

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

专利号 ZL 200410098135.2

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100511773C

[22] 申请日 2004.11.5

[21] 申请号 200410098135.2

[30] 优先权

[32] 2003.11.5 [33] JP [31] 376186/03

[32] 2003.11.5 [33] JP [31] 376053/03

[32] 2003.11.5 [33] JP [31] 376054/03

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小西池勇 高田智雄 川瀬贤一

宫木幸夫

[56] 参考文献

EP 1231651 A1 2002.8.14

CN 1372342 A 2002.10.2

US5464524A 1995.11.7

CN 1346523 A 2002.4.24

JP4-206258A 1992.7.28

CN1346523A 2002.4.24

EP 1244163 A1 2002.9.25

审查员 蒲俊红

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

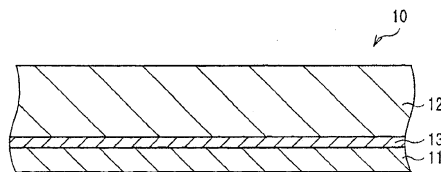
权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 8 页

[54] 发明名称

阳极和电池

[57] 摘要

本发明提供一种能够缓和因随着充放电阳极活性材料层的膨胀和收缩引起的应力的阳极、或能降低随着充放电的阳极活性材料层的结构性损坏和阳极活性材料层与电解质间的反应性的阳极，及使用阳极的电池。阳极活性材料层含能够与锂形成合金化的元素，例如，选自 Si 或 Ge 的单体、合金和化合物中的至少一种。在阳极集电器和阳极活性材料层之间配置具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层。此外，阳极集电器由有超弹性或形状记忆效应的材料制成。此外，在阳极活性材料层上形成含超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层。



1. 一种阳极，其中阳极集电器配置有阳极活性材料层，其包括：
在阳极集电器与阳极活性材料层之间包含具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层。
2. 如权利要求1的阳极，其中具有超弹性或形状记忆效应的材料不与锂(Li)形成金属间化合物。
3. 如权利要求1的阳极，其中所述具有超弹性或形状记忆效应材料包含镍(Ni)与钛(Ti)。
4. 如权利要求3的阳极，其中中间层中的镍与钛之间的成分比以原子比为镍:钛=49-52:51-48，或镍:钛=35-45:45-55。
5. 如权利要求1的阳极，其中，阳极活性材料层包含选自硅(Si)或锗(Ge)的单体、合金和化合物中的至少一种。
6. 一种电池，包括：
阴极；
阳极；和
电解质，
其中阳极包括：
阳极集电器；
在阳极集电器上配置的阳极活性材料层；和
在阳极集电器与阳极活性材料层之间配置具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层。
7. 如权利要求6的电池，其中具有超弹性或形状记忆效应的材料不与锂(Li)形成金属间化合物。
8. 如权利要求6的电池，其中具有超弹性或形状记忆效应材料包含镍(Ni)与钛(Ti)。
9. 如权利要求8的电池，其中中间层中的镍与钛之间的成分比以原子比为镍:钛=49-52:51-48，或镍:钛=35-45:45-55。
10. 如权利要求6的电池，其中阳极活性材料层包含选自硅(Si)或锗(Ge)的单体、合金和化合物中的至少一种。

阳极和电池

发明背景

发明领域

本发明涉及一种阳极以及一种使用该阳极的电池，其中阳极集电器(collector)配置有阳极活性材料层。

现有技术说明

近年来，与移动设备的高性能和多功能有关，非常需要用于移动设备的高容量的二次电池，即电源。锂二次电池是满足该需要的二次电池。但是，目前作为锂二次电池的典型模式，即在使用钴酸锂为阴极和石墨为阳极的情况下，电池容量处于饱和状态，极难达到高容量的电池。因此，过去考虑将金属锂(Li)用于阳极。但是，为了将该阳极付诸实际用途，必须改进锂的沉淀溶解效率并控制枝晶沉淀的形成(dendrite precipitation form)。

同时，近来已积极地考虑使用硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)等的高容量阳极。但是，当重复充电和放电时，由于活性材料的明显膨胀和收缩，这些阳极被粉化和颗粒化，集电特性降低，由于表面积增加促进了电解质溶液的溶解反应，因此其循环特性非常差。由此，已考虑其中以汽相淀积法、液相淀积法、烧结法等集电器上形成活性材料层的阳极(例如，参考日本待审专利申请公开号 H08-50922、日本专利公开号 2948205、和日本待审专利申请公开号 H11-135115)。当使用这种阳极时，与涂覆有包含颗粒活性材料、粘合剂等的浆料的常规涂覆型阳极相比，可抑制颗粒化，并可整合集电器和活性材料层。由此，阳极的电导率变得非常好，可预期在容量和循环寿命等方面的高性能。此外，可减少或消除常规存在于阳极中的导电材料、粘合剂、砂眼等。因此阳极可实质上成为薄膜。

但是，即使使用该阳极时，由于例如集电器和活性材料之间的分离以及由于活性材料随着充电与放电的膨胀与缩小的导致集电器中产生起皱的问题，不能得到充分的循环特性。而且，与电解质的反应性还是高。问题还在

于与充电和放电有关的电解质的反应引起容量的损伤。

作为解决这些问题的方法，例如，考虑在集电器与活性材料层之间形成中间层以改进集电器与活性材料层之间的接触特性。迄今，对此的报道有下列阳极，例如，一种阳极，其中的集电器，由具有高机械强度的金属或合金制成，而在集电器和活性材料层之间的中间层由与活性材料合金化的铜形成（例如，参考日本未审专利申请公开号 2002-83594）；和一种阳极其中在和活性材料层之间形成含钼(Mo)或钨(W)的中间层（例如，参考日本未审专利申请公开号 2002-373644）。

但是，如日本待审专利申请公开号 2002-83594 中描述的，当在集电器和活性材料层之间形成由与活性材料层合金化的铜等制成的中间层时，存在问题是，尽管集电器和活性材料层之间的接触特性得到了改进，但是与其集电器由铜制成的常规阳极相比，该作用很小。而且，如日本待审专利申请公开号 2002-373644 中描述的，当配置包含钼或钨的中间层时，存在问题是：尽管可抑制集电器的组成部分过度扩散到活性材料层中，但是由于作为中间层形成了这种具有高硬度的金属层，集电器和活性材料层之间的接合面的挠性往往会丧失。因此，循环特性难以改进。

进而，日本待审专利申请公开号 2002-83594 中也描述了集电器的抗张强度。但是，作为集电器所需的机械特性，除了强度以外，例如弹性变形能力的挠性也很重要。因此，仅通过改进抗张强度难以改进循环特性。

发明概述

考虑到这些问题而实现了本发明。发明的第一个目的是提供一种能够缓和由于阳极活性材料层与充电与放电有关的膨胀与收缩而引起的应力并能够改进循环性能的阳极，以及使用它的电池。

发明的第二个目的是提供一种能够通过减小阳极活性材料层的结构性破坏和阳极活性材料层与电解质之间与充电和放电有关的反应性而改进循环性能的阳极，以及使用它的电池。

依照发明的第一阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的阳极，它包括：在阳极集电器和阳极活性材料层之间的含有具有超弹性或形状记忆效应的材料的中间层。

依照发明的第二阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的

阳极，它包括：在阳极集电器和阳极活性材料层之间的含有镍(Ni)和钛(Ti)的中间层。

依照发明的第三阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的阳极，并且其中阳极集电器含有具有超弹性或形状记忆效应的材料。

依照发明的第四阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的阳极，并且其中阳极集电器含有镍(Ni)和钛(Ti)。

依照发明的第五阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的阳极，它包括：在阳极活性材料层上配置的含有具有超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层。

依照发明的第六阳极是一种其中阳极集电器配置有阳极活性材料层的阳极，它包括：在阳极活性材料层上配置的含有镍(Ni)和钛(Ti)的薄膜层。

依照发明的第一电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：阳极集电器；在阳极集电器上配置的一种阳极活性材料层；和在阳极活性材料层与阳极集电器之间配置的含有具有超弹性或形状记忆效应的材料的中间层。

依照发明的第二电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：阳极集电器；在阳极集电器上配置的阳极活性材料层；和在阳极活性材料层与阳极集电器之间配置的含有镍和钛的中间层。

依照发明的第三电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：包含具有超弹性或形状记忆效应材料的阳极集电器；在阳极集电器上配置的阳极活性材料层。

依照发明的第四电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：含有镍和钛的阳极集电器；在阳极集电器上配置的阳极活性材料层。

依照发明的第五电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：阳极集电器；在阳极集电器上配置的阳极活性材料层；在阳极活性材料层上配置的含有具有超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层。

依照发明的第六电池是一种包含阴极、阳极和电解质的电池，其中阳极包括：阳极集电器；在阳极集电器上配置的阳极活性材料层；在阳极活性材料层上配置的含有镍和钛的薄膜层。

依照发明的第一阳极和第一电池，在阳极集电器和阳极活性材料层之间配置含有具有超弹性或形状记忆效应的材料的中间层。由此，可缓和因阳极

活性材料层的膨胀与收缩引起的应力。因此，可抑制阳极的损坏，并可改进循环特性。

具体地，当含有与锂不形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料时，可抑制随着充放电的中间层的膨胀与收缩和中间层从阳极集电器的分离。

依照发明的第二阳极和第二电池，在阳极集电器和阳极活性材料层之间配置含有镍和钛的中间层。由此，可缓和因阳极活性材料层的膨胀与收缩引起的应力，可抑制中间层的膨胀与收缩和中间层从阳极集电器的分离。因此，可抑制阳极的损坏，和可改进循环特性。

具体地，当中间层中镍与钛的成分比以原子比为：镍:钛=49至52:51至48、或镍:钛=35至45:45至55时，可达到更高的效应。

依照发明的第三阳极和第三电池，阳极集电器含有具有超弹性或形状记忆效应的材料。由此，可缓和因阳极活性材料层的膨胀与收缩引起的应力。因此，可抑制阳极的破坏，和可改进循环特性。

具体地，当与锂不形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料时，可抑制因与锂形成金属间化合物引起的阳极集电器的结构性破坏，并进一步改进循环特性。

依照发明的第四阳极和第四电池，阳极集电器含有镍和钛。由此，可缓和由于阳极活性材料层的膨胀与收缩引起的应力。并可抑制由于与锂形成金属间化合物引起的阳极集电器的结构性损坏，因此可抑制阳极的损坏，并改进循环特性。

依照发明的第五阳极和第五电池，在阳极活性材料层上配置含有具有超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层。由此，阳极活性材料层与电解质之间的反应、和由于阳极活性材料层的膨胀与收缩而引起的阳极活性材料层的结构性损坏可得到抑制。此外，可抑制由于阳极活性材料层的膨胀与收缩所引起的薄膜层的分离。因此，可改进循环特性。

具体地，当含有与锂不形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料时，可抑制随着充放电的薄膜层的膨胀与收缩以及薄膜层的分离。

依照发明的第六阳极和第六电池，在阳极活性材料层上配置含有镍和钛的薄膜层。由此，可抑制阳极活性材料层与电解质之间的反应、和由于阳极

活性材料层的膨胀与收缩所引起的阳极活性材料层的结构性损坏。此外，可抑制由于阳极活性材料层的膨胀与收缩引起的薄膜层的分离以及薄膜层的膨胀与收缩。因此，可改进循环特性。

具体地，当薄膜中的镍和钛之间的成分比为以原子比：镍：钛=49至52:51至48，或镍：钛=35至45:45至55时，可得到更高的效应。

从以下说明中，发明的其它及进一步的目的、特征和优点将更加明显。

附图的简短说明

- 图1是依照发明的第一实施方案简单示出阳极结构的截面图；
图2是示出使用图1中所示的阳极的二次电池结构的截面图；
图3是示出使用图1所示的阳极的其它二次电池的结构分解透视图；
图4是表示沿着图3所示的电极卷绕体的I-I线所取结构的截面图；
图5是简单示出依照发明的第二实施方案的阳极结构的截面图；
图6是示出使用图5所示的阳极的二次电池结构的截面图；
图7是示出使用图5所示的阳极的其它二次电池结构的截面图；
图8是简单示出依照发明的第三实施方案的阳极结构的截面图；
图9是示出图8所示的阳极的结构实施例的截面图；
图10是示出图8所示的阳极的其它结构实施例的截面图；
图11是示出使用图8所示阳极的二次电池结构的截面图；和
图12是示出使用图8所示的阳极的其它二次电池结构的截面图。

优选实施方案的详细说明

下面将参考附图详细地描述发明的实施方案。

[第一实施方案]

图1示出了依照发明的第一实施方案的阳极10的简单化结构。本实施例的阳极10例如具有：阳极集电器11、用于阳极集电器11的阳极活性材料层12、和在阳极集电器11与阳极活性材料层12之间配置的中间层13。可在阳极集电器11的两侧或单侧上形成阳极活性材料层12和中间层13。

阳极集电器11优选由具有高电导率的金属材料制成。具体地，阳极集电器11优选至少包含有不与锂形成金属间化合物的金属元素之一的金属材料制成。当与锂形成金属间化合物时，随着充放电膨胀与收缩升高、结构性

损坏增大,集电器特性降低。此外,支持阳极活性材料层 12 的能力变小,并由此阳极活性材料层 12 很容易地从阳极集电器 11 分离。在说明书中,金属材料不仅包括金属元素的单体,而且还包括由两种或多种金属元素制成的合金、或由一种或多种金属元素与一种或多种半金属元素制成的合金。不与锂形成金属间化合物的金属元素的例子包括铜、镍、钛、铁(Fe)和铬(Cr)。

但是,当中间层 13 由使锂的扩散难以提升的材料制成时,或者当用于阳极集电器 11 的中间层 13 的覆盖范围高时,阳极集电器 11 可以由与锂形成金属间化合物的材料制成。

阳极活性材料层 12 包含例如:选自能够与锂形成合金的元素的单体、合金、化合物中的至少一种作为阳极活性材料。具体地,作为阳极活性材料,优选包含选自硅或锗的单体、合金和化合物中的至少一种。具体地,优选是硅的单体、合金和化合物。硅的单体、合金和化合物具有插入或提出锂的高能力,并依照其组合与常规石墨相比可提高阳极 10 的能量密度。具体地,硅的单体、合金和化合物具有低毒性并且廉价。

硅的合金或化合物的例子包括: 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 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_v(0 < v \leq 2)$ 和 LiSiO 。锗的化合物的例子包括: Ge_3N_4 、 GeO 、 GeO_2 、 GeS 、 GeS_2 、 GeF_4 和 GeBr_4 。

阳极活性材料层 12 优选通过选自汽相淀积法、液相淀积法和烧结法中的至少一种方法来形成。其原因在于:可抑制由于阳极活性材料层 12 随着充放电而膨胀和收缩所引起的破坏,可在中间层 13 上形成具有良好接触特性的阳极活性材料层 12,并可改进阳极活性材料层 12 的电导率。此外,可减少或排除粘合剂、砂眼等,并且阳极 10 可成为薄膜。本说明书中,“通过烧结方法形成阳极活性材料”意味着通过对混合包含活性材料和粘合剂的粉末所形成的层在非氧化气氛等中进行热处理形成致密层比热处理之前具有更高体积密度。

阳极活性材料层 12 可通过涂布形成,更具体地,可包含阳极活性材料和依照需要诸如聚偏二氟乙烯的粘合剂。但是,如上所述,阳极活性材料层 12 优选是通过选自汽相淀积法、液相淀积法和烧结法中的至少一种方法来形成。

而且,为防止因膨胀与收缩所导致的阳极活性材料 12 从阳极集电器 11 中分离,至少在与中间层 13 的界面部分,阳极活性材料 12 可与中间层 13 进行合金化。特别是,在其间的界面中,中间层 13 的成分元素可以扩散入阳极活性材料层 12 中,或者阳极活性材料层 12 的成分元素可以扩散入中间层 13 中、或者二者的成分元素可彼此扩散。该合金化可与通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法形成阳极活性材料层 12 的同时发生。过度的合金化是不可取的,因为中间层 13 的特性受损。但是,只要具有靶成分的部分保留在中间层 13 中,允许某种程度的合金化,因为在该种情况下可改进性能。在本说明书中,合金化中也包括上述的元素的扩散。

尽管未示出,为了抑制其合金化,可在阳极活性材料层 12 与中间层 13 之间插入由金属等制成的层。

中间层 13 优选包含具有超弹性或形状记忆效应的材料,例如合金。当含有该材料时,即使阳极活性材料层 12 随着充放电而膨胀和收缩,但是其应力可得到缓和并且可抑制阳极活性材料层 12 的分离。这里,如“JIS H7001 No.1011”中限定的,超弹性是指在空载时通过逆变换而恢复负载时、由应力诱发的马氏体转变(stress-induced martensitic transformation)所引起的变形特性。如“JIS H7001 No.1002”中限定的,形状记忆效应是指即使某种形状的合金在低温相状态(马氏体)变形为不同的形状,当将合金加热到其高温相状态(母相)成为稳定的温度时,发生逆转变,并且变形的形状恢复到变形前的形状。

而且,作为具有超弹性或形状记忆效应的材料,优选是不与锂形成金属间化合物的材料。当中间层 13 的材料与锂形成金属间化合物时,随着充电和放电,中间层 13 膨胀和收缩,并由此中间层 13 容易与阳极集电器 11 分离。该材料的例子包括:含有镍和钛的合金,例如镍-钛合金,和包含一种或多种其它元素,例如除镍与钛以外的铜、铌(Nb)、锆(Zr)、铬、锰(Mn)、铁和钴(Co)的合金。另外,可提及包含锰和铜的合金。

特别地,优选包含镍和钛的合金,因为包含镍和钛的合金具有良好的超弹性和形状记忆效应,并且不与锂形成金属间化合物,具有优良的耐腐蚀性,并具有与阳极集电器 11 和阳极活性材料层 12 的优良的接触特性。具体地,镍钛合金优选地包含:51%原子到 48%原子的钛、49%原子到 52%原子的镍。包含除镍和钛以外的其它元素的合金优选地包含 45%原子到 55%原子的

钛至 35%原子到 45%原子的镍。即，当中间层 13 包含这些合金时，中间层 13 中镍与钛之间的成分比优选以原子比为：镍:钛=49-52:51-48 或镍:钛=35-45:45-55。用于包含除镍与钛以外的其它元素的合金的其它元素优选是铜，但是除铜以外还可包含上述的其它元素。铜可以 30%或更多的原子比溶解在镍钛合金中。此外，铜是低廉的，而且其性能优良。

中间层 13 优选由选自汽相淀积法、液相淀积法和烧结法中的至少一种方法形成。其原因在于：可改进与阳极集电器 11 的粘合，并可在阳极集电器 11 上均匀地形成中间层 13。特别地，优选是汽相淀积法，因为可更容易地得到薄膜。

至少在阳极集电器 11 与阳极活性材料层 12 之间的部分空隙配置中间层 13 就足够。不必在阳极集电器 11 与阳极活性材料层 12 之间的整个空隙区域上配置中间层 13。例如，可以岛形提供中间层 13，或可具有小孔。

例如可如下制造阳极 10。

首先，例如制备由金属箔制成的阳极集电器 11，和例如以汽相淀积法在阳极集电器 11 上形成中间层 13。优选是汽相淀积法，因为可均匀地形成薄膜。例如，作为汽相淀积法，优选是真空淀积法或溅射法。例如，当使用溅射法时，可以使用由预先调整的合金构成的溅射靶以提供靶成分，或使用多靶的共同溅射。此外，在镍薄膜与钛薄膜交替成层之后，可以通过热处理进行合金化。此外，为了得到超弹性和形状记忆效应，在淀积期间可进行加热，或在淀积之后在非氧化气氛下进行热处理。

此外，可通过液相淀积法形成中间层 13。而且，可通过由机械合金法等制造的合金粉末进行涂布并烧结而形成中间层 13。此外，可通过汽相淀积法、液相淀积法和烧结法中的两种或多种结合来形成中间层 13。

下面，在中间层 13 上通过例如汽相淀积法、液相淀积法或烧结法、或者其中两种或多种方法的结合来形成阳极活性材料层 12。接着，可在中间层 13 与阳极活性材料层 12 之间的至少部分界面进行合金化。某些情况下，为了将中间层 13 与阳极活性材料层 12 合金化，可在真空气氛或非氧化气氛下进行热处理。相反，某些情况下，为了抑制中间层 13 与阳极活性材料层 12 之间的合金化，可在中间层 13 上形成用于抑制这种合金化的层之后，可在其上形成阳极活性材料层 12。

此外，当通过汽相淀积法形成中间层 13 与阳极活性材料层 12 时，它们

可以在不暴露于空气中而在同一槽中同时形成。这种形成是优选，因为中间层 13 与阳极活性材料层 12 可更安全地接触。

作为汽相淀积法，例如可提及物理淀积法或化学淀积法。更具体地，可提及真空淀积法、溅射法、离子镀覆法、激光消融法、热 CVD(化学汽相淀积)法、等离子 CVD 法等。作为液相淀积法，可使用例如电解镀覆法和化学镀层法的公知技术。关于烧结法，可使用公知技术。例如，可使用气氛烧结法、反应烧结法或热压烧结法。

此外，可通过涂布形成阳极活性材料层 12。更具体地，例如，通过混合阳极活性材料和粘合剂来准备混合物，将这混合物分散到例如 N-甲基吡咯酮的介质中以形成混合浆料。用这混合浆料涂布阳极集电器 11，烘干和压模。由此形成阳极活性材料层 12。但是，优选使用汽相淀积法、液相淀积法或烧结法，因为可改进中间层 13 与阳极活性材料层 12 之间的接触特性。由此得到图 1 所示的阳极 10。

例如，将该阳极 10 用于如下的二次电池的阳极。

图 2 示出了二次电池的结构。该二次电池是所谓的硬币型二次电池。将封装于外帽 110 中的阳极 10 和封装于外壳 120 中的阴极 130 层叠，其间具有隔膜 140。通过填隙绝缘密封垫 150 而气密外帽 110 和外壳 120 的外围边缘。例如外帽 110 与外壳 120 分别由诸如不锈钢和铝的金属制成。

例如，阴极 130 具有阴极集电器 131 和在阴极集电器 131 上配置的阴极活性材料层 132。布置的制造要使阴极活性材料层 132 一侧面对中间层 13。例如，阴极集电器 131 由铝、镍或不锈钢制成。

阴极活性材料层 132 包含例如：作为阴极活性材料的是一种或多种能够插入和提出锂的阴极材料。阴极活性材料层 132 依照需要例如也可包含例如碳材料的导电材料和例如聚二氟乙烯的粘合剂。作为能够插入和提出锂的阴极材料，例如，优选由通式 Li_xMIO_2 表示的含锂的金属络合氧化物，因为包含锂的金属络合氧化物可产生高压并具有高密度，由此可进一步得到高容量的二次电池。MI 代表一种或多种过渡金属，优选至少钴和镍中的一种。x 依照电池的充电和放电状态变化，通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围内。包含锂的金属络合氧化物的具体实例包括 LiCoO_2 和 LiNiO_2 。

例如通过形成阴极活性材料层 132 可制造该阴极 130，通过混合阴极活性材料、导电材料和粘合剂以准备混合物、将该混合物分散到例如 N-甲基吡

咯烷酮的介质中以制成混合物浆料、以该混合浆料涂布由金属箔制成的阴极集电器 131、干燥得到物并压缩模塑得到物，而形成上述阴极活性材料层 132。

隔膜 140 是用于分隔阴极 10 与阳极 130，防止由于阴极与阳极的接触而引起的电流短路，并使锂离子通过。隔膜 140 由例如聚乙烯或聚丙烯制成。

在隔膜 140 中注入作为液体电解质的电解质溶液。该电解质溶液包含例如：溶剂和溶解于该溶剂中的作为电解质盐的锂盐。根据需要电解质溶液还可包含添加剂。溶剂的实例包括有机溶剂，例如：碳酸亚乙酯、碳酸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲酯。可使用其中一种或其混合物。

锂盐的实例包括 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 和 LiClO_4 。可使用其中一种或其混合物。

这种二次电池可通过，例如：将阳极 10、其中注入电解质溶液的隔膜 140 和阴极 130 层叠化，将层叠体插入外帽 110 和外壳 120 中，并进行填隙。

该二次电池中，当充电时，例如锂离子从阴极 130 中提出，并穿过电解质溶液而插入到阳极 10 中。当放电时，例如锂离子从阳极 10 中提出，穿过电解质溶液而插入阴极 130 中。然后，即使当阳极活性材料层 12 随着充放电而膨胀和收缩时，其应力通过包含具有超弹性和形状记忆效应的材料的中间层 13 而缓和。因此，改进了循环特性。

依照本实施例的阳极 10 可应用于如下的二次电池。

图 3 示出二次电池的构造。该二次电池是这样的一种二次电池：其中有引线 211 与 212 连接于其上的电极卷绕体 220 封装在膜外部构件 231 和 232 内部，且可减小其尺寸、重量和厚度。

引线 211 和 212 从外部构件 231 与 232 的内部引向其外部，例如从相同的方向导出。引线 211 与 212 分别由例如铝、铜、镍和不锈钢的金属材料制成，并分别为薄板形状或网状。

外部构件 231 与 232 由矩形的层叠的铝膜制成，例如，其中以尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜以该顺序接合在一起。例如将外部构件 231 与 232 的布置要使聚乙烯膜侧与电极卷绕体 220 相对放置，且其各外部边缘部分进行熔融结合或彼此粘合。在外部构件 231、232 和引线 211、212 之间插入可防止外部空气侵入的粘合膜 233。粘合膜 233 由具有接触引线 211 和 212 的特性的材料制成，例如聚烯烃树脂：如聚乙烯、聚丙烯、改性的聚乙烯、和改性的

聚丙烯。

外部构件 231 与 232 可由具有其它结构的层叠的膜制成，例如聚丙烯的高分子量膜、或金属膜，以取代前面的铝层叠膜。

图 4 示出沿着图 3 所示的电极卷绕体 220 的 I-I 线的截面结构。电极卷绕体 220 中，层叠阳极 10 和阴极 221 和其间的隔膜 222 和电解质层 223 一起并卷绕，其最外面的部分由保护带 224 来保护。

阳极 10 具有这样的结构：其中在阳极集电器 11 的单侧或双侧上配置阳极活性材料层 12。阴极 221 也具有其中在阴极集电器 221A 的单侧或双侧上配制阴极活性材料层 221B 的结构。制成的布置要使阴极活性材料层 221B 一侧面对阳极活性材料层 12。阴极集电器 221A、阴极活性材料层 221B 和隔膜 222 的构造与前面的阴极集电器 131、阴极活性材料层 132 及隔板 140 相似。

电解质层 223 由所谓的凝胶状电解质制成，其中电解质溶液存在于支撑体中。优选是凝胶状电解质，因为凝胶状电解质可提供高的离子电导率，且可防止电池的液体泄漏或在高温下的膨胀。电解质溶液(即，溶剂与电解质盐)的构成与图 2 所示的硬币型二次电池相似。支撑体例如由高分子量化合物材料制成。高分子量化合物材料的实例包括聚二氟乙烯。

例如，可以如下制造该二次电池：

首先，分别在阳极 10 和阴极 221 上形成其中电解质溶液保持于支撑体中的电解质层 223。此后，通过焊接将引线 211 连接到阳极集电器 11 的末端，并通过焊接将引线 212 连接到阴极集电器 221A 的末端。然后，将通过层叠在其上有电解质层 223 的阳极 10 与阴极 221 并在其间具有隔膜 222 制成叠层体后，该叠层体以其纵向方向进行卷绕，并将保护带 224 接合到最外面的周围部分以形成电极卷绕体 220。最后，例如，将电极卷绕体 220 夹在外部构件 231 与 232 之间，通过用热熔粘接等连接外部构件 231 与 232 的外部边缘而密封电极卷绕体 220。接着，将粘合膜 233 插入引线 211、212 与外部构件 231、232 之间。由此，完成图 3 和 4 所示的二次电池。

与图 2 所示的硬币型二次电池相似地操作该二次电池。

如上所述，该实施例中，在阳极集电器 11 和阳极活性材料层 12 之间配置包含具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层 13。由此，可缓和因阳极活性材料层 12 随着充放电的膨胀和收缩所产生的应力。结果，可抑制阳极 10

的损坏，并可改进循环特性。

具体地，包含不与锂形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料，可以抑制中间层 13 随着充放电而产生的膨胀与收缩、和中间层 13 与阳极集电器 11 的分离。

此外，当中间层 13 包含镍和钛时，可得到高效应。具体地，当中间层 13 中的镍与钛之间的成分比以原子比为：镍:钛=49-52:51-48 或镍:钛=35-45:45-55 时，可进一步得到更高的效应。

[第二实施方案]

图 5 示出依照发明的第二实施方案的阳极 20 的简单结构。例如，阳极 20 具有阳极集电器 21 和在阳极集电器 21 上配置的阳极活性材料层 22。可在阳极集电器 21 的两侧或单侧上形成阳极活性材料层 22。

阳极集电器 21 包含具有超弹性或形状记忆效应的材料，例如至少作为阳极集电器 21 的一部分的合金。当包含这种材料时，即使阳极活性材料层 22 随着充放电而膨胀或收缩，但是其应力可得到缓和并且可抑制阳极活性材料层 22 的分离。超弹性和形状记忆效应的定义如第一实施例中所述。

此外，作为具有超弹性或形状记忆效应的材料，优选的是不与锂形成金属间化合物的材料，如第一实施方案中所述的中间层 13。当用于阳极集电器 21 的材料与锂形成金属间化合物时，阳极集电器 21 随着充放电而膨胀和收缩，由此升高了结构性破坏和降低了集电性。此外，降低了支撑阳极活性材料层 22 的能力，并由此阳极活性材料层 22 容易从阳极集电器 21 上分离。可提及类似于第一实施方案的材料作为该材料。作为特别优选的材料可提及类似于第一实施方案的材料。

阳极集电器 21 可由单层制成，或由多层制成。在后一种情况下，可以在包含具有超弹性或形状记忆效应材料的层与阳极活性材料层 22 之间，配置包含与阳极活性材料层 22 合金化的材料的层。

有阳极活性材料层 22 形成于其上的阳极集电器 21 的表面粗糙度优选为 $0.8\mu\text{m}$ 或更大，更优选的为 $1.2\mu\text{m}$ 或更大，且在 JIS B0601 的附件 1 中所述的十点平均粗糙度(Rz)的基础上更优选的为 $1.2\mu\text{m}$ 至 $12.0\mu\text{m}$ 。其原因在于：可控制阳极活性材料层 22 中产生的裂纹形状，可分散由于阳极活性材料层 22 的膨胀与收缩所产生的应力和由此可改进循环特性。

这时，例如阳极集电器 21 可以是其表面通过叠层工艺叠盖的一种阳

极集电器，或者是其中伸出部分是通过镀覆或淀积形成在其基底表面上的一阳种极集电器。优选的是形成伸出部分的阳极集电器，因为可得到更好的效果。用于伸出部分的材料可与基底相同，或与基底不同。例如，可使用前述的具有超弹性或形状记忆效应的材料。另外，可使用不具有这种特性的金属材料，例如铜、镍、钛、铁和铬。此外，可使用例如氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)的氧化物。但是，优选是不与锂形成金属间化合物的材料。当与锂形成金属间化合物时，随着充放电、伸出部分的膨胀与收缩升高。因此，阳极集电器 21 的破坏性增大，或者阳极活性材料层 22 容易与阳极集电器 21 分离。

阳极活性材料层 22 具有如第一实施方案中所述的阳极活性材料层 12 的相同结构。阳极活性材料层 22 至少在与阳极集电器的部分界面中可以与阳极集电器 21 合金化以防止阳极活性材料层 22 由于膨胀和收缩而从阳极集电器 21 分离。

这种阳极 20 例如可如下制造。

首先，例如，制备包含具有超弹性或形状记忆效应材料的阳极集电器 21。然后，按照需要，可以以叠层工艺叠盖在其表面，或通过淀积或镀覆形成伸出部分。

接着，通过例如汽相淀积法、液相淀积法或烧结法、或通过其中的两种或多种，在阳极集电器 21 上形成阳极活性材料层 22。然后，可将阳极集电器 21 与阳极活性材料层 22 之间的至少部分界面进行合金化。某些情况下，为了将阳极集电器 21 和阳极活性材料层 22 合金化，可在真空气氛或非氧气氛下额外提供热处理。汽相淀积法、液相淀积法和烧结法如第一实施方案中所述。

此外，可通过涂布而形成阳极活性材料层 22。但是，优选使用汽相淀积法、液相淀积法或烧结法，因为阳极集电器 21 与阳极活性材料层 22 之间的接触特性可得到改进。由此得到图 5 所示的阳极 20。

这种阳极 20 可用于例如，类似于第一实施方案的二次电池。即，如图 6 和 7 所示，除了使用阳极 20 替代阳极 10 以外，第二实施方案中的二次电池与图 2 或图 4 中所示的二次电池相同。

在这些二次电池中，即使阳极活性材料层 22 随着充放电而膨胀和收缩，但是其应力可得到缓和，因为阳极集电器 21 包含具有超弹性或形状记忆效应

的材料。因此，可改进循环特性。

如上所述，该实施方案中，阳极集电器 21 包含具有超弹性或形状记忆效应的材料。因此，由于阳极活性材料层 22 随着充放电而膨胀和收缩引起的应力可得到缓和。结果，可抑制阳极 20 的损坏，并可改进循环特性。

具体地，当包含不与锂形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料时，可以抑制阳极集电器 21 随着充放电而膨胀与收缩以及结构性损坏。因此，可进一步改进循环特性。

此外，当阳极集电器 21 包含镍和钛时，可得到更高的效应。具体地，当阳极集电器 21 中的镍与钛之间的成分比以原子比为：镍:钛=49-52:51-48 或镍:钛=35-45:45-55 时，可进一步得到更好的效果。

[第三实施方案]

图 8 示出依照发明的第三实施方案的阳极 30 的简单结构。例如，阳极 30 具有阳极集电器 31 和在阳极集电器 31 上配置的阳极活性材料层 32，以及在阳极活性材料层 32 上配置的薄膜层 34。阳极集电器 31、阳极活性材料层 32 和薄膜层 34 以此顺序层叠。可在阳极集电器 31 的两侧或单侧上形成阳极活性材料层 32 和薄膜层 34。

阳极集电器 31 优选地是由包含至少一种不与锂形成金属间化合物的金属元素的金属材料制成，当与锂形成金属间化合物时，随着充放电而引起的膨胀和收缩升高，结构性破坏增大，且集电特性变低。支撑阳极活性材料层 32 的能力变小，和由此阳极活性材料层 32 容易地与阳极集电器 31 分离。不与锂形成金属间化合物的金属元素如第一实施方案中所述。

此外，阳极集电器 31 优选是由包含不与锂形成金属间化合物，并与阳极活性层 32 合金化的金属元素的金属材料制成，当阳极活性材料层 32 包含可与锂形成合金化的元素的单体、合金或化合物时，阳极活性材料层 32 随着充放电而大幅度地膨胀和收缩，并容易与阳极集电器 31 分离。但是，可通过进行合金化使阳极活性材料层 32 与阳极集电器 31 牢固地接合可抑制这种分离。作为不与锂形成金属间化合物、并与阳极活性材料层 32 合金化的金属元素，可提及例如与硅、锗、铜、镍或铁的单体、合金、化合物进行合金化的金属元素。考虑到与阳极活性材料层 32 合金化的强度和电导率，优选铜、镍或铁。

阳极集电器 31 可由单层或多层制成。在后一种情况下，与阳极活性材

料层 32 邻接的层可以由与阳极活性材料层 32 合金化的材料制成, 其它层由其它金属材料制成。此外, 除了对与阳极活性材料层 32 的界面以外, 优选的是阳极集电器 31 是由不与锂形成金属间化合物中的至少一种金属元素构成的金属材料制成。

阳极活性材料层 32 具有与第一实施方案中所述的阳极活性材料层 12 相同的结构。优选的是, 阳极活性材料层 32 在与阳极集电器 31 的至少部分界面与阳极集电器 31 合金化, 以防止阳极活性材料层 32 由于膨胀和收缩而与阳极集电器 31 分离。该合金化通常与通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法形成阳极活性材料层 32 同时发生。但是, 这种合金化可通过额外的热处理而进行。

薄膜层 34 用于抑制阳极活性材料层 32 和电解质之间的反应, 并通过覆盖阳极活性材料层 32 而抑制阳极活性材料层 32 随着充放电而引起的结构性损坏。薄膜层 34 优选包含具有超弹性和形状记忆效应的材料, 例如合金。当包含该材料时, 即使当阳极活性材料层 32 随着充放电而膨胀或收缩, 该薄膜层 34 也难以分离。超弹性和形状记忆效应的定义如第一实施方案中所述。

此外, 作为具有超弹性或形状记忆效应的材料, 优选是不与锂形成金属间化合物的材料。当薄膜层 34 的材料与锂形成金属间化合物时, 薄膜层 34 随着充放电而膨胀和收缩, 并因此薄膜层 34 容易与阳极活性材料层 32 分离。作为该材料实例, 可提及与第一实施方案类似的材料。作为特别优选的材料实例, 可提及与第一实施方案中相似的材料。

部分薄膜层 34 可氧化。此外, 至少在与阳极活性材料层 32 的部分界面中, 薄膜层 34 与阳极活性材料层 32 合金化。通过以合金化使薄膜层 34 和阳极活性材料层 32 牢固地接合, 可抑制薄膜层 34 与阳极活性材料层 32 的分离。但是, 过度的合金化导致薄膜层 34 的成分的巨大变化, 并由此不能得到靶特性。因此, 优选的是在薄膜层 34 的至少一部分中包含前述成分的合金。

优选是通过由汽相淀积法、液相淀积法和烧结法中的至少一种形成薄膜层 34。其原因在于: 可改进与阳极活性材料层 32 的粘合特性, 并可在阳极活性材料层 32 上均匀地形成薄膜层 34。特别地, 汽相淀积法是优选的, 因为可更容易地得到薄膜层 34。

该薄膜层 34 可由单层或多层制成。在后一种情况下, 薄膜层 34 的表面可以由前述的合金制成, 且其在阳极活性材料层 32 一侧可由其它金属材料制

成。此外，在阳极活性材料层 32 的至少部分表面中配置薄膜层 34 就足够。不需要在阳极活性材料层 32 的整个表面上配置薄膜层 34。例如，可以以岛形提供薄膜层 34，或具有暴露阳极活性材料层 32 的孔。

例如，这阳极可如下制造：

首先，例如，制备由金属箔制成的阳极集电器 31，并通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法、或其两种或多种、在阳极集电器 31 上形成阳极活性材料层 32。接着，可将阳极集电器 31 与阳极活性材料层 32 之间的至少部分界面合金化。为了进一步将阳极集电器 31 和阳极活性材料层 32 合金化，可在真空气氛或非氧化气氛下进一步提供热处理。特别是，当通过镀覆而淀积阳极活性材料层 32 时，合金化难以发生。因此，在这种情况下，优选依照需要进行热处理。此外，当通过汽相淀积法淀积阳极活性材料层 32 时，通过将阳极集电器 31 与阳极活性材料层 32 之间的界面进一步合金化可改进性能。因此，这种情况下，优选进行这热处理。汽相淀积法、液相淀积法和烧结法描述于第一实施方案中。

此外，可通过涂布而形成阳极活性材料层 32。但是，更优选的是使用汽相淀积法、液相淀积法或烧结法，因为阳极集电器 31 和阳极活性材料层 32 之间的粘合特性可得到改进，并且在阳极集电器 31 和阳极活性材料层 32 之间的合金化经常与形成阳极活性材料层 32 的同时进行，如上所述。

当形成阳极活性材料层 32 之后，通过例如汽相淀积法、液相淀积法或烧结法、或其两种或多种、而在阳极活性材料层 32 上形成薄膜层 34。由此在阳极活性材料层 32 上均匀地形成薄膜层 34。具体地，优选通过汽相淀积法、例如真空淀积法或溅射法，形成薄膜层 34。例如，当使用溅射法时，可以使用由预先调节以提供靶成分的合金构成的溅射靶，或使用多靶共同溅射。此外，当镍薄膜与钛薄膜交替成层之后，可以通过热处理来进行合金化。此外，为了得到超弹性和形状记忆效应，可在淀积期间进行加热，或者当淀积之后在非氧化气氛下进行热处理。由此得到图 8 所示的阳极 30。

例如如图 9 所示，当通过汽相淀积法、液相淀积法或涂布形成阳极活性材料层 32 时，许多情况下，在阳极集电器 31 的整个区域形成阳极活性材料层 32。因此，许多情况下，在阳极活性材料层 32 的整个区域上也形成在阳极活性材料层 32 上形成的薄膜层 34。同时，当以烧结法形成阳极活性材料层 32 时，许多情况下，涂布的活性材料之间的空隙作为阳极活性材料层 32

中的孔隙保留。由此,在这种情况下,通常在部分阳极活性材料层 32 中形成薄膜层 34。

例如,与第一实施方案中的相似,这种阳极 30 可用于二次电池。即,如图 11 和 12 所示,除了以阳极 30 替代阳极 10 以外,第三实施方案中的二次电池与图 2 或图 4 中所示的二次电池相同。

在这些二次电池中,阳极活性材料层 32 与电解质之间的反应可得到抑制,通过薄膜层 34 可抑制阳极活性材料层 32 随着膨胀和收缩引起的结构性损坏。此外,即使阳极活性材料层 32 膨胀与收缩,能抑制薄膜层 34 与阳极活性材料层 32 分离,因为薄膜层 34 包含具有超弹性或形状记忆效应的材料。可以想像,锂离子在电解质溶液和阳极活性材料层 32 之间通过薄膜层 34 的裂隙或针孔而移动,或者当薄膜层 34 很薄时,锂离子通过本身扩散而穿过薄膜层 34。

如上所述,该实施方案中,提供阳极活性材料层 32,配置有包含具有超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层 34。因此,阳极活性材料层 32 与电解质溶液之间的反应、和阳极活性材料层 32 随着膨胀与收缩的结构性损坏可得到抑制。此外,即使当阳极活性材料层 32 膨胀和收缩,也可抑制薄膜层 34 的分离。结果,可改进循环特性。

特别是,包含不与锂形成金属间化合物的材料作为具有超弹性或形状记忆效应的材料,可以抑制薄膜层 34 随着充放电的膨胀与收缩以及薄膜层 34 的分离。

此外,当薄膜层 34 包含镍与钛时,可得到高效应。具体地,当薄膜层 34 中的镍与钛之间的成分比以原子比为:镍:钛=49-52:51-48 或镍:钛=35-45:45-55 时,可进一步得到更高的效应。

[实施例]

此外,下文将参考附图描述发明的具体实施例。在以下实施例中,将使用前述实施方案中的相应参考号和符号。

(实施例 1-1 至 1-5)

制造第一实施方案中所述的阳极 10。

首先,在加热到 300°C 或以上的条件下、通过使用镍钛合金靶的溅射法,在由 15 μ m 厚的铜箔制成的阳极集电器 11 上形成 0.5 μ m 厚的由镍-钛合金化制成的中间层 13。然后,进行溅射,将实施例 1-1 到实施例 1-5 中的中间层

13 中的镍与钛之间的成分比进行改变, 其中将镍片或钛片置于镍-钛合金靶上。实施例 1-1 中, 镍与钛之间的原子比为 48:52; 实施例 1-2 中, 镍与钛之间的原子比为 49:51; 实施例 1-3 中, 镍与钛间的原子比为 50.5:49.5; 实施例 1-4 中, 镍与钛之间的原子比为 52:48; 实施例 1-5 中, 镍与钛之间的原子比为 53:47。

接着, 通过在室温下的溅射法, 在中间层 13 上形成 $5\mu\text{m}$ 厚的由硅制成的阳极活性材料层 12。由此得到实施例 1-1 至 1-5 的阳极 10。

接着, 通过使用制造的实施例 1-1 至 1-5 的阳极 10, 制造如图 2 所示的 20mm 直径和 $16\mu\text{m}$ 厚的硬币型二次电池。阴极 130 如下制造。将平均粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 的阴极活性材料的钴酸锂(LiCoO_2)粉末、作为导电材料的碳黑和作为粘合剂的聚二氟乙烯, 以质量比为: 钴酸锂:碳黑:聚二氟乙烯=92:3:5 比例混合。将所得混合物置于作为分散介质的 N-甲基吡咯烷酮中以得到混合物浆料。此后, 以混合物浆料涂布 $15\mu\text{m}$ 厚的由铝制成的阴极集电器 131, 干燥并加压以形成阴极活性材料层 132。由此制成阴极 130。使用一种电解质溶液, 其中作为锂盐的 LiPF_6 溶解在其中以 1:1 混合的碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的溶剂中, 由此成为 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 LiPF_6 的电解质溶液。使用聚丙烯薄膜作为隔离层。

对于制成的实施例 1-1 至 1-5 中的二次电池, 在 25°C 的条件下进行充放电, 并得到第 50 次循环的容量保持比。然后, 在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流密度下进行充电直到二次电池电压达到 4.2V , 然后在 4.2V 的恒压下充电直到电流密度达到 $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒流密度下进行放电直到二次电池电压达到 2.5V 。当进行充电时, 基于通过实际测量和计算预先得到的阳极 10 和阴极 130 的充放电容量, 将初始充电时的阳极利用率设置为 90%以防止金属锂沉淀。将第 50 次循环时的容量保持比计算为第 50 次循环时的放电容量与原始放电容量的比, 即, $(\text{第 50 次循环的放电容量}/\text{原始放电容量}) \times 100$ 。得到的结果如表 1 所示。

表 1

	阳极集电器	中间层 (原子比)	阳极活性 材料	容量保持比 (%)
实施例 1-1	Cu	Ni48:Ti52	Si	75
实施例 1-2	Cu	Ni49:Ti51	Si	87
实施例 1-3	Cu	Ni50.5:Ti49.5	Si	92
实施例 1-4	Cu	Ni52:Ti48	Si	83
实施例 1-5	Cu	Ni53:Ti47	Si	74
比较例 1-1	Cu	-	Si	71
比较例 1-2	Cu	Ni	Si	67
比较例 1-3	Cu	Ti	Si	63

对实施例 1-1 至 1-5, 作为比较例 1-1 除了未形成中间层以外, 如实施例 1-1 至 1-5 形成阳极和制造二次电池。此外, 对实施例 1-1 至 1-5, 作为比较例 1-2 和 1-3 除中间层由镍或钛形成以外, 如实施例 1-1 至 1-5 形成阳极和制造二次电池。对于比较例 1-1 至 1-3 的二次电池, 也进行充放电测试, 并如实施例 1-1 至 1-5 得到第 50 次循环时的容量保持比。其结果也如表 1 所示。

如表 1 证实, 依照其中配置包含具有超弹性或形状记忆效应的镍-钛合金化的中间层 13 的实施例 1-1 至 1-5, 与其中未形成中间层 13 的比较例 1-1, 和中间层由镍或钛形成的比较例 1-2 和 1-3 相比, 得到更高的容量保持比。即, 发现当配置包含具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层 13、或包含镍与钛的中间层 13 时, 可改进循环特性。

此外, 通过实施例 1-1 至 1-5 之间的比较证实, 当镍与钛的成分比升高时, 表现出容量保持比增加、显示最大值和然后下降的趋势。即, 发现当中间层 13 中镍与钛之间的成分比以原子比为: 镍:钛=49-52:51-48 时, 可得到更高的效应。

(实施例 2-1 至 2-5)

除了以锆形成阳极活性材料层 12 以外, 如实施例 1-1 至 1-5 形成阳极 10 并制造二次电池。对于中间层 13 中的镍与钛之间的各组成比, 实施例 2-1 中, 镍与钛之间的比为 48:52 的原子比; 实施例 2-2 中, 镍与钛之间的比为 49:51 的原子比; 实施例 2-3 中, 镍与钛之间的比为 50.5:49.5 的原子比; 实施例 2-4

中，镍与钛之间的比为 52:48 的原子比；实施例 2-5 中，镍与钛之间的比为 53:47 的原子比。此外，对实施例 2-1 至 2-5，作为比较例 2-1 除未形成中间层以外，如实施例 2-1 至 2-5 形成阳极并制造二次电池。此外，对实施例 2-1 至 2-5，作为比较例 2-2 和 2-3 除了中间层由镍或钛形成以外，如实施例 2-1 至 2-5 形成阳极并制造二次电池。对于实施例 2-1 至 2-5 的二次电池与比较例 2-1 至 2-3 的二次电池，也进行充电和放电测试，如实施例 1-1 至 1-5 得到第 50 次循环的容量保持比。其结果如表 2 所示。

表 2

	阳极集电器	中间层(原子比)	阳极活性材料	容量保持比((%)
实施例 2-1	Cu	Ni48:Ti52	Ge	74
实施例 2-2	Cu	Ni49:Ti51	Ge	85
实施例 2-3	Cu	Ni50.5:Ti49.5	Ge	90
实施例 2-4	Cu	Ni52:Ti48	Ge	82
实施例 2-5	Cu	Ni53:Ti47	Ge	74
比较例 2-1	Cu	-	Ge	68
比较例 2-2	Cu	Ni	Ge	65
比较例 2-3	Cu	Ti	Ge	66

如表 2 证实，依照实施例 2-1 至 2-5 其中配置包含具有超弹性或形状记忆效应的镍-钛合金化的中间层 13，与其中未形成中间层 13 的比较例 2-1、和中间层由镍或钛形成的比较例 2-2 和 2-3 相比得到更高的容量保持比。此外，通过实施例 2-1 至 2-5 之间的比较证实，当镍与钛的成分比升高时，表现出容量保持比增加、有最大值和然后下降的趋势。即，发现即使将锗用于阳极活性材料，只要配置包含具有超弹性或形状记忆效应材料的中间层 13、或包含镍与钛的中间层 13，在使用硅的情况下，也可改进循环特性。此外，发现当中间层 13 中镍与钛之间的成分比以原子比为：镍:钛=49-52:51-48 时，可得到更好的效果。

(实施例 3-1)

如实施例 1-3 中形成阳极 10。即，在加热到 300℃或以上的条件下、通过溅射法，在由 15μm 厚的铜箔制成的阳极集电器 11 上形成 0.5μm 厚的由镍-钛合金制成的中间层 13，接着，通过溅射法在室温下，在中间层 13 上形成

5 μm 厚的由硅制成的阳极活性材料层 12。中间层 13 中镍与钛之间的组成比以原子成分比设定为 50.5:49.5。此外,对实施例 3-1 作为比较例 3-1,除了未形成中间层以外,如实施例 3-1 形成阳极。

接着,通过使用实施例 3-1 和比较例 3-1 所制造的阳极 10 来制造图 3 和图 4 中所示的二次电池。然后,如实施例 1-3,制造阴极 221。电解质层 223 如下形成。即,将阳极 10 和阴极 221 用母体溶液涂布,其中 10wt%的聚二氟乙烯和 60wt%的碳酸二甲酯混合并溶解在 30wt%的电解质溶液中,其中聚二氟乙烯是,具有 0.6 百万重均分子量的嵌段共聚物,该电解质溶液由 42.5wt%的碳酸亚乙基酯、42.5wt%的碳酸丙烯酯和 15wt%的 LiPF_6 锂盐构成。将混合物在环境温度下放置 8 小时,碳酸二甲酯被挥发。由此形成电解质层 223。对于得到的实施例 3-1 和比较例 3-1 的二次电池,进行充电和放电测试,如实施例 1-3 得到第 50 次循环时的容量保持比。其结果如表 3 所示。

表 3

	阳极集电器	中间层(原子比)	阳极活性材料	容量保持比(%)
实施例 3-1	Cu	Ni50.5:Ti49.5	Si	93
比较例 3-1	Cu		Si	73

如表 3 证实,依照其中形成中间层 13 的实施例 3-1,与其中未形成中间层 13 的比较例 3-1 相比可得到更高的容量保持比。即,证实即使使用凝胶状的电解质,也可得到相似的结果。

前述实施例中,描述了其中包含镍-钛合金的中间层 13 的情况。但是,当中间层 13 包含其它具有超弹性或形状记忆效应的材料时,可得到相似的结果。此外,当通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法替代溅射法形成阳极活性材料层 12 或中间层 13 时,可得到相似的结果。

(实施例 4-1 至 4-5)

制造第二实施方案中的阳极 20。首先,制备 50 μm 厚的镍钛合金箔。当通过叠层法叠盖镍钛合金箔的表面之后,进行脱脂清洗。接着,将每个表面粗糙度按实施例 4-1 至 4-5 中进行改变。在提供表面粗糙度处理之后,对镍钛合金箔测量十个点的平均粗糙度 R_z 。对于实施例 4-1,十点平均粗糙度 R_z 为 0.8 μm ;对于实施例 4-2,十个点平均粗糙度 R_z 为 1.2 μm ;对于实施例 4-3,十个点平均粗糙度 R_z 为 2.0 μm ;对于实施例 4-4,十个点平均粗糙度 R_z 为 2.5 μm ;对于实施例 4-5,十个点平均粗糙度 R_z 为 3.6 μm 。

接着,将该镍钛合金化箔用作阳极集电器 21,并通过溅射法形成 $5\mu\text{m}$ 厚的由硅制成的阳极活性材料层 22。由此得到实施例 4-1 至 4-5 的阳极 20。

接着,使用实施例 4-1 至 4-5 中制造的阳极 20 来制造图 6 所示的直径为 20mm 且厚度为 $16\mu\text{m}$ 的硬币型二次电池。阴极 130 按如下制造。将作为阴极活性材料的平均粒子直径为 $5\mu\text{m}$ 的钴酸锂(LiCoO_2)粉末、作为导电材料的碳黑和作为粘合剂的聚二氟乙烯以钴酸锂:碳黑:聚二氟乙烯氟化物=92:3:5 的质量比混合在一起,将所得混合物置于作为分散介质的 N-甲基吡咯烷酮中以得到混合物浆料。此后,以混合物浆料涂布 $15\mu\text{m}$ 厚的由铝制成的阴极集电器 131,干燥和加压以形成阴极活性材料层 132。由此形成阴极 130。使用下列电解质溶液,其中将作为锂盐的 LiPF_6 溶解在一种其中碳酸亚乙基酯与碳酸二甲酯以质量比为 1:1 混合的溶剂中,由此使 LiPF_6 成为 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 。对于隔离膜 140,使用聚丙烯。

对于制成的实施例 4-1 至 4-5 中的二次电池,在 25°C 的条件下进行充放电测试,并在第 50 次循环得到容量保持比。然后,在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行充电直到二次电池电压达到 4.2V ,然后在 4.2V 的恒电压下充电直到电流密度达到 $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行放电直到二次电池电压达到 2.5V 。当进行充电时,基于通过实际测量和计算预先得到的阳极 30 和阴极 130 的充放电容量,将初始充电时的阳极利用率设置为 90% 以防止金属锂沉淀,计算第 50 次循环时的容量保持比作为第 50 次循环时的放电容量与原始放电容量之比,即, (第 50 次循环的放电容量/原始放电容量) $\times 100$ 。得到的结果如表 4 所示。

表 4

	阳极集电器(叠盖处理)		阳极活性材料	容量保持比(%)
	材料	十点平均粗糙度 Rz(μm)		
实施例 4-1	NiTi 合金	0.8	Si	78
实施例 4-2	NiTi 合金	1.2	Si	84
实施例 4-3	NiTi 合金	2.0	Si	87
实施例 4-4	NiTi 合金	2.5	Si	89
实施例 4-5	NiTi 合金	3.6	Si	82
比较例 4-1	Cu	0.8	Si	2
比较例 4-2	Cu	2.5	Si	66
比较例 4-3	Ni	2.5	Si	48
比较例 4-4	Ti	2.5	Si	42

对实施例 4-1 至 4-5, 作为比较例 4-1 除了改变阳极集电器之外, 如例 4-1 至 4-5 形成阳极和制造二次电池。接着, 将铜箔用于比较例 4-1 与 4-2, 将镍箔用于比较例 4-3, 将钛箔用于比较例 4-4。对于比较例 4-1, 用于阳极集电器的十点粗糙度 Rz 为 $0.8\mu\text{m}$; 对于比较例 4-2 至 4-4, 为 $2.5\mu\text{m}$ 。对于比较例 4-1 至 4-4 的二次电池, 也进行充电和放电测试, 如实施例 4-1 至 4-5 得到第 50 次循环的容量保持比。其结果如表 4 所示。

表 4 证实, 依照其中阳极集电器 21 由具有超弹性或形状记忆效应的镍钛合金形成的实施例 4-1 至 4-5, 与其使用其它材料的比较例 4-1 至 4-4 相比, 可得到更高的容量保持比。可以想像, 其原因如下。比较例 4-1 至 4-4 中, 由于阳极活性材料层随着充放电而膨胀和收缩, 阳极活性材料层与阳极集电器分离。同时, 实施例 4-1 至 4-5 中, 阳极集电器 21 和阳极活性材料层 22 之间的接触特性很强, 阳极集电器 21 具有高的挠性。因此, 由于阳极活性材料层 22 的膨胀和收缩引起的应力可得到松弛, 并且可抑制阳极活性材料层 22 的分离。即, 发现当阳极集电器 21 包含具有超弹性或形状记忆效应的材料或镍与钛时, 可改进循环特性。

此外, 从实施例 4-1 至 4-5 的结果发现, 当阳极集电器 21 的十点粗糙度 Rz 为 $0.8\mu\text{m}$ 或以上、更具体地为 $1.2\mu\text{m}$ 或以上时, 可得到更高的容量保持比。可以想像其原因在于如下: 当十点粗糙度 Rz 在上述范围内时, 由于阳极活

性材料层 22 的膨胀和收缩引起的裂纹可控制为适当的形状。

(实施例 5-1)

除了脱脂和清洗 50 μm 厚的镍钛合金箔、并通过镀覆而在该镍钛合金箔的表面上形成铜的伸出部分以制备阳极集电器 21 以外, 如实施例 4-1 至 4-5 制造阳极 20 和形成二次电池。对于阳极集电器 21, 在形成伸出部之后, 测量十点平均粗糙度 R_z , 为 2.4 μm 。

对实施例 5-1, 作为比较例 5-1 除了使用其中在 50 μm 厚的铜箔表面上通过镀覆而形成铜的伸出部分的阳极集电器以外, 如实施例 4-1 至 4-5 形成阳极和制造二次电池。对于比较例 5-1 的阳极集电器, 当形成伸出部之后, 测量十点平均粗糙度 R_z , 为 2.4 μm 。

对于实施例 5-1 和比较例 5-1 的二次电池, 进行充电和放电测试, 如实施例 4-1 至 4-5, 得到在第 50 次循环的容量保持比。其结果如表 5 所示。

表 5

	阳极集电器(具有伸出部分)		阳极活性材料	容量保持比 (%)
	材料	十点平均粗糙度 $R_z(\mu\text{m})$		
实施例 5-1	NiTi 合金	2.4	Si	92
比较例 5-1	Cu	2.4	Si	68

表 5 证实, 如实施例 4-1 至 4-5, 依照实施例 5-1, 与比较例 5-1 相比, 得到更高的容量保持比。即, 发现即使使用其中在基板上形成伸出部分的阳极集电器 21, 只要包含镍与钛作为具有超弹性或形状记忆效应的材料, 可改进循环特性。

(实施例 6-1 至 6-5)

除了以锗形成阳极活性材料层 22 以外, 如实施例 4-1 至 4-5 形成阳极 20 并制造二次电池。对于实施例 6-1, 十个点平均粗糙度 R_z 为 0.8 μm ; 对于实施例 6-2, 十个平均点粗糙度 R_z 为 1.2 μm ; 对于实施例 6-3, 十个点平均粗糙度 R_z 为 2.0 μm ; 对于实施例 6-4, 十个点平均粗糙度 R_z 为 2.5 μm ; 对于实施例 6-5, 十个点平均粗糙度 R_z 为 3.6 μm 。

对实施例 6-1 至 6-5, 作为比较例 6-1 至 6-4 除了改变阳极集电器以外, 如实施例 6-1 至 6-5 制造阳极 20 和形成二次电池。将铜箔用于比较例 6-1 与 6-2, 将镍箔用于比较例 6-3, 将钛箔用于比较例 6-4。对于比较例 6-1, 十点粗糙度 R_z 为 0.8 μm ; 对于比较例 6-2 至 6-4, 为 2.5 μm 。对于比较例 6-1

至 6-4 和实施例 6-1 至 6-5 的二次电池, 也进行充电和放电测试, 如实施例 4-1 至 4-5 得到第 50 次循环的容量保持比。其结果如表 6 所示。

	阳极集电器(叠盖方法)		阳极活性	容量保持比
	材料	十点平均粗糙度 Rz(μm)		
实施例 6-1	NiTi 合金 6	0.8	Ge	73
实施例 6-2	NiTi 合金 6	1.2	Ge	80
实施例 6-3	NiTi 合金 6	2.0	Ge	83
实施例 6-4	NiTi 合金 6	2.5	Ge	86
实施例 6-5	NiTi 合金 6	3.6	Ge	80
比较例 6-1	Cu	0.8	Ge	3
比较例 6-2	Cu	2.5	Ge	63
比较例 6-3	Ni	2.5	Ge	43
比较例 6-4	Ti	2.5	Ge	42

表 6 证实, 如实施例 4-1 至 4-5 中, 依照其阳极集电器 21 是通过具有超弹性或形状记忆效应的镍钛合金化形成的实施例 6-1 至 6-5 与其中使用其它材料的比较例 6-1 至 6-4 相比, 可得到更高的容量保持比。此外, 发现当阳极集电器 21 的十点粗糙度 Rz 为 $0.8\mu\text{m}$ 或以上、或更具体地为 $1.2\mu\text{m}$ 或以上时, 可得到更高的容量保持比。即, 发现在使用硅的情况下, 即使用锆作为阳极活性材料, 只要阳极集电器 21 包含具有超弹性或形状记忆效应、或镍与钛材料, 可改进循环特性。此外, 发现当阳极集电器 21 的十点粗糙度 Rz 为 $0.8\mu\text{m}$ 或以上、或更具体地为 $1.2\mu\text{m}$ 或以上时, 可进一步改进循环特性。

(实施例 7-1)

除了由锆形成阳极活性材料层 22 以外, 如实施例 5-1 形成阳极 20 并制造二次电池。即, 使用在厚度为 $50\mu\text{m}$ 的镍钛合金箔的表面上形成铜的伸出部分, 并形成锆的阳极活性材料层 22。对于实施例 7-1 的阳极集电器 21, 在形成伸出部以后, 测量十点平均粗糙度 Rz, 为 $2.4\mu\text{m}$ 。

对实施例 7-1, 作为比较例 7-1 除了使用其中铜伸出部是在 $50\mu\text{m}$ 厚的铜箔表面上镀覆形成的阳极集电器以外, 如实施例 7-1 形成阳极和制造二次电池。对于比较例 7-1 的阳极集电器, 当形成伸出部分以后, 测量十点平均粗糙度 Rz, 其为 $2.4\mu\text{m}$ 。

对于实施例 7-1 与比较例 7-1 的二次电池, 进行充电和放电测试, 并得到第 50 次循环的容量保持比, 如实施例 4-1 至 4-5 中的。其结果如表 7 所示。

表 7

	阳极集电器(具有伸出部分)		阳极活性材料	容量保持比 (%)
	基板材料	十点平均粗糙度 Rz(μm)		
实施例 7-1	NiTi 合金	2.4	Ge	88
比较例 7-1	Cu	2.4	Ge	63

表 7 证实, 如实施例 4-1 至 4-5 中的, 依照实施例 7-1 可得到比比较例 7-1 更高的容量保持比。即, 发现即使使用其中在基板上形成伸出部分的阳极集电器 21 和用错的阳极活性材料, 只要阳极集电器 21 包含镍与钛, 如阳极集电器 21 包含具有超弹性或记忆形状效应的材料, 可改进循环特性。

前述实施例中, 描述了其中包含镍钛合金的阳极集电器 21 情况。但是, 当包含其它具有超弹性或形状记忆效应的材料时, 可得到相似的结果。此外, 当通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法替代溅射法来形成阳极活性材料层 22 时, 可得到相似的结果。

(实施例 8-1 至 8-5)

制造第三实施方案中所述的阳极 30。首先, 在 $15\mu\text{m}$ 厚的由铜制成的阳极集电器 31 上以溅射法形成 $5\mu\text{m}$ 的由硅制成的阳极活性材料层 32。接着, 在加热到大于等于 300°C 的条件下通过使用镍钛合金靶的溅射法, 在阳极活性材料层 32 上形成 $0.2\mu\text{m}$ 厚的由镍钛合金化制成的薄膜层 34。然后, 通过将镍片或钛片置于镍钛合金化靶上进行溅射, 使得薄膜层 34 中的镍与钛之间的成分比按实施例 8-1 至 8-5 中的改变。实施例 8-1 中, 镍与钛之间的比以原子比为 48:52; 实施例 8-2 中, 镍与钛之间的比以原子比为 49:51; 实施例 8-3 中, 镍与钛之间的比以原子比为 50.5:49.5; 实施例 8-4 中, 镍与钛之间的比以原子比为 52:48; 实施例 8-5 中, 镍与钛之间的比以原子比为 53:47。由此得到实施例 8-1 至 8-5 的阳极 30。

接着, 使用实施例 8-1 至 8-5 中制造的阳极 30, 制造图 11 中所示的 20mm 直径和 16mm 厚的硬币型二次电池。阴极 130 制造如下。将作为阴极活性材料的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的钴酸锂(LiCoO_2)粉末、作为导电材料的碳黑和作为粘合剂的聚二氟乙烯, 以钴酸锂:碳黑:聚乙二烯氟化物=92:3:5 的质量比进行混合。将得到的混合物放入作为分散介质的 N 甲基吡咯烷酮中以得到混合物浆

料。此后，以混合物浆料涂布到 15 μm 厚的由铝制成的阴极集电器 131 上，干燥且加压以形成阴极活性材料层 132。由此制成阴极 130。作为电解质溶液使用的是，将作为锂盐的 LiPF_6 溶解到，其中碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯以质量比 1:1 混合的溶剂中，由此 LiPF_6 成为 1.0 mol/dm^3 。对于隔离膜 140，使用聚丙烯膜。

关于实施例 8-1 至 8-5 中制造的二次电池，在 25 $^\circ\text{C}$ 的条件下进行充电和放电测试，得到第 50 次循环容量保持比。接着，在 1 mA/cm^2 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 的恒电压下进行充电直到电流密度达到 0.02 mA/cm^2 。进行放电直至在 1 mA/cm^2 的恒电流密度下电池电压达到 2.5V。当进行充电时，基于通过实际测量和计算而预先得到的阳极 30 和阴极 130 的充放电能力，将初始充电时的阳极利用率设置为 90%以防止金属锂沉淀。计算第 50 次循环的容量保持比作为第 50 次循环的放电容量对初始放电容量的比，即，(第 50 次循环的放电容量/初始放电容量) \times 100。所得的结果示于表 8。

表 8

	阳极集电器	阳极活性材料	薄膜层(原子比)	容量保持比(%)
实施例 8-1	Cu	Si	Ni48:Ti52	78
实施例 8-2	Cu	Si	Ni49:Ti51	84
实施例 8-3	Cu	Si	Ni50.5:Ti49.5	88
实施例 8-4	Cu	Si	Ni52:Ti48	83
实施例 8-5	Cu	Si	Ni53:Ti47	76
比较例 8-1	Cu	Si	-	71
比较例 8-2	Cu	Si	Cu	74
比较例 8-3	Cu	Si	Ni	74

对实施例 8-1 至 8-5，作为比较例 8-1 除了未形成薄膜层以外，都按实施例 8-1 至 8-5 形成阳极和制造二次电池。对实施例 8-1 至 8-5，作为比较例 8-2 和 8-3 除了以铜或镍形成薄膜层以外，都按实施例 8-1 至 8-5 形成阳极和制造二次电池。对于比较例 8-1 至 8-3 的二次电池，也进行充电与放电测试，并如实施例 8-1 至 8-5 得到第 50 次循环的容量保持比。其结果示于表 8。

表 8 证实，依照实施例 8-1 至 8-5 与比较例 8-1-相比，其中配有包含具有超弹性或形状记忆效应的镍钛合金化的薄膜层 34 的实施例 8-1 至 8-5 中比

其中比较例 8-1 其中未形成薄膜层的比较例 8-1, 其中薄膜层以铜或镍形成的具有更高的容量保持比的比较例 8-2 与 8-3。即, 发现当配有包含具有超弹性或形状记忆效应材料的薄膜层 34、或包含镍与钛的薄膜层 34 时, 可改进循环特性。

此外, 通过实施例 8-1 至 8-5 之间的比较证实, 当镍与钛的成分比升高时, 表现为容量保持比增大的趋向、到达最大值、然后下降。即, 发现当薄膜层 34 中镍与钛之间的成分比以原子比为镍:钛=49-52:51-48 时, 可得到更好的效果。

(实施例 9-1 至 9-5)

除了以锗形成阳极活性材料层 32 以外, 按实施例 8-1 至 8-5 形成阳极 30 和制造二次电池。关于薄膜层 34 中的镍与钛之间的各个成分比, 实施例 9-1 中, 镍与钛之间的比以原子比为 48:52; 实施例 9-2 中, 镍与钛之间的比以原子比为 49:51; 实施例 9-3 中, 镍与钛之间的比以原子比为 50.5:49.5; 实施例 9-4 中, 镍与钛之间的比以原子比为 52:48; 实施例 9-5 中, 镍与钛之间的比以原子比为 53:47。此外, 对实施例 9-1 至 9-5, 作为比较例 9-1 除了未形成薄膜层以外, 按实施例 9-1 至 9-5 形成阳极和制造二次电池。又对实施例 9-1 至 9-5, 作为比较例 9-2 和 9-3 除了以铜或镍形成薄膜层以外, 按实施例 9-1 至 9-5 形成阳极和制造二次电池。对于实施例 9-1 至 9-5 和比较例 9-1 至 9-3 的二次电池, 也进行充电与放电测试, 并按实施例 9-1 至 9-5 得到第 50 次循环的容量保持比。其结果示于表 9。

	阳极集电器	阳极活性材料	薄膜层(原子比)	容量保持比(%)
实施例 9-1	Cu	Ge	Ni48:Ti52	75
实施例 9-2	Cu	Ge	Ni49:Ti51	82
实施例 9-3	Cu	Ge	Ni50.5:Ti49.5	85
实施例 9-4	Cu	Ge	Ni52:Ti48	81
实施例 9-5	Cu	Ge	Ni53:Ti47	74
比较例 9-1	Cu	Ge	-	68
比较例 8-2	Cu	Ge	Cu	72
比较例 9-3	Cu	Ge	Ni	71

表 9 证实, 依照其中配置包含具有超弹性或形状记忆效应的镍钛合金化的薄膜层 34 的实施例 9-1 至 9-5, 与其中比较例 9-1 中未形成薄膜层, 比较

例 9-2 与 9-3 中以铜或镍形成薄膜层的比较例 9-1、9-2 与 9-3 相比,可以得到更高的容量保持比。此外,通过实施例 9-1 至 9-5 之间的比较证实,当镍与钛的成分比升高时,表现其容量保持比增大的趋向、到达最大值、然后下降。即,发现即使使用锆作为阳极活性材料,只要配置包含具有超弹性或形状记忆效应的材料的薄膜层 34,或包含镍与钛的薄膜层 34,在使用锆的情况下同样可改进循环特性。此外,发现当薄膜层 34 中镍与钛之间的成分比以原子比镍为:钛=49-52:51-48 时,可得到更高的效应。

(实施例 10-1)

如实施例 8-3 中的形成阳极 30。即,在 15 μm 厚的由铜箔制成的阳极集电器 31 上通过溅射形成 5 μm 的由硅制成的阳极活性材料层 32。接着,在加热到 300 $^{\circ}\text{C}$ 或以下的条件下通过溅射法,在阳极活性材料层 32 上形成 0.2 μm 厚的由镍钛合金化制成的薄膜层 34。薄膜层 34 中的镍与钛之间的成分比以原子比为镍:钛=50.5:49.5。此外,对实施例 10-1 作为比较例 10-1,除了未形成薄膜层以外,如实施例 10-1 形成阳极。

接着,通过使用实施例 10-1 和比较例 10-1 中制造的阳极 30 来制造图 3 和 12 中所示的二次电池。然后,制造如实施例 8-3 中的阴极 221。电解质层 223 形成如下。即,以前身溶液分别涂布阳极 30 和阴极 221,其中溶液为 10wt% 的聚二氟乙烯,(其为具有 0.6 百万重均分子量的嵌段共聚物),和 60wt% 的碳酸二甲酯混合并溶解在 30wt% 的由 42.5wt% 的碳酸亚乙酯、42.5wt% 的碳酸丙酯和 15wt% 的作为锂盐的 LiPF_6 所构成的电解质溶液。将混合物在环境温度下放置 8 小时,碳酸二甲酯被挥发。由此形成电解质层 223。对于得到的实施例 10-1 和比较例 10-1 的二次电池,进行充电和放电测试,如实施例 8-3 得到第 50 次循环时的容量保持比。其结果示于表 10。

表 10

	阳极集电器	阳极活性材料	薄膜层(原子比)	容量保持比(%)
实施例 10-1	Cu	Si	Ni50.5:Ti49.5	90
比较例 10-1	Cu	Si	-	73

如表 10 证实,依照其中形成薄膜层 34 的实施例 10-1,与其中未形成薄膜层的比较例 10-1 相比可得到更高的容量保持比。即,证实即使使用凝胶状的电解质,可得到相似的结果。

前述实施例中,描述了其中包含镍-钛合金的薄膜层 34 的情况。但是,

当薄膜层包含其它具有超弹性或形状记忆效应的材料时,可得到相似的结果。此外,当通过汽相淀积法、液相淀积法或烧结法替代溅射法形成阳极活性材料层 32 或薄膜层 34 时,可得到相似的结果。

当参考实施方案和实施例描述发明时,发明不限于前述的实施方案和实施例,并可进行各种修改。例如,在前述实施方案与实施例中,给出了其中将高分子量材料用作支撑体的情况。但是,可将包含氯化锂或磷酸锂的无机导体用作支撑体。此外,可使用高分子量材料与无机导体的混合物。

此外,前述实施方案与实施例中,描述了其中配置具有阳极活性材料层 12 的阳极集电器 11 并在其间具有中间层 13 的阳极 10。但是,可进一步配置其它层。例如,可在阳极集电器 11 和中间层 13 之间提供其它层。又,如前面实施方案中所述,可在中间层 13 与阳极活性材料层 12 之间配置其它层。此外,可在阳极活性材料层 12 上配置其它层。

前述实施方案与实施例中,描述了其中阳极集电器 21 配置有阳极活性材料层 22 的阳极 20。但是,在阳极集电器 21 与阳极活性材料层 22 之间可配置其它层。

此外,前述实施方案与实施例中,描述了其中阳极集电器 31 配置有阳极活性材料层 32 和薄膜层 34 的阳极 30。但是,可在阳极集电器 31 和阳极活性材料层 32 之间配置其它层。此外,可在阳极活性材料层 32 与薄膜层 34 之间配置其它层。

此外,前述实施方案与实施例中,描述了硬币型和卷绕叠层型二次电池。但是,发明可类似地应用于例如圆柱型、正方形、钮扣形、薄型、大型和多层叠加型二次电池的二次电池中。

显而易见,按照上述教导的范围可以对本发明进行多种修改和变化。因此应当理解,在所要求的权利要求的范围内,可实施本发明而不脱离其具体描述的范围。

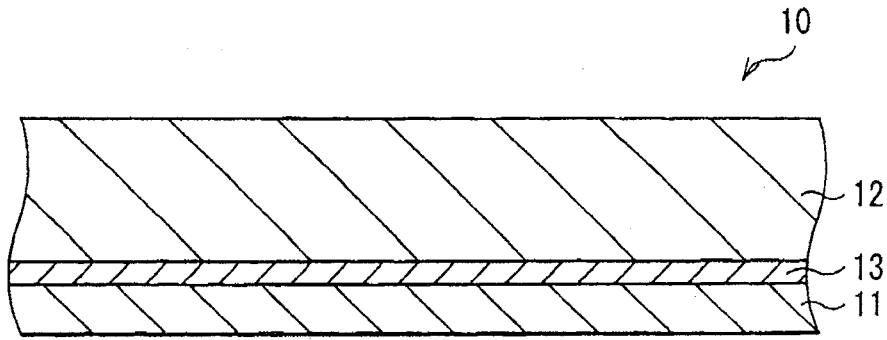


图 1

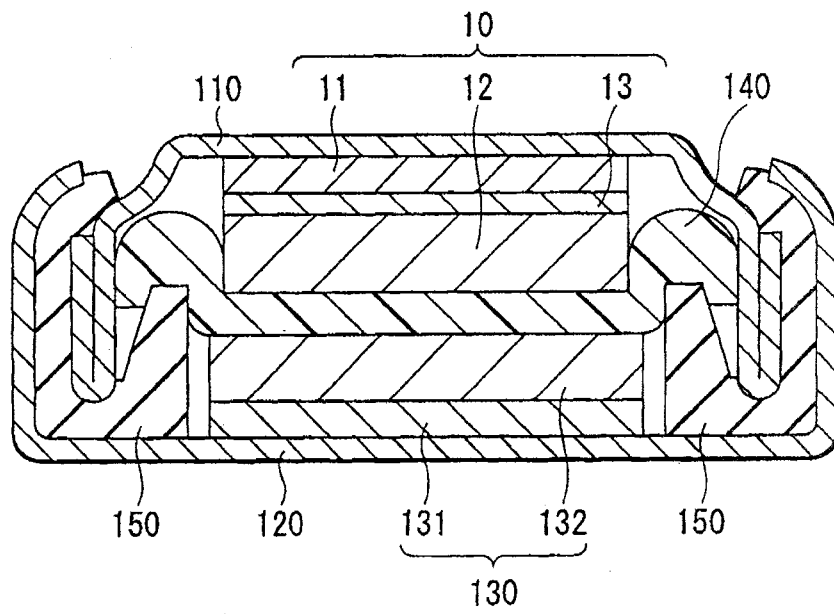


图 2

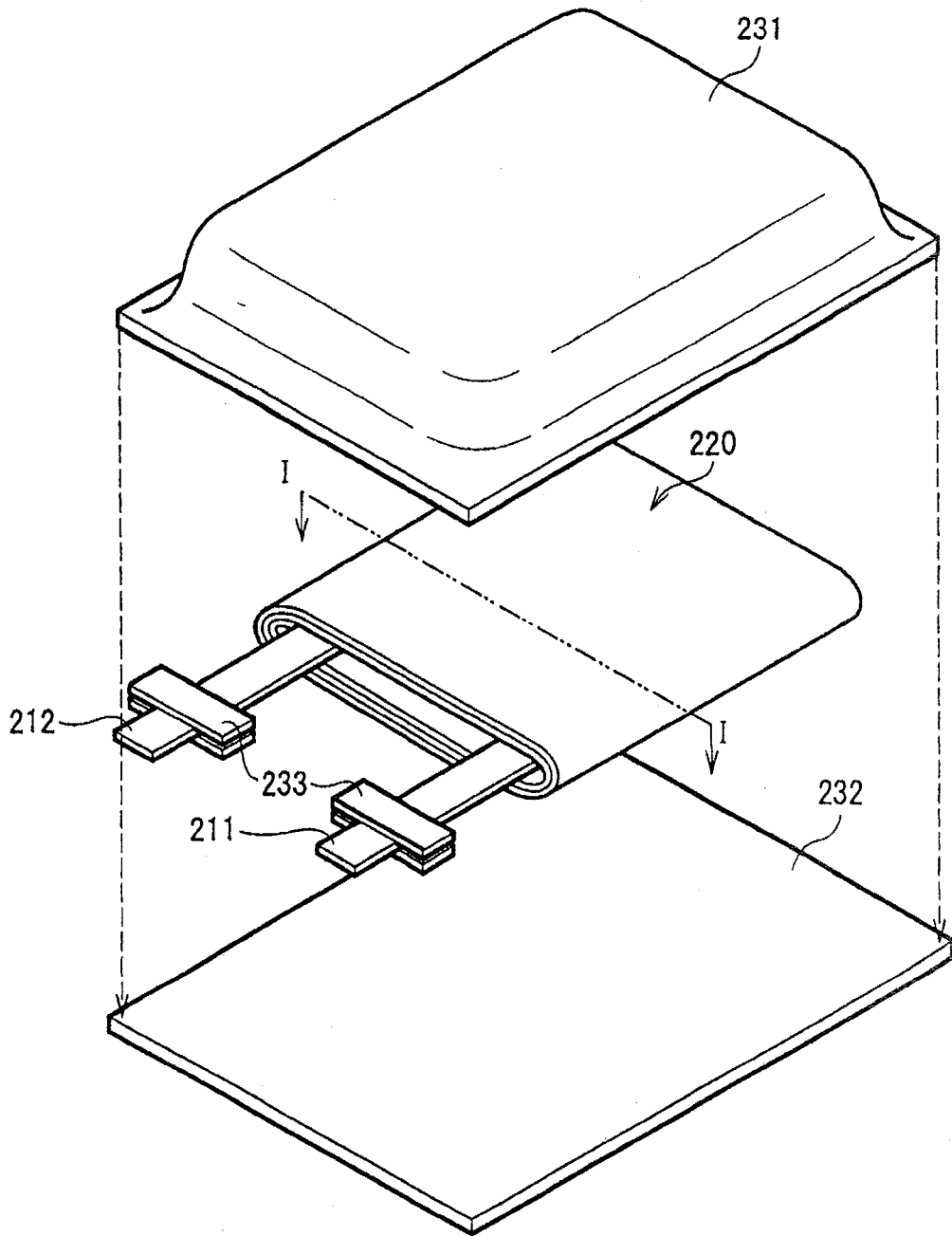


图 3

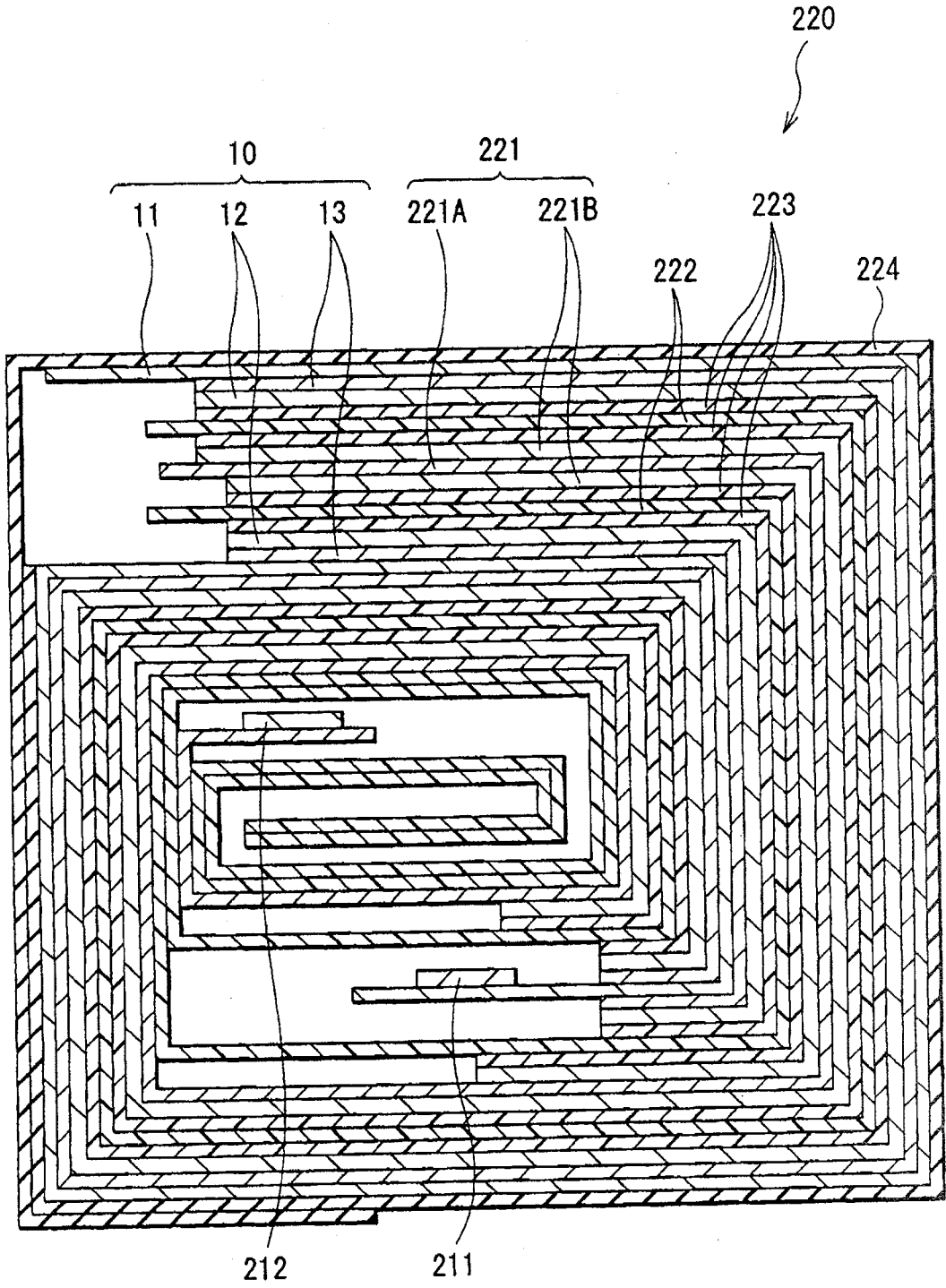


图 4

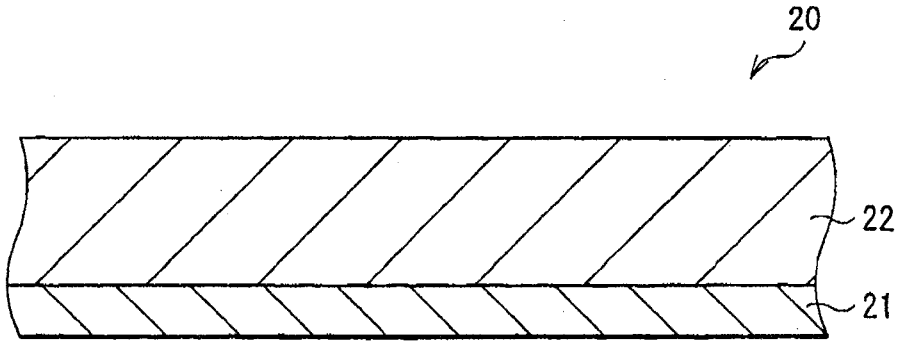


图 5

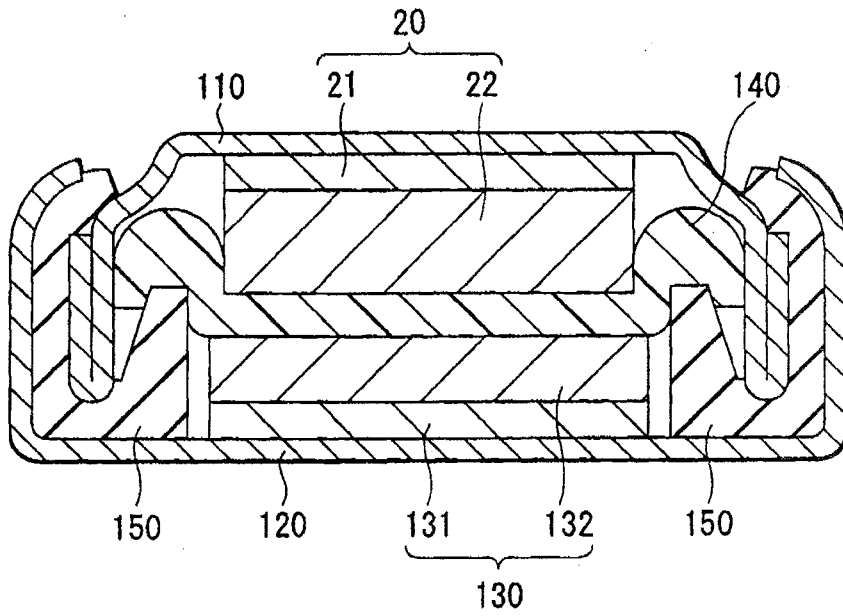


图 6

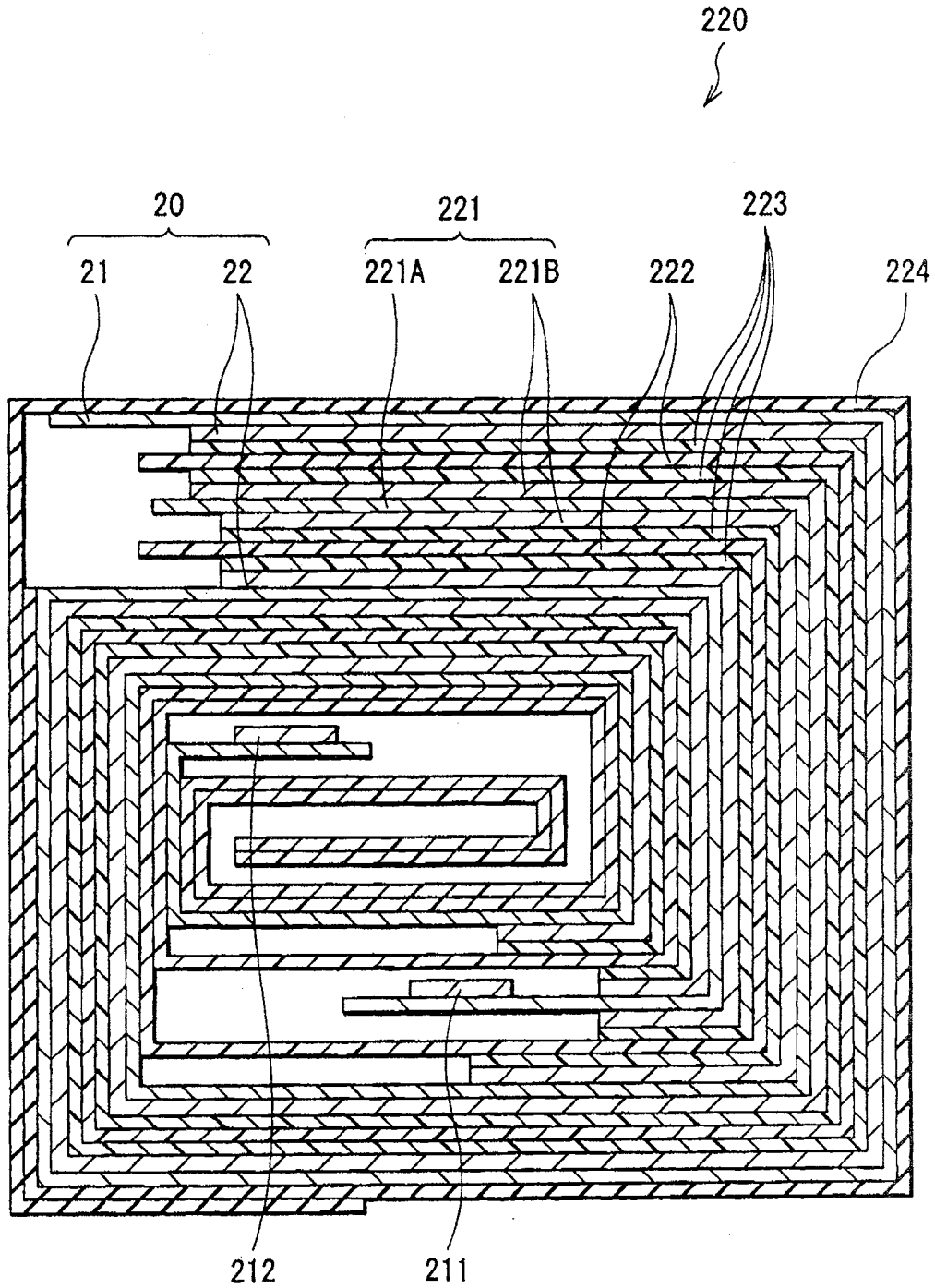


图 7

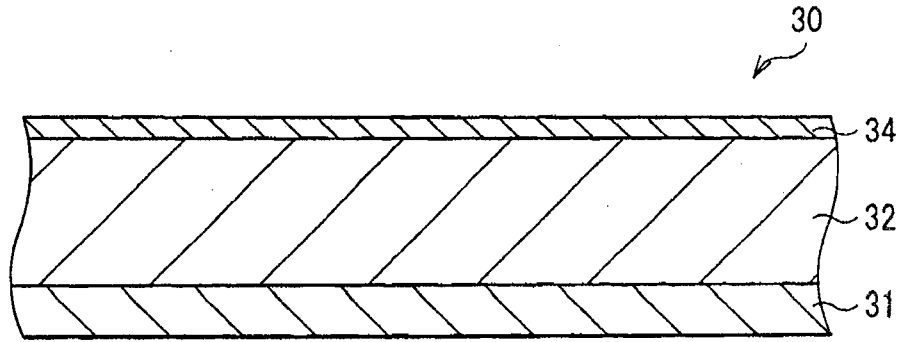


图 8

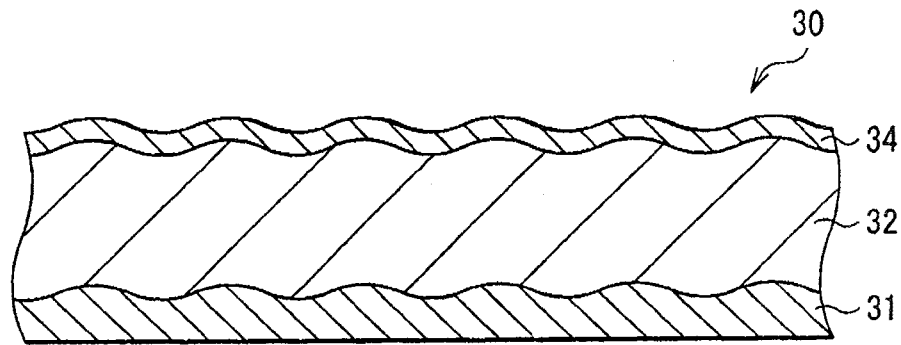


图 9

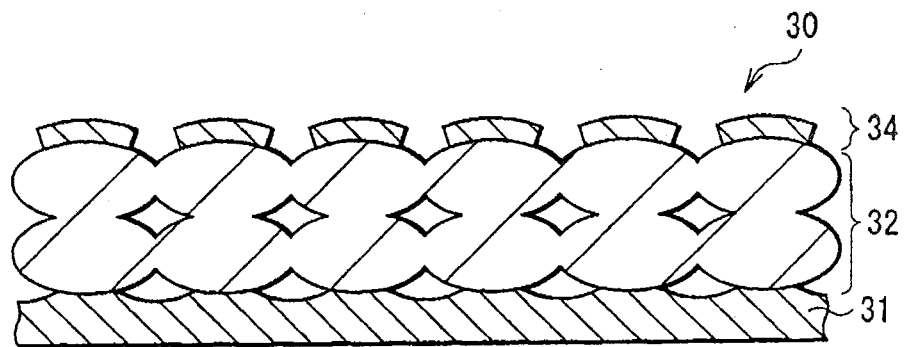


图 10

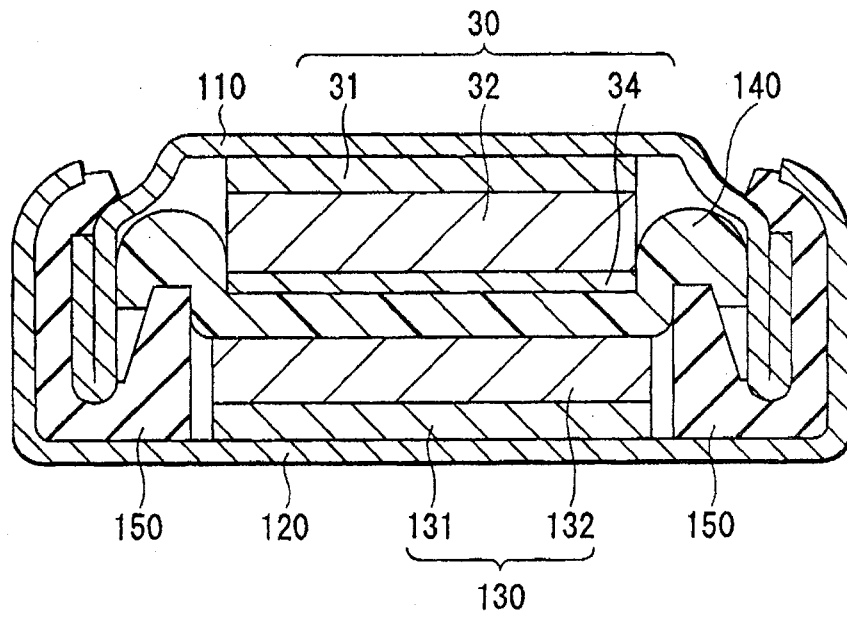


图 11

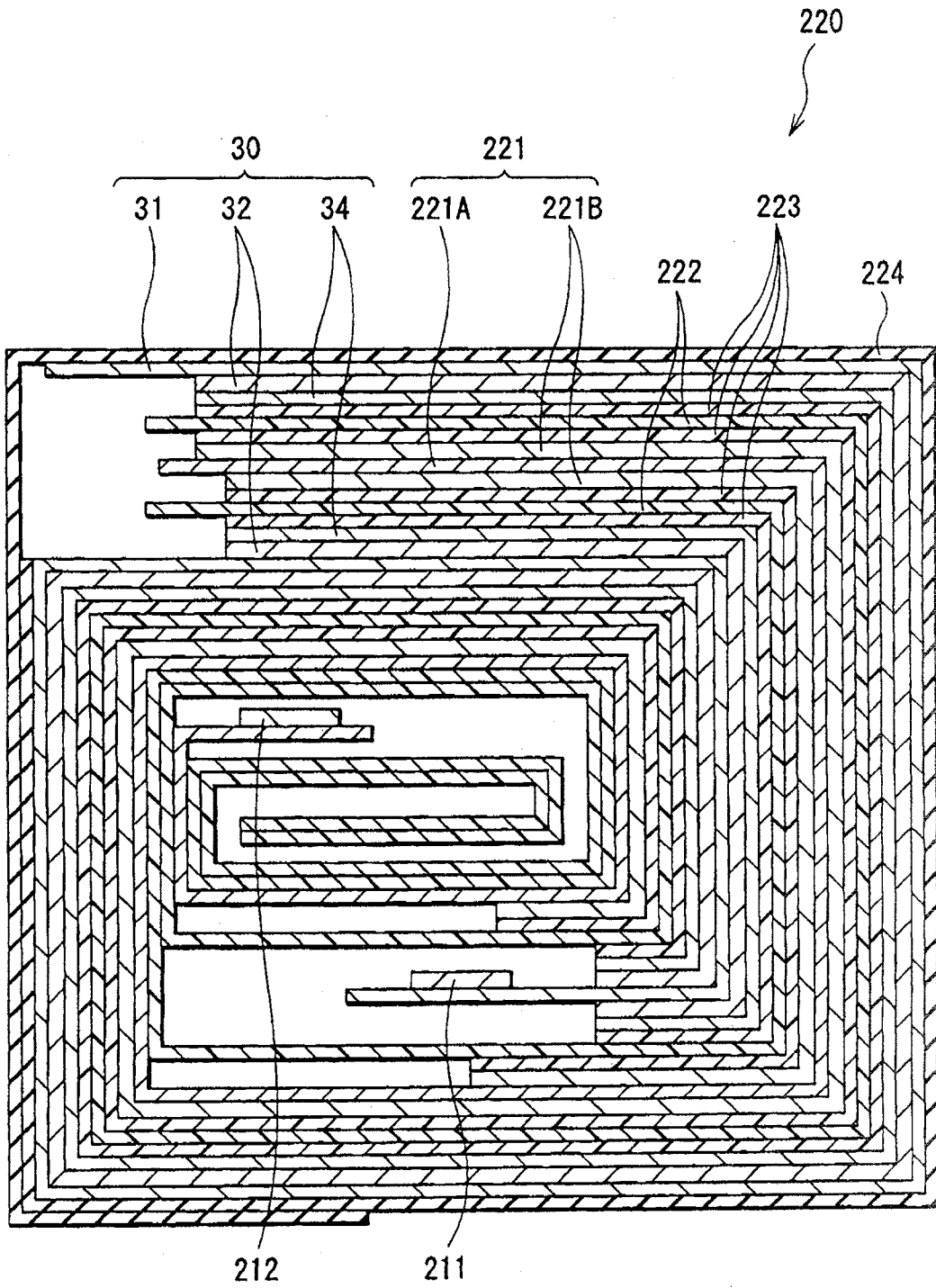


图 12