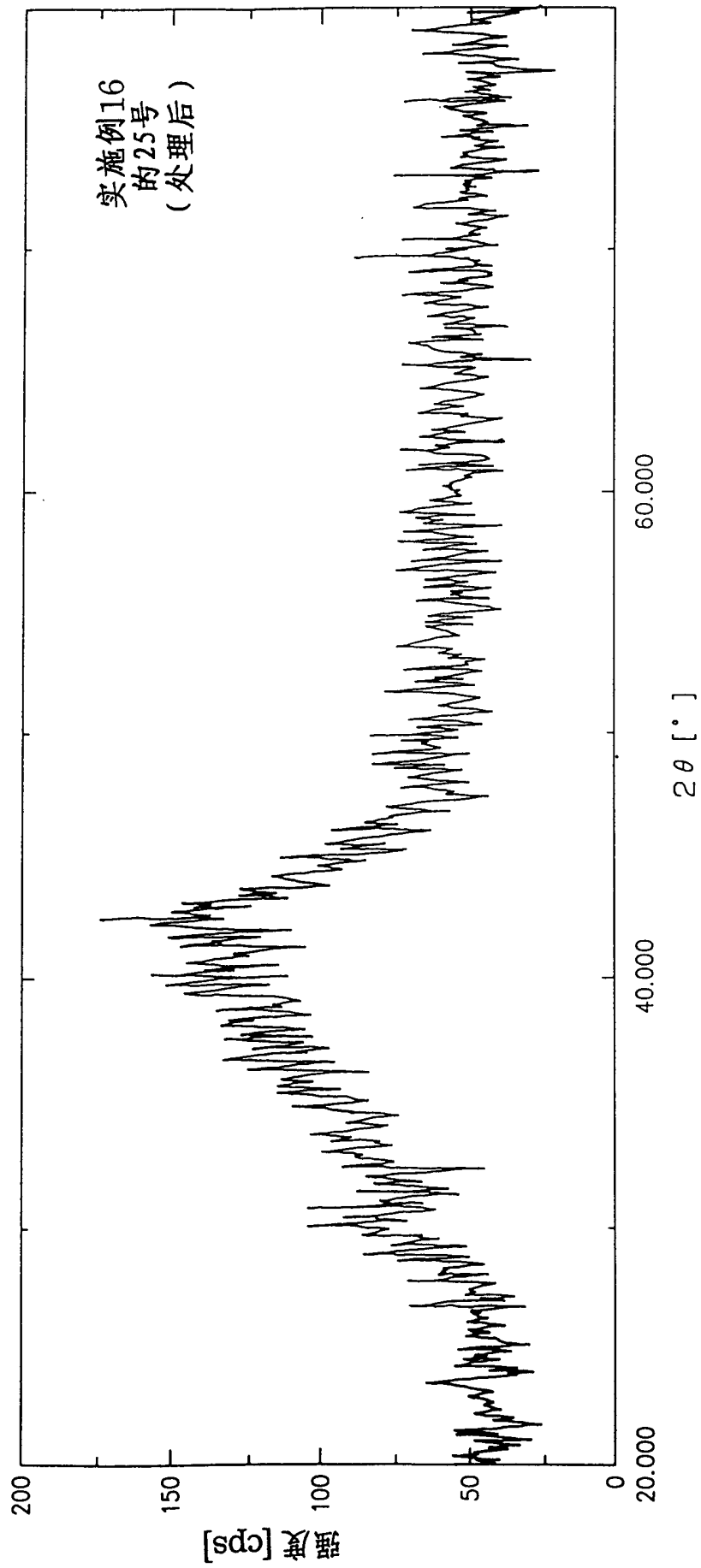


图33

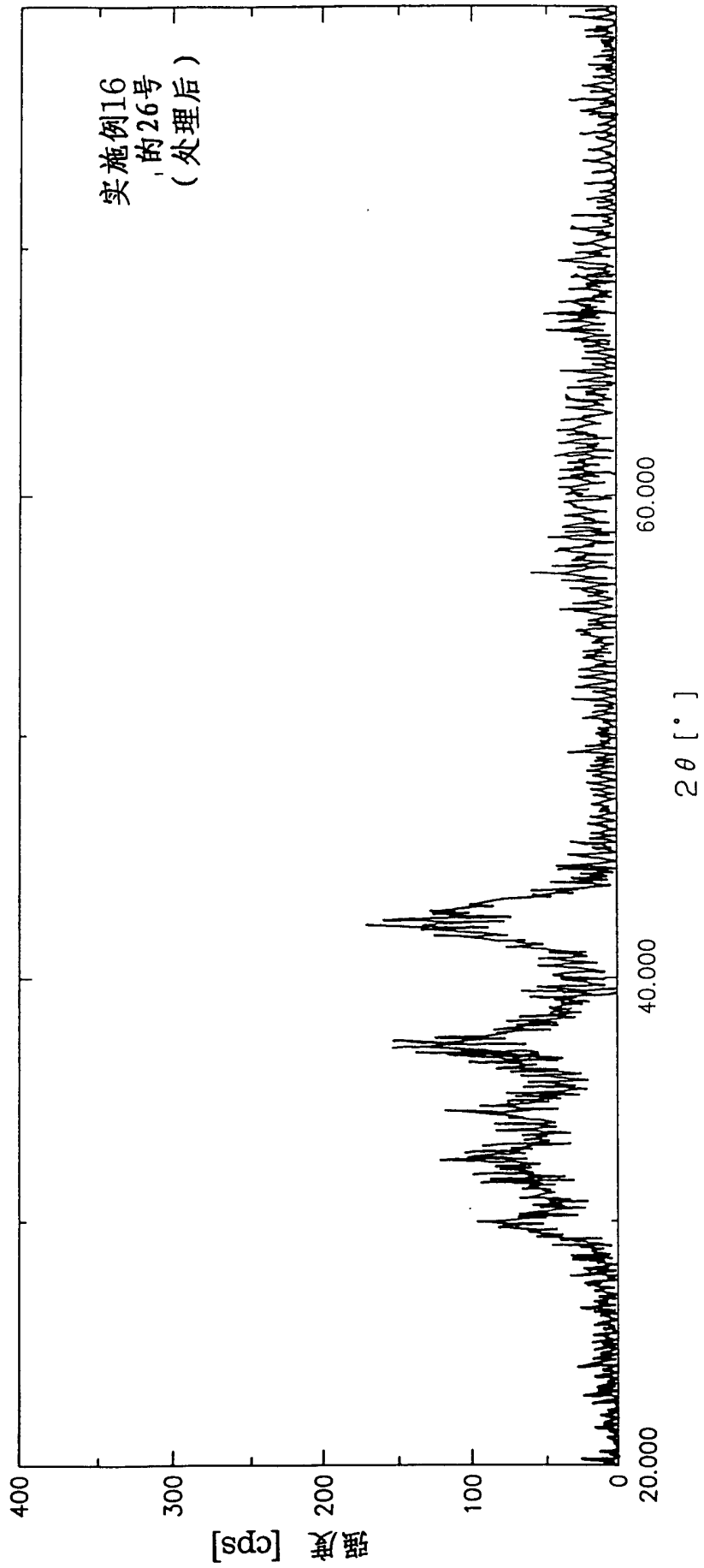


图34

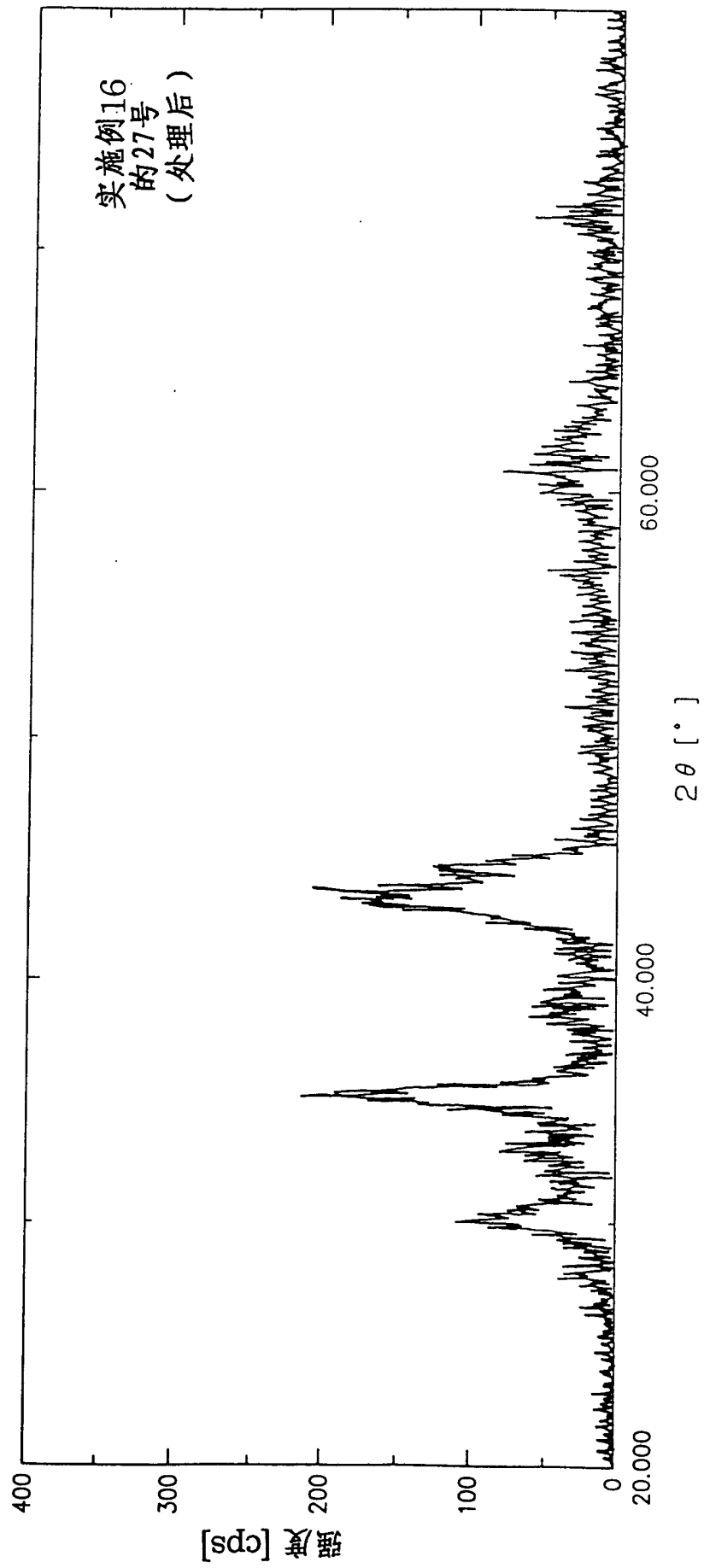


图35

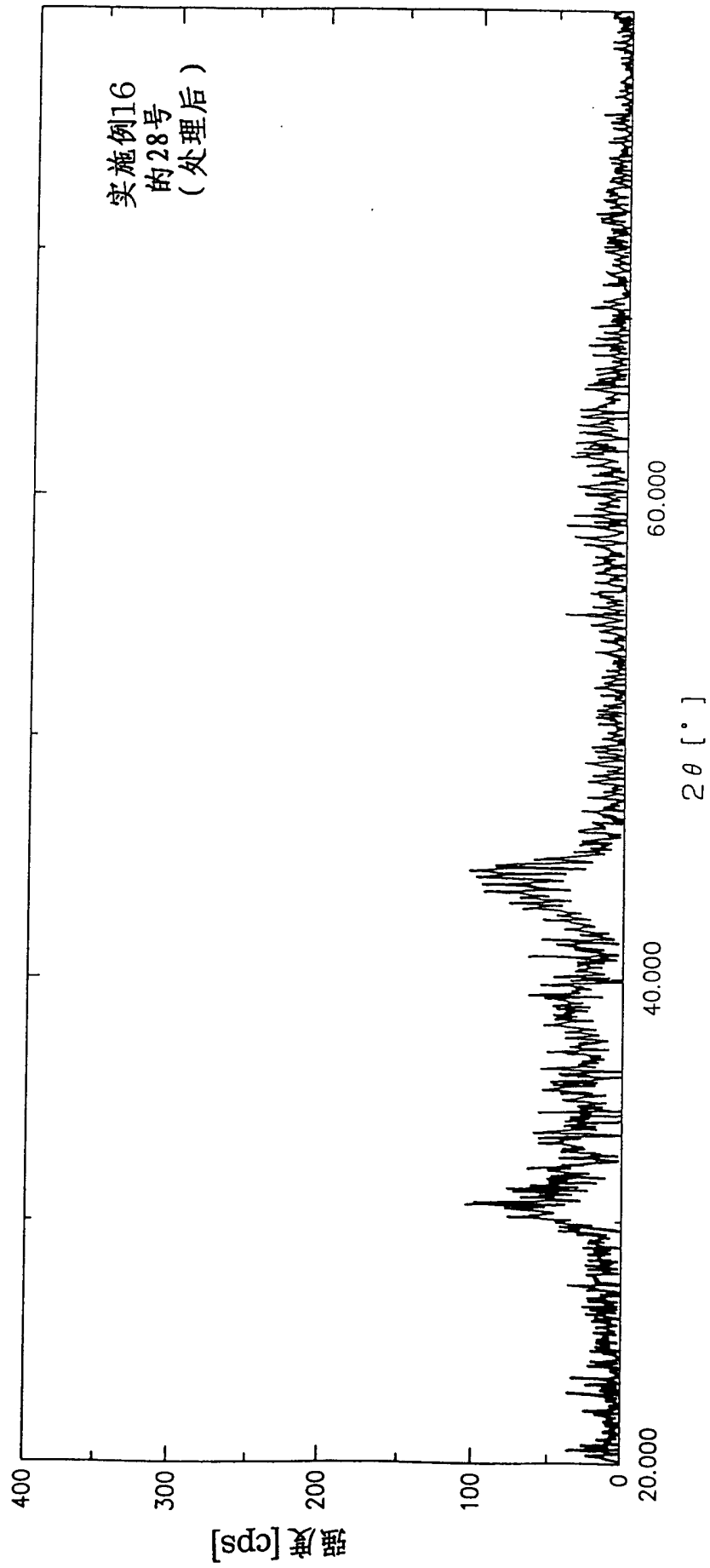


图36

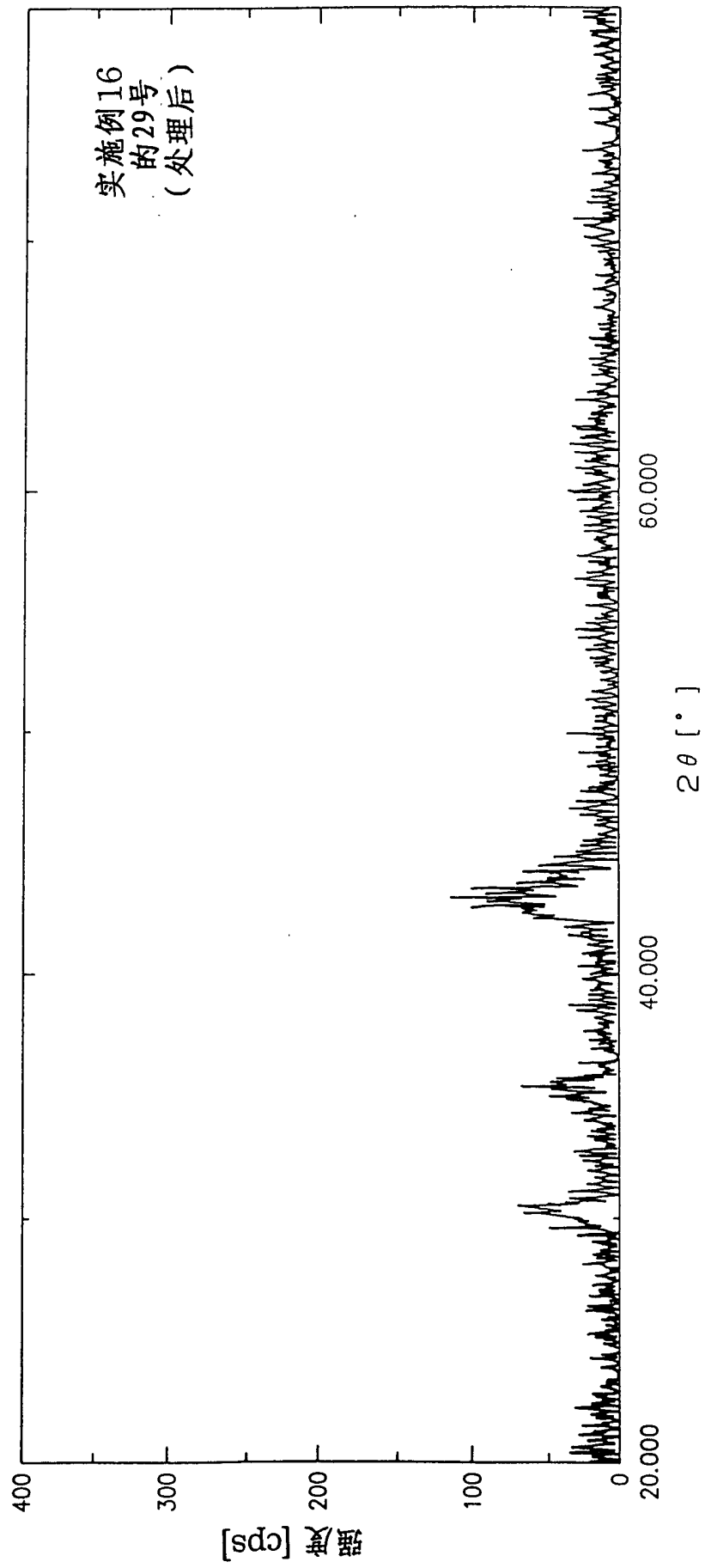


图37

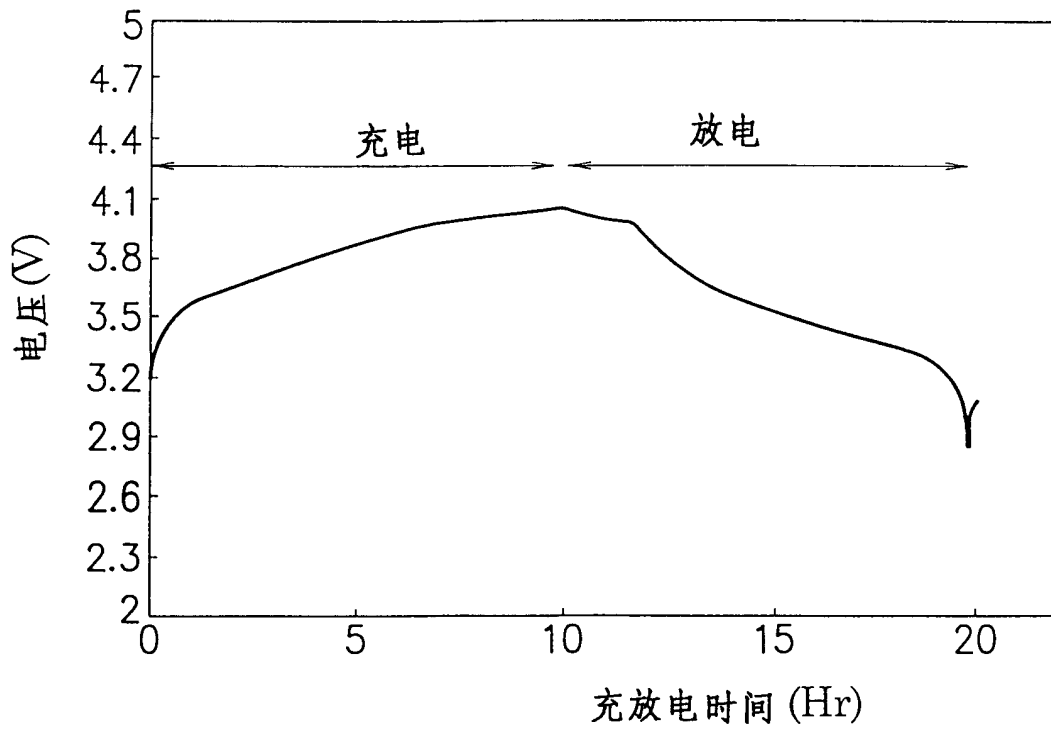


图38

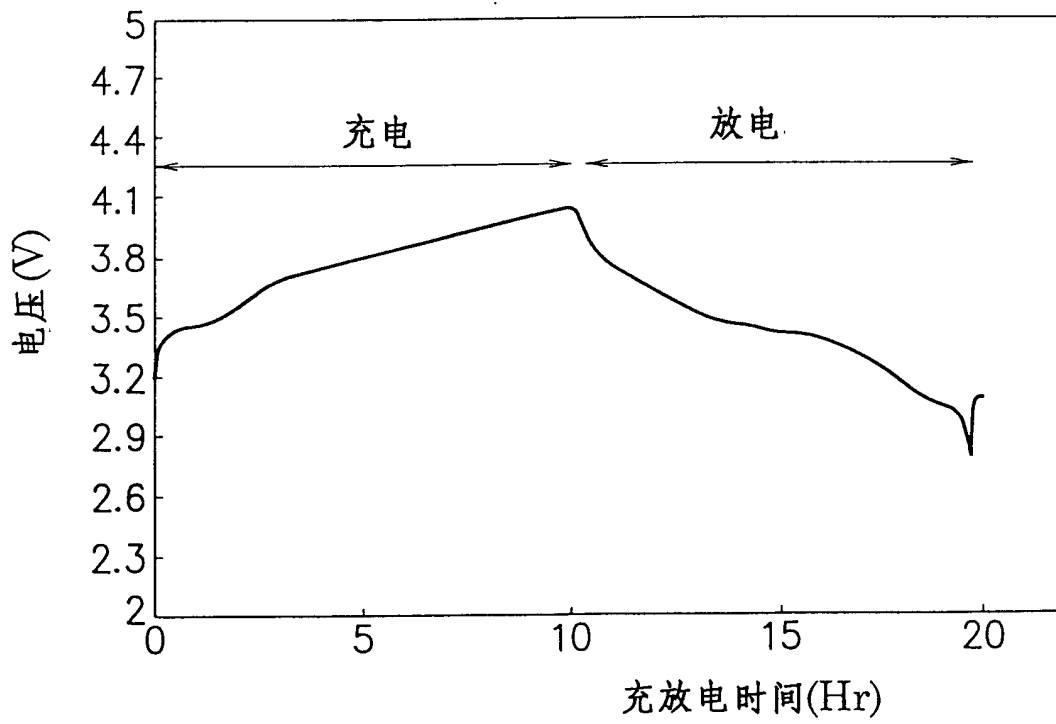


图39

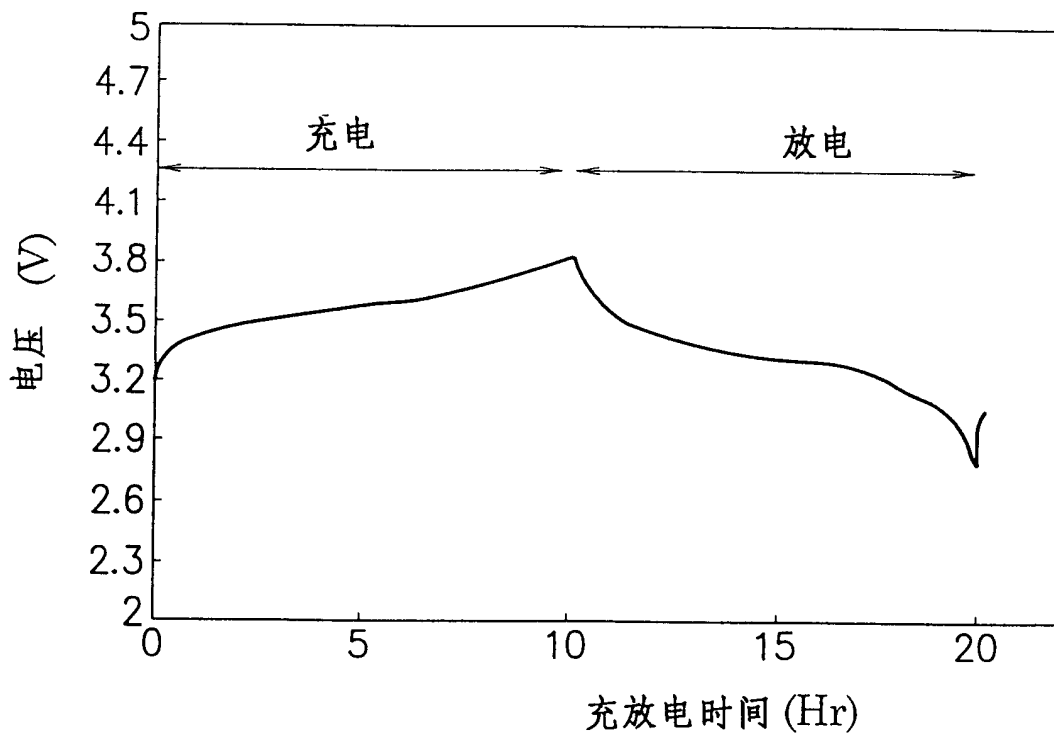


图40

