



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101425579 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200810175219. X

W0 03/041194 A1, 2003. 05. 15, 全文.

(22) 申请日 2008. 10. 30

CN 1492533 A, 2004. 04. 28, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 赵慧

2007-283081 2007. 10. 31 JP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 广濑贵一 藤井敬之 野口和则

川濑贤一

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01M 4/38 (2006. 01)

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 10/36 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2001-76726 A, 2001. 03. 23, 全文.

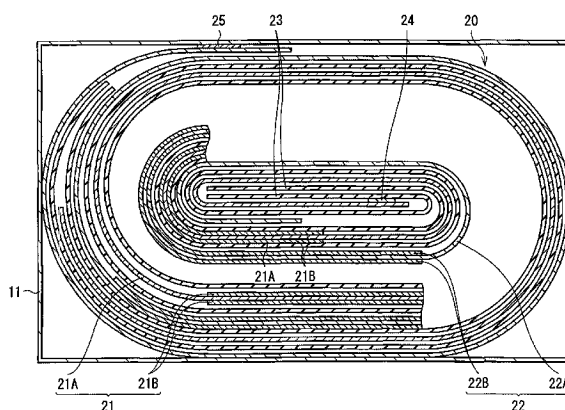
权利要求书 5 页 说明书 36 页 附图 13 页

(54) 发明名称

负极活性物质、负极以及电池

(57) 摘要

本发明公开了一种能够改善循环特性的负极活性物质、负极和电池。该电池包括正极、负极以及电解液。负极具有负极活性物质层,该负极活性物质层在负极集电体上包含含有硅的负极活性物质,并且通过X射线衍射获得的由硅的(220)晶面引起的峰强度I1和通过X射线衍射获得的由硅的(111)晶面引起的峰强度I2之间的强度比I1/I2为0.05以上。



1. 一种负极,包括:

负极活性物质层,所述负极活性物质层在负极集电体上包含由多个颗粒构成并且含有硅的负极活性物质,其中,通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 I1/I2 为 0.05 以上,

其中,在基于在 JIS Z 8729 中规定的 L*a*b* 色坐标系统的 L* 指示中,表面颜色(明度)在 8.5 ~ 75.5 的范围内。

2. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极活性物质的颗粒的中值粒径在 0.1 μm ~ 30 μm 的范围内。

4. 根据权利要求 3 所述的负极,其中,所述中值粒径在 1 μm ~ 20 μm 的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极活性物质层包含选自由聚酰亚胺、聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种树脂。

6. 根据权利要求 5 所述的负极,其中,所述树脂的至少一部分被碳化。

7. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极活性物质层包含碳材料。

8. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极集电体的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 0.2 μm 以上。

9. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述表面颜色在所述 L* 指示中在 30 ~ 60 的范围内。

10. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,在 20 度 $\leq 2\theta \leq 90$ 度的测量范围内的情况下,所述峰强度 I1 和 I2 的总和为 A,并且由除硅的所述 (220) 晶面和所述 (111) 晶面之外的其他晶面引起的峰强度的总和为 B,强度比 A/B 为 1 以上。

11. 根据权利要求 10 所述的负极,其中,所述强度比 A/B 为 1.5 以上。

12. 一种电池,包括:

正极;

负极;以及

电解液,

其中,所述负极具有负极活性物质层,所述负极活性物质层在负极集电体上包含由多个颗粒构成并且含有硅的负极活性物质,并且

通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 I1/I2 为 0.05 以上,

其中,在基于在 JIS Z 8729 中规定的 L*a*b* 色坐标系统的 L* 指示中,所述负极的表面颜色(明度)在 8.5 ~ 75.5 的范围内。

13. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内。

14. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述负极活性物质的颗粒的中值粒径在 0.1 μm ~ 30 μm 的范围内。

15. 根据权利要求 14 所述的电池,其中,所述中值粒径在 1 μm ~ 20 μm 的范围内。

16. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述负极活性物质层包含选自由聚酰亚胺、聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种树脂。

17. 根据权利要求 16 所述的电池,其中,所述树脂的至少一部分被碳化。

18. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述负极活性物质层包含碳材料。

19. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述负极集电体的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 0.2 μm 以上。

20. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述负极的表面颜色在所述 L* 指示中在 30 ~ 60 的范围内。

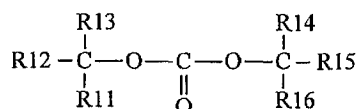
21. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,在 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 的测量范围内的情况下,所述峰强度 I1 和 I2 的总和为 A,并且由除硅的所述 (220) 晶面和所述 (111) 晶面之外的其他晶面引起的峰强度的总和为 B,强度比 A/B 为 1 以上。

22. 根据权利要求 21 所述的电池,其中,所述强度比 A/B 为 1.5 以上。

23. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有具有不饱和键的环状碳酸酯的溶剂。

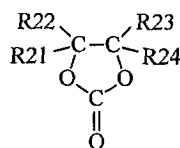
24. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯和化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯中的至少一种的溶剂,

化学式 1



其中,R11 ~ R16 是氢基团、卤素基团、烷基基团或烷基卤基团,并且 R11 ~ R16 中的至少一个为所述卤素基团或所述烷基卤基团;

化学式 2



其中,R21 ~ R24 是氢基团、卤素基团、烷基基团或烷基卤基团,并且 R21 ~ R24 中的至少一个为所述卤素基团或所述烷基卤基团。

25. 根据权利要求 24 所述的电池,其中,化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯是碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯以及碳酸双(氟甲基)酯中的至少一种,并且

化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯是 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮中的至少一种。

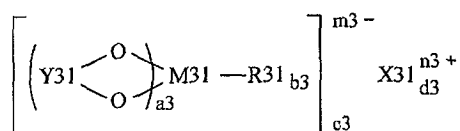
26. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有磺内酯的溶剂。

27. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有酸酐的溶剂。

28. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、高氯酸锂 (LiClO_4) 以及六氟砷酸锂 (LiAsF_6) 组成的组中的至少一种的电解质盐。

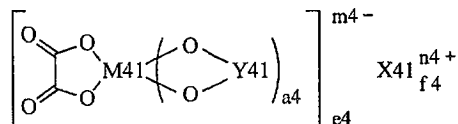
29. 根据权利要求 12 所述的电池,其中,所述电解液包含含有选自化学式 3 至化学式 5 所示的化合物组成的组中的至少一种的电解质盐,

化学式 3



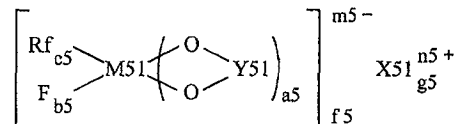
其中, X31 为短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素或者铝 (Al); M31 为过渡金属, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素; R31 为卤素基团; Y31 为 -OC-R32-CO-、-OC-CR33₂- 或 -OC-CO-; R32 为亚烷基基团、亚烷基卤基团、亚芳基基团或亚芳基卤基团; R33 为烷基基团、烷基卤基团、芳基基团或芳基卤基团; a₃ 是 1 ~ 4 的整数; b₃ 是 0、2 以及 4 的整数之一; 以及 c₃、d₃、m₃ 和 n₃ 是 1 ~ 3 的整数,

化学式 4



其中, X41 是短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素; M41 为过渡金属元素, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素; Y41 为 -OC-(CR41₂)_{b4}-CO-、-R43₂C-(CR42₂)_{c4}-CO-、-R43₂C-(CR42₂)_{c4}-CR43₂-、-R43₂C-(CR42₂)_{c4}-SO₂-、-O₂S-(CR42₂)_{d4}-SO₂- 或 -OC-(CR42₂)_{d4}-SO₂-; R41 和 R43 是氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团, R41 和 R43 中的至少一个分别是所述卤素基团或所述烷基卤基团; R42 是氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团; a₄、e₄ 和 n₄ 为 1 或 2 的整数; b₄ 和 d₄ 为 1 ~ 4 的整数; c₄ 为 0 ~ 4 的整数; 以及 f₄ 和 m₄ 为 1 ~ 3 的整数,

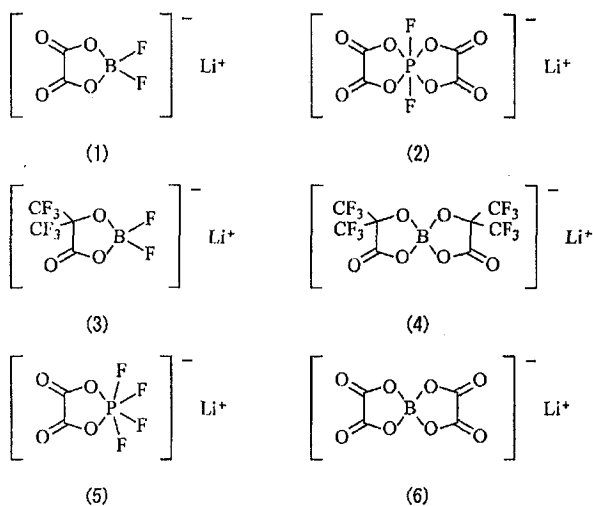
化学式 5



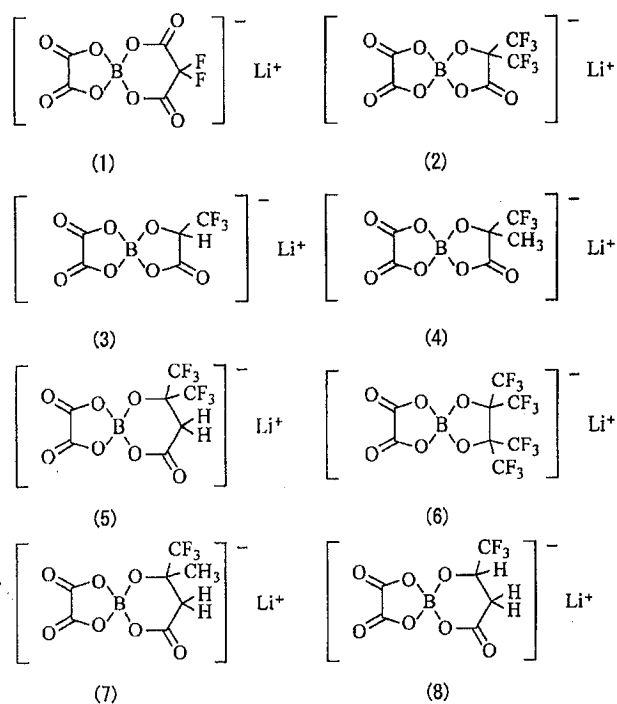
其中, X51 为短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素; M51 为过渡金属元素, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素; Rf 为具有碳数在 1 ~ 10 范围内的氟化烷基基团或具有碳数在 1 ~ 10 范围内的氟化芳基基团; Y51 为 -OC-(CR51₂)_{d5}-CO-、-R52₂C-(CR51₂)_{d5}-CO-、-R52₂C-(CR51₂)_{d5}-CR52₂-、-R52₂C-(CR51₂)_{d5}-SO₂-、-O₂S-(CR51₂)_{e5}-SO₂- 或 -OC-(CR51₂)_{e5}-SO₂-; R51 为氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团; R52 为氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团, 并且它们中的至少一个是所述卤素基团或所述烷基卤基团; a₅、f₅ 和 n₅ 为 1 或 2 的整数; b₅、c₅ 和 e₅ 为 1 ~ 4 的整数; d₅ 为 0 ~ 4 的整数; 以及 g₅ 和 m₅ 为 1 ~ 3 的整数。

30. 根据权利要求 29 所述的电池, 其中, 所述化学式 3 所示的化合物是选自化学式 6(1) ~ 6(6) 所示的化合物组成的组中的至少一种, 所述化学式 4 所示的化合物是选自化学式 7(1) ~ 7(8) 所示的化合物组成的组中的至少一种, 以及所述化学式 5 所示的化合物是化学式 8 所示的化合物,

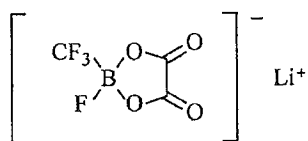
化学式 6



化学式 7

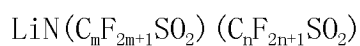


化学式 8



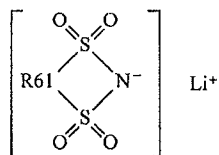
31. 根据权利要求 12 所述的电池, 其中, 所述电解液包含含有选自化学式 9 至化学式 11 所示的化合物组成的组中的至少一种的电解质盐,

化学式 9

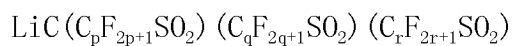


其中, m 和 n 是 1 以上的整数;

化学式 10



其中, R61 是具有碳数在 2 ~ 4 范围内的直链或支链的全氟代亚烷基基团 ;
化学式 11



其中, p、q 和 r 是 1 以上的整数。

32. 根据权利要求 12 所述的电池, 其中, 当所述负极被完全充电时负极的利用率在 20% ~ 80% 的范围内。

负极活性物质、负极以及电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明包含于 2007 年 10 月 31 日向日本专利局提交的日本专利申请 JP2007-283081 涉及的主题,将其全部内容并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种含硅的负极活性物质、使用该负极活性物质的负极、以及使用该负极活性物质的电池。

背景技术

[0004] 近年来,已经广泛使用便携式电子装置,例如组合摄像机(磁带录像机)、移动电话以及笔记本式个人计算机,并且强烈地要求减少它们的尺寸和重量以及获得它们的长寿命。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轻量化二次电池。

[0005] 具体地,使用锂的嵌入和脱嵌用于充电和放电反应的二次电池(所谓的锂离子二次电池)是极其有前景的,因为相比于铅电池和镍镉电池,这样的二次电池可以提供更高的能量密度。锂离子二次电池具有正极、负极以及电解液。负极在负极集电体上具有负极活性物质层。

[0006] 作为包含在负极活性物质层中的负极活性物质,已经广泛使用诸如石墨的碳材料。近年来,由于开发了便携式电子装置的高性能和多功能,所以要求进一步改善电池容量。因此,已经考虑使用硅代替碳材料。由于硅的理论容量(4199mAh/g)比石墨的理论容量(372mAh/g)显著更高,因此期待从而可以大大地改善电池容量。

[0007] 然而,当使用具有高理论容量的硅作为负极活性物质时,嵌入锂的负极活性物质在充电时被高度活化。因此,电解液易于分解,并且锂易于被钝化。而且,由于嵌入锂的负极活性物质显著膨胀和收缩,负极活性物质层易于脱落。因此,虽然能获得高容量,但很难获得充足的循环特性。

[0008] 因此,为了当使用硅作为负极活性物质时也改善循环特性,建议控制硅的结晶状态。特别地,已经已知基于拉曼光谱分析的峰强度比(在 480cm^{-1} 附近 / 在 520cm^{-1} 附近)被设定为 0.05 以上的技术(例如,参考日本未审查专利申请公开第 2002-083594 号)。而且,已经已知硅颗粒的表面被非石墨化碳材料覆盖,并且基于用于化学分析的 X 射线电子能谱(ESCA)的硅与碳的峰强度比被设定在 0 ~ 0.2 的范围内的技术(例如,参考日本未审查专利申请公开第 2004-259475 号)。

发明内容

[0009] 近年来,便携式电子装置的高性能和多功能被日益开发,并且电力消耗倾向于增加。因此,频繁重复二次电池的充电和放电,由此循环特性倾向于容易被降低。所以,期望进一步改善二次电池的循环特性。

[0010] 考虑到上述,在本发明中,期望提供一种能够改善循环特性的负极活性物质、负极以及电池。

[0011] 根据本发明的实施方式,提供了一种包含硅的负极活性物质,其中,通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起 (产生) 的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上。

[0012] 根据本发明的实施方式,提供了一种包括负极活性物质的负极,该负极活性物质层在负极集电体上包含含有硅的负极活性物质,其中,通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上。

[0013] 根据本发明的实施方式,提供了一种包括正极、负极以及电解液的电池,其中,负极具有负极活性物质层,该负极活性物质层在负极集电体上包含含硅的负极活性物质,并且通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上。

[0014] 根据本发明实施方式的负极活性物质,通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上。因此,作为硅的晶面的稳定晶面 (全部是致密面) 的比率增加,并且结晶状态变得适合。因此,根据使用本发明实施方式的负极活性物质的负极或电池,在电极反应中,负极活性物质层很难脱落,容易在负极的表面上形成稳定的涂层,并且负极活性物质很难发生反应。结果,可以改善循环特性。

[0015] 通过以下描述,本发明的其他和另外的目的、特征以及优点将被更充分地呈现。

附图说明

[0016] 图 1 是示出了使用根据本发明实施方式的负极活性物质的负极的结构的截面图;

[0017] 图 2 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第一电池的结构的截面图;

[0018] 图 3 是沿图 2 所示的第一电池的线 III-III 截取的截面图;

[0019] 图 4 是示意性地示出了图 3 所示的正极和负极的结构的平面图;

[0020] 图 5 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第二电池的结构的截面图;

[0021] 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;

[0022] 图 7 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第三电池的结构的截面图;

[0023] 图 8 是沿图 7 所示的螺旋卷绕电极体的线 XIII-XIII 截取的截面图;

[0024] 图 9 是示出了强度比 $I1/I2$ 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图 (负极粘结剂:聚酰亚胺);

[0025] 图 10 是示出了强度比 $I1/I2$ 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图 (负极粘结剂:聚酰胺);

[0026] 图 11 是示出了强度比 $I1/I2$ 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图 (负极粘结剂:聚酰胺酰亚胺);

[0027] 图 12 是示出了强度比 $I1/I2$ 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图 (负极粘结剂:聚偏二氟乙烯);

[0028] 图 13 是示出了中值粒径与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图 (负极粘结

剂：聚酰亚胺）；

[0029] 图 14 是示出了算术平均粗糙度 Ra 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰亚胺）；

[0030] 图 15 是示出了负极利用率与放电容量保持率 / 初始效率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰亚胺）。

[0031] 图 16 是示出了明度 (brightness) L^* 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰亚胺）；

[0032] 图 17 是示出了明度 L^* 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰胺）；

[0033] 图 18 是示出了明度 L^* 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰胺酰亚胺）；

[0034] 图 19 是示出了明度 L^* 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚偏二氟乙烯）；以及

[0035] 图 20 是示出了强度比 A/B 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图（负极粘结剂：聚酰亚胺）。

具体实施方式

[0036] 在下文中，将参照附图详细地描述本发明的实施方式。

[0037] 图 1 示出了使用根据本发明实施方式的负极活性物质的负极的剖面结构。负极例如用于诸如电池的电化学装置。该负极具有：有一对面对的负极集电体 1、以及设置在该负极集电体 1 上的负极活性物质层 2。负极活性物质层 2 可以设置在负极集电体 1 的两个面上，或者可以仅设置在负极集电体 1 的单个面上。

[0038] 负极集电体 1 优选由具有良好的电化学稳定性、良好的导电性 (conductivity) 以及良好的机械强度的金属材料制成。作为这样的金属材料，例如，可以列举铜 (Cu)、镍 (Ni)、不锈钢等。特别地，铜是优选的，因为由此可以获得高的导电性。

[0039] 尤其是，上述金属材料优选包含一种或多种不与电极反应物形成金属间化合物的金属元素。当与电极反应物形成金属间化合物时，在操作电化学装置时（例如，当电池充电和放电时），受由于负极活性物质层 2 的膨胀和收缩而引起的应力的影响，可能发生集电特性的降低，以及负极活性物质层 2 与负极集电体 1 的分离。作为上述金属元素，例如，可以列举铜、镍、钛 (Ti)、铁 (Fe)、铬 (Cr) 等。

[0040] 上述金属材料优选包含一种或多种与负极活性物质层 2 合金化的金属元素。从而，可以改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的接触特性，因此，负极活性物质层 2 几乎不会与负极集电体 1 分离。作为不与电极反应物形成金属间化合物而与负极活性物质层 2 合金化的金属元素，例如，在负极活性物质层 2 包含硅作为负极活性物质的情况下，可以列举铜、镍、铁等。考虑到强度和导电性，这些金属元素也是优选的。

[0041] 负极集电体 1 可以具有单层结构或多层结构。在其中负极集电体 1 具有多层结构的情况下，优选与负极活性物质层 2 邻近的层由与负极活性物质层 2 合金化的金属材料制成，而不与负极活性物质层 2 邻近的层由其他金属材料制成。

[0042] 负极集电体 1 的表面优选被粗糙化。从而，由于所谓的固着效果 (anchor

effect),可以改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的接触特性。在这种情况下,至少将与负极活性物质层 2 相对的区域中的负极集电体 1 的表面粗糙化是足够的。作为粗糙化方法,例如,可以列举通过电解处理形成细颗粒的方法等。电解处理是一种通过在电解槽中由电解法在负极集电体 1 的表面上形成细颗粒而提供凹凸的方法。用电解处理提供的铜箔通常称为“电解铜箔”。

[0043] 负极集电体 1 的表面的算术平均粗糙度 Ra 并没有特别限制,但是优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,因为从而能进一步改善负极集电体 1 与负极活性物质层 2 之间的接触特性。算术平均粗糙度 Ra 优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下。如果算术平均粗糙度 Ra 大于 $0.4\mu\text{m}$,则负极集电体 1 的表面不规则性过大,因此存在负极活性物质层 2 并不稳定地形成在负极集电体 1 上的可能性,以及存在在负极活性物质层 2 中包含许多孔,由此表面积被过度增大的可能性。

[0044] 负极活性物质层 2 包含作为负极活性物质的能够嵌入和脱嵌电极反应物的材料。负极活性物质包含硅,由于硅具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力,从而可以提供高能量密度。作为负极活性物质,可以使用任何硅的单质、合金和化合物,或者可以使用至少部分具有它们的一个相或多个相的材料。

[0045] 在本发明中,除了由两种或多种金属元素构成的合金以外,“合金”还包括含有一种或多种金属元素以及一种或多种准金属元素的合金。而且,“合金”可以包含非金属元素。其结构包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、以及其中其两种或多种共存的结构。

[0046] 作为硅的合金,例如,可以列举包含选自由锡(Sn)、镍、铜、铁、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)以及铬组成的组中的至少一种作为除了硅以外的元素的合金。

[0047] 作为硅的化合物,例如,可以列举包含氧(O)和碳(C)作为除了硅以外的元素的化合物。硅的化合物可以具有例如一系列对于硅的合金所描述的元素中的一种或多种,作为除了硅以外的元素。

[0048] 可以列举的硅的合金或化合物的实例包括 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。

[0049] 对于包含在负极活性物质中的硅的结晶状态,通过 X 射线衍射获得的由硅的(220)晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的(111)晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 I1/I2 为 0.05 以上。从而,作为硅的晶面的稳定的晶面(全部是致密面)的比率增加,并且结晶状态变得适合。因此,在电极反应中,在负极活性物质中几乎不会产生诸如裂纹的缺陷。结果,负极活性物质层 2 几乎不会脱落,并且诸如固体电解质界面(SEI)膜的涂层容易在负极的表面上稳定地形成。而且,由于负极活性物质的化学稳定性被改善,因此负极活性物质几乎不与其他物质(例如,在负极用于电池的情况下的电解液)反应。由(220)晶面引起的峰是在 2θ 为 $4.7664^\circ \pm 1^\circ$ 的情况下产生的峰。由(111)晶面引起的峰是在 2θ 为 $28.651^\circ \pm 1^\circ$ 的情况下产生的峰。

[0050] 尤其是,强度比 I1/I2 优选在 0.2 ~ 1 的范围内。从而,硅的结晶状态变得更适合,并且可以获得更高的效果。

[0051] 负极活性物质例如由多个颗粒构成。在这种情况下,负极活性物质颗粒的平均粒

径（所谓的中值粒径）优选在 $0.1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的范围内，并且更优选在 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 的范围内。从而，当强度比 $I1/I2$ 在上述范围内时，负极活性物质颗粒的粒度分布变得适合，因此可以获得更高的效果。更具体地说，如果中值粒径大于 $30\ \mu\text{m}$ ，则负极活性物质的粘结特性降低，由此负极活性物质层 2 可能易于脱落。同时，如果中值粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ ，则负极活性物质的表面积可能过度增加。

[0052] 负极的表面颜色（明度），即，从负极活性物质层 2 侧观察的负极的表面颜色取决于包含在负极活性物质层 2 中的空隙的量。更具体地说，如果空隙的量小，则负极活性物质致密地存在并且反射率高，因此表面颜色变为白色方向。同时，如果空隙的量小，则负极活性物质以疏松方式存在并且反射率低，因此表面颜色向黑色方向变化。

[0053] 在基于在 JIS Z8729 中规定的 $L^*a^*b^*$ 色坐标系统的 L^* 指示中，负极的表面颜色优选在 $8.5 \sim 75.5$ 的范围内，并且更优选在 $30 \sim 60$ 的范围内。从而，当强度比 $I1/I2$ 在上述范围内时，包含在负极活性物质层 2 中的空隙的量变得适合，因此可以改善负极的化学稳定性。更具体地说，如果空隙的量小，则当负极活性物质层 2 在电极反应过程中膨胀和收缩时，缓和应力的空间不足，因此负极活性物质层 2 可能易于脱落。同时，如果空隙的量小，则负极活性物质 2 的表面积增加，由此负极的化学稳定性可能降低。

[0054] 对于在这种情况下负极活性物质的结晶状态，其中，在 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 的测量范围内，通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 $I1$ 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 $I2$ 的总和为 A ，并且由除 (220) 晶面和 (111) 晶面之外的晶面引起的峰强度的总和为 B ，强度比 A/B 优选为 1 以上，并且更优选为 1.5 以上。从而，负极活性物质的结晶状态变得适合，并且可以获得更高的效果。

[0055] 除了硅以外，负极活性物质还可以包含能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料。作为这样的材料，例如，可以列举可以嵌入和脱嵌电极反应物并包含金属元素和准金属元素中的至少一种作为元素（除了硅以外）的材料。优选使用这样的材料，因为由此可以获得高能量密度。这样的材料可以是金属元素或准金属元素的单质、合金或化合物，或者可以至少部分具有它们的一个相或多个相。

[0056] 作为这样的金属元素或这样的准金属元素，例如，可以列举能够与电极反应物形成合金的金属元素或准金属元素。具体地说，可以列举镁 (Mg)、硼、铝、镓 (Ga)、铟、锗 (Ge)、锡、铅 (Pb)、铋、镉 (Cd)、银、锌、铪 (Hf)、锆 (Zr)、钇 (Y)、钯 (Pd)、铂 (Pt) 等。特别地，优选使用锡，由于锡具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力，因此可以提供高能量密度。作为包含锡的材料，例如，可以列举锡的单质、合金或化合物，或者至少部分包含它们的至少一个相或多个相的材料。

[0057] 作为锡的合金，例如，可以列举包含选自自由硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑以及铬组成的组中的至少一种作为除了锡以外的元素的合金。作为锡的化合物，例如，可以列举包含氧或碳作为除锡以外的元素的化合物。锡的化合物可以包含一系列对于锡的合金所描述的元素中的一种或多种作为除了锡以外的元素。锡的合金或化合物的实例包括 SnSiO_3 、 LiSnO 、 Mg_2Sn 等。

[0058] 尤其是，作为包含锡的材料，例如，包含除了作为第一元素的锡以外的第二元素和第三元素的材料是优选的。作为第二元素，可以列举选自自由钴、铁、镁、钛、钒 (V)、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌 (Nb)、钼、银、铟、铯 (Ce)、钽 (Ta)、钨 (W)、铋以及硅组成的组中的至少

一种。作为第三元素,可以列举选自硼、碳、铝以及磷(P)组成的组中的至少一种。如果包含第二元素和第三元素,则可以改善循环特性。

[0059] 特别地,具有锡、钴以及碳作为元素的含 SnCoC 材料是优选的,其中碳含量在 9.9wt%~29.7wt% 的范围内,而钴与锡和钴总和的比率($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 在 30wt%~70wt% 的范围内。在这样的组成范围内,可以获得高能量密度。

[0060] 含 SnCoC 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,硅、铁、镍、铬、钼、铌、锆、钛、钨、铝、磷、镓、铋等是优选的。可以包含其两种或多种,因为由此可以获得更高的效果。

[0061] 含 SnCoC 材料具有包含锡、钴以及碳的相。这样的相优选具有低结晶性结构或非晶态结构。而且,在含 SnCoC 材料中,作为元素的碳的至少部分优选结合至作为其他元素的金属元素或准金属元素。从而可以防止锡等的凝聚或结晶化。

[0062] 含 SnCoC 材料可以例如通过混合每一元素的原料,在电炉、高频感应炉、电弧熔化炉等中熔化所得的混合物,然后使反应物凝固而形成。另外,含 SnCoC 材料可以通过诸如气雾化和水雾化的各种雾化方法、各种辊压方法、或使用机械化学反应的方法如机械合金化方法和机械研磨方法来形成。特别地,含 SnCoC 材料优选通过使用机械化学反应的方法来形成,因为由此负极活性物质可以具有低结晶性结构或非晶态结构。对于使用机械化学反应的方法,例如,使用诸如行星式球磨机和超微磨碎机(磨碎机)的制造装置。

[0063] 作为用于检查元素结合状态的测量方法,例如,可以列举 X 射线光电子能谱法(XPS)。在 XPS 中,在石墨的情况下,在进行能量校正使得获得的金原子的 4f 轨道(Au4f)的峰在 84.0eV 处的装置中,观测到碳的 1s 轨道(C1s)的峰位于 284.5eV。在表面污染碳的情况下,观测到峰位于 284.8eV。同时,在碳元素的更高电荷密度的情况下,例如,在碳与金属元素或准金属元素结合的情况下,观测到 C1s 的峰在低于 284.5eV 的区域中。即,在对于含 SnCoC 材料所获得的 C1s 的合成波(composite wave)的峰在低于 284.5eV 的区域中被观察到的情况下,在含 SnCoC 材料中包含的至少部分碳与作为其他元素的金属元素或准金属元素进行了结合。

[0064] 在 XPS 中,例如,使用 C1s 的峰用于校正光谱能轴。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 284.8eV,其用作能量基准。在 XPS 中,获得作为包括表面污染碳的峰和含 SnCoC 材料中碳的峰的形式 C1s 的峰波形。因此,例如,通过使用商购软件分析波形,将表面污染碳的峰和含 SnCoC 材料中碳的峰分离。在波形的分析中,存在于最低束缚能侧上的主峰的位置设定为能量基准(284.8eV)。

[0065] 作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料,例如,可以列举碳材料。作为碳材料,例如,可以列举易石墨化碳、其中(002)面的间距为 0.37nm 以上的非易石墨化碳、其中(002)面的间距为 0.34nm 以下的石墨。更具体地说,可以列举热解碳、焦炭、玻璃化碳纤维、有机高分子化合物烧结体、活性炭、炭黑等。上述中,焦炭包括沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等。有机高分子化合物烧结体通过适当的温度下烧结和碳化酚醛树脂、呋喃树脂等而获得。在碳材料中,与电极反应物的嵌入和脱嵌有关的晶体结构变化非常小。因此,通过使用碳材料,可以获得高能量密度,并且碳材料还用作导电剂,因此优选使用碳材料。碳材料的形状可以是纤维状、球形、粒状以及鳞片状中的任何一种。

[0066] 而且,作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料,例如,可以列举能够嵌入和脱

嵌电极反应物的金属氧化物、高分子化合物等。作为金属氧化物,例如,可以列举氧化铁、氧化钨、氧化钼等。作为高分子化合物,例如,可以列举聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

[0067] 不用说,作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料,可以使用除了上述之外的材料。而且,可以通过混合使用上述给定的一系列能够嵌入和脱嵌电极反应物的材料中的两种以上。

[0068] 包含硅作为负极材料的负极活性物质层 2 可以通过例如气相沉积法、液相沉积法、喷涂法、涂覆法、烧结法、或这些方法中的两种或多种的组合而形成。在这种情况下,负极集电体 1 和负极活性物质层 2 优选在其界面的至少部分上合金化。具体地说,在其界面上,负极集电体 1 的元素可以扩散到负极活性物质层 2 中,或负极活性物质层 2 的元素可以扩散到负极集电体 1 中,或者这些元素可以彼此扩散其中。从而,可以防止由于在电极反应过程中负极活性物质层 2 的膨胀和收缩引起的破坏,并且可以改善负极集电体 1 和负极活性物质层 2 之间的电子传导性。

[0069] 作为气相沉积法,例如,可以列举物理沉积法或化学沉积法。具体地说,可以列举真空蒸发法、溅射法、离子镀膜法、激光烧蚀法、热 CVD(化学气相沉积)法、等离子体 CVD 法等。作为液相沉积法,可以使用如电镀和化学镀的已知技术。涂覆法是例如一种这样的方法,其中将混合有粘结剂等的颗粒状负极活性物质分散在溶剂中,并用产物涂覆负极集电体。烧结法是例如一种这样的方法,其中负极集电体通过使用涂覆法来涂覆,然后在高于粘结剂等的熔点的温度下进行热处理。对于烧结法,可以采用已知的技术,例如,气氛烧结法、反应烧结法以及热压烧结法。

[0070] 除了负极活性物质外,根据需要负极活性物质层 2 还可以包含诸如负极粘结剂和负极导电剂的其他材料。

[0071] 作为负极粘结剂,例如,可以列举合成橡胶,如苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶以及三元乙丙橡胶;或高分子材料,如聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺以及聚偏二氟乙烯等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0072] 特别地,选自聚酰亚胺、聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种树脂是优选的,因为这样的树脂具有优异的耐热性。在这种情况下,优选树脂的至少一部分被碳化,因为碳化物用作导电剂。为了碳化树脂,例如,当负极活性物质层 2 通过烧结法形成时,在高于树脂的分解温度下进行热处理。热处理温度可以根据诸如树脂的分解温度和碳化程度的条件而随意设置。然而,当热处理温度过高时,负极集电极 1 可能变形而损坏。因此,热处理温度优选低于集电体 1 变形的温度。

[0073] 作为负极导电剂,例如,可以列举碳材料如石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑(Ketjen black)。可以单独使用这样的碳材料,或者可以通过混合使用它们中的多种。负极导电剂可以是金属材料、导电聚合物等,只要该材料具有导电性。

[0074] 例如,可以通过如下步骤来形成负极。

[0075] 首先,将含硅的负极活性物质与由电解铜箔等制成的负极集电体 1 一起制备。当制备负极活性物质时,将通过 X 射线衍射获得的由硅的(220)晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的(111)晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 I1/I2 设定为 0.05 以上。随后,将包含硅的负极活性物质、负极粘结剂以及负极导电剂混合以制备负极混合物,将其分散在溶剂中以获得负极混合物浆料。随后,通过刮刀(doctor blade)、棒涂机(bar

coater) 等用负极混合物浆料均匀地涂布负极集电体 1 的表面,使其干燥。最后,通过辊压机等对涂层进行压制成型。最后,在真空气氛下对涂层进行热处理以形成负极活性物质层 2。当形成负极活性物质层 2 时,优选在高于用作负极粘结剂的材料分解温度的温度下加热涂层,并使其部分碳化。因此,完成了负极。

[0076] 上述强度比 I_{11}/I_{12} 例如可以如下设定为期望的值。在制备包含碳的负极活性物质的情况下,通过诸如蒸发法、溅射法以及 CVD 法的气相沉积法将硅沉积在铜箔(例如,电解铜箔)的粗糙表面上,用硝酸将该铜箔溶解并除去,留下硅膜。通过球磨机将该硅膜粉碎成颗粒状。然后,可以通过改变铜箔的粗糙程度(表面粗糙度)、改变沉积硅的过程中的基板温度、沉积速度、沉积源(例如,在蒸发法中的坩锅)与铜箔之间的距离、或真空度,或在减压气氛中烧制粉碎的硅颗粒来控制硅的结晶状态。因此,强度比 I_{11}/I_{12} 可以设定为期望的值。

[0077] 根据使用负极活性物质的负极,通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I_{11} 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I_{12} 之间的强度比 I_{11}/I_{12} 被设定为 0.05 以上。因此,作为硅的晶面的稳定的晶面(全部是致密面)的比率增加,并且结晶状态变得适合。从而,在电极反应中,负极活性物质层 2 几乎不会脱落,在负极的表面上易于形成稳定的涂层,并且负极活性物质几乎不会反应。因此,该负极有助于改善使用该负极的电化学装置的循环特性。在这种情况下,如果强度比 I_{11}/I_{12} 在 0.2 ~ 1 的范围内,则可以获得更高的效果。

[0078] 尤其是,当包含硅的负极活性物质由多个颗粒构成、中值粒径在 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内、并且更优选在 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围内时,可以获得更高的效果。

[0079] 而且,当负极的表面颜色在 L^* 指示中的 8.5 ~ 75.5 的范围内,或者在 30 ~ 60 的范围内时,可以获得更高的效果。在这种情况下,当在 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 的测量范围内,由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I_{11} 和由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I_{12} 的总和 A 与由其他晶面引起的峰强度的总和 B 之间的强度比 A/B 为 1 以上,或 1.5 以上时,可以获得更高的效果。

[0080] 而且,当负极活性物质层 2 包含选自聚酰亚胺、聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种树脂作为负极粘结剂时,可以获得更高的效果。在这种情况下,当树脂的至少一部分被碳化时,可以获得更高的效果。

[0081] 而且,当负极集电体 1 的表面的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,可以获得更高的效果。

[0082] 接着,将对上述负极的使用实例给出描述。将电池描述为电化学装置的实例。将该负极用于如下电池。

[0083] 第一电池

[0084] 图 2 和图 3 示出了第一电池的截面结构。图 3 示出了沿图 2 所示的线 III-III 截取的截面图。这里描述的电池是例如锂离子二次电池,其中负极 22 的容量基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱嵌来表示。

[0085] 在该二次电池中,在电池壳 11 内主要包含具有扁平螺旋卷绕结构的电池元件 20。电池壳 11 例如是方形包装件。如图 3 所示,方形包装件在纵向方向(长度方向)具有横截面为矩形或近似矩形(包括部分曲线)的形状。方形包装件不仅构成矩形形状的方形电池,

而且构成椭圆形形状的方形电池。即,方形包装件是指具有底部的矩形容器状部件,或具有底部的椭圆形容器状部件,其分别具有矩形形状或通过由直线连接圆弧而形成的近似矩形形状(椭圆形形状)的开口。图3示出了电池壳11具有矩形横截面形状的情况。包括电池壳11的电池结构是所谓的方形结构。

[0086] 电池壳11由例如含铁、铝或它们的合金的金属材料制成。电池壳11还可以具有作为电极端的功能。在这种情况下,通过使用电池壳11的刚性(几乎不变形的特性)以抑制充电和放电时二次电池膨胀,刚性的铁比铝更优选。在电池壳11由铁制成的情况下,例如,铁可以被镀镍等。

[0087] 电池壳11具有中空结构,其中电池壳11的一端封闭,而电池壳11的另一端是开口的。在电池壳11的开口端,连接绝缘板12和电池盖13,从而在电池壳11的内部是密闭密封的。绝缘板12位于电池元件20和电池盖13之间,并且设置为垂直于电池元件20的螺旋卷绕周面,并且由例如聚丙烯等制成。电池盖13由例如类似于电池壳11的材料制成,并且如同电池壳11也具有作为电极端的功能。

[0088] 在电池盖13的外侧,设置端板14作为正极端。端板14用其间的绝缘壳16与电池盖13电绝缘。绝缘壳16由例如聚对苯二甲酸丁二醇酯等制成。在电池盖13的近似中央,设置通孔。将正极销15插入到通孔中使得正极销电连接至端板14,并且用之间的垫圈17与电池盖13电绝缘。垫圈17由例如绝缘材料制成,并且其表面用沥青涂敷。

[0089] 在电池盖13的边缘附近,设置裂开阀(cleavage valve)18和注入孔19。裂开阀18电连接至电池盖13。如果由于内部短路、外部加热等而使电池的内压力变成一定水平以上时,裂开阀18与电池盖13分离以释放内压力。注入孔19通过由例如不锈钢球制成的密封件19A密封。

[0090] 电池元件20通过层叠正极21和负极22与之间的隔膜23,然后对所得的层叠体进行螺旋卷绕而形成。根据电池壳11的形状,电池元件20是扁平的。将由铝等制成的正极引线24连接至正极21的端部(例如,其内端部)。将由镍等制成的负极引线25连接至负极22的端部(例如,其外端部)。正极引线24通过焊接至正极销15的端部而电连接至端板14。负极引线25被焊接并且电连接至电池壳11。

[0091] 在正极21中,例如,将正极活性物质层21B设置在带状正极集电体21A的两个面上。正极活性物质层21B可以设置在正极集电体21A的两个面上或者仅设置在正极集电体21A的单个面上。正极集电体21A由例如金属材料如铝、镍以及不锈钢制成。正极活性物质层21B包含作为正极活性物质的一种以上能够嵌入和脱嵌锂的材料。根据需要,正极活性物质层21B可以包含其他材料,诸如正极粘结剂和正极导电剂。正极粘结剂和正极导电剂的细节类似于那些针对上述负极描述的情况。

[0092] 作为能够嵌入和脱嵌锂的材料,例如,含锂化合物是优选的,因为由此可以获得高能量密度。作为含锂化合物,例如,可以列举含锂和过渡金属元素的复合氧化物,或含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物。特别地,包含选自钴、镍、锰以及铁组成的组中的至少一种作为过渡金属元素的化合物是优选的,因为由此可以获得更高的电压。其化学式例如表示为 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 。在该式中,M1和M2表示一种或多种过渡金属元素。 x 和 y 的值根据电池的充电和放电状态而变化,并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

[0093] 作为含锂和过渡金属元素的复合氧化物,例如,可以列举锂钴复合氧化物(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($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$))、具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4)等。特别地,含钴的复合氧化物是优选的,因为由此可以获得高容量并且可以获得优异的循环特性。作为含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物,例如,可以列举锂铁磷酸盐化合物(LiFePO_4)、锂铁锰磷酸盐化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$))等。

[0094] 此外,作为能够嵌入和脱嵌锂的材料,例如,可以列举氧化物如氧化钛、氧化钒以及二氧化锰;二硫化物如二硫化钛和硫化钼;硫属元素化合物如硒化铌;硫磺;导电聚合物如聚苯胺和聚噻吩。

[0095] 负极 22 具有类似于上述负极的结构。例如,在负极 22 中,负极活性物质层 22B 设置在带状负极集电体 22A 的两个面上。负极集电体 22A 和负极活性物质层 22B 的结构分别类似于上述负极中负极集电体 1 和负极活性物质层 2 的结构。在负极 22 中,能够嵌入和脱嵌锂的负极活性物质的充电容量优选大于正极 21 的充电容量。

[0096] 当完全充电时负极 22 的最大利用率(负极利用率)没有特别限制,但是通过调整正极 21 的容量与负极 22 的容量的比率,优选在 20%~80% 的范围内,并且更优选在 30%~70% 的范围内,因为由此可以改善循环特性。更具体地说,如果负极利用率小于 20%,则初始充电和放电效率可能会降低。同时,如果负极利用率大于 80%,则在充电和放电时负极活性物质层 22B 的膨胀和收缩很难被抑制,因此负极活性物质层 22B 可能会脱落。

[0097] 上述“负极利用率”表示为负极利用率(%) = $(X/Y) \times 100$,其中当完全充电时负极 22 每单位面积的锂嵌入量为 X,而能够电化学嵌入负极 22 的单位面积的锂量为 Y。

[0098] 嵌入量 X 例如通过下面的步骤获得。首先,对二次电池进行充电直到获得完全充电状态。之后,拆开该二次电池,并将与正极 21 相对的负极 22 的一部分切下作为检查负极。随后,利用该检查负极,组装其中金属锂为相反电极的评价电池。最后,对评价电池进行放电,并检查首次放电时的放电容量。之后,用放电容量除检查负极的面积以计算嵌入量 X。在这种情况下,“放电”是指在锂离子从检查负极脱嵌的方向上施加电流。

[0099] 同时,嵌入量 Y 例如通过下面的步骤获得。上述评价电池在放电后供以恒电流和恒电压进行充电直到电池电压变成 0V 以检查充电容量。之后,用充电容量除检查负极的面积以计算嵌入量 Y。在这种情况下,“充电”是指在锂离子嵌入检查负极的方向上施加电流。

[0100] 在获得上述嵌入量 X 和 Y 时的充电和放电条件例如如下。例如,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下进行放电直到电池电压达到 1.5V,并在 0V 的电池电压下进行恒电压充电直到电流值变成 0.05mA 以下。

[0101] 图 4 示意性地示出了图 3 所示的正极 21 和负极 22 的平面结构。在图 4 中,正极活性物质层 21B 和负极活性物质层 22B 的形成范围被涂上阴影。

[0102] 在该二次电池中,例如,正极活性物质层 21B 部分地设置在正极集电体 21A 上,而负极活性物质层 22B 部分地设置在负极集电体 22A 上。负极活性物质层 22B 与正极活性物质层 21B 相对,而负极活性物质层 22B 的形成范围大于正极活性物质层 21B 的形成范围。即,负极活性物质层 22B 设置有与正极活性物质层 21B 的形成区域相对的区域 R1 和与正极活性物质层 21B 的形成区域相对的区域 R2。区域 R2 优选设置在区域 R1 的两侧。

[0103] 在负极活性物质层 22B 中,设置在区域 R1 中的部分有助于充电和放电,而设置在

区域 R2 中的部分并不有助于充电和放电。因此,在区域 R2 中,负极活性物质层 22B 的初始状态(在二次电池制造后即刻的状态)被保持。因此,包含在负极活性物质中的硅的结晶状态在区域 R2 中被保持而不受充电和放电的影响。因此,上述强度比 I1/I2 优选在区域 R2 中获得。

[0104] 隔膜 23 将正极 21 与负极 22 分开,并且使作为电极反应物的离子通过,同时防止由于两个电极的接触而引起的电流短路。隔膜 23 由例如由合成树脂如聚四氟乙烯、聚丙烯以及聚乙烯制成的多孔膜,陶瓷多孔膜等制成。隔膜 23 可以具有其中层叠有作为上述多孔膜的两种以上的多孔膜的结构。

[0105] 使作为液体电解质的电解液浸渍到隔膜 23 中。电解液包含例如溶剂和溶解于其中的电解质盐。

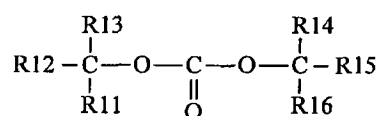
[0106] 溶剂包含例如一种以上的诸如有机溶剂的非水溶剂。非水溶剂包括例如碳酸酯溶剂如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯以及碳酸甲丙酯。从而,可以获得优异的容量特性、优异的循环特性以及优异的保存特性。特别地,高粘度溶剂如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与低粘度溶剂如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以及碳酸二乙酯的混合物是优选的。从而,可以改善电解质盐的离解特性和离子迁移率,并且由此可以获得更高的效果。

[0107] 溶剂优选包含具有不饱和键的环状碳酸酯,因为由此可以改善循环特性。作为具有不饱和键的环状碳酸酯,例如,可以列举碳酸亚乙烯酯、碳酸乙基亚乙酯等。可以单独使用它们中的一种,或者可以通过混合使用它们中的多种。

[0108] 溶剂优选包含化学式 1 所示的具有卤素作为元素的链状碳酸酯和化学式 2 所示的具有卤素作为元素的环状碳酸酯中的至少一种。从而,在负极 22 的表面上形成稳定的保护膜(涂层),并且可以防止电解液的分解反应,因此可以改善循环特性。

[0109] 化学式 1

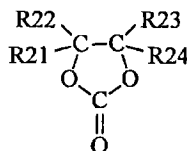
[0110]



[0111] 在该式中,R11 ~ R16 是氢基团、卤素基团、烷基基团或烷基卤基团。R11 ~ R16 中的至少一个为卤素基团或烷基卤基团。

[0112] 化学式 2

[0113]



[0114] 在该式中,R21 ~ R24 是氢基团、卤素基团、烷基基团、或烷基卤基团。R21 ~ R24 中的至少一个为卤素基团或烷基卤基团。

[0115] 化学式 1 中的 R11 ~ R16 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 2 中的 R21 ~ R24。R11 ~ R16 和 R21 ~ R24 中描述的“烷基卤基团”是通过用卤素取代烷基基团中的至少部分氢而获得的基团。卤素的类型没有特别限制,但是例如,可以列举选自由氟、氯和溴组成的组中的至少一种。特别地,氟是优选的,因为由此可以获得更高的效果。不用

说,可以使用其他卤素。

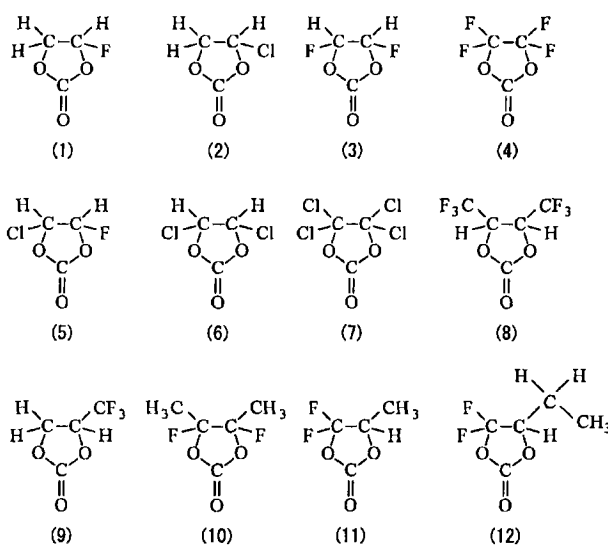
[0116] 卤素的数目为两种比一种更优选,并且可以为三种以上,由于从而可以提高形成保护膜的能力并且可以形成更刚性和稳定的保护膜。因此,可以进一步防止电解液的分解反应。

[0117] 作为化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯,例如,可以列举碳酸氟甲基甲酯 (fluoromethyl methyl carbonate)、碳酸二氟甲基甲酯 (difluoromethyl methyl carbonate)、碳酸双(氟甲基)酯等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

[0118] 作为化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯,例如,可以列举化学式 3(1) ~ 4(9) 所示的化合物。即,可以列举化学式 3(1) 的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(2) 的 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(3) 的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(4) 的四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(5) 的 4-氟-5-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(6) 的 4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(7) 的四氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(8) 的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(9) 的 4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(10) 的 4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(11) 的 4-甲基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(12) 的 4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。而且,可以列举化学式 4(1) 的 4-三氟甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(2) 的 4-三氟甲基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(3) 的 4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(4) 的 4,4-二氟-5-(1,1-二氟乙基)-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(5) 的 4,5-二氯-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(6) 的 4-乙基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(7) 的 4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(8) 的 4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(9) 的 4-氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

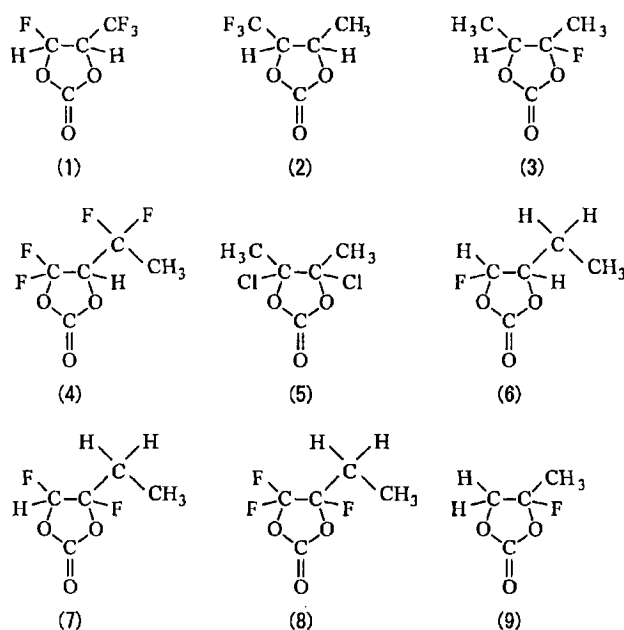
[0119] 化学式 3

[0120]



[0121] 化学式 4

[0122]



[0123] 特别地,4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮是优选的,并且4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮是更优选的。尤其是,作为4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮,反式异构体比顺式异构体更优选,由于反式异构体更易于获得并且提供高的效果。

[0124] 而且,溶剂优选包含磺内酯(环状磺酸酯),因为由此可以改善循环特性并且可以防止二次电池的溶胀。作为磺内酯,例如,可以列举丙烷磺内酯(propane sultone)、丙烯磺内酯(propene sultone)等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

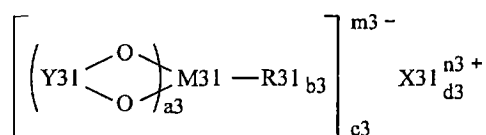
[0125] 此外,溶剂优选包含酸酐,因为由此可以改善循环特性。作为酸酐,例如,可以列举琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、磺基苯甲酸酐(sulfo benzoic anhydride)、磺基丙酸酐(sulfo propionic anhydride)、磺基丁酸酐、乙烷二磺酸酐、丙烷二磺酸酐、苯二磺酸酐等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。特别地,磺基苯甲酸酐或磺基丙酸酐是优选的,因为由此可以获得充分的效果。溶剂中酸酐的含量例如在0.5wt%~3wt%的范围内。

[0126] 电解质盐包含例如一种以上的诸如锂盐的轻金属盐。作为锂盐,例如,可以列举六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂等,因为由此可以获得优异的容量特性、优异的循环特性、以及优异的保存特性。特别地,六氟磷酸锂是优选的,由于可以降低内电阻,因而可以获得更高的效果。

[0127] 电解质盐优选包含选自化学式5~化学式7所示的化合物组成的组中的至少一种。因此,当这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用时,可以获得更高的效果。化学式5中的R31和R33可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式6中的R41~R43以及化学式7中的R51和R52。

[0128] 化学式5

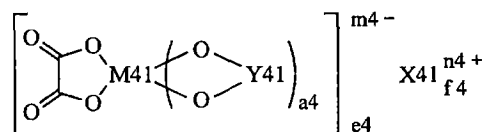
[0129]



[0130] 在该化学式中, X31 为短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素或者铝。M31 为过渡金属, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素。R31 为卤素基团。Y31 为 $-\text{OC}-\text{R32}-\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}-\text{CR33}_2-$ 或 $-\text{OC}-\text{CO}-$ 。R32 为亚烷基基团、亚烷基卤基团、亚芳基基团、或亚芳基卤基团。R33 为烷基基团、烷基卤基团、芳基基团或芳基卤基团。a3 是 1 ~ 4 的整数。b3 是 0、2 以及 4 的整数之一。c3、d3、m3 以及 n3 是 1 ~ 3 的整数。

[0131] 化学式 6

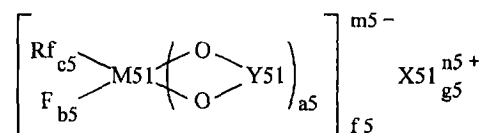
[0132]



[0133] 在该化学式中, X41 是短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素。M41 为过渡金属元素, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素。Y41 为 $-\text{OC}-(\text{CR41}_2)_{\text{b4}}-\text{CO}-$ 、 $-\text{R43}_2\text{C}-(\text{CR42}_2)_{\text{c4}}-\text{CO}-$ 、 $-\text{R43}_2\text{C}-(\text{CR42}_2)_{\text{c4}}-\text{CR43}_2-$ 、 $-\text{R43}_2\text{C}-(\text{CR42}_2)_{\text{c4}}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}_2\text{S}-(\text{CR42}_2)_{\text{d4}}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{OC}-(\text{CR42}_2)_{\text{d4}}-\text{SO}_2-$ 。R41 和 R43 是氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团。R41/R43 中的至少一个分别是卤素基团或烷基卤基团。R42 是氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团。a4、e4 以及 n4 为 1 或 2 的整数。b4 和 d4 为 1 ~ 4 的整数。c4 为 0 ~ 4 的整数。f4 和 m4 为 1 ~ 3 的整数。

[0134] 化学式 7

[0135]

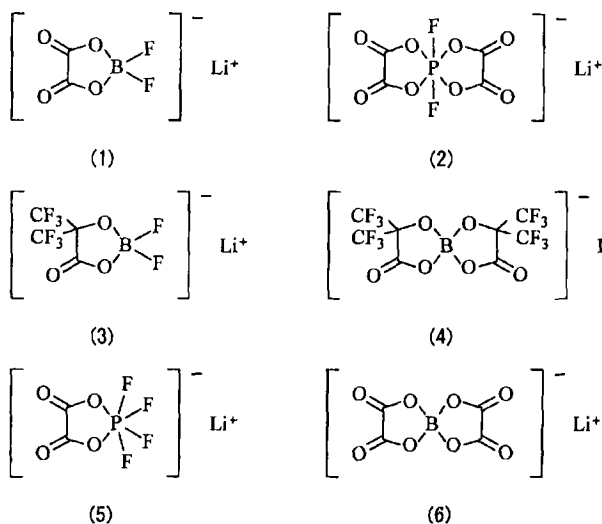


[0136] 在该化学式中, X51 为短周期型周期表中的 1A 族元素或 2A 族元素。M51 为过渡金属元素, 短周期型周期表中的 3B 族元素、4B 族元素或 5B 族元素。Rf 为具有碳数在 1 ~ 10 范围内的氟化烷基基团或具有碳数在 1 ~ 10 范围内的氟化芳基基团。Y51 为 $-\text{OC}-(\text{CR51}_2)_{\text{d5}}-\text{CO}-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{\text{d5}}-\text{CO}-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{\text{d5}}-\text{CR52}_2-$ 、 $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{\text{d5}}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}_2\text{S}-(\text{CR51}_2)_{\text{e5}}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{OC}-(\text{CR51}_2)_{\text{e5}}-\text{SO}_2-$ 。R51 为氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团。R52 为氢基团、烷基基团、卤素基团或烷基卤基团, 并且它们中的至少一个是卤素基团或烷基卤基团。a5、f5 以及 n5 为 1 或 2 的整数。b5、c5 以及 e5 为 1 ~ 4 的整数。d5 为 0 ~ 4 的整数。g5 和 m5 为 1 ~ 3 的整数。

[0137] 作为化学式 5 所示的化合物, 例如, 可以列举化学式 8(1) ~ 8(6) 所示的化合物。作为化学式 6 所示的化合物, 例如, 可以列举化学式 9(1) ~ 9(8) 所示的化合物。作为化学式 7 所示的化合物, 例如, 可以列举化学式 10 所示的化合物等。不用说, 化合物并不限于化学式 8(1) ~ 化学式 10 所示的化合物, 并且化合物可以是其他化合物, 只要这样的化合物具有化学式 5 ~ 化学式 7 所示的结构。

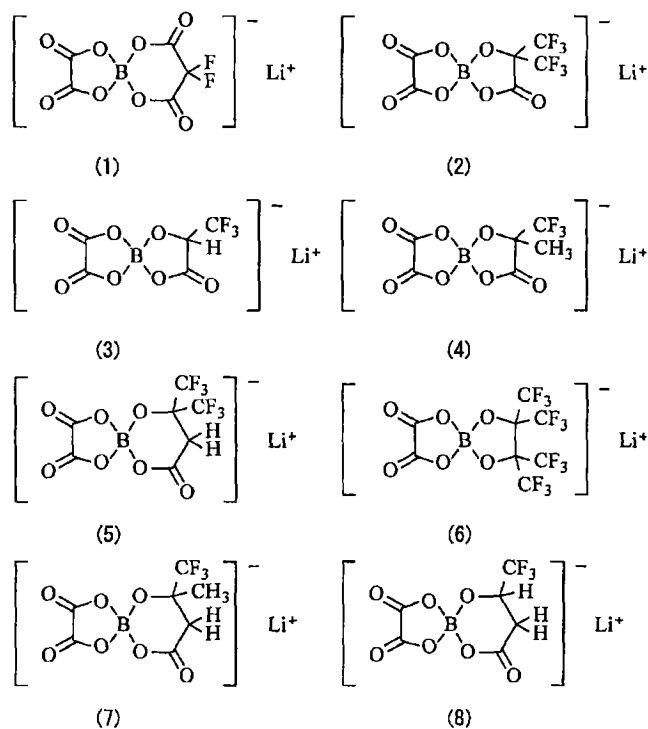
[0138] 化学式 8

[0139]



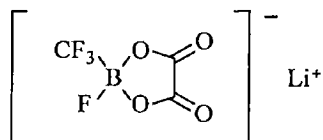
[0140] 化学式 9

[0141]



[0142] 化学式 10

[0143]



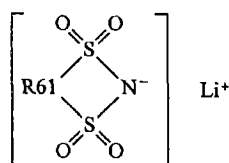
[0144] 电解质盐可以包含选自化学式 11～化学式 13 所示的化合物组成的组中的至少一种。从而,当这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用时,可以获得更高的效果。化学式 11 中的 m 和 n 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 13 中的 p 、 q 以及 r 。

[0145] 化学式 11

[0146] $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ [0147] 在该化学式中, m 和 n 是 1 以上的整数。

[0148] 化学式 12

[0149]



[0150] 在该化学式中, R61 是具有碳数在 2 ~ 4 范围内的直链 / 支链的全氟亚烷基基团。

[0151] 化学式 13

[0152] $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$

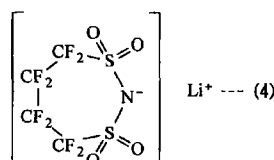
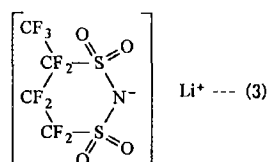
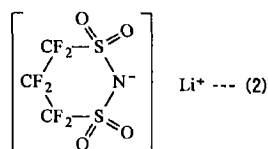
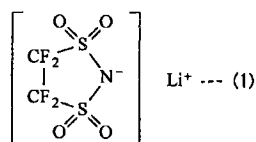
[0153] 在该化学式中, p、q 以及 r 是 1 以上的整数。

[0154] 作为化学式 11 所示的链状化合物, 例如, 可以列举双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(三氟甲烷磺酰基)(五氟乙烷磺酰基)酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(三氟甲烷磺酰基)(七氟丙烷磺酰基)酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、(三氟甲烷磺酰基)(九氟丁烷磺酰基)酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) 等。可以单独使用其中的一种, 或者可以通过混合使用其中的多种。

[0155] 作为化学式 12 所示的环状化合物, 例如, 可以列举化学式 14-1 至 14-4 所示的一系列化合物。即, 化学式 14(1) 所示的 1,2-全氟乙烷二磺酰基酰亚胺锂、化学式 14(2) 所示的 1,3-全氟丙烷二磺酰基酰亚胺锂、化学式 14(3) 所示的 1,3-全氟丁烷二磺酰基酰亚胺锂、化学式 14(4) 所示的 1,4-全氟丁烷二磺酰基酰亚胺锂等。可以单独使用其中的一种, 或者可以通过混合使用其中的多种。

[0156] 化学式 14

[0157]



[0158] 作为化学式 13 所示的链状化合物, 例如, 可以列举三(三氟甲烷磺酰基)甲基锂 ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 等。

[0159] 电解质盐对溶剂的含量优选在 0.3mol/kg ~ 3.0mol/kg 的范围内。如果在上述范围之外, 则存在离子传导性显著降低的可能性。

[0160] 例如可以通过以下步骤来制造二次电池。

[0161] 首先,形成正极 21。首先,将正极活性物质、粘结剂以及导电剂进行混合以制备正极混合物,将该正极混合物分散在有机溶剂中以形成糊状正极混合物浆料。随后,通过刮刀、棒涂机等,用该正极混合物浆料对正极集电体 21A 的两个面均匀地进行涂布,使其干燥。最后,通过辊压机等对涂层进行压制成型,同时,如果有必要,则进行加热以形成正极活性物质层 21B。在这种情况下,可以对涂层压制成型几次。

[0162] 而且,通过类似于形成上述负极步骤的步骤在负极集电体 22A 的两个面上形成负极活性物质层 22B 而形成负极 22。

[0163] 接着,通过使用正极 21 和负极 22 而形成电池元件 20。首先,通过焊接等使正极引线 24 连接至正极集电体 21A,并且通过焊接等使负极引线 25 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 一起层叠,并且在纵向方向上进行螺旋卷绕。最后,形成扁平形状的螺旋卷绕体。

[0164] 如下来装配二次电池。首先,在将电极元件 20 容纳在电池壳 11 内之后,将绝缘板 12 设置在电池元件 20 上。随后,通过焊接等将正极引线 24 连接至正极销 15,并且通过焊接等将负极引线 25 连接至电池壳 11。之后,通过激光焊接等使电池盖 13 固定在电池壳 11 的开口端。最后,将电解液从注入孔 19 注入到电池壳 11 中,并且浸渍到隔膜 23 中。之后,通过密封件 19A 密封注入孔 19。从而完成了图 2 ~ 图 4 所示的二次电池。

[0165] 在二次电池中,例如,当充电时,锂离子从正极 21 中脱嵌,并穿过浸渍到隔膜 23 中的电解液而嵌入到负极 22 中。同时,例如,当放电时,锂离子从负极 22 中脱嵌,并穿过浸渍到隔膜 23 中的电解液而嵌入到正极 21 中。

[0166] 根据方形二次电池,由于负极 22 具有类似与上述负极的结构,因此可以改善循环特性。除了上述效果之外的二次电池的效果类似于上述负极的那些效果。

[0167] 特别地,当负极利用率在 20% ~ 80% 的范围内,并且更优选地在 30% ~ 70% 的范围内时,可以获得更高的效果。

[0168] 第二电池

[0169] 图 5 和图 6 示出了第二电池的截面结构。图 6 示出了图 5 所示的螺旋卷绕电极体 40 的放大部分。例如,电池是如上述第一电池的锂离子二次电池。该电池主要包括其中正极 41 和负极 42 与之间的隔膜 43 一起螺旋卷绕的螺旋卷绕电极体 40、以及在近似空心圆柱体形状的电池壳 31 内的一对绝缘板 32 和 33。包括电池壳 31 的电池结构是所谓的圆柱形二次电池。

[0170] 电池壳 31 由例如类似于上述第一电池中电池壳 11 的金属材料制成。电池壳 31 的一端封闭,而其另一端是开口的。一对绝缘板 32 和 33 被配置为夹住其间的螺旋卷绕电极体 40,并被配置为垂直于螺旋卷绕周面而延伸。

[0171] 在电池壳 31 的开口端,电池盖 34、以及设置在电池盖 34 内的安全阀机构 35 和 PTC(正温度系数)装置 36 通过用垫圈 37 堵塞而连接。因此,电池壳 31 的内部是密闭密封的。电池盖 34 由例如类似于电池壳 31 的材料制成。安全阀机构 35 通过之间的 PTC 装置 36 电连接至电池盖 34。在安全阀机构 35 中,如果由于内部短路、外部加热等而使内压力变成一定水平或更大,则盘状板(disk plate)35A 翻转以切断电池盖 34 与螺旋卷绕电极体 40 之间的电连接。当温度升高时,PTC 装置 36 增加电阻,从而限制电流以防止由大电流引

起的异常热产生。垫圈 37 由例如绝缘材料制成,并且其表面用沥青涂敷。

[0172] 中心销 44 可以插入螺旋卷绕电极体 40 的中心。在螺旋卷绕电极体 40 中,将由铝等制成的正极引线 45 连接至正极 41,而将由镍等制成的负极引线 46 连接至负极 42。正极引线 45 通过焊接至安全阀机构 35 而电连接至电池盖 34。焊接负极引线 46,从而电连接至电池壳 31。

[0173] 正极 41 具有一种结构,其中例如正极活性物质层 41B 设置在带状正极集电体 41A 的两个面上。负极 42 具有类似于上述负极的结构,例如,其中负极活性物质层 42B 设置在带状负极集电体 42A 的两个面上的结构。正极集电体 41A、正极活性物质层 41B、负极集电体 42A、负极活性物质层 42B 和隔膜 43 的结构,以及电解液的组成分别类似于上述第一电池中的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B 和隔膜 23 的结构,以及电解液的组成。

[0174] 例如,可以如下来制造二次电池。

[0175] 首先,例如,通过分别类似于形成上述第一电池中正极 21 和负极 22 步骤的步骤,通过在正极集电体 41A 的两个面上形成正极活性物质层 41B 而形成正极 41,以及通过在负极集电体 42A 的两个面上形成负极活性物质层 42B 而形成负极 42。随后,将正极引线 45 连接至正极 41,且将负极引线 46 连接至负极 42。随后,将正极 41 和负极 42 与之间的隔膜 43 一起层叠并螺旋卷绕,从而形成螺旋卷绕电极体 40。将正极引线 45 的端部连接至安全阀机构 35,且将负极引线 46 的端部连接至电池壳 31。之后,将螺旋卷绕电极体 40 夹在一对绝缘板 32 和 33 之间,并容纳在电池壳 31 内。接着,将电解液注入到电池壳 31 中,并浸渍到隔膜 43 中。最后,在电池壳 31 的开口端,通过用垫圈 37 填塞而固定电池盖 34、安全阀机构 35 以及 PTC 装置 36。从而完成了图 5 和图 6 所示的二次电池。

[0176] 在二次电池中,例如,当充电时,锂离子从正极 41 中脱嵌,并穿过浸渍在隔膜 43 中的电解液嵌入到负极 42 中。同时,例如,当放电时,锂离子从负极 42 中脱嵌,并穿过浸渍在隔膜 43 中的电解液嵌入到正极 41 中。

[0177] 根据圆柱形二次电池,负极 42 具有类似于上述负极的结构。因此,可以改善循环特性。除了上述效果之外的该二次电池的效果类似于第一电池的那些效果。

[0178] 第三电池

[0179] 图 7 示出了第三电池的分解透视结构。图 8 示出了沿图 7 所示的线 VIII-VIII 截取的横截面。例如,如上述第一电池,该电池是锂离子二次电池。在该电池中,将其上连接有正极引线 51 和负极引线 52 的螺旋卷绕电极体 50 主要容纳在膜包装件 60 内。包括包装件 60 的电池结构是所谓的层压膜型结构。

[0180] 正极引线 51 和负极引线 52 例如分别以相同的方向从包装件 60 的内部引出至外部。正极引线 51 例如由诸如铝的金属材料制成,而负极引线 52 例如由诸如铜、镍以及不锈钢的金属材料制成。金属材料为薄板状或筛网状 (mesh)。

[0181] 包装件 60 由铝层压膜制成,其中,例如将尼龙膜、铝箔以及聚乙烯膜以该次序粘结在一起。包装件 60 具有例如这样的结构,其中两块矩形铝层压膜的各自的外缘部通过熔接 (fusion bonding) 或粘合剂彼此粘结,使得聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体 50 彼此相对。

[0182] 将用于防止外部空气进入的粘附膜 61 插入到包装件 60 与正极引线 51、负极引线 52 之间。粘附膜 61 由对正极引线 51 和负极引线 52 具有接触特性的材料制成。这样的材

料的实例包括,例如,聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯以及改性聚丙烯。

[0183] 包装件 60 可以由具有其他层压结构的层压膜、诸如聚丙烯膜的聚合物膜、或金属膜代替上述铝层压膜制成。

[0184] 在螺旋卷绕电极体 50 中,正极 53 和负极 54 与之间的隔膜 55 和电解质 56 一起层叠,然后螺旋卷绕。其最外周由保护带 57 保护。

[0185] 正极 53 具有一种结构,其中例如正极活性物质层 53B 设置在带状正极集电体 53A 的两个面上。负极 54 具有类似于上述负极的结构,例如,具有其中负极活性物质层 54B 设置在带状负极集电体 54A 的两个面上的结构。正极集电体 53A、正极活性物质层 53B、负极集电体 54A、负极活性物质层 54B 以及隔膜 55 的结构分别类似于上述第一电池的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B 以及隔膜 23。

[0186] 电解质 56 是所谓的含有电解液和保持电解液的高分子化合物的凝胶电解质。凝胶电解质是优选的,因为由此可以获得高离子传导率(例如,在室温下为 1mS/cm 以上),并且可以防止液体泄漏。

[0187] 作为高分子化合物,例如,可以列举聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚六氟丙烯的共聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。可以单独使用这些高分子化合物中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。特别地,优选使用聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷等,由于这样的化合物是电化学稳定的。

[0188] 电解液的组成类似于第一电池中电解液的组成。然而,在这种情况下,溶剂是指广义的概念,不仅包括液体溶剂而且包括能够离解电解质盐的具有离子传导性的溶剂。因此,在其中使用具有离子传导性的高分子化合物的情况下,高分子化合物也包括在溶剂中。

[0189] 代替其中电解液由高分子化合物保持的电解质 56,可以直接使用电解液。在这种情况下,电解液浸渍到隔膜 55 中。

[0190] 例如可以通过下面的三种制造方法来制造包括凝胶电解质 56 的二次电池。

[0191] 在第一种制造方法中,首先,例如,通过类似于制造第一电池的方法的步骤,通过在正极集电体 53A 的两个面上形成正极活性物质层 53B 而形成正极 53,以及通过在负极集电体 54A 的两个面上形成负极活性物质层 54B 而形成负极 54。随后,制备包含电解液、高分子化合物以及溶剂的前驱体溶液。然后,用该前驱体溶液涂布正极 53 和负极 54,使溶剂挥发以形成凝胶电解质 56。随后,将正极引线 51 连接至正极 53,而将负极引线 52 连接至负极 54。接着,将设置有电解质 56 的正极 53 和负极 54 与之间的隔膜 55 一起层叠以获得层叠体。之后,将该层叠体在纵向方向上螺旋卷绕,将保护带 57 粘附至其最外周以形成螺旋卷绕电极体 50。最后,例如,在将螺旋卷绕电极体 50 夹在两片膜包装件 60 之间后,通过热熔接等接合包装件 60 的外缘部,以封入螺旋卷绕电极体 50。然后,将粘附膜 61 插入到正极引线 51、负极引线 52 与包装件 60 之间。从而,完成了图 7 和图 8 所示的二次电池。

[0192] 在第二种制造方法中。首先,将正极引线 51 焊接至正极 53,而将负极引线 52 焊接至负极 54。之后,将正极 53 和负极 54 与之间的隔膜 55 一起层叠并螺旋卷绕。将保护带 57 粘附至其最外周,从而形成作为螺旋卷绕电极体 50 的前驱体的螺旋卷绕体。随后,在将螺旋卷绕体夹在两片膜包装件 60 之间后,将除了一边外的最外周通过热熔接等进行接合

以获得袋状状态,并且将螺旋卷绕体容纳在袋状包装件 60 内。随后,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、以及其他材料如聚合抑制剂(如果需要)的用于电解质的组成物,将其注入到袋状包装件 60 内。之后,将包装件 60 的开口通过热熔接等进行密闭地密封。最后,使单体热聚合以获得高分子化合物。从而,形成凝胶电解质 56。因此,完成了二次电池。

[0193] 在第三种制造方法中,以与上述第二种制造方法相同的方式形成螺旋卷绕体并容纳在袋状包装件 60 中,但是首先使用两面均用高分子化合物涂覆的隔膜 55。作为涂覆隔膜 55 的高分子化合物,例如,可以列举含偏二氟乙烯作为组分的聚合物,即,均聚物、共聚物、多元共聚物等。具体地说,可以列举聚偏二氟乙烯;含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物;含偏二氟乙烯、六氟丙烯以及三氟氯乙烯作为组分的三元共聚物等。作为高分子化合物,除了含有偏二氟乙烯作为组分的上述聚合物外,还可以包含其他一种或多种高分子化合物。随后,将电解液注入到包装件 60 中。之后,通过热熔接等对包装件 60 的开口进行密封。最后,加热产物,同时将向包装件 60 施加重量,并且使隔膜 55 通过其间的高分子化合物与正极 53 和负极 54 接触。从而,使电解液浸渍到高分子化合物中,并且使高分子化合物胶凝化以形成电解质 56。因此,完成了该二次电池。

[0194] 在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,抑制了二次电池的膨胀。此外,在第三种制造方法中,与第二种制造方法相比,作为高分子化合物原料的单体、溶剂等几乎不会残留在电解质 56 中,并且良好地控制了高分子化合物的形成步骤。因此,在正极 53/ 负极 54/ 隔膜 55 与电解质 56 之间可以获得充分的接触特性。

[0195] 根据层压膜型二次电池,负极 54 具有类似于上述负极的结构。因此,可以改善循环特性。除了上述效果之外的该二次电池的效果类似于第一电池的那些效果。

[0196] 实施例

[0197] 将详细地描述本发明的实施例。

[0198] 实施例 1-1

[0199] 通过以下步骤来制造图 7 和图 8 所示的层压膜型二次电池。然后,制造作为锂离子二次电池的二次电池,其中负极 54 的容量基于锂的嵌入和脱嵌来表达。

[0200] 首先,形成正极 53。首先,将碳酸锂 (Li_2CO_3) 和碳酸钴 (CoCO_3) 以 0.5 : 1 的摩尔比进行混合。之后,将混合物在空气中在 900°C 下煅烧 5 小时。从而,获得锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)。随后,将 91 重量份的作为正极活性物质的锂钴复合氧化物、6 重量份的作为导电剂的石墨、以及 3 重量份的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合以获得正极混合物。之后,将该正极混合物分散到 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中以获得具有给定粘度的糊状正极混合物浆料。最后,利用涂覆装置,用该正极混合物浆料对由带状铝箔(厚度: $12\mu\text{m}$ 厚)制成的正极集电体 53A 的两个面均匀地进行涂布,使其干燥。之后,通过辊压机对产物进行压制成型以形成正极活性物质层 53B。

[0201] 接着,形成负极 54。首先,利用偏向式电子束蒸发源,通过电子束蒸发法将硅沉积在电解铜箔(厚度: $15\mu\text{m}$) 的表面上,利用硝酸溶解并去除电解铜箔,并留下硅膜。之后,通过球磨机粉碎硅膜以获得硅粉末。然后,使用 99% 纯度的硅作为蒸发源,并且调整粉碎时间使得中值粒径变成 $5\mu\text{m}$ 。为了检查中值粒径,使用由 Horiba Ltd. 制造的粒度测量装置 LA-920。而且,调整在沉积硅时的基板温度和沉积速度,因此通过 X 射线衍射获得的由硅

的 (220) 晶面引起的峰强度 I_1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I_2 之间的强度比 I_1/I_2 被设定为 0.05。当进行 X 射线衍射分析时,使用由 Rigaku Co. 制造的 X 射线衍射装置。然后,将 CuK α 作为电子管,管电压为 40kV,管电流为 40mA,扫描方法为 2θ 法,并且测量范围为 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 。随后,制备包括 N-甲基-2 吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙酰酰胺的溶剂的聚酰胺酸 (polyamic acid) 溶液。随后,将作为负极活性物质的硅粉末和作为负极粘结剂的前驱体的聚酰胺酸溶液以 80:20 的干重量比进行混合。之后,将所得的混合物分散在 N-甲基-2 吡咯烷酮中以获得具有给定粘度的糊状负极混合物。随后,通过涂覆装置用负极混合物浆料均匀地涂覆由电解铜箔 (厚度:15 μm ,算术平均粗糙度 R_a :0.2 μm) 制成的负极集电体 54A 的两个面,并且对产物进行干燥。之后,通过辊压机对涂层进行压制成型。最后,在 400°C 的真空气氛下对涂层进行热处理 1 小时。从而,生成聚酰亚胺 (PI) 作为负极粘结剂,碳化聚酰亚胺的一部分,从而形成负极活性物质层 54B。当检查从负极活性物质层 54B 侧观察到的负极 54 的表面颜色 (明度 L^*) 时,明度 L^* 为 45。而且,在 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 的测量范围内,当检查由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I_1 和由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I_2 的总和 A 与由其他晶面引起的峰强度的总和 B 之间的强度比 A/B 时,强度比 A/B 为 2。当检查明度 L^* 时,使用由 Yokogawa Meters & Instruments Corporation 制造的分光光度计 CD100。而且,当检查强度比 A/B 时,使用类似于当检查强度比 I_1/I_2 时所使用的 X 射线衍射装置。

[0202] 接着,在混合作为溶剂的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 后,将作为电解质盐的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于其中以制备电解液。那么,溶剂 (EC:DEC) 的组成以重量比为 50 : 50。电解液中电解质盐的浓度为 1mol/kg。

[0203] 接着,通过使用正极 53、负极 54 以及电解液来组装二次电池。首先,将由铝制成的正极引线 51 焊接至正极集电体 53A 的一端,而将由镍制成的负极引线 52 焊接至负极集电体 54A 的一端。随后,将正极 53、3 层的隔膜 55 (其中由多孔聚乙烯作为主要成分构成的膜夹在由多孔聚丙烯作为主要成分构成的膜之间) (厚度:23 μm)、负极 54 以及上述隔膜 55 以该顺序层叠。将所得的层叠体在纵向方向上螺旋卷绕,通过由胶带制成的保护带 57 固定螺旋卷绕体的端部,从而形成作为螺旋卷绕电极体 50 的前驱体的螺旋卷绕体。随后,将该螺旋卷绕体夹在由 3 层层压膜 (总厚度:100 μm) 制成的包装件 60 之间,在该 3 层层压膜中,从外部起层叠尼龙膜 (厚度:30 μm)、铝箔 (厚度:40 μm) 以及无延伸聚丙烯膜 (non-stretched polypropylene film) (厚度:30 μm)。之后,将除了包装件的一侧边缘以外的外缘部彼此进行热熔接。从而,将螺旋卷绕体容纳在袋形状态的包装件 60 内。随后,通过包装件 60 的开口注入电解液,使电解液浸渍到隔膜 55 中,从而形成螺旋卷绕电极体 50。最后,在真空气氛下通过热熔接对包装件 60 进行密封,从而,完成了层压膜型二次电池。在这种情况下,调整正极 53 和负极 54 的容量之间的比率,从而将负极利用率设定为 50%。

[0204] 实施例 1-2 至 1-13

[0205] 以与实施例 1-1 中相同的方式进行操作步骤,但是强度比 I_1/I_2 变为 0.1 (实施例 1-2)、0.2 (实施例 1-3)、0.3 (实施例 1-4)、0.4 (实施例 1-5)、0.5 (实施例 1-6)、0.6 (实施例 1-7)、0.7 (实施例 1-8)、0.8 (实施例 1-9)、0.9 (实施例 1-10)、1 (实施例 1-11)、1.2 (实施例 1-12)、或 1.5 (实施例 1-13) 以代替 0.05。为了改变强度比 I_1/I_2 ,改变沉积硅时的基板温度和沉积速度。

[0206] 比较例 1-1 和 1-2

[0207] 以与实施例 1-1 中相同的方式进行操作步骤,但是强度比 I_1/I_2 变为 0.01(比较例 1-1)或 0.03(比较例 1-2)以代替 0.05。

[0208] 当检查实施例 1-1 至 1-13 以及比较例 1-1 和 1-2 的二次电池的循环特性时,获得了表 1 和图 9 所示的结果。

[0209] 在检查循环特性时,为了使电池状态稳定,在 23℃ 下执行充电和放电的 1 次循环。之后,在相同的气氛下执行充电和放电以测量第二次循环的放电容量。随后,在相同的气氛下对二次电池进行充电和放电的 99 次循环,从而测量第 101 次循环的放电容量。之后,计算放电容量保持率(%) = (第 101 次循环的放电容量 / 第 2 次循环的放电容量) × 100。那么,1 次循环的充电和放电条件如下。在 3mA/cm² 的恒电流密度下进行充电直到电池电压达到 4.2V,然后在 4.2V 的恒电压下持续进行充电直到电流密度达到 0.3mA/cm²。之后,在 3mA/cm² 的恒电流密度下进行放电直到电池电压达到 2.5V。

[0210] 将用于检查循环特性的步骤和条件类似地应用于下面一系列实施例和比较例。

[0211] 表 1

[0212] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0213] 负极利用率 :50%

[0214]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 1-1	0.05	5	PI	400	75
实施例 1-2	0.1				77
实施例 1-3	0.2				80
实施例 1-4	0.3				81
实施例 1-5	0.4				82
实施例 1-6	0.5				82
实施例 1-7	0.6				83
实施例 1-8	0.7				82
实施例 1-9	0.8				81
实施例 1-10	0.9				81
实施例 1-11	1				80
实施例 1-12	1.2				76
实施例 1-13	1.5				76
比较例 1-1	0.01	5	PI	400	52
比较例 1-2	0.03				60

[0215] 如表 1 和图 9 所示,在其中使用聚酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,随着强度比 I_1/I_2 增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低变成几乎恒定值。在这种情况下,当强度比 I_1/I_2 为 0.05 以上时,放电容量保持率倾向于大幅增加。当强度比 I_1/I_2 在 0.2 ~ 1 的范围内时,放电容量保持率倾向于进一步增加,并且超过 80%。

[0216] 上述结果表明以下。即,当强度比 I_1/I_2 在上述范围内时,可以获得有利地影响放电容量保持率的硅的稳定的晶面(全部是致密面),并且结晶状态变得适合。更具体地说,如果强度比 I_1/I_2 过小,则硅的稳定的晶面(全部是致密面)的数目较小。因此,当在初始

充电时锂离子嵌入到负极 54 中时,锂离子位于硅的不稳定晶面,并且负极 54 容易反应。从而,电解液容易分解,并且负极活性物质层 54B 容易脱落。同时,如果强度比 $I1/I2$ 过大,则硅的稳定的晶面的数目较大。因此,电解液很难分解,并且负极活性物质层 54B 很难脱落。然而,当进行热处理以促进面生长时,在负极活性物质中容易产生缺陷,由此负极活性物质层 54B 容易脱落。

[0217] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在其中使用聚酰亚胺作为负极粘结剂以及强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上的情况下,可以改善循环特性。在这种情况下,还可以证实,当强度比 $I1/I2$ 在 0.2 ~ 1 的范围内时,可以进一步改善特性。

[0218] 实施例 2-1 至 2-7

[0219] 以与实施例 1-1 至 1-4、1-7、1-11 以及 1-12 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚酰胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺 (PA) 作为负极粘结剂。

[0220] 比较例 2-1 和 2-2

[0221] 以与比较例 1-1 和 1-2 相同的方式进行操作步骤,但是如在实施例 2-1 至 2-7 中那样生成聚酰胺作为负极粘结剂。

[0222] 当检查实施例 2-1 至 2-7 以及比较例 2-1 和 2-2 的二次电池的循环特性时,获得了表 2 和图 10 所示的结果。

[0223] 表 2

[0224] 算术平均粗糙度 Ra : $0.2 \mu m$

[0225] 负极利用率:50%

[0226]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 2-1	0.05	5	PA	400	72
实施例 2-2	0.1				75
实施例 2-3	0.2				80
实施例 2-4	0.3				80
实施例 2-5	0.6				81
实施例 2-6	1				80
实施例 2-7	1.2				76
比较例 2-1	0.01	5	PA	400	50
比较例 2-2	0.03				58

[0227] 如表 2 和图 10 所示,在其中使用聚酰胺作为负极粘结剂的情况下,结果几乎类似于在使用聚酰亚胺的情况下 (表 1) 获得的那些结果。即,随着强度比 $I1/I2$ 增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下,当强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上时,放电容量保持率倾向于大幅增加。而且,当强度比 $I1/I2$ 在 0.2 ~ 1 的范围内时,放电容量保持率倾向于进一步增加。

[0228] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在其中使用聚酰胺作为负极粘结剂以及强度比 $I1/I2$ 为 0.05 以上的情况下,同样可以改善循环特性。还可以证实,当强度比 $I1/I2$ 在 0.2 ~ 1 的范围内时,可以进一步改善特性。

[0229] 实施例 3-1 至 3-7

[0230] 以与实施例 1-1 至 1-4、1-7、1-11 以及 1-12 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚酰胺酰亚胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺酰亚胺 (PAI) 作为负极粘结剂。

[0231] 比较例 3-1 和 3-2

[0232] 以与比较例 1-1 和 1-2 相同的方式进行操作步骤,但是如在实施例 3-1 至 3-7 中的那样生成聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂。

[0233] 当检查实施例 3-1 至 3-7 以及比较例 3-1 和 3-2 的二次电池的循环特性时,获得了表 3 和图 11 所示的结果。

[0234] 表 3

[0235] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0236] 负极利用率 :50%

[0237]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 3-1	0.05	5	PAI	400	71
实施例 3-2	0.1				74
实施例 3-3	0.2				80
实施例 3-4	0.3				80
实施例 3-5	0.6				80
实施例 3-6	1				80
实施例 3-7	1.2				76
比较例 3-1	0.01	5	PAI	400	48
比较例 3-2	0.03				56

[0238] 如表 3 和图 11 所示,在其中使用聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,结果几乎类似于在使用聚酰亚胺的情况下 (表 1) 获得的那些结果。即,随着强度比 I1/I2 增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下,当强度比 I1/I2 为 0.05 以上时,放电容量保持率倾向于大幅增加。而且,当强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内时,放电容量保持率倾向于进一步增加。

[0239] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在其中使用聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂以及强度比 I1/I2 为 0.05 以上的情况下,同样可以改善循环特性。还可以证实,当强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内时,可以进一步改善特性。

[0240] 实施例 4-1 至 4-8

[0241] 以与实施例 1-1 至 1-4、1-7、1-9、1-11 以及 1-12 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚偏二氟乙烯 (PVDF) 代替聚酰亚胺作为负极粘结剂。

[0242] 比较例 4-1 和 4-2

[0243] 以与比较例 1-1 和 1-2 相同的方式进行操作步骤,但是如在实施例 4-1 至 4-8 中那样使用聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂。

[0244] 当检查实施例 4-1 至 4-8 以及比较例 4-1 和 4-2 的二次电池的循环特性时,获得了表 4 和图 12 所示的结果。

[0245] 表 4

[0246] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0247] 负极利用率 :50%

[0248]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 4-1	0.05	5	PVDF	400	70
实施例 4-2	0.1				71
实施例 4-3	0.2				75
实施例 4-4	0.3				76
实施例 4-5	0.6				78
实施例 4-6	0.8				75
实施例 4-7	1				75
实施例 4-8	1.2				70
比较例 4-1	0.01	5	PVDF	400	45
比较例 4-2	0.03				53

[0249] 如表 4 和图 12 所示,在其中使用聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂的情况下,结果几乎类似于在使用聚酰亚胺的情况下(表 1)获得的那些结果。即,随着强度比 I1/I2 增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下,当强度比 I1/I2 为 0.05 以上时,放电容量保持率倾向于大幅增加。而且,当强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内时,放电容量保持率倾向于进一步增加,超过 75%。

[0250] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在其中使用聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂以及强度比 I1/I2 为 0.05 以上的情况下,同样可以改善循环特性。还可以证实,当强度比 I1/I2 在 0.2 ~ 1 的范围内时,可以进一步改善特性。

[0251] 根据表 1 ~ 表 4 的结果,把注意力集中在负极粘结剂类型的差别上,在其中使用聚酰亚胺、聚酰胺或聚酰胺酰亚胺的实施例 1-7、2-5 和 3-5 中,放电容量保持率高于其中使用聚偏二氟乙烯的实施例 4-5。因此,可以证实,在其中使用聚酰亚胺、聚酰胺或聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,可以进一步改善循环特性。

[0252] 实施例 5-1 至 5-18

[0253] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是负极活性物质的中值粒径改变为 0.05 μm (实施例 5-1)、0.08 μm (实施例 5-2)、0.1 μm (实施例 5-3)、0.3 μm (实施例 5-4)、0.5 μm (实施例 5-5)、1 μm (实施例 5-6)、2 μm (实施例 5-7)、3 μm (实施例 5-8)、4 μm (实施例 5-9)、8 μm (实施例 5-10)、10 μm (实施例 5-11)、13 μm (实施例 5-12)、15 μm (实施例 5-13)、20 μm (实施例 5-14)、25 μm (实施例 5-15)、30 μm (实施例 5-16)、35 μm (实施例 5-17)、或 40 μm (实施例 5-18)以代替 5 μm 。为了改变负极活性物质的中值粒径,改变硅膜的粉碎时间。

[0254] 当检查实施例 5-1 至 5-18 的二次电池的循环特性时,获得了表 5 和图 13 所示的结果。

[0255] 表 5

[0256] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0257] 负极利用率 :50%

[0258]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
实施例 5-1	0.6	0.05	PI	400	63
实施例 5-2		0.08			67
实施例 5-3		0.1			72
实施例 5-4		0.3			74
实施例 5-5		0.5			76
实施例 5-6		1			80
实施例 5-7		2			80.5
实施例 5-8		3			81
实施例 5-9		4			82
实施例 1-7		5			83
实施例 5-10		8			83
实施例 5-11		10			83
实施例 5-12		13			82
实施例 5-13		15			81
实施例 5-14		20			80
实施例 5-15		25			75
实施例 5-16		30			74
实施例 5-17		35			68
实施例 5-18	40	67			

[0259] 如表 5 和图 13 所示,随着中值粒径增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下,当中值粒径在 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内时,放电容量保持率倾向于高,超过 70%。而且,当中值粒径在 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围内时,放电容量保持率倾向于更高,超过 80%。

[0260] 上述结果表明以下。即,当中值粒径在上述范围内时,有利地影响放电容量保持率的负极活性物质颗粒的颗粒直径变得适合。更具体地说,如果中值粒径过小,则负极活性物质的表面积变大,从而电解液容易分解。同时,当中值粒径过大时,负极活性物质的粘结特性降低,从而负极活性物质层 54B 容易脱落。

[0261] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当负极活性物质的中值粒径在 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围内时,可以进一步改善循环特性。而且,还可以证实,当中值粒径在 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围内时,可以更进一步改善特性。

[0262] 实施例 6-1 至 6-5

[0263] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是热处理温度改变为 500°C (实施例 6-1)、 600°C (实施例 6-2)、 700°C (实施例 6-3)、 800°C (实施例 6-4)、或 900°C (实施例 6-5) 以代替 400°C 。

[0264] 当检查实施例 6-1 至 6-5 的二次电池的循环特性时,获得了表 6 所示的结果。

[0265] 表 6

[0266] 算术平均粗糙度 R_a : $0.2\mu\text{m}$

[0267] 负极利用率: 50%

[0268]

	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 1-7	0.6	5	PI	400	83
实施例 6-1				500	84
实施例 6-2				600	85
实施例 6-3				700	86
实施例 6-4				800	87
实施例 6-5				900	85

[0269] 如表 6 所示,随着热处理温度变得更高,放电容量保持率先增加然后稍微降低。在这种情况下,当热处理温度为 800°C 以下时,随着热处理温度变得更高,放电容量保持率倾向于更高。结果表明以下。即,用作负极粘结剂的聚酰亚胺的分解开始温度为约 500°C 。因此,当热处理温度为 400°C 时,作为负极粘结剂的聚酰亚胺的碳化程度增加,从而负极的导电性变高。

[0270] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当热处理温度高时,可以进一步改善循环特性。

[0271] 实施例 7-1 至 7-8

[0272] 以与实施例 1-4、1-7、1-9 以及 1-12 相同的方式进行操作步骤,但是将鳞片状人造石墨(中值粒径:在实施例 7-1 至 7-4 中为 $5\mu\text{m}$)或炭黑(中值粒径:在实施例 7-5 至 7-8 中为 $5\mu\text{m}$)加入到负极活性物质层 54B 中,作为负极导电剂。于是,人造石墨的添加量为 10wt%,而炭黑的添加量为 2wt%。“10wt%”是指在负极活性物质和负极粘结剂的总和为 100wt%的情况下,添加相当于其 10wt%的负极导电剂的量。“2wt%”具有相同的含义。

[0273] 当检查实施例 7-1 至 7-8 的二次电池的循环特性时,获得了表 7 所示的结果。

[0274] 表 7

[0275] 算术平均粗糙度 R_a : $0.2\mu\text{m}$

[0276] 负极利用率:50%

[0277]

	负极活性物质层					放电容量保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		负极导电剂	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)	种类	
实施例 1-4	0.3	5	PI	400	-	81
实施例 1-7	0.6					83
实施例 1-9	0.8					81
实施例 1-12	1.2					76
实施例 7-1	0.3	5	PI	400	人造石墨	83
实施例 7-2	0.6					85
实施例 7-3	0.8					83
实施例 7-4	1.2					78
实施例 7-5	0.3	5	PI	400	炭黑	82
实施例 7-6	0.6					84
实施例 7-7	0.8					82
实施例 7-8	1.2					77

[0278] 如表 7 所示,在其中加入人造石墨或炭黑作为负极导电剂的实施例 7-1 至 7-8 中,放电容量保持率高于其中没有加入人造石墨或炭黑的实施例 1-4、1-7、1-9 以及 1-12。

[0279] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当在负极活性物质层中包含负极导电剂时,可以进一步改善循环特性。

[0280] 实施例 8-1 至 8-4

[0281] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是负极集电体 54A 表面的算术平均粗糙度 Ra 改变为 $0.05\mu\text{m}$ (实施例 8-1)、 $0.1\mu\text{m}$ (实施例 8-2)、 $0.3\mu\text{m}$ (实施例 8-3)、或 $0.4\mu\text{m}$ (实施例 8-4) 以代替 $0.2\mu\text{m}$ 。

[0282] 当检查实施例 8-1 至 8-4 的二次电池的循环特性时,获得了表 8 和图 14 所示的结果。

[0283] 表 8

[0284] 负极利用率 :50%

[0285]

	负极集电体	负极活性物质层				放电容量保持率 (%)
	算术平均粗糙度 Ra (μm)	负极活性物质		负极粘结剂		
		强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)	
实施例 8-1	0.05	0.6	5	PI	400	71
实施例 8-2	0.1					74
实施例 1-7	0.2					83
实施例 8-3	0.3					83
实施例 8-4	0.4					83

[0286] 如表 8 和图 14 所示,当算术平均粗糙度 Ra 较大时,放电容量保持率先增加然后变成恒定值。在这种情况下,当算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,放电容量保持率倾向于大大增加。

[0287] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当负极集电体的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,可以进一步改善循环特性。

[0288] 实施例 9-1 至 9-9

[0289] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是负极利用率改变为 10% (实施例 9-1)、20% (实施例 9-2)、30% (实施例 9-3)、40% (实施例 9-4)、60% (实施例 9-5)、70% (实施例 9-6)、80% (实施例 9-7)、90% (实施例 9-8)、或 100% (实施例 9-9) 代替 50%。为了改变负极利用率,改变正极 53 的容量和负极 54 的容量之间的比率。

[0290] 当检查实施例 9-1 至 9-9 的二次电池的循环特性时,获得了表 9 和图 15 所示的结果。

[0291] 对于实施例 9-1 至 9-9 的二次电池,除了循环特性外,检查初始充电和放电特性。当检查初始充电和放电特性时,为了稳定电池状态,在 23°C 下进行充电和放电的 1 次循环。之后,在相同的气氛下进行充电以测量充电容量。随后,在相同的气氛下对二次电池进行放电以测量放电容量。之后,计算初始效率 (%) = (放电容量 / 充电容量) $\times 100$ 。充电和放电条件如下。在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行恒电压充电直到电流值达到 0.05mA ,然后在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行放电直到电池电压达到 1.5V 。

[0292] 表 9

[0293] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0294]

	负极活性物质层				负极利用率 (%)	放电容量保 持率 (%)	初始效率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂				
	强度比 I1/I2	中值粒 径(μm)	种类	热处理温 度(°C)			
实施例 9-1	0.6	5	PI	400	10	84	65
实施例 9-2					20	83	80
实施例 9-3					30	83	82
实施例 9-4					40	83	84
实施例 1-7					50	83	86
实施例 9-5					60	82	87
实施例 9-6					70	81	87
实施例 9-7					80	80	87
实施例 9-8					90	78	87
实施例 9-9					100	65	88

[0295] 如表 9 和图 15 所示,随着负极利用率增高,放电容量保持率先缓慢降低然后急剧降低。同时,随着负极利用率增高,初始效率先急剧增加,然后缓慢增加。在这种情况下,当负极利用率在 20%~80% 的范围内时,倾向于获得高放电容量保持率和高初始效率,两者均超过 80%。而且,当负极利用率在 30%~70% 的范围内时,放电容量保持率和初始效率变得更高。

[0296] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当负极利用率在 20%~80% 的范围内时,除了良好的循环特性外,还可以获得良好的初始充电和放电特性。在这种情况下,可以证实,当负极利用率在 30%~70% 的范围内时,可以进一步改善这些特性。

[0297] 实施例 10-1

[0298] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是使用作为化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (FEC) 代替 EC 作为溶剂。

[0299] 实施例 10-2

[0300] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是作为电解质盐,加入四氟硼酸锂 (LiBF_4),并且加入磺基苯甲酸酐作为酸酐。于是,在电解液中六氟硼酸锂的浓度保持为 1mol/kg 时,在电解液中四氟硼酸锂的浓度设定为 0.05mol/kg。而且,SBAH 在溶剂中的含量设定为 1wt%。“1wt%”是指在整个溶剂为 100wt% 的情况下,加入相当于其 1wt% 的 SBAH 的量。

[0301] 实施例 10-3

[0302] 以与实施例 10-2 相同的方式进行操作步骤,但是加入碳酸亚丙酯 (PC) 作为溶剂。于是,溶剂 (PC:FEC:DEC) 的组成以重量比为 20:30:50。

[0303] 实施例 10-4

[0304] 以与实施例 10-3 相同的方式进行操作步骤,但是加入作为化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (DFEC) 作为溶剂。于是,溶剂 (PC:FEC:DFEC:DEC) 的组成以重量比为 30 : 10 : 10 : 50。

[0305] 实施例 10-5

[0306] 以与实施例 10-3 相同的方式进行操作步骤,但是加入 DFEC 代替 FEC 作为溶剂。于是,溶剂 (PC:DFEC:DEC) 的组成以重量比为 40:10:50。

[0307] 当对于实施例 10-1 至 10-5 的二次电池检查循环特性时,获得了表 10 所示的结果。

[0308] 表 10

[0309] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μ m

[0310] 负极利用率 :50%

[0311]

	负极活性物质层				电解液							放 电 容 量 保 持 率 (%)
	负极活性物 质		负极粘 结 剂		溶剂 (wt%)					电解质盐	其他	
	强度 比 I1/I2	中值 粒径 (μm)	种 类	热处 理温 度 (°C)	EC	PC	FEC	DFEC	DEC			
实施 例 1-7	0.6	5	PI	400	50	-	-	-	50	LiPF ₆	-	83
实施 例 10-1					-	-	50	-	50	LiPF ₆	-	83.5
实施 例 10-2					-	-	50	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	84
实施 例 10-3					-	20	30	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	84.5
实施 例 10-4					-	30	10	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	85
实施 例 10-5					-	40	-	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	85.5

[0312] 如表 10 所示,在其中电解液包含其他溶剂 (FEC 等)、其他电解质盐 (四氟硼酸锂)、或酸酐 (SBAH) 的实施例 10-1 至 10-5 中,放电容量保持率高于其中电解液不包含上述物质的实施例 1-7。在这种情况下,当溶剂包含 DFEC 时,与其中溶剂包含 FEC 的情况相比,放电容量保持率倾向于更高。

[0313] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当改变溶剂的组成和电解质盐的种类时,也可以改善循环特性。还可以证实,当向电解液中加入其他溶剂、其他电解质、或酸酐时,可以进一步改善循环特性。而且,可以证实,当在溶剂中包含化学式 2 所示的具有卤素的碳酸酯时,可以改善循环特性。此外,可以证实,随着卤素的数目增加,可以进一步改善特性。

[0314] 在溶剂包含化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯的情况下的结果并没有在本文中示出。然而,化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯具有与化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯相同的涂层形成功能。因此,显然的是,当溶剂包含化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯时,可以列举相似的结果。

[0315] 实施例 11-1 至 11-20

[0316] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是负极 54 的表面颜色 (明度 L*) 为 1 (实施例 11(1))、3 (实施例 11(2))、5 (实施例 11(3))、8 (实施例 11(4))、8.5 (实施

例 11(5))、10(实施例 11(6))、15(实施例 11(7))、20(实施例 11(8))、25(实施例 11(9))、30(实施例 11(10))、35(实施例 11(11))、40(实施例 11(12))、50(实施例 11(13))、55(实施例 11(14))、60(实施例 11(15))、65(实施例 11(16))、70(实施例 11(17))、75.5(实施例 11(18))、80(实施例 11(19))、或 82(实施例 11(20)) 以代替 45。为了改变 L^* , 改变形成负极活性物质层 54B 时的压缩压力 (所谓的压力)。

[0317] 当检查实施例 11(1) 至 11(20) 的二次电池的循环特性时, 获得了表 11 和图 16 所示的结果。

[0318] 表 11

[0319] 算术平均粗糙度 R_a : $0.2\ \mu\text{m}$

[0320] 负极利用率: 50%

[0321]

	负极活性物质层						放电容量 保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		明度 L*	强度比 A/B	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)			
实施例 11-1	0.6	5	PI	400	1	2	70
实施例 11-2					3		72
实施例 11-3					5		75
实施例 11-4					8		78
实施例 11-5					8.5		80
实施例 11-6					10		80.5
实施例 11-7					15		81
实施例 11-8					20		81.2
实施例 11-9					25		81.8
实施例 11-10					30		82
实施例 11-11					35		82.2
实施例 11-12					40		82.5
实施例 1-7					45		83
实施例 11-13					50		82.7
实施例 11-14					55		82.1
实施例 11-15					60		81.8
实施例 11-16					65		81.5
实施例 11-17					70		81.1
实施例 11-18					75.5		80.2
实施例 11-19					80		77
实施例 11-20	82	75					

[0322] 如表 11 和图 16 所示, 在其中使用聚酰亚胺作为负极粘结剂的情况下, 随着明度 L^* 增大, 放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下, 当明度 L^* 在 $8.5 \sim 75.5$ 的范围内时, 放电容量保持率倾向于变高, 并且超过 80%。而且, 当明度 L^* 在 $30 \sim 60$ 的范围内时, 放电容量保持率倾向于变得更高。

[0323] 因此, 可以证实, 在本发明的二次电池中, 当负极 54 的表面颜色 (明度 L^*) 在 $8.5 \sim 75.5$ 的范围内时, 可以进一步改善循环特性, 并且当负极 54 的表面颜色 (明度 L^*) 在 $30 \sim 60$ 的范围内时, 可以更进一步改善循环特性。

[0324] 实施例 12-1 至 12-12

[0325] 以与实施例 11-1、11-3 至 11-5、11-8 至 11-10、11-12、11-15、11-16、11-18 以及 11-19 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚酰胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺作为负极粘结剂。

[0326] 当检查实施例 12-1 至 12-12 的二次电池的循环特性时,获得了表 12 和图 17 所示的结果。

[0327] 表 12

[0328] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0329] 负极利用率 :50%

[0330]

	负极活性物质层						放电容量 保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		明度 L*	强度比 A/B	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)			
实施例 12-1	0.6	5	PA	400	1	2	69
实施例 12-2					5		73
实施例 12-3					8		77
实施例 12-4					8.5		80
实施例 12-5					20		80.3
实施例 12-6					25		80.5
实施例 12-7					30		80.7
实施例 12-8					40		80.9
实施例 2-5					45		81
实施例 12-9					60		80.9
实施例 12-10					65		80.6
实施例 12-11					75.5		80.1
实施例 12-12					80		78

[0331] 如表 12 和图 17 所示,在其中使用聚酰胺作为负极粘结剂的情况下,获得了类似于在使用聚酰亚胺(表 11)的情况下的结果。即,随着明度 L* 增大,放电容量保持率先急剧增加然后缓慢降低。在这种情况下,当明度 L* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,放电容量保持率倾向于变高,并且当明度 L* 在 30 ~ 60 的范围内时,放电容量保持率倾向于变得更高。

[0332] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在使用聚酰胺作为负极粘结剂的情况下,当明度 L* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,也可以进一步改善循环特性,并且当明度 L* 在 30 ~ 60 的范围内时,可以更进一步改善循环特性。

[0333] 实施例 13-1 至 13-12

[0334] 以与实施例 11-1、11-3 至 11-5、11-8 至 11-10、11-12、11-15、11-16、11-18 以及 11-19 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚酰胺酰亚胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂。

[0335] 当检查实施例 13-1 至 13-12 的二次电池的循环特性时,获得了表 13 和图 18 所示的结果。

[0336] 表 13

[0337] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0338] 负极利用率 :50%

[0339]

	负极活性物质层						放电容量 保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		明度 L*	强度比 A/B	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)			
实施例 13-1	0.6	5	PAI	400	1	2	65
实施例 13-2					5		67
实施例 13-3					8		69
实施例 13-4					8.5		72
实施例 13-5					20		75
实施例 13-6					25		77
实施例 13-7					30		78
实施例 13-8					40		79
实施例 3-5					45		80
实施例 13-9					60		76
实施例 13-10					65		73
实施例 13-11					75.5		71
实施例 13-12					80		67

[0340] 如表 13 和图 18 所示,当使用聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂时,获得了几乎类似于在使用聚酰亚胺(表 11)的情况下的结果。即,随着明度 L^* 增大,放电容量保持率先增加然后降低。在这种情况下,当明度 L^* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,放电容量保持率倾向于变高,并且超过 70%,而当明度 L^* 在 30 ~ 60 的范围内时,放电容量保持率倾向于变得更高。

[0341] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在使用聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,当明度 L^* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,也可以进一步改善循环特性,并且当明度 L^* 在 30 ~ 60 的范围内时,也可以更进一步改善循环特性。

[0342] 实施例 14-1 至 14-13

[0343] 以与实施例 11-1、11-3 至 11-5、11-8 至 11-10、11-12、11-15、11-16、11-18 以及 11-19 相同的方式进行操作步骤,但是使用聚偏二氟乙烯代替聚酰亚胺作为负极粘结剂。

[0344] 当检查实施例 14-1 至 14-13 的二次电池的循环特性时,获得了表 14 和图 19 所示的结果。

[0345] 表 14

[0346] 算术平均粗糙度 R_a : $0.2\ \mu\text{m}$

[0347] 负极利用率: 50%

[0348]

	负极活性物质层						放电容量 保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		明度 L*	强度比 A/B	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 (°C)			
实施例 14-1	0.6	5	PVDF	400	1	2	62
实施例 14-2					5		63
实施例 14-3					8		65
实施例 14-4					8.5		70
实施例 14-5					20		71
实施例 14-6					25		72
实施例 14-7					30		73
实施例 14-8					40		75
实施例 4-5					45		78
实施例 14-9					60		75
实施例 14-10					65		72
实施例 14-11					75.5		70
实施例 14-12	80	65					

[0349] 如表 14 和图 19 所示,在其中使用聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂的情况下,获得了几乎类似于在使用聚酰亚胺(表 11)的情况下的结果。即,随着明度 L* 增大,放电容量保持率先增加然后降低。在这种情况下,当明度 L* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,放电容量保持率倾向于变高,并且当明度 L* 在 30 ~ 60 的范围内时,放电容量保持率倾向于变得更高。

[0350] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,在使用聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂的情况下,当明度 L* 在 8.5 ~ 75.5 的范围内时,也可以进一步改善循环特性,并且当明度 L* 在 30 ~ 60 的范围内时,也可以更进一步改善循环特性。

[0351] 实施例 15-1 至 15-13

[0352] 以与实施例 1-7 相同的方式进行操作步骤,但是强度比 A/B 为 0.7(实施例 15-1)、0.8(实施例 15-2)、0.9(实施例 15-3)、1(实施例 15-4)、1.3(实施例 15-5)、1.5(实施例 15-6)、1.7(实施例 15-7)、3.2(实施例 15-8)、4(实施例 15-9)、5.3(实施例 15-10)、8(实施例 15-11)、16(实施例 15-12)、或 32(实施例 15-13)以代替 2。为了改变强度比 A/B,以与在改变强度比 I1/I2 的情况下相同的方式改变沉积硅时的基板温度和沉积速度。

[0353] 当检查实施例 15-1 至 15-13 的二次电池的循环特性时,获得了表 15 和图 20 所示的结果。

[0354] 表 15

[0355] 算术平均粗糙度 Ra :0.2 μm

[0356] 负极利用率 :50%

[0357]

	负极活性物质层						放电容量 保持率 (%)
	负极活性物质		负极粘结剂		明度 L*	强度比 A/B	
	强度比 I1/I2	中值粒径 (μm)	种类	热处理温度 ($^{\circ}\text{C}$)			
实施例 15-1	0.6	5	PI	400	45	0.7	67
实施例 15-2						0.8	68
实施例 15-3						0.9	69
实施例 15-4						1	73
实施例 15-5						1.3	77
实施例 15-6						1.5	81
实施例 15-7						1.7	82
实施例 1-7						2	83
实施例 15-8						3.2	84
实施例 15-9						4	84
实施例 15-10						5.3	85
实施例 15-11						8	85
实施例 15-12						16	86
实施例 15-13						32	86

[0358] 如表 15 和图 20 所示,随着强度比 A/B 增大,放电容量保持率先增加然后变成恒定值。在这种情况下,当强度比 A/B 为 1 以上时,放电容量保持率倾向于大幅增加并且超过 70%,而当强度比 A/B 为 1.5 以上时,放电容量保持率倾向于进一步增加并且超过 80%。

[0359] 因此,可以证实,在本发明的二次电池中,当强度比 A/B 为 1 以上时,可以进一步改善循环特性,并且当强度比 A/B 为 1.5 以上时,可以进一步改善循环特性。

[0360] 在表 5 等中,仅示出了在使用聚酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,当改变负极活性物质的中值粒径等时的结果。然而,确定中值粒径等与负极粘结剂的种类无关。因此,很显然的是,在其中使用聚酰胺、聚酰胺酰亚胺或聚偏二氟乙烯作为负极粘结剂的情况下,也可以获得类似的结果。

[0361] 由上述表 1 ~ 表 15 以及图 9 ~ 图 20 的结果可显而易见的是,在本发明的二次电池中,可以证实,当负极活性物质包含硅,并且通过 X 射线衍射获得的由硅的 (220) 晶面引起的峰强度 I1 和通过 X 射线衍射获得的由硅的 (111) 晶面引起的峰强度 I2 之间的强度比 I1/I2 设定为 0.05 以上时,可以改善循环特性,而并不取决于负极粘结剂的类型、负极导电剂的存在、电解液的组成等。

[0362] 已经参照实施方式和实施例对本发明进行了描述。然而,本发明并不限于上述实施方式和上述实施例中描述的方面,并且可以进行各种变形。例如,本发明的负极活性物质和负极不一定用于电池,而是可以用于除了电池外的电化学装置。作为其他用途,例如,可以列举电容器等。

[0363] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,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作为电池类型的描述。然而,本发明的电池并不一定限于此。本发明可以类似地应用于这样的二次电池,即,其中通过将能够嵌入和脱嵌锂的负极材料的充电容量设置为比正极的充电容量更小的值,使负极容量包括与锂的嵌入和脱嵌有关的容量以及与锂的析出和溶解有关的容量,并且负极容量表示为这些容量的总和。

[0364] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,已经对作为电池结构的方型、圆柱型或层

压膜型二次电池的具体实例以及其中电池元件具有螺旋卷绕结构的电池的具体实例给出了描述。然而,本发明可以类似地应用于具有其他结构的电池(例如硬币型电池和纽扣型电池)、或其中电池元件具有其他结构(诸如层压结构)的电池。

[0365] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了使用锂作为电极反应物的情况的描述。然而,作为电极反应物,可以使用其他 1A 族元素如钠 (Na) 和钾 (K)、2A 族元素如镁 (Mg) 和钙 (Ca)、或其他轻金属如铝。在这些情况下,同样可以使用上述实施方式中描述的负极材料作为负极活性物质。

[0366] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,关于本发明的负极活性物质、负极或电池的强度比 $I1/I2$,由实施例的结果导出的它们的数值范围已经描述为适当的范围。然而,这样的描述并没有完全排除强度比 $I1/I2$ 可以超出上述范围的可能性。即,上述适当的范围是用于获得本发明效果的特别优选的范围。因此,只要可以获得本发明的效果,强度比 $I1/I2$ 在某种程度上可以超出上述范围。除了上述强度比 $I1/I2$ 以外,这同样适用于负极活性物质颗粒的中值粒径、负极的表面颜色(明度 L^*)、强度比 A/B 等。

[0367] 本领域的普通技术人员应当理解,可以根据设计要求和因素进行各种变更、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。

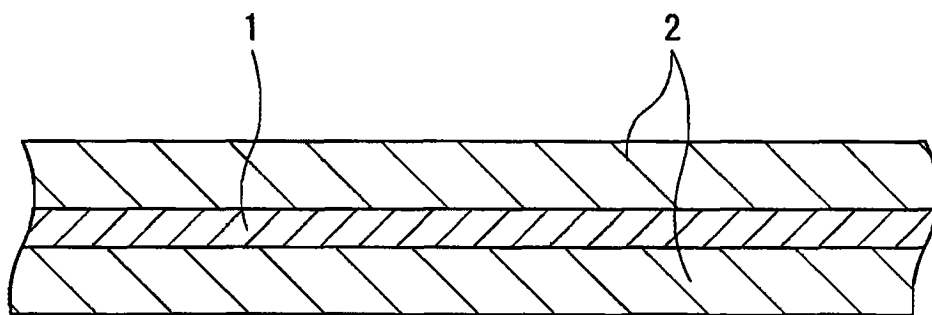


图 1

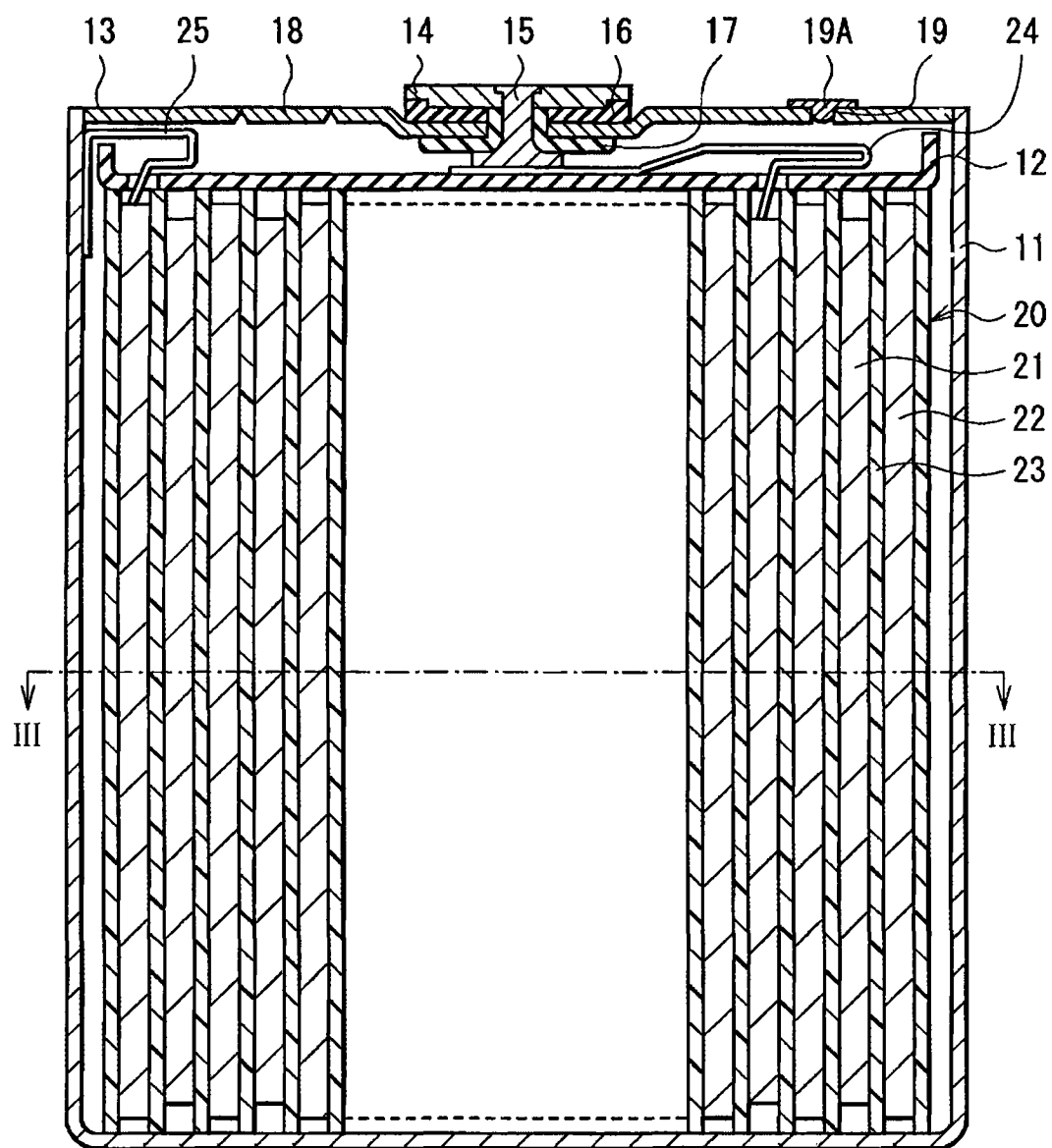


图 2

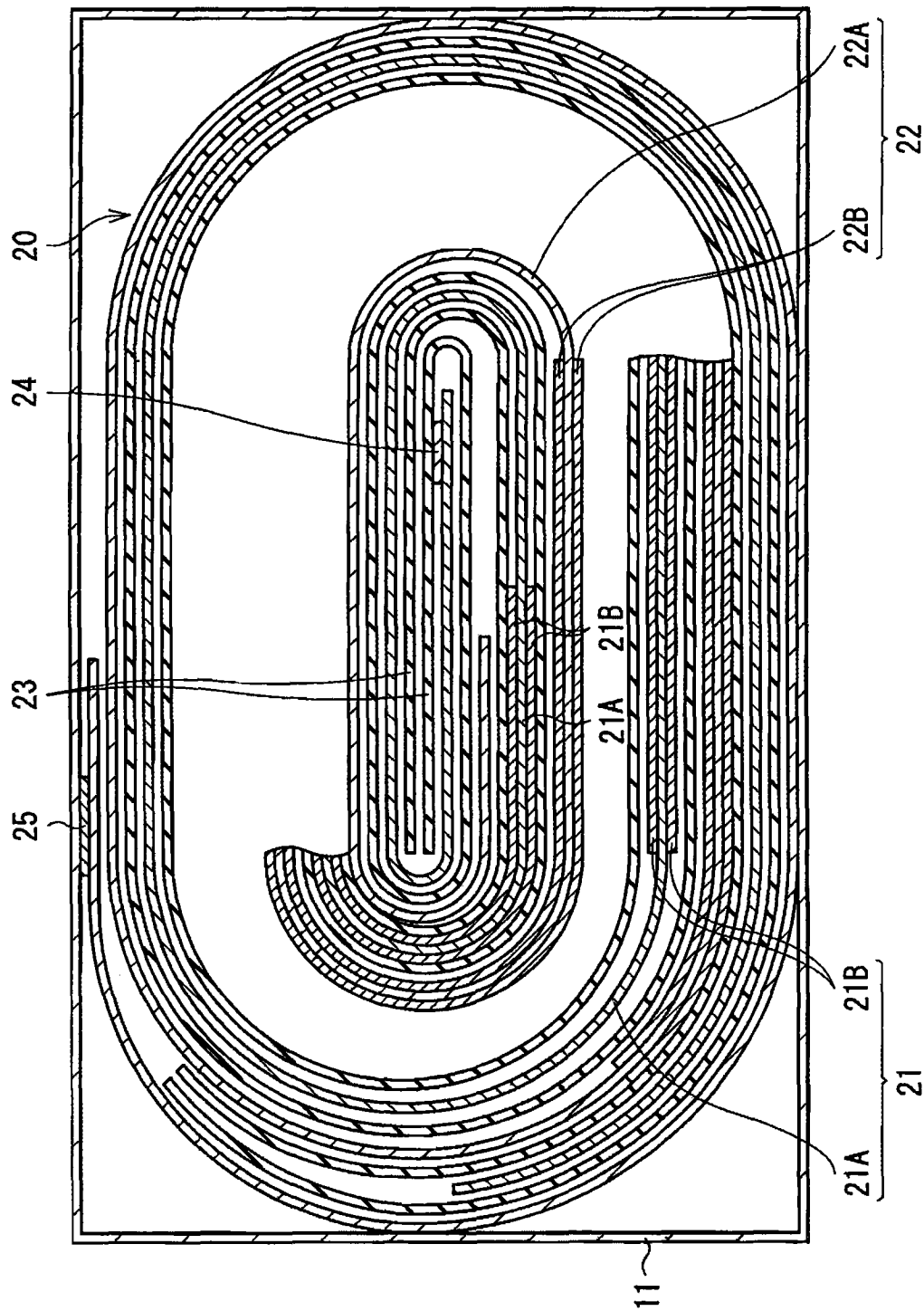


图 3

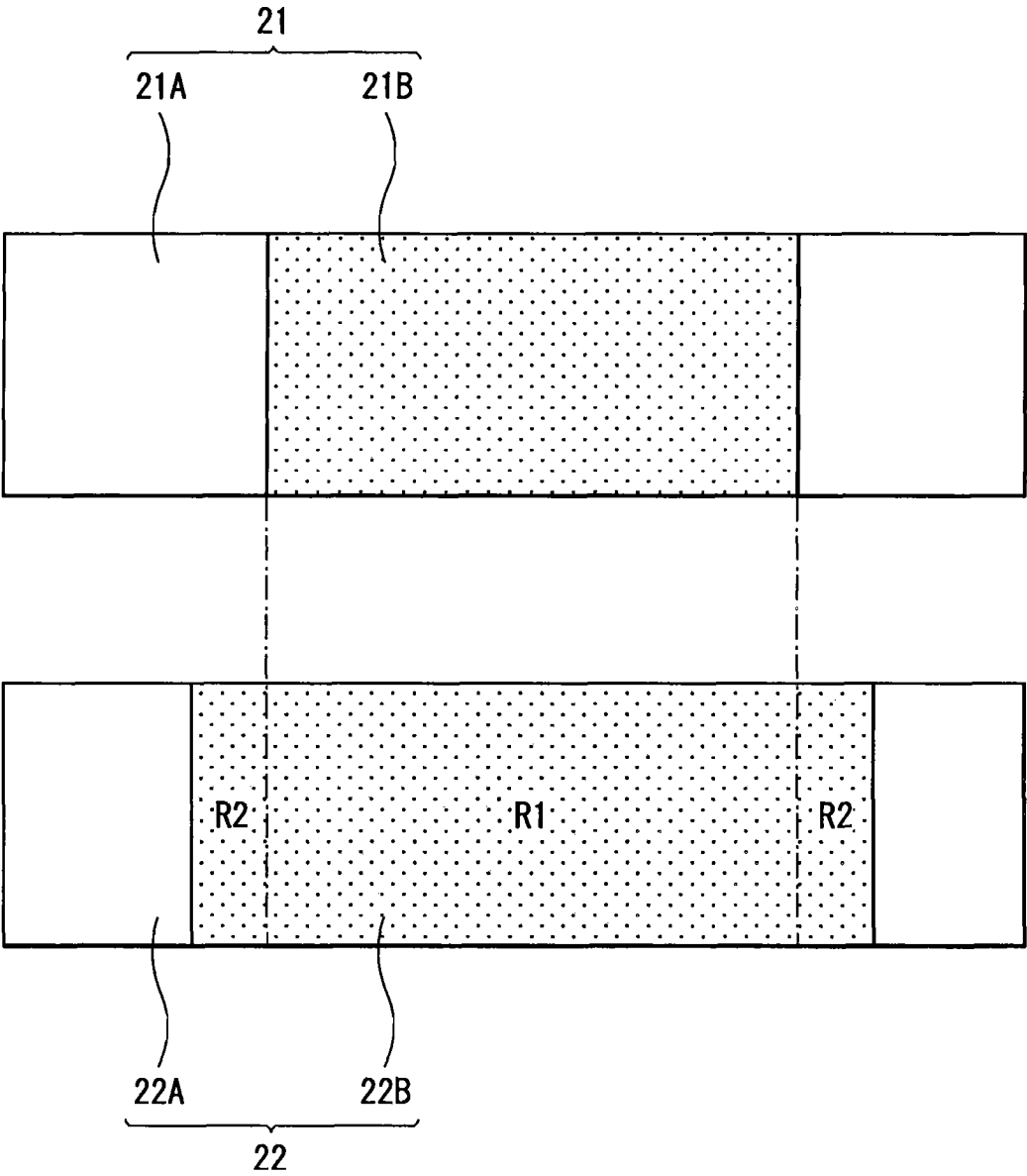


图 4

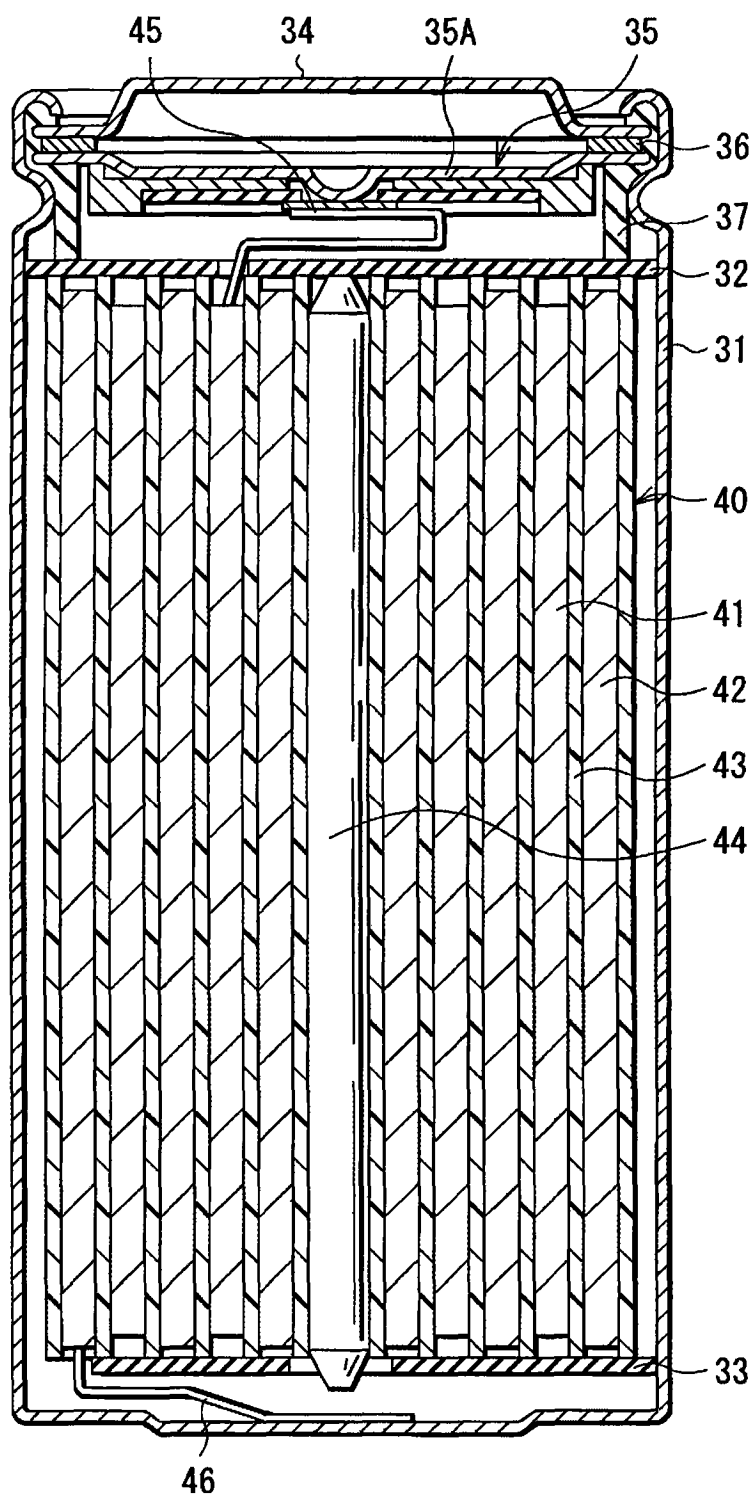


图 5

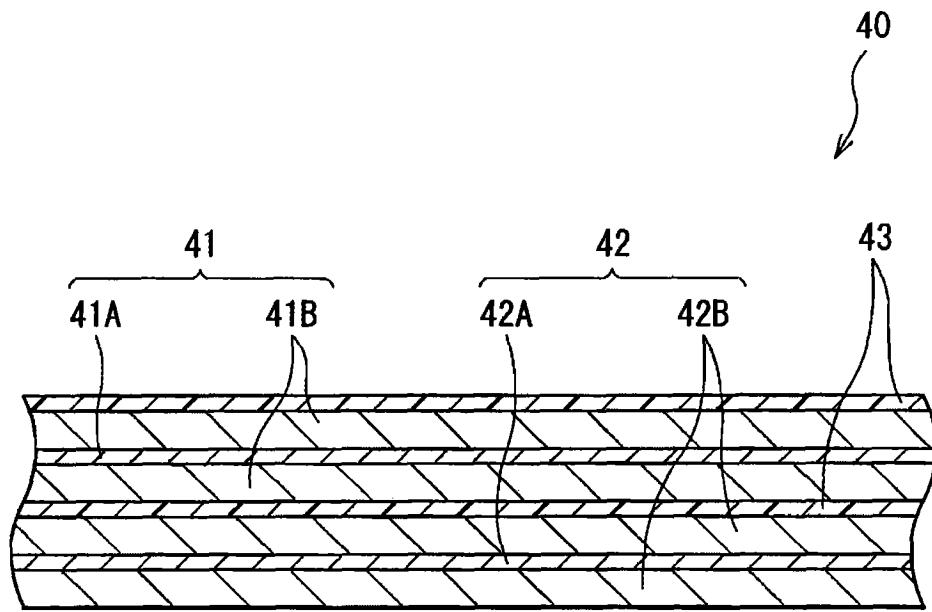


图 6

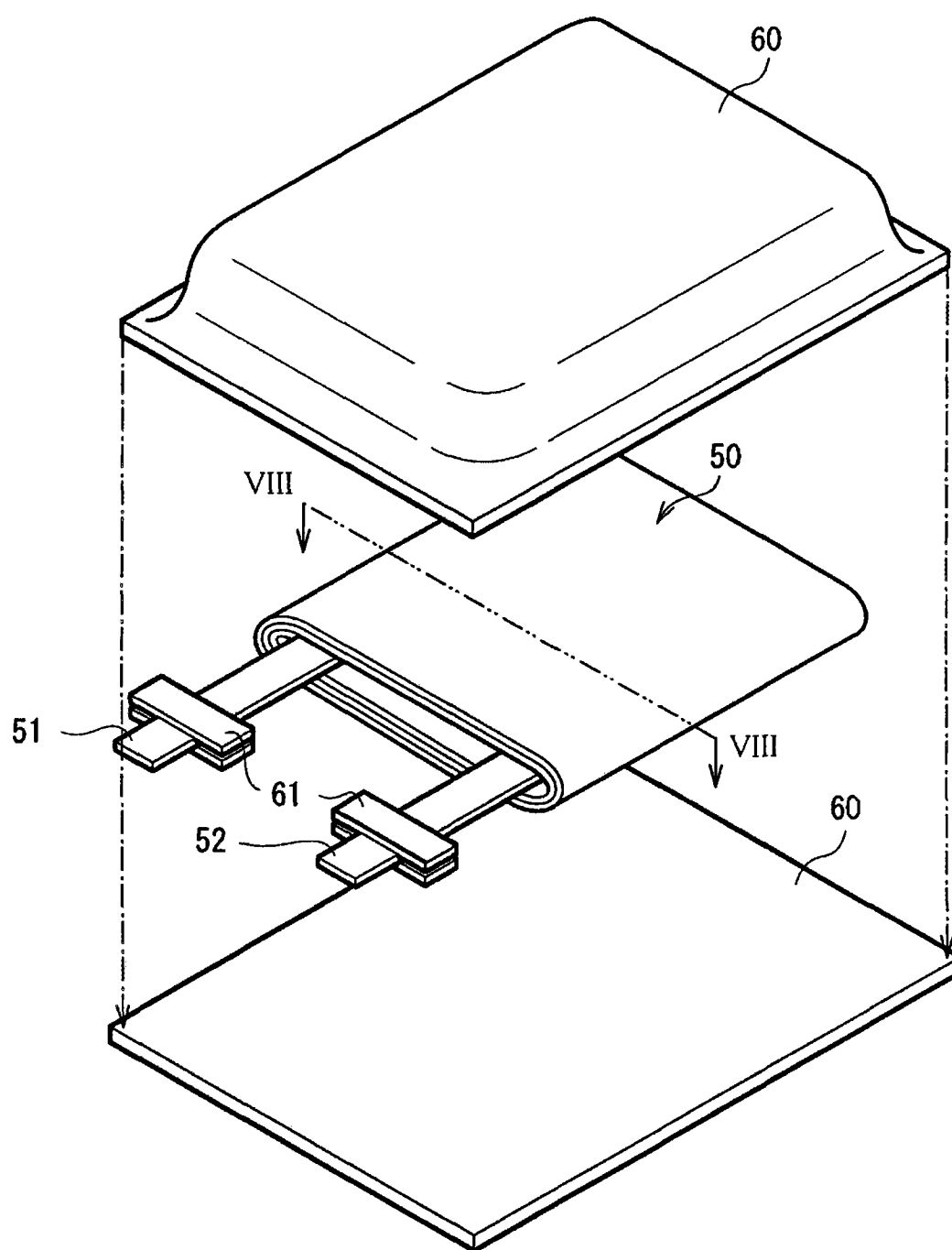


图 7

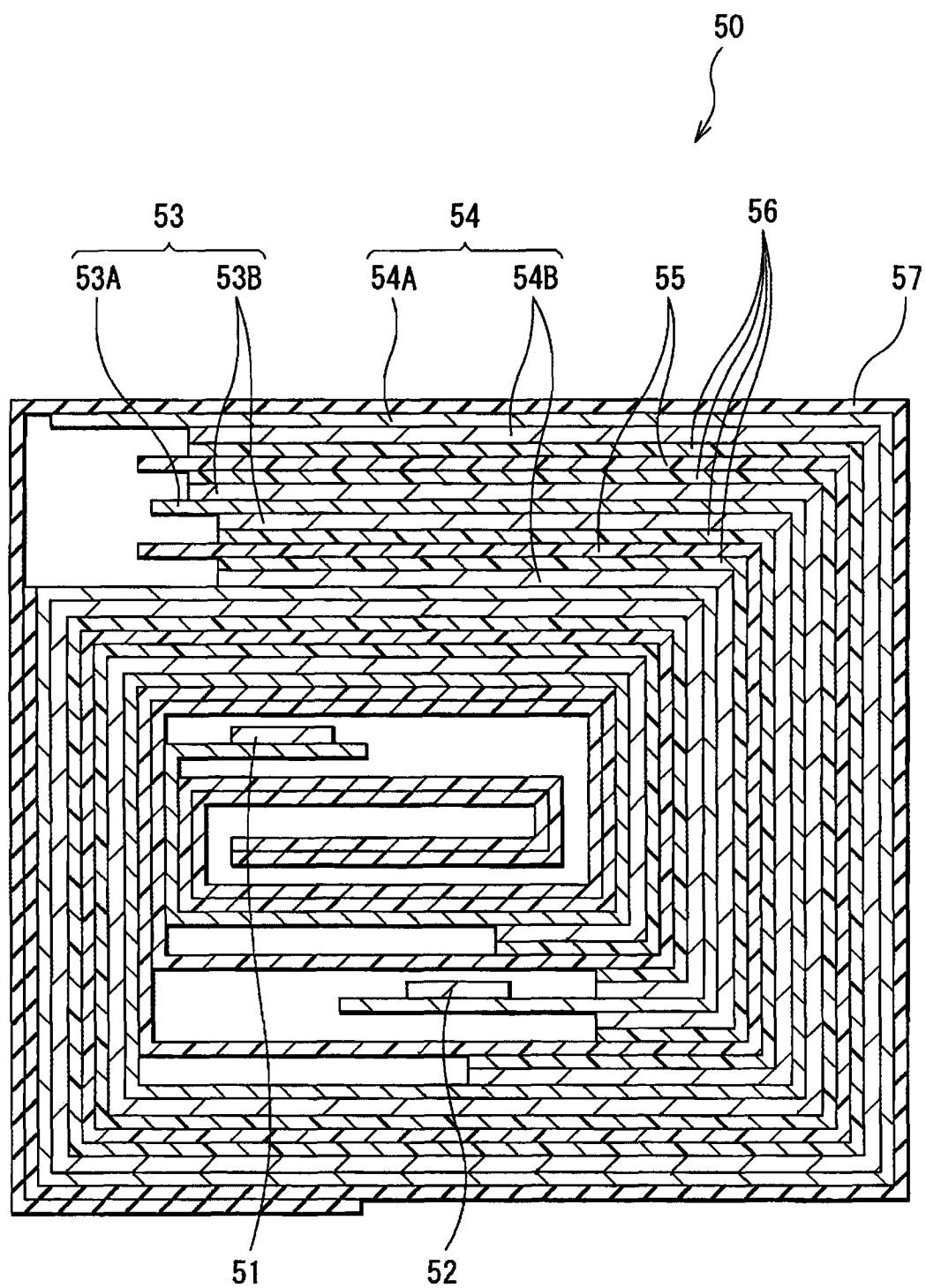


图 8

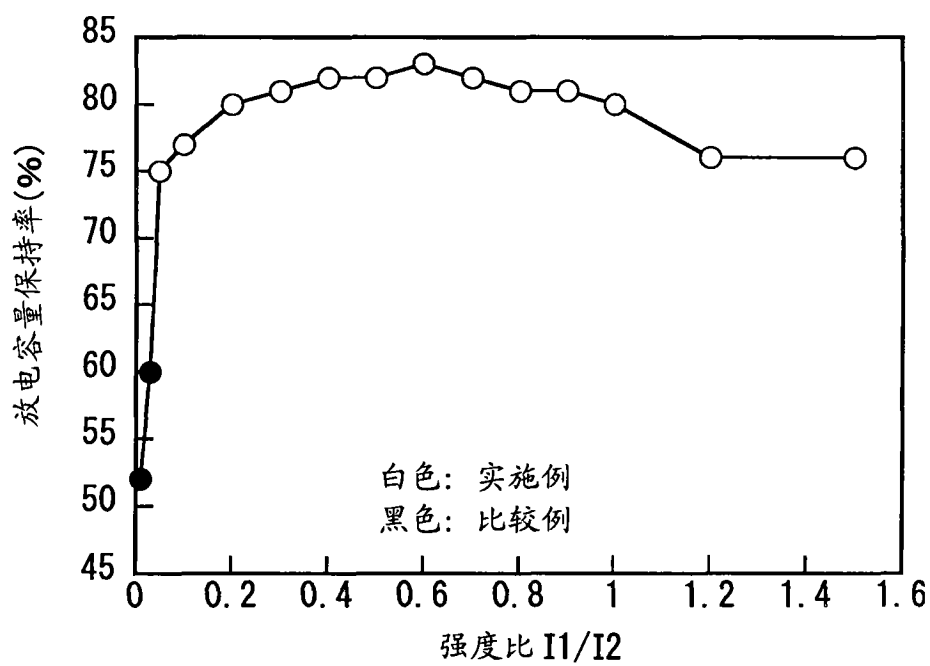


图 9

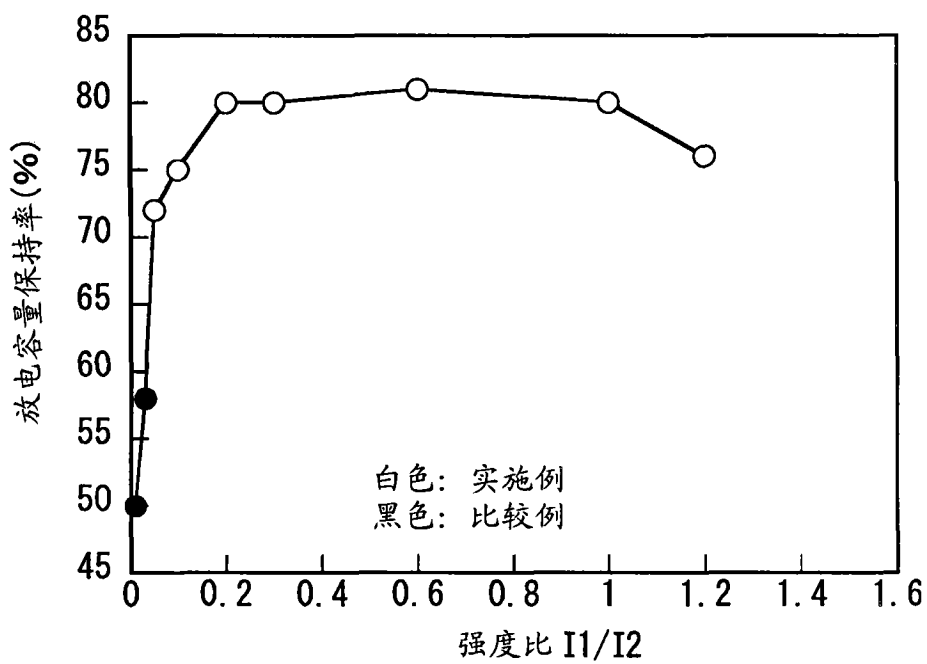
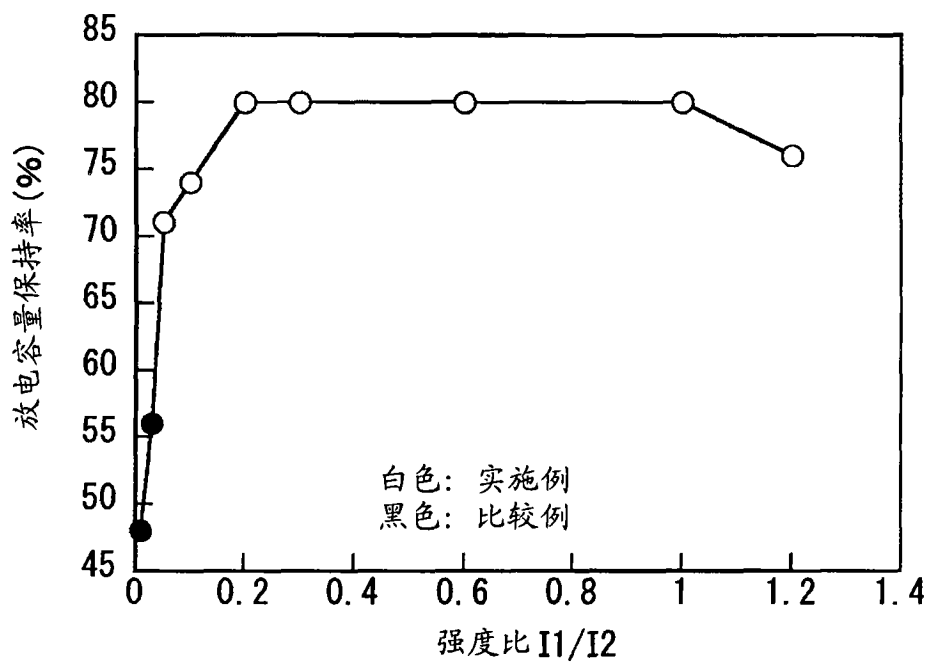
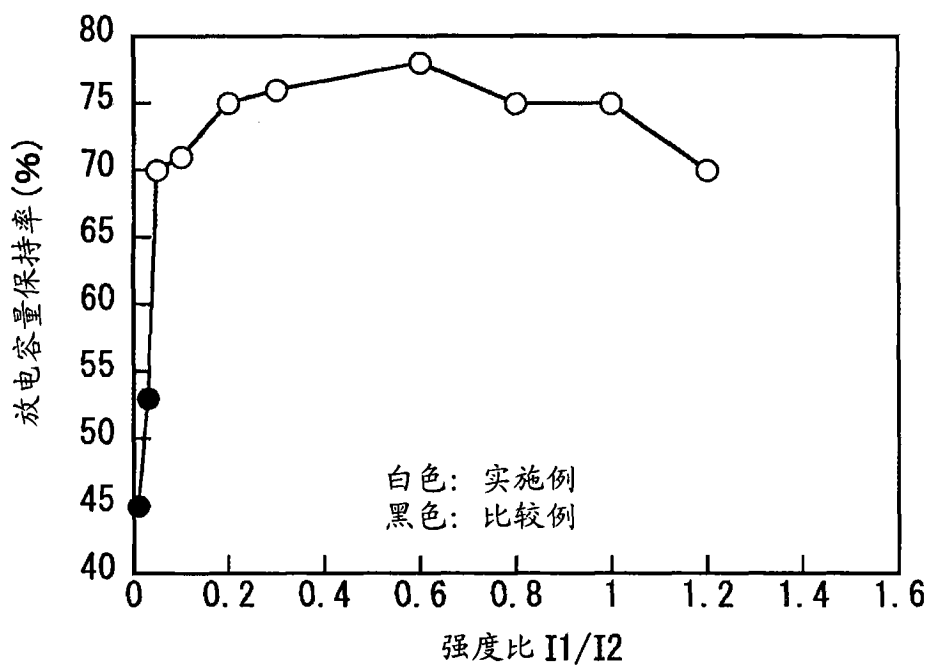


图 10



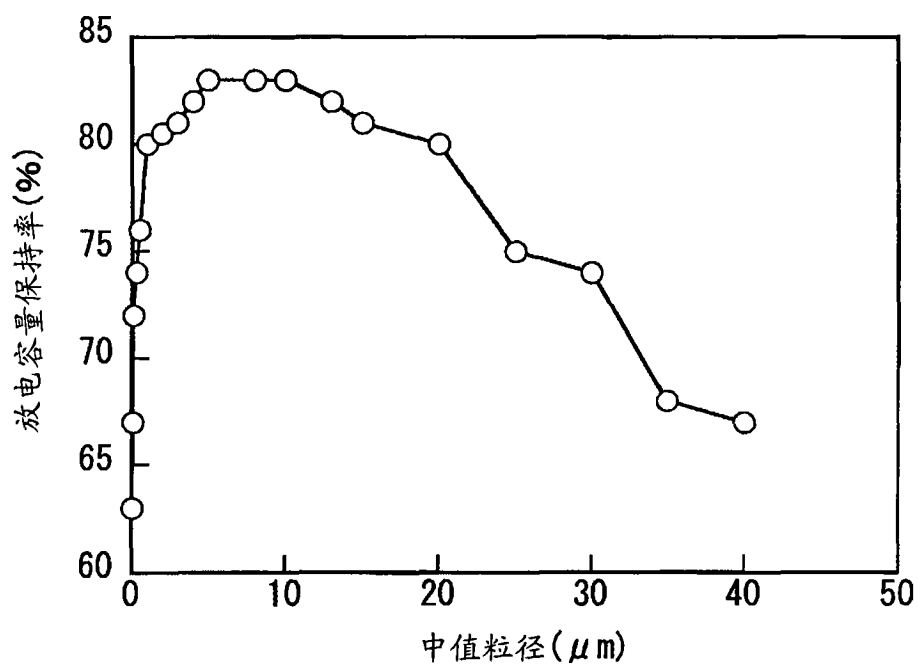
负极粘结剂: 聚酰胺酰亚胺

图 11



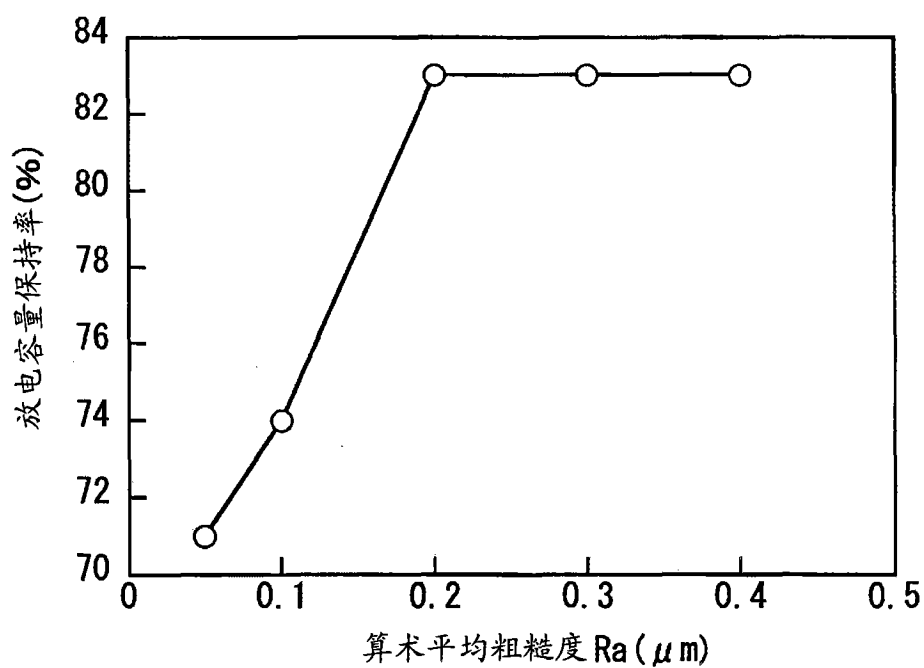
负极粘结剂: 聚偏二氟乙烯

图 12



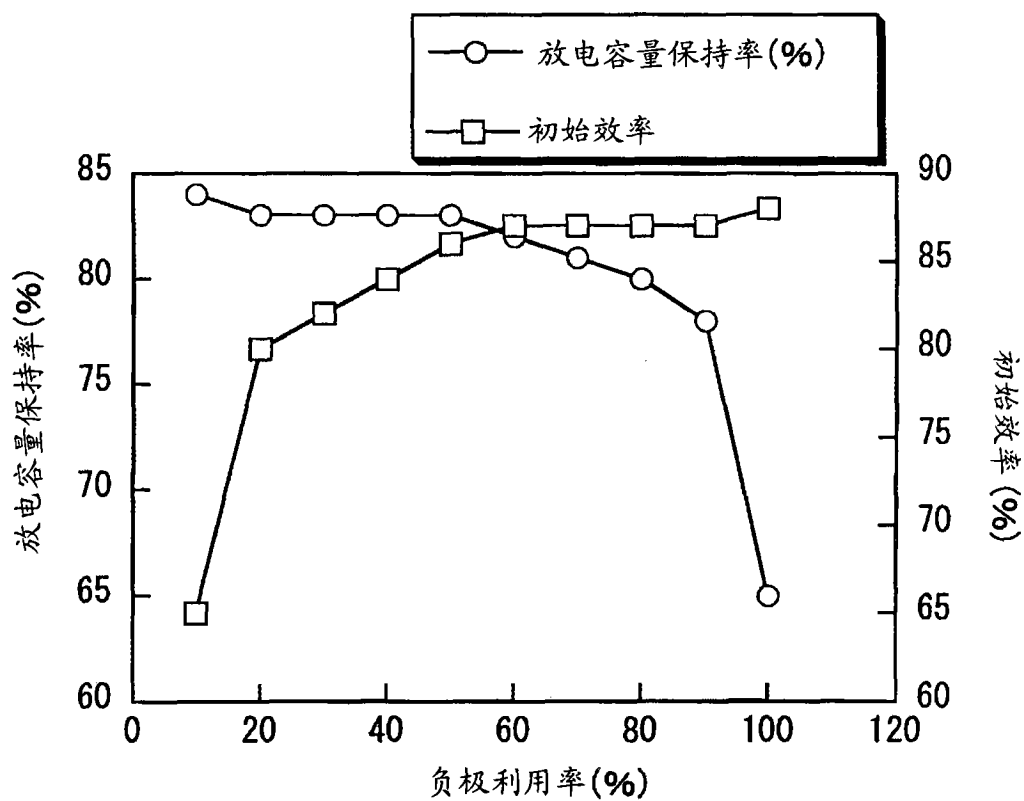
负极粘结剂：聚酰亚胺

图 13



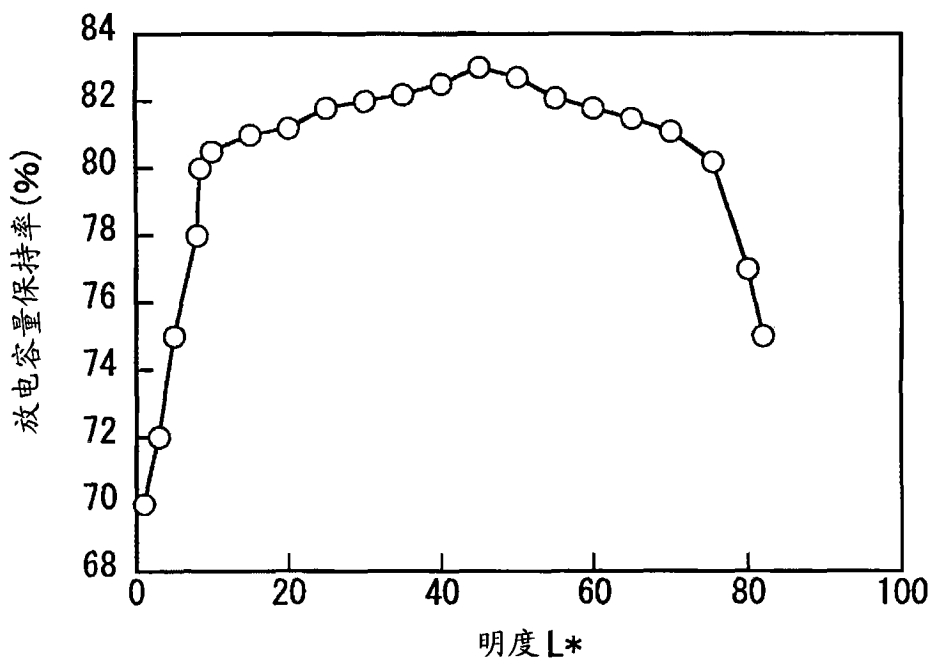
负极粘结剂：聚酰亚胺

图 14



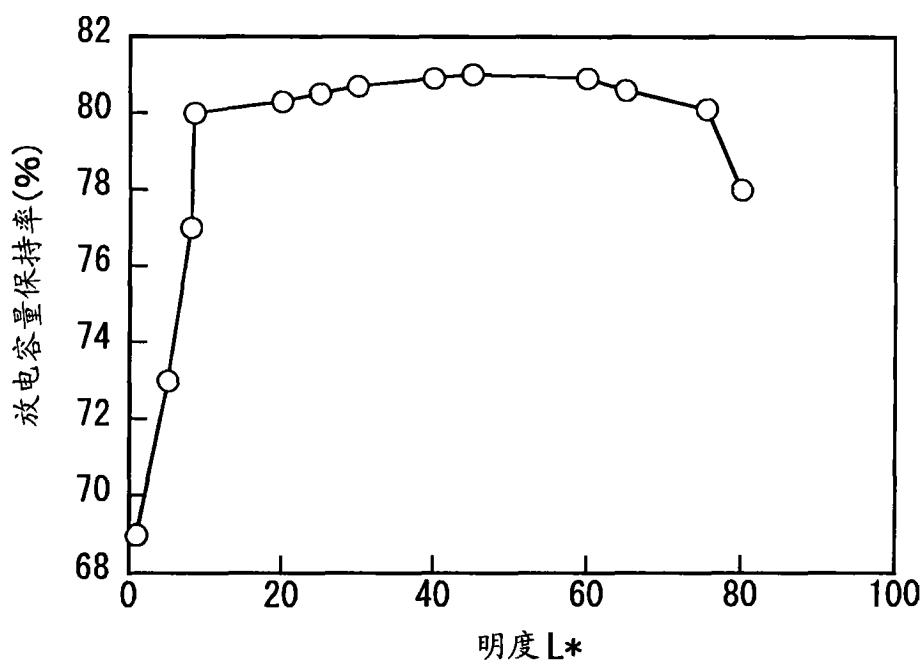
负极粘结剂：聚酰亚胺

图 15



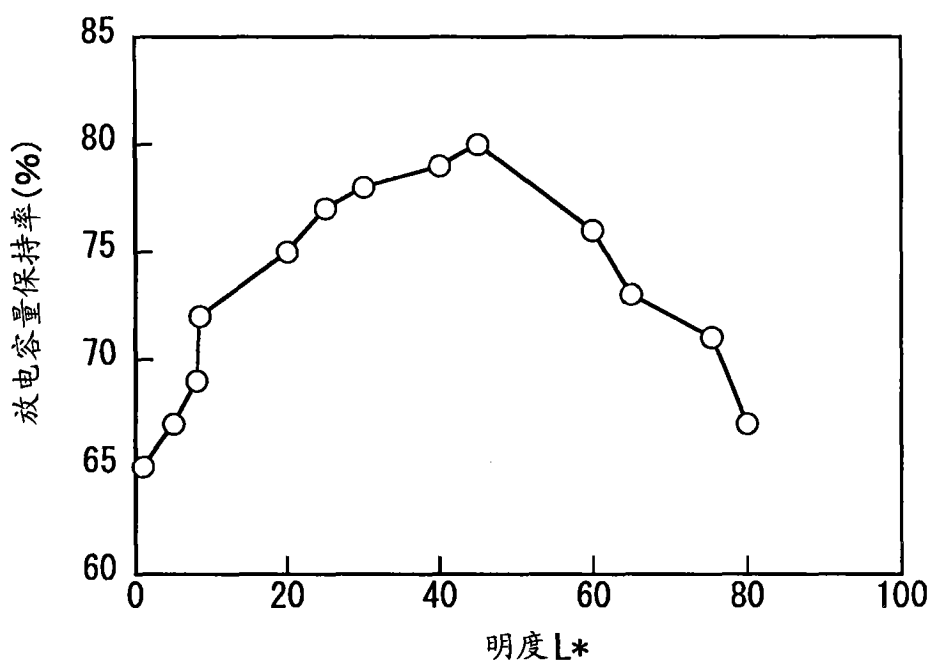
负极粘结剂：聚酰亚胺

图 16



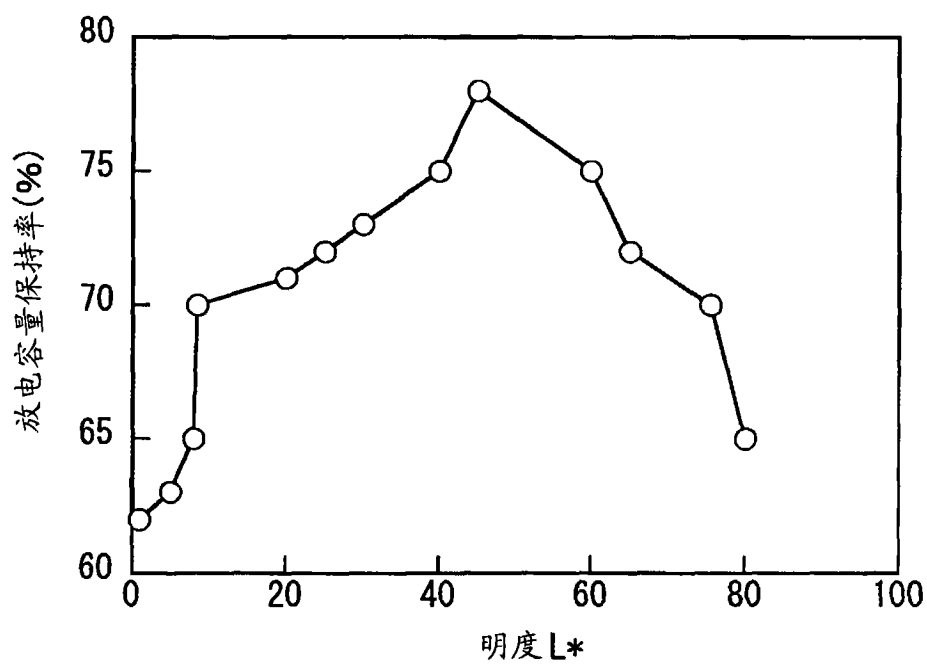
负极粘结剂：聚酰胺

图 17



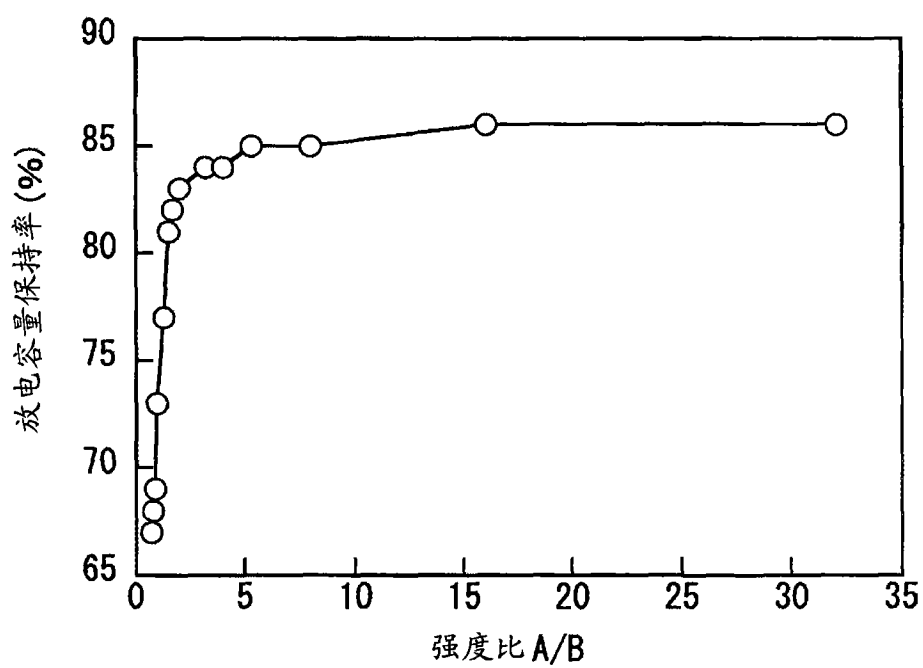
负极粘结剂：聚酰胺酰亚胺

图 18



负极粘结剂：聚偏二氟乙烯

图 19



负极粘结剂：聚酰亚胺

图 20