



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101355147 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200810135637.6

(22) 申请日 2008.07.07

(30) 优先权数据

2007-194516 2007.07.26 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 川濑贤一 小西池勇

森田望 藤井敬之

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宋海宁

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

审查员 焦延峰

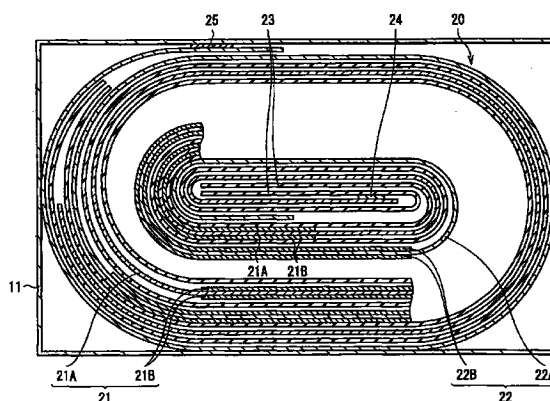
权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 18 页

(54) 发明名称

负极和电池

(57) 摘要

提供了一种能够改进循环特性的负极以及电池。负极包括：在负极集流体上包括负极活性材料的负极活性材料层，负极活性材料包括硅 (Si) 并具有多孔，其中在电极反应之后，每单位重量硅的具有从 3nm 到 200nm 且包含两端点的直径范围的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少，侵入到多孔中的水银量的变化速率分布为在从 200nm 到 15000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值，通过水银空隙测定法测量侵入水银量的变化速率。



1. 一种负极,包括:

负极活性材料层,其在负极集流体上包括负极活性材料,所述负极活性材料包括硅(Si)并具有多个孔,

其中在电极反应之后,具有从 3nm 到 200nm、且包含两端点的直径范围的孔组的测定体积容量为每单位重量硅 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,侵入到多孔中的水银量的变化速率分布为在从 200nm 到 15000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值,通过水银空隙测定法测量侵入水银量的变化速率。

2. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述孔组的所述测定体积容量为每单位重量硅 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,并且侵入水银量的变化速率在从 700nm 到 12000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值。

3. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述孔组的所述测定体积容量为每单位重量硅 $0\text{cm}^3/\text{g}$,并且侵入水银量的变化速率在从 1000nm 到 10000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值。

4. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述负极活性材料层在所述孔中包括含氧化物薄膜。

5. 根据权利要求 4 的负极,其中

所述含氧化物薄膜包括从硅氧化物、锗(Ge)氧化物及锡(Sn)氧化物组成的组中选择的至少一种氧化物。

6. 根据权利要求 4 的负极,其中

通过液相沉积方法、溶胶-凝胶转换方法、涂层方法或沉浸方法形成所述含氧化物薄膜。

7. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述负极活性材料层包括在所述孔中不与电极反应物合成合金的金属材料。

8. 根据权利要求 7 的负极,其中

所述金属材料包括从铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)及铜(Cu)组成的组中选择的至少一种。

9. 根据权利要求 7 的负极,其中

通过电镀方法形成所述金属材料。

10. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述负极活性材料层在所述孔中包括氟树脂。

11. 根据权利要求 10 的负极,其中

所述氟树脂包括醚键(-O-)。

12. 根据权利要求 10 的负极,其中

所述氟树脂是全氟聚醚。

13. 根据权利要求 10 的负极,其中

通过沉浸方法形成所述氟树脂。

14. 根据权利要求 1 的负极,其中

所述负极活性材料是多颗粒形式。

15. 根据权利要求 14 的负极,其中

所述负极活性材料在其颗粒中具有多层结构。

16. 根据权利要求 1 的负极, 其中

通过气相方法形成所述负极活性材料。

17. 根据权利要求 1 的负极, 其中

所述负极活性材料包括从铁、钴、镍、铬 (Cr)、钛 (Ti) 和钼 (Mo) 组成的组中选择的至少一种金属元素。

18. 根据权利要求 1 的负极, 其中

所述负极活性材料在其厚度方向上包括含有氧的含氧区域, 所述含氧区域内的氧含量高于该含氧区域之外区域内的氧含量。

19. 根据权利要求 1 的负极, 其中

所述负极集流体表面的十点平均粗糙度 R_z 在从 $1.5\ \mu\text{m}$ 到 $6.5\ \mu\text{m}$ 的范围之内, 包括 $1.5\ \mu\text{m}$ 和 $6.5\ \mu\text{m}$ 。

20. 一种包括正极、负极和电解质溶液的电池, 其中

所述负极包括:

负极活性材料层, 其在负极集流体上包括负极活性材料, 所述负极活性材料包括硅并具有多个孔, 及

在充放电之后, 具有从 3nm 到 200nm 且包含两端点的直径范围的孔组的测定体积容量为每单位重量硅 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少, 以及侵入到多个孔中的水银量的变化速率分布为在从 200nm 到 15000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值, 通过水银空隙测定法测量所述侵入的水银量的所述变化速率。

21. 根据权利要求 20 的电池, 其中

所述孔组的所述测定体积容量为每单位重量硅 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少, 并且侵入水银量中的所述变化速率在从 700nm 到 12000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值。

22. 根据权利要求 20 的电池, 其中

所述孔组的所述测定体积容量为每单位重量硅 $0\text{cm}^3/\text{g}$, 并且侵入水银量中的所述变化速率在从 1000nm 到 10000nm 且包含两端点的直径范围内具有峰值。

23. 根据权利要求 20 的电池, 其中

所述负极活性材料层在所述孔中包括含氧化物薄膜。

24. 根据权利要求 23 的电池, 其中

所述含氧化物薄膜包括从硅氧化物、锆氧化物及锡氧化物组成的组中选择的至少一种氧化物。

25. 根据权利要求 23 的电池, 其中

通过液相沉积方法、溶胶-凝胶转换方法、涂层方法或沉浸方法形成所述含氧化物薄膜。

26. 根据权利要求 20 的电池, 其中

所述负极活性材料层包括在所述孔中不与电极反应物合成金属的金属材料。

27. 根据权利要求 26 的电池, 其中

所述金属材料包括从铁、钴、镍、锌及铜组成的组中选择的至少一种。

28. 根据权利要求 26 的电池, 其中

通过电镀方法形成所述金属材料。

29. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述负极活性材料层在所述孔中包括氟树脂。

30. 根据权利要求 29 的电池,其中
所述氟树脂包括醚键。

31. 根据权利要求 29 的电池,其中
所述氟树脂是全氟聚醚。

32. 根据权利要求 29 的电池,其中
通过沉浸方法形成所述氟树脂。

33. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述负极活性材料是多颗粒形式。

34. 根据权利要求 33 的电池,其中
所述负极活性材料在其颗粒中具有多层结构。

35. 根据权利要求 20 的电池,其中
通过气相方法形成所述负极活性材料。

36. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述负极活性材料包括从铁、钴、镍、铬、钛和钼组成的组中选择的至少一种金属元素。

37. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述负极活性材料在其厚度方向上包括含有氧的含氧区域,该含氧区域内的氧含量高于该含氧区域之外区域内的氧含量。

38. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述负极集流体表面的十点平均粗糙度 R_z 在从 $1.5\mu\text{m}$ 到 $6.5\mu\text{m}$ 的范围内,包括 $1.5\mu\text{m}$ 和 $6.5\mu\text{m}$ 。

39. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述电解质溶液包括含有磺内酯的溶剂。

40. 根据权利要求 39 的电池,其中
所述磺内酯是 1,3- 丙烯磺内酯。

41. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述电解质溶液包括含有环状碳酸酯的溶剂,环状碳酸酯含有不饱和键。

42. 根据权利要求 41 的电池,其中
所述含有不饱和键的环状碳酸酯是次亚乙烯基碳酸酯或乙烯基乙烯碳酸酯。

43. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述电解质溶液包括含有氟化碳酸酯的溶剂。

44. 根据权利要求 43 的电池,其中
所述氟化碳酸酯是二氟乙烯碳酸酯。

45. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述电解质溶液包括含有酸酐的溶剂。

46. 根据权利要求 45 的电池,其中
所述酸酐是磺苯甲酸酐或磺丙酸酐。

47. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述电解质溶液包括含有硼(B)和氟(F)的电解盐。
48. 根据权利要求 47 的电池,其中
所述电解盐是锂四氟硼酸盐(LiBF_4)。
49. 根据权利要求 20 的电池,其中
所述正极、负极和电解质溶液被包含在圆柱或棱柱的封装构件中。
50. 根据权利要求 49 的电池,其中
所述封装构件由铁或铁合金构成。

负极和电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本发明包含提交给日本特许厅的申请日为 2007 年 7 月 26 日, 申请号为 JP2007-194516 的日本专利申请涉及的主题, 其整个内容包含在此作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及包括负极集流体上的负极活性材料层的负极, 以及包括该负极的电池。

背景技术

[0004] 近年来, 便携式电子设备被广泛使用, 例如集成照相机的 VTR(录像带记录器)、蜂窝电话或膝上型电脑, 强烈需要减小便携式电子设备的尺寸及重量, 并增加便携式电子设备的寿命。因而, 作为便携式电子设备的电源, 已经提出发展电池, 特别是能够获得高能量密度的轻量二次电池。它们之中使用插入及提取锂来进行充放电反应的二次电池(所谓的锂离子二次电池)有较大希望, 因为与铅酸电池或镍镉电池相比, 二次电池能够获得更大的能量密度。

[0005] 锂离子二次电池包括正极、负极及电解质溶液, 负极包括负极集流体上的负极活性材料层。作为负极的活性材料(负极活性材料), 广泛使用碳材料; 然而, 最近随着便携式电子设备性能提升及功能扩展, 期望电池容量进一步提高, 所以考虑使用硅来代替碳材料。由于硅的理论容量(4199mAh/g)远大于石墨的理论容量(372mAh/g), 所以期望提高电池容量。

[0006] 使用具有高理论容量的硅作为负极活性材料的情况下, 已经进行了某些尝试。更具体地, 已经提出了在硅颗粒上还原沉积导电金属的技术(例如参考公开号为 H11-297311 的日本未审专利申请)、硅化合物被涂覆金属的技术(例如参考公开号为 2000-036323 的日本未审专利申请)、在硅颗粒上散布未与锂化合的金属元素的技术(例如参考公开号为 2001-273892 的日本未审专利申请)、将铜溶解到硅薄膜中的技术(例如参考公开号为 2002-289177 的日本未审专利申请)等。

[0007] 作为形成负极活性材料的方法, 使用例如溅射法的气相(vapor-phase)方法(例如参考公开号为 2005-285651、2006-278104 及 2006-086058 的日本未审专利申请)。更具体地, 硅被沉积在具有粗糙表面配置的负极集流体上, 从而形成负极活性材料, 因而负极活性材料在厚度方向上包括由间隙分离的多个柱形部分, 每个柱形部分与负极集流体紧密接触。

[0008] 然而, 当通过气相方法沉积作为负极活性材料的硅时, 在负极活性材料上形成多孔(洞)来增加负极活性材料的表面积, 其中插入了锂的负极活性材料在充电期间具有高活性, 从而电解质溶液容易被分解, 而且锂容易被去激活。因而, 虽然二次电池获得了更高的容量, 但作为二次电池重要特性的循环特性容易下降。特别是, 小直径的孔的存在在负极活性材料的表面积上有很大影响, 因而孔的存在是循环特性下降的主要原因。

[0009] 已经报告了有关负极活性材料中形成多孔的某些情况（例如参考公开号为 2005-293899 和 2004-071305 的日本未审专利申请）。这种情况下，报告了初始充电及放电期间，多个初级颗粒被聚集来形成多个二次颗粒，二次颗粒在厚度方向上由凹槽分离，一些初级颗粒被凹槽分离来形成的分束颗粒（例如参考公开号为 2006-155957 的日本未审专利申请）。

[0010] 类似于上述具有小直径的孔，分离二次颗粒的凹槽宽度对循环特性上有很大影响。更具体地，当各单位区域形成分离二次颗粒的大量的具有较窄宽度的凹槽时，减小了单个二次颗粒的尺寸及表面积；然而，提高了二次颗粒形成的整个负极活性材料的表面积，因而电解质溶液容易被分解。另一方面，当分离二次颗粒的具有较宽宽度的凹槽被形成时，二次颗粒不太可能被分割成小块，因而减小了各单位区域负极活性材料的表面积，电解质溶液不太可能被分解，但提高了单个二次颗粒的尺寸，因而提高了充放电期间根据负极活性材料的膨胀及收缩的压力。因而，难以释放负极活性材料层中的压力，从而负极活性材料层容易从负极集流体剥离。

发明内容

[0011] 由于最近的便携式电子设备具有更小尺寸、更高性能及更多功能，二次电池因而期望被频繁地充放电，因而循环特性容易下降。因此，期望进一步改进二次电池的循环特性。

[0012] 考虑到前述内容，可期望提供一种能够改进循环特性的负极及电池。

[0013] 根据本发明的一个实施例，提供了一种负极，包括：包括负极集流体上的负极活性材料的负极活性材料层，包括硅且具有多个孔的负极活性材料，其中在电极反应之后，每单位重量硅的具有从 3nm 到 200nm（包含两个端点）直径的孔组的测定体积容量是 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少，侵入多孔中的水银量中的改变速率分布为在从 200nm 到 15000nm（含 200nm 及 15000nm）的直径范围内具有峰值，侵入水银量的变化速率由水银孔隙测量法（mercury porosimetry）测量。

[0014] 根据本发明的一个实施例，提供了一种电池，其包括正极、负极及电解质溶液，其中负极包括：包括负极集流体上的负极活性材料的负极活性材料层，包括硅且具有多孔的的负极活性材料，在充放电之后，每单位重量硅的具有范围从 3nm 到 200nm（含两端点）直径的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少，侵入多孔中的水银量中的改变速率分布为在从 200nm 到 15000nm（含 200nm 及 15000nm）的直径范围具有峰值，侵入水银量的变化速率由水银孔隙测量法测量的。

[0015] 通过使用孔组的测定体积容量取代由水银孔隙测量法使用水银孔隙率计而测量到的侵入水银量，从而确定上述“孔组的测定体积容量”。因而，通过使用孔组的测定体积容量，取代侵入到直径范围从 3nm 到 200nm（含 3nm 及 200nm）的孔中的水银的测量总量，从而确定“具有直径范围从 3nm 到 200nm（含 3nm 及 200nm）的孔组容量”，并且从硅重量（g）及侵入水银量（＝具有直径范围从 3nm 到 200nm（含 3nm 及 200nm）的孔组容量： cm^3 ）来计算“每单位重量硅的具有直径范围从 3nm 到 200nm（含 3nm 及 200nm）的孔组测定体积容量（ cm^3/g ）”。此外，上述“通过水银孔隙测定法测量的被侵入的水银量”指的是水银孔隙率计所测量的侵入到多孔中的水银量。因而，“侵入水银量的变化速率分布为在从 200nm 到

15000nm(包含 200nm 及 15000nm) 的直径范围具有峰值”指的是在水银孔隙率计的测量结果中(横轴:直径,竖轴:侵入水银量的变化速率),侵入水银量的变化速率这样分布,从而在直径范围从 200nm 到 15000nm(含 200nm 及 15000nm) 中绘制向上凸起的曲线(所谓的峰值)。此外,上述侵入的水银量是在水银表面压力及接触角度分别为 485mN/m 及 130° 的情况下测量的值,孔直径及压力的关系近似为 $180/\text{压力}=\text{直径}$ 。

[0016] 根据本发明实施例的负极中,在负极活性材料包括具有多孔的硅的情况下,电极反应之后,每单位重量硅的具有直径范围从 3nm 到 200nm(含 3nm 及 200nm) 的孔组的测定体积容量是 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,由水银孔隙测定法测量的侵入到多孔中的水银量变化速率被分布为在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoint) 的直径范围具有峰值。这种情况下,即使在电极反应期间,负极活性材料也具有高活性,并且容易被膨胀或缩小,负极活性材料不太容易与其它材料起反应,负极活性材料层不容易从负极集流体剥离。因而,在包括根据本发明实施例的负极的电池中,可改进循环特性。特别是,当每单位重量硅的孔组测定体积容量具有 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少范围内的峰值,并且侵入的水银量的变化速率范围从 700nm 到 12000nm(含两 endpoint) 时,尤其是在分别为 $0\text{cm}^3/\text{g}$ 及在 1000nm 到 10000nm(含两 endpoint) 范围内时,可进一步改进循环特性。

[0017] 通过以下的说明,本发明的其它及进一步的目的、特征及优点将更全面地显而易见。

附图说明

[0018] 图 1 是表示根据本发明一个实施例的负极配置的截面图;

[0019] 图 2A 及 2B 是表示在电极反应之前,图 1 所示负极截面配置的 SEM 照片及示意图;

[0020] 图 3A 及 3B 是表示在电极反应之前,图 1 所示负极另一截面配置的 SEM 照片及示意图;

[0021] 图 4A 及 4B 是表示在电极反应之后,图 1 所示负极活性材料层的表面颗粒结构的 SEM 照片及示意图;

[0022] 图 5A 及 5B 是表示图 4A 及 4B 所示负极活性材料层截面配置的 SEM 照片及示意图;

[0023] 图 6A 及 6B 是表示图 4A 及 4B 所示负极活性材料层表面部分放大配置的 SIM 照片及示意图;

[0024] 图 7 是表示在电极反应之前和之后,侵入水银量变化速率分布的图表;

[0025] 图 8 是表示包含根据本发明实施例负极的第一电池结构的截面图;

[0026] 图 9 是沿图 8 的 IX-IX 线的第一电池的截面图;

[0027] 图 10 是表示包含根据本发明实施例负极的第二电池结构的截面图;

[0028] 图 11 是表示图 10 所示螺旋环绕电极主体的部分的放大截面图;

[0029] 图 12 是表示包含根据本发明实施例负极的第三电池结构的截面图;

[0030] 图 13 是表示沿图 12 的 XIII-XIII 线的螺旋环绕电极主体的截面图;

[0031] 图 14 是表示峰值直径及放电容量保留率(负极活性材料的层数:一层) 之间关系的图表;

[0032] 图 15 是表示峰值直径及放电容量保留率(负极活性材料的层数:6 层) 之间关系

的图表；

[0033] 图 16 是表示峰值直径及放电容量保留率（负极活性材料的层数：12 层）之间关系的图表；

[0034] 图 17 是表示充放电之后侵入水银量变化速率分布的图表（例 2～8 中）；

[0035] 图 18 是表示充放电之后侵入水银量变化速率分布的图表（例 2～9 中）；

[0036] 图 19 是表示充放电之后负极表面配置的 SEM 照片（例 1～7 中）；

[0037] 图 20 是表示充放电之后负极表面配置的 SEM 照片（例 1～8 中）；

[0038] 图 21 是表示每单位重量硅的小孔组的测定体积容量与峰值直径之间关系的图表；

[0039] 图 22 是表示第二含氧区域数目与放电容量保留率之间关系的图表；

[0040] 图 23 是表示粗糙轮廓十点高度与放电容量保留率之间关系的图表。

具体实施方式

[0041] 以下将参考附图详细描述优选实施例。

[0042] 图 1 表示了根据本发明一个实施例的负极截面图。负极例如使用在诸如电池的电化学设备中，包括具有一对相对表面的负极集流体 1，以及布置在所述负极集流体 1 上的负极活性材料层 2。负极活性材料层 2 可被布置在负极集流体 1 的两侧或仅一侧上。

[0043] 负极集流体 1 优选地由具有良好的电化学稳定性、导电性及机械强度的材料制成。材料例子包括金属材料，例如铜、镍、不锈钢等，其中由于铜可获得高导电性，因而是优选的。

[0044] 特别是，关于制成负极集流体 1 的材料，包括一种、两种或多种不与电极反应物形成金属互化物的金属元素的材料是优选的。当金属元素与电极反应物形成金属互化物时，由于在电化学设备操作期间（例如在电池充放电期间），负极活性材料层 2 的膨胀及收缩会引发电流收集特性下降或负极活性材料层 2 从负极集流体 1 剥离，因此有重要影响。这种金属元素的例子包括铜、镍、钛、铁、铬等。

[0045] 此外，制造负极集流体 1 的材料优选地包括一种、两种或多种与负极活性材料层 2 合成合金的金属元素。由于负极集流体 1 和负极活性材料层 2 之间的粘附得到改进，因而负极活性材料层 2 不容易从负极集流体 1 剥离。在负极活性材料层 2 包括硅作为负极活性材料的情况下，不与电极反应物形成金属互化物并且与负极活性材料层 2 合成合金的金属元素的例子包括铜、镍、铁等。这些金属元素由于强度和导电性而是优选的。

[0046] 负极集流体 1 可具有单层结构或多层结构。在负极集流体 1 具有多层结构的情况下，例如，优选地与负极活性材料层 2 相邻的层由与负极活性材料层 2 合成合金的金属材料制成，以及不与负极活性材料层 2 相邻的层由其它金属材料制成。

[0047] 负极集流体 1 的表面优选地是粗糙的。由于通过所谓的锚定（anchor）效果改进了负极集流体 1 和负极活性材料层 2 之间的粘附。这种情况下，至少面对负极集流体 1 的负极活性材料层 2 的表面可以是粗糙的。作为粗糙化方法，例如例举了通过电解处理形成细微颗粒的方法等。电解处理是通过电解方法来在电解池中的负极集流体 1 表面上形成细微颗粒，从而形成粗糙表面的方法。用于电解处理的铜箔通常称为“电解铜箔”。

[0048] 负极集流体 1 表面的十点平均粗糙度 R_z 优选地在 1.5 μm 到 6.5 μm （含两端点）范

围内。这是由于负极集流体 1 和负极活性材料层 2 之间的粘附得到了进一步改进。更具体地,当十点平均粗糙度 R_z 小于 $1.5\mu\text{m}$ 时,不可能获得足够的粘附,当十点平均粗糙度 R_z 大于 $6.5\mu\text{m}$ 时,负极活性材料可包括大量洞来提高其表面积。

[0049] 负极活性材料层 2 包括能够插入及提取电极反应物的负极活性材料,该负极活性材料包括硅作为元素。这是因为硅具有插入及提取电极反应物的较高能力,因而可获得高能量密度。负极活性材料包括电极反应之前和之后的多孔,孔的直径分布在近似几 nm 到几万 nm 的宽范围内。

[0050] 当注意具有从 3nm 到 200nm(含两 endpoint)的较小直径范围的孔(以下简称为“小孔组”)时,在电极反应之后每单位重量硅的小孔组的测定体积容量是 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少。因为减小了小孔组的测定体积容量,因而负极活性材料的表面积被控制的比较小,因而即使在负极活性材料在电极反应期间具有高活性的情况下,负极活性材料也不容易与另一材料起反应。举例所述另一材料例如是电池使用负极的情况下的电解质溶液。

[0051] 这种情况下,每单位重量硅小孔组的测定体积容量优选地是 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,更优选地是 $0\text{cm}^3/\text{g}$,因而获得了更好的效果。

[0052] 通过使用小孔组的测定体积容量取代水银孔隙测定法使用水银孔隙率计测量的侵入水银量,从而确定每单位重量硅的上述小孔组的测定体积容量。侵入的水银量是在水银表面压力及接触角度分别为 485mN/m 及 130° 的情况下测量的值;孔直径及压力间的关系近似为 $180/\text{压力}=\text{直径}$ 。通过上述水银孔隙测定法,在多孔的直径分布在宽范围的情况下,可能在每个特定直径范围内测量孔的测定体积容量(侵入到孔中的水银量),从而可能从硅的总重量(g)及所测量的侵入到直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoint)(小孔组的总测定体积容量: cm^3)的孔中的水银总量,确定上述每单位重量硅的小孔组的测定体积容量(cm^3/g)。为什么在定义每单位重量硅的小孔组的测定体积容量的范围时,使用直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoint)的孔,原因是每个孔的测定体积容量较小,但孔的总数非常大,因而孔在负极活性材料的表面积上有较大影响。

[0053] 此外,当注意具有 200nm 或以上的大直径的孔时,在电极反应之后,水银孔隙测定法所测量的进入多孔中的水银量的变化速率这样分布,从而在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoint)的直径范围中具有峰值。这是因为具有大直径的孔的测定体积容量比具有小直径的孔的测定体积容量相对更大,因而减小了负极活性材料的表面积。进一步,后面描述的分离二次颗粒的凹槽宽度在电极反应之后被适当增加,因而二次颗粒的面积被适当增加。因而,即使在负极活性材料在电极反应期间具有高活性的情况下,以及膨胀或缩小,负极活性材料也不容易与另一材料起反应,并且负极活性材料层 2 也不容易从负极集流体 1 剥离。在定义侵入的水银量的变化速率在其上具有峰值的直径时使用从 200nm 或更高的直径范围的原因是,具有从 200nm 或更高的直径范围的孔的测定体积容量并不主要影响负极活性材料层的表面积,以及孔的测定体积容量对于膨胀及收缩期间用于负极活性材料的空间(空间边界)是合适的。

[0054] 这种情况下,侵入水银量的变化速率优选地从 700nm 到 12000nm(含两 endpoint)的直径范围内的具有峰值,更具体地,在从 1000nm 到 10000nm(含两 endpoint)直径范围内具有峰值,因而获得了更好的效果。

[0055] 可通过水银孔隙率计测量上述侵入水银量的变化速率,并且从水银孔隙率计的测

量结果,可确定侵入水银量中的变化是否在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围内具有峰值。水银孔隙率计的测量条件与描述每单位重量硅的小孔组的测定体积容量的情况下的相同。

[0056] 在侵入水银量的变化速率从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围内具有峰值的情况下,侵入水银量的变化速率在小于 200nm 或大于 15000nm 的直径范围内可具有或不具有另一峰值。此外,从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围内的峰值数可以是一个或多个(两个或更多)。这同样适用于小于 200nm 或大于 15000nm 的直径范围内的峰值数。

[0057] 负极活性材料层 2 如果必要可在孔中包括嵌入材料,从而将每单位重量硅的小孔组的测定体积容量设定在上述范围之内。嵌入材料的例子包括含氧化物薄膜、不与电极反应物合成合金的金属材料、氟树脂等。因为当含氧化物薄膜等被放入孔中时,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量可被控制到具有期望值。

[0058] 含氧化物薄膜例如包括从包含硅氧化物、锆氧化物及锡氧化物的组中选择的至少一种氧化物。含氧化物薄膜可包括除了它们之外的任何其它元素的氧化物。可通过诸如气相方法或液相方法的任何方法形成含氧化物薄膜。其中液相方法是优选的,例如液相沉积方法、溶胶-凝胶转换方法、涂层方法或沉浸方法(浸渍涂布方法),液相沉积方法是更优选的,因为含氧化物薄膜容易被侵入到孔中。

[0059] 例如,不与电极反应物合成合金的金属材料包括从铁、钴、镍、锌及铜组成的组选择的至少一种。金属材料可包括除了这些之外的任何其它金属元素。金属材料的形式不限于单个物质,金属材料可以是合金或金属化合物。可通过任何方法,例如气相方法或液相方法,来形成该金属材料。其中诸如电镀方法(电解电镀方法或非电解镀层方法)的液相方法是优选的,电解电镀方法是更优选的,因为金属材料容易被侵入到孔中,仅需要很短的电镀时间。特别地,当负极活性材料层 2 在孔中包括上述金属材料时,金属材料在功能上也作为粘合剂,从而改进了负极活性材料中的键联。

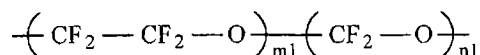
[0060] 氟树脂包括例如乙烯粘结剂。因为包括乙烯粘结剂的氟树脂可形成具有高化学稳定性的薄膜。“包括乙烯粘结剂的氟树脂”指的是具有某种结构的聚合化合物的总称,所述结构包括线性碳链(可包括或不包括侧链)形成的主链,并在该结构中包括乙烯粘结剂,并包括氟组作为取代组。这种情况下,乙烯粘结剂可存在于主链或侧链中,或者它们两者中。这对氟组是相同的。在主链中存在乙烯粘结剂及氟组的情况下,可除去侧链。

[0061] 至于氟树脂,例如,引用通过化学式 1 至 6 表示的聚合化合物组成的组选择的至少一种。因为可形成具有高化学稳定性的薄膜。化学式 1 至 4 代表的聚合化合物是所谓的全氟聚醚(perfluoropolyether),包括主链中的乙烯键、主链中的氟组、或者主链及侧链。“全氟聚醚”是具有某种结构的树脂的总称,其中乙烯键及二价碳氟组(例如 $-\text{CF}_2-$ 、 $>\text{CF}-\text{CF}_3$ 等)被粘合,乙烯键及碳氟组的数目、它们的结合次序等是可自由设定的。化学式 5 表示的聚合化合物包括主链中的乙烯键及侧链中的氟组。化学式 6 表示的聚合化合物包括侧链中的乙烯键及主链和侧链中的氟组。化学式 1 至 6 表示的化合物的末端是可自由设定的;然而,单价的碳氟组(例如 $-\text{CF}_3$ 等)优选的位于化合物的末端。其中,关于氟树脂,全氟聚醚是优选的,因为容易形成具有更高化学稳定性的薄膜。只要氟树脂包括乙烯键和氟组,则可使用具有除化学式 1 至 6 所示结构之外的任何其它结构的聚合化合物。可通过 X 射线电光

子分光光谱 (XPS) 检查元素的结合状态, 从而规定氟树脂的结构 (聚合化合物的种类)。

[0062] 化学式 1

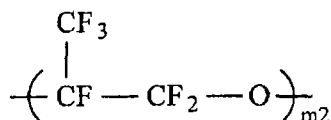
[0063]



[0064] 这里 m1 及 n1 各自是 1 或大于 1 的整数。

[0065] 化学式 2

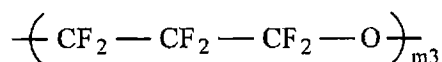
[0066]



[0067] 这里 m2 是 1 或大于 1 的整数。

[0068] 化学式 3

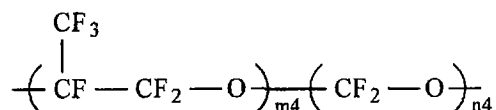
[0069]



[0070] 这里 m3 是 1 或大于 1 的整数。

[0071] 化学式 4

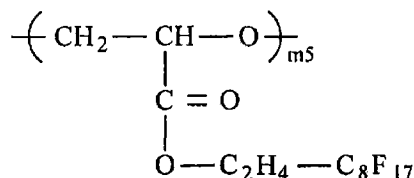
[0072]



[0073] 这里 m4 及 n4 各自是 1 或大于 1 的整数。

[0074] 化学式 5

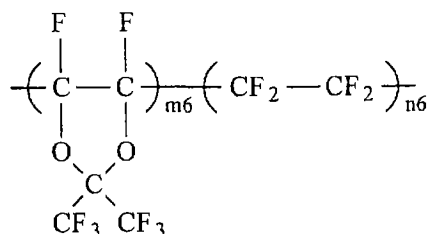
[0075]



[0076] 这里 m5 是 1 或大于 1 的整数。

[0077] 化学式 6

[0078]



[0079] 这里 m6 及 n6 各自是 1 或大于 1 的整数。

[0080] 可通过诸如液相方法的任何方法形成氟树脂。其中, 诸如喷涂方法或浸渍方法的液相方法是优选的, 并且浸渍方法是更加优选的。因为氟树脂容易被侵入到孔中。

[0081] 负极活性材料层 2 可包括从上述含氧化物薄膜、上述金属材料及上述氟树脂选择的仅一种、两种或多种的组合。然而, 当仅包括它们中的一种时, 含氧化物薄膜是优选的, 因

为通过诸如液相沉积方法的液相方法形成的含氧化物薄膜比通过诸如电解电镀方法的液相方法形成的金属材料及通过诸如沉浸方法的液相方法形成的氟树脂能更容易地被侵入到孔中。

[0082] 负极活性材料可以是简单物质、硅合金或化合物中的任何一种,或者可具有一种状态,其包括至少部分从它们选择的一种、两种或多种。可使用从它们中选择的仅一种、或两种或多种的混合。

[0083] 本发明中,合金指的是包括两种或多种金属元素的合金,以及包括一种或多种金属元素及一种或多种非金属元素的合金。此外,合金可包括非金属元素。至于合金的结构,例举了固溶体、共晶体(共晶体混合物)、金属化合物、或者从它们中选择的两种或多种的共存体。

[0084] 至于硅合金,例如,例举了从锡、镍、铜、铁、钴、锰(Mn)、锌、镉(In)、银(Ag)、铋、铋(Bi)、锑(Sb)及铬组成的组中选择的至少一种作为除硅之外的元素。

[0085] 至于硅的化合物,例如,例举了包括氧及碳(C)作为除硅等之外的元素的化合物。硅化合物可包括在硅合金中所述的作为除硅之外的元素中的一种、两种或多种。

[0086] 例如,负极活性材料粘附到负极集流体1,并在负极活性材料层2的厚度方向上从负极集流体1的表面生长。这种情况下,通过气相方法形成负极活性材料,并且如上所述,负极集流体1和负极活性材料层2优选地在它们之间界面至少部分合成合金。更具体地,负极集流体1的元素可在界面中扩散到负极活性材料中,或者负极活性材料的元素可在界面中被扩散到负极集流体1中,或者它们可在界面中互相扩散。因为在电极反应期间,难以由于它们的膨胀及收缩而引发负极活性材料层2中的断裂,因而改进了负极集流体1和负极活性材料层2之间的电子导电性。

[0087] 作为上述气相方法,例如,例举了物理沉积方法或化学沉积方法,更具体地,例举了真空沉积方法、喷射方法、离子电镀法、激光去除法、热CVD(化学气相沉积)法、等离子体化学气相沉积法等。

[0088] 此外,负极活性材料层可具有多颗粒形式。可通过一个沉积步骤形成负极活性材料来具有单层结构,或者可通过多个沉积步骤形成来在颗粒中具有多层结构。然而,在沉积期间通过伴随高热的蒸气方法形成负极活性材料,以避免负极集流体1遭受热破坏的情况下,负极活性材料优选地具有多层结构。因为当沉积负极活性材料的步骤被分为多次执行时(负极活性材料连续地形成或被沉积),与沉积步骤仅执行一次的情况相比,减小了负极集流体1暴露给高热的时间。

[0089] 特别地,负极活性材料优选地包括氧作为一种元素。这是因为避免了负极活性材料层2的膨胀和收缩。在负极活性材料层2中,至少一部分氧优选地与一部分硅结合。这种情况下,氧和硅的结合可处于硅氧化物、硅二氧化物、或任何其它亚稳状态。

[0090] 负极活性材料中的氧含量优选地在3at%到40at%(含两 endpoints)的范围之内,因为可获得更好的效果。更具体地,当氧含量小于3at%时,存在不能充分避免负极活性材料层2膨胀及收缩的可能,当氧含量大于40at%时,存在阻抗增加太多的可能。在电化学设备中通过电解质溶液使用负极的情况中,在负极活性材料中不包括通过分解电解质溶液而形成的涂层。换句话说,在通过计算确定了负极活性材料中的氧含量的情况下,在上述涂层中不包括氧。

[0091] 例如,在通过气相方法形成负极活性材料的情况下,可通过向室内连续引入氧气来形成包括氧的负极活性材料。特别地,在仅通过引入氧气不能获取包含期望氧含量的情况下,可向室内引入液体(例如水气等)作为氧的供应源。

[0092] 此外,负极活性材料优选地包括从铁、钴、镍、钛、铬及钼组成的组中选择的至少一种金属元素。因为改进了负极活性材料中的键联,避免了负极活性材料层 2 的膨胀及收缩,减小了负极活性材料的阻抗。负极活性材料中金属元素的含量是可以自由设定的。然而,在电池中使用负极的情况下,当金属元素的含量太大以致于不能获得期望的电池容量时,需要提高负极活性材料层 2 的厚度,从而负极活性材料层 2 可能从负极集流体 1 剥离,或者负极活性材料层 2 可能破裂。

[0093] 可使用蒸气源形成包括上述金属元素的负极活性材料,其中金属元素被混合,或者当通过蒸气方法作为气相方法来形成负极活性材料时,使用多组分的蒸气源。

[0094] 负极活性材料包括含氧区,含氧区在其厚度方向上含氧,并且含氧区内的氧含量优选地高于含氧区之外区域内的氧含量。因为可避免负极活性材料层 2 的膨胀及收缩。含氧区之外区域可包括或不包括氧。含氧区之外的区域包括氧的情况下,含氧区之外区域内的氧含量小于含氧区内的氧含量。

[0095] 这种情况下,为了避免负极活性材料层 2 的膨胀及收缩,优选地含氧区之外的区域包括氧,并且负极活性材料包括第一含氧区(具有较低氧含量的区域)和第二含氧区,第二含氧区具有高于第一含氧区的氧含量(具有较高氧含量的区域)。这种情况下,第二含氧区优选地夹在第一含氧区之间,更优选地,第一含氧区和第二含氧区交替叠加。因而可获得更好的效果。第一含氧区内的氧含量优选地尽可能低,以及例如,第二含氧区内的氧含量等于在上述负极活性材料包括氧的情况下的氧含量。

[0096] 可通过向室内间断引入氧气形成包括第一和第二含氧区的负极活性材料,或者在通过例如气相方法形成负极活性材料的情况下,改变引入到室内的氧气量。在仅通过氧气没有获得期望氧含量的情况下,可向室内引入液体(例如水气等)。

[0097] 第一和第二含氧区内的氧含量可彼此明确地相同或不同。特别地,在上述引入氧气量连续变化的情况下,氧含量也会连续变化。在引入的氧气量间断变化的情况下,第一和第二含氧区成为所谓的“层”,在引入的氧气量连续变化的情况下,第一和第二含氧区是除“层”之外的“薄片(laminar)”。后者的情况中,负极活性材料中的氧含量分布,同时氧含量重复地上下变化。这种情况下,氧含量优选地在第一和第二含氧区之间逐步或连续变化。当氧含量迅速变化时,离子扩散会下降或阻抗会增加。

[0098] 参考图 2A 及 2B 到 7,以下将描述在颗粒的负极活性材料在其颗粒中具有多层结构的情况下,负极的电极反应之前及之后的具体结构。此外,稍后描述的“电极反应之后”指的是在至少一个电极反应发生之后的状态。

[0099] 图 2A 和 2B 表示了电极反应之前负极的放大截面图,图 2A 表示了扫描电子显微镜(SEM)照片(二次电子图像),图 2B 表示了图 2A 所示 SEM 图像的示意图。图 2A 和 2B 表示了负极活性材料具有多层结构、且负极活性材料层 2 不包括例如含氧化物薄膜的嵌入材料的情况。

[0100] 电极反应之前,如图 2A 和 2B 所示,负极活性材料包括多个颗粒(负极活性材料颗粒 201),负极活性材料包括多个孔 202。更具体地,在负极集流体 1 的粗糙表面上,存在多

个凸起（例如电解处理形成的细微颗粒）。这种情况下，通过气相方法等将负极活性材料多次沉积在负极集流体 1 的表面上，从而在上述凸起的每一个上在厚度方向上逐步生成负极活性材料颗粒 201。由于多个负极活性材料颗粒 201 的紧密涂覆的结构、多层结构和表面结构，形成了多孔 202。

[0101] 孔 202 包括三种，即通过形成原因分类的孔 202A、202B 和 202C。孔 202A 是负极活性材料颗粒 201 之间形成的空隙，负极活性材料颗粒 201 生长在负极集流体表面上存在的每个凸起上。孔 202B 是小断株形 (stubble-shaped) 凸起（未示）之间形成的空隙，小断株形凸起形成在负极活性材料颗粒 201 的表面上。孔 202B 可形成在负极活性材料颗粒 201 的整个暴露表面上，或负极活性材料颗粒 201 的一部分暴露表面上。由于负极活性材料颗粒 201 具有多层结构，孔 202C 是多层结构的层间的空隙。上述小断株形凸起形成在每个负极活性材料颗粒 201 形成中的负极活性材料颗粒 201 的表面上，因而孔 202B 不仅在负极活性材料颗粒 201 的暴露表面（外部表面）上，还在层之间。孔 202 可包括由于除上述形成原因之外的任何其它原因而形成的任何其它孔。

[0102] 图 3A 和 3B 表示分别对应于图 2A 和 2B，在电极反应之前负极的其它截面图。图 3A 和 3B 中，表示了负极活性材料层 2 包括不与电极反应物合成合金的金属材料作为嵌入材料的情况。如图 3A 和 3B 所示，当形成了多个负极活性材料颗粒 201 后通过液相方法形成金属材料 203 时，金属材料 203 侵入到孔 202 中。换句话说，金属材料 203 侵入到相邻的负极活性材料颗粒 201 之间的空隙（孔 202A）中、负极活性材料颗粒 201 表面上形成的小断株形凸起之间的空隙（孔 202B）中、以及负极活性材料颗粒 201 之间的空隙（孔 202C）中。图 3A 和 3B 中，在最外层中的负极活性材料颗粒 202 的表面周围对金属材料 203 打点，表示在点出金属材料 203 的位置上存在上述小凸起。

[0103] 如图 2A、2B、3A 及 3B 所示，在颗粒负极活性材料在其颗粒中具有多层结构的情况下，多孔 202 包括孔 202A、202B 和 202C。另一方面，在颗粒负极活性材料在其颗粒中不具有多层结构（即具有单层结构的情况下），没有形成孔 202C，因而多孔 202 仅包括孔 202A 和 202B。

[0104] 尽管在此没有参考附图给出特别说明，但在取代金属材料的情况下，通过液相沉积方法等形成含氧化物薄膜，含氧化物薄膜沿负极活性材料颗粒 201 的表面生长，从而含氧化物薄膜被优先侵入到孔 202B 和 202C 中。这种情况下，当沉积时间增加时，含氧化物薄膜被侵入到孔 202A 中。此外，在通过沉浸方法等形成氟树脂的情况下，如金属材料的情况，氟树脂容易被侵入到孔 202A、202B 和 202C 中，并且当沉浸时间增加时，氟树脂更容易被侵入到孔 202B 和 202C 中。

[0105] 图 7 表示了电极反应之前和之后侵入水银量中变化速率的分布，横轴表示孔 202 的直径 (nm)，竖轴表示侵入到多孔 202 中水银量的变化速率。当在电极反应之前测量到侵入多孔 202 中的水银量 V，同时水银空隙率计增加压力 P 时，侵入水银量的变化速率 ($\Delta V / \Delta P$) 如图 7 中附图标记 7A (虚线) 所示分布。侵入水银量的变化速率分布为使得水银空隙率计可测量的从 3nm 到 100000nm (含两 endpoint) 范围中具有两个峰值 P1 和 P2。宽直径侧上的峰值 P1 主要由于孔 202A 的存在而形成，形成峰值 P1 的直径范围大约从 50nm 到 3000nm (含两 endpoint)。另一方面，窄直径侧上的峰值 P2 主要由于孔 202B 和 202C 的存在而形成，形成峰值 P2 的直径范围大约从 3nm 到 50nm (含两 endpoint)。在峰值 P1 的变化速率为 1

的条件下,图 7 所示的侵入水银量的变化速率 (7A) 是归一化值。

[0106] 图 4A 和 4B 到 6A 和 6B 表示了电极反应之后负极活性材料层 2 的颗粒结构。其中图 4A 和 4B 表示了表面颗粒结构,图 5A 和 5B 表示了截面颗粒结构。图 4A 和 5A 表示了 SEM 照片,图 4B 和 5B 表示了图 4A 和 5A 中所示 SEM 图像的示意图。图 6A 和 6B 表示了图 4A 和 4B 中所示一部分颗粒结构的放大图,图 6A 表示了扫描离子显微镜 (SIM) 照片,图 6B 表示了图 6A 所示 SIM 图像的示意图。在图 4A 和 4B 到 6A 和 6B,表示了负极活性材料具有单层结构的情况。

[0107] 如图 4A 和 4B 到 6A 和 6B 所示,在负极活性材料层 2 中,在电极反应之后,多个初级颗粒 204 形成了二次颗粒 205 和分离颗粒 206。更具体地,在图 4A 所示 SEM 照片中,对应于图 4B 中阴影部分的部分是二次颗粒 205,二次颗粒 205 中的颗粒物质是初级颗粒 204。在图 5A 所示 SEM 照片中,对应于图 5B 中阴影部分的部分是初级颗粒 204 (具有单层结构的负极活性材料)。通过在负极活性材料层 2 厚度方向上具有深度的凹槽 203,在负极活性材料层 2 的平面内方向上分离二次颗粒 205。此时,如图 5A、5B、6A 及 6B 所示,初级颗粒 204 不是简单地彼此相邻,而是至少某些初级颗粒被粘连在一起而形成二次颗粒 205,凹槽 203 几乎到达负极集流体 1。凹槽 203 的深度例如 5 μm 或更多。通过电极反应 (在电池中使用负极的情况下为充放电反应) 形成凹槽 203,凹槽 203 不沿初级颗粒 204 形成,而是在负极活性材料层 2 的厚度方向上基本线性地形成。因而,如图 4A、4B、6A 及 6B 所示,某些初级颗粒 204 被凹槽 203 分离而形成分离颗粒 206。在图 6A 所示 SIM 照片中,对应于图 6B 所示阴影部分的部分是分离颗粒 206。

[0108] 通过图 4A 及 5A 所示 SEM 或通过图 6A 所示 SIM 可观察这些颗粒结构。此外,优选地通过聚焦光束 (FIB) 或超薄切片机切割负极活性材料层,从而形成要观察的部分。

[0109] 像在电极反应之前测量侵入水银量中变化速率那样,通过水银空隙率计在电极反应之后测量侵入水银量的变化速率时,侵入水银量的变化速率如图 7 中所示的附图标记 7B (实线) 所示分布。侵入水银量的变化速率分布为使得在可测量的从 3nm 到 100000nm (含两端点) 直径范围之内具有一个峰值 P3。峰值 P3 主要由于凹槽 203 的存在而形成,存在峰值 P3 的直径范围如上所述,从 200nm 到 15000nm (含两端点)。在峰值 P3 的变化速率为 1 的条件下,侵入水银量的变化速率 (7B) 是归一化的值。

[0110] 如图 7 所示,在电极反应之前和之后,侵入水银量的变化速率分布改变的原因是,电极反应改变了负极活性材料层 2 的内部结构。更具体地,充放电期间,根据负极活性材料层 2 的膨胀及收缩通过压力动态改变负极活性材料层 2 的颗粒结构,在电化学设备中通过电解质溶液使用负极的情况下,形成所谓的 SEI (固体电解界面) 薄膜,从而孔 202A 到 202C 容易地填充。当形成例如上述含氧化物薄膜的嵌入材料时,这种趋势更加明显。此外,在充放电期间,多个初级颗粒 204 被聚合以形成二次颗粒 205 (包括分离颗粒 206),从而具有比孔 202A 更大直径的凹槽 203 是相应地新形成的。上述“SEI 薄膜”是在电解质溶液中开始充电期间,当在负极活性材料和电解质溶液之间发生不可逆反应时,在负极和非水溶基电解质溶液之间形成的薄膜。SEI 薄膜在负极和电解质溶液之间形成具有电极反应离子传导性的稳定界面,并在负极和电解质溶液之间不具有导电性,SEI 薄膜包括电解质溶液的分解产品。

[0111] 可通过以下步骤制造负极,例如:

[0112] 首先,准备了负极集流体 1 之后,如果必要,对负极集流体 1 的表面进行粗糙化处理。这种情况下,可使用已经粗糙化的负极集流体 1。

[0113] 接下来,通过气相方法等将作为负极活性材料的硅沉积在负极集流体 1 上,从而形成负极活性材料层 2。在沉积了负极活性材料的情况下,可通过一个沉积步骤形成负极活性材料以具有单层结构,或者可通过多个沉积步骤形成负极活性材料以具有多层结构。在通过气相方法形成负极活性材料以具有多层结构的情况下,可在相对于蒸气源前后移动负极集流体 1 时连续沉积硅,或者可在负极集流体 1 相对于蒸气源固定时连续沉积硅,并且闸门重复打开及关闭。在形成了负极活性材料层 2 的情况下,如果必要,可通过液相方法等形成嵌入材料,例如含氧化物薄膜,不与电解反应物或氟树脂合成合金的金属材料。

[0114] 最后,执行至少一个电极反应,从而在负极活性材料层 2 上形成由凹槽 203 分离的多个二次颗粒 205(包括分离颗粒 206)。这种情况下,在电极反应之后,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量是 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更少,由水银空隙率计测量到的侵入多个孔中的水银量的变化速率在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围中具有峰值。因而,完成了负极。

[0115] 在制造了负极的情况下,例如,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量,或者侵入水银量的变化速率在其上具有峰值的直径,可通过下述方法调整的。

[0116] 为了调整每单位重量硅的小孔组的测定体积容量,在形成了例如含氧化物薄膜的嵌入材料的情况下,改变形成时间。形成时间是指在通过液相沉积方法形成含氧化物薄膜的情况下的沉积时间、在通过电镀方法形成金属材料的情况下的电镀时间、以及在通过沉浸方法形成氟树脂的情况下的沉浸时间。任何情况下,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量可根据形成时间改变。

[0117] 另一方面,为了调整侵入水银量的变化速率在其上具有峰值的直径,例如二氧化碳气或惰性气体的各种其它气体被引入到室内,以及改变引入的气体量。此外,在通过气相方法沉积负极活性材料的情况下,改变基底温度。进一步,在负极集流体 1 相对于蒸气源移动的同时沉积负极活性材料的情况下,改变负极集流体 1 的移动速度。任何情况下,侵入水银量的变化速率在其上具有峰值的直径可根据引入的气体量、基底温度或负极集流体 1 的移动速度而改变。

[0118] 负极中,在包括硅的负极活性材料具有多孔的情况下,在电极反应之后,每单位重量硅的小孔组(直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)的孔组)的测定体积容量是 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更少,水银空隙率计测量到的侵入到孔中的水银量变化速率分布为在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围中具有峰值。这种情况下,与每单位重量硅的小孔组的测定体积容量以及侵入水银量的变化速率在其上具有峰值的直径在所述范围之外的情况相比,即使在电极反应期间的情况下,负极活性材料也具有高活性,并容易被膨胀及收缩,负极活性材料不容易与另一材料反应,并且负极活性材料层 2 不容易从负极集流体 1 剥离。因此,该负极有助于改进使用负极的电化学设备的循环特性。

[0119] 特别地,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量以及侵入水银量的变化速率在其上具有峰值的直径分别在 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更少的范围内及范围从 700nm 到 12000nm(含两 endpoints),更具体地分别为 $0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及在 1000nm 到 10000nm(含两 endpoints)的范围内,可改善循环特性。

[0120] 此外,当孔中包括诸如含氧化物薄膜的嵌入材料、不与电极反应物合成合金的金属材料或氟树脂时,即使在每单位重量硅的小孔组的测定体积容量固有地在上述范围之外的情况下,小孔组的测定体积容量可容易地控制在所述范围之内。这种情况下,当通过诸如液相沉积方法的液相方法形成含氧化物薄膜时,或者当通过诸如电解电镀方法的液相方法形成不与电极反应物合成合金的金属材料时,或者当通过诸如沉浸方法的液相方法形成氟树脂时,嵌入材料容易被侵入到孔中,从而可获得更好的效果。

[0121] 在花费时间形成上述嵌入材料的情况下,当制造负极的时间减少并强调生产效率改进时,每单位重量硅的小孔组的测定体积容量优选地在上述范围内尽可能地大,更具体地,测定体积容量优选地为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少。

[0122] 特别地,当负极活性材料包括氧,并且负极活性材料中的氧含量在 $3\text{at}\%$ 到 $40\text{at}\%$ (含两 endpoints) 的范围内时,或者当负极活性材料包括从铁、钴、镍、钛、铬及钼组成的组中选择的至少一种金属元素时,或者当负极活性材料颗粒在其厚度方向上包括含氧区(其中氧含量高于该区域之外区域的包括氧的区域)时,循环特性可进一步改进。

[0123] 此外,当通过电解处理形成的细微颗粒对面对负极集流体 1 的负极活性材料层 2 的表面进行粗糙化时,可改进负极集流体 1 和负极活性材料层 2 之间的粘连。这种情况下,当负极集流体 1 表面的粗糙轮廓 R_z 的十点高度在从 $1.5\mu\text{m}$ 到 $6.5\mu\text{m}$ (含两 endpoints) 的范围内时,循环特性可进一步改进。

[0124] 接下来,以下将描述上述负极的应用实例。作为电化学设备的例子使用了电池,并如下所述在电池中使用所述负极。

[0125] 第一电池

[0126] 图 8 和 9 表示了第一电池的截面图,图 9 表示了沿图 8 的 IX-IX 线的截面图。在此所述的电池例如是锂离子二次电池,其中基于作为电极反应物的锂的插入和提取表示负极 22 的容量。

[0127] 二次电池包含在电池罐 11 中具有水平线圈配置的电池元件 20。

[0128] 电池罐 11 例如是棱柱形包装构件。使用棱柱形包装罐 11 的电池结构称为棱柱类型。如图 9 所示,在棱柱形包装构件中,纵向上的截面具有矩形或基本矩形(包括部分曲线),棱柱形包装构件不仅形成具有矩形的棱柱形电池,还形成具有椭圆形的棱柱形电池。换句话说,棱柱形包装构件是船形构件,具有矩形闭合端或椭圆闭合端,以及通过矩形或用直线连接弧而形成的基本矩形(椭圆)的开口。图 9 中,表示了具有矩形截面的电池罐 11。

[0129] 电池罐 11 由例如包括铁或铝 (Al) 或其合金的材料制成,并可具有电极终端的功能。这种情况下,为了在充放电期间通过使用电池罐 11 的硬度(抗变形)而避免二次电池膨胀,比铝更硬的铁是优选的。在铁制成电池罐 11 的情况下,例如,可通过镍等对铁进行电镀。

[0130] 此外,电池罐 11 具有包含开口端及闭合端的中空配置,绝缘板 12 和电池盖 13 连接到开口端,电池罐 11 被密封。绝缘板 12 在与电池元件 20 的外围线圈表面垂直方向上,布置在电池元件 20 和电池盖 13 之间,绝缘板 12 由例如聚丙烯等制成。电池盖 13 由例如与电池罐 11 相同的材料制成,并具有以相同方式作为电极终端的功能。

[0131] 作为正极端的端板 14 布置在电池盖 13 的外侧,并且端板 14 通过绝缘罩 16 与电池盖 13 电绝缘。绝缘罩 16 由例如聚丁烯对苯二酸酯等制成。此外,在电池盖 13 的中心周

围提供通孔,正极针 15 插入到该通孔中,从而电连接到端板 14,并通过垫圈 17 与电池盖 13 电绝缘。盖垫圈 17 由例如绝缘材料制成,其表面由沥青涂覆。

[0132] 分裂阀 18 和注射孔 19 布置在电池盖 13 的边缘周围。分裂阀 18 电连接到电池盖 13,当二次电池的内部压力增加到某个程度或由于内部短路或外部应用的热而更高时,分裂阀 18 与电池盖 13 分离以释放内部压力。注射孔 19 由密封构件 19A 填充,密封构件 19A 由例如不锈钢球制成。

[0133] 通过隔离物 23 分层正极 21 和负极 22 以形成电池元件 20,其间有螺旋线圈,并根据电池罐 11 的形状具有平面形状。由铝等制成的正极导线 24 连接到正极 21 的末端(例如内部末端),由镍等制成的负极导线 25 连接到负极 22 的末端(例如外部末端)。正极导线 24 被焊接到正极针 15 的末端以电连接到端板 14,负极导线 25 被焊接并电连接到电池罐 11。

[0134] 通过在条形正极集流体 21A 的两侧布置正极活性材料层 21B 形成正极 21。可仅在正极集流体 21A 的一侧形成正极活性材料层 21B。正极集流体 21A 由例如诸如铝、镍或不锈钢等材料制成。正极活性材料层 21B 包括能够插入提取锂作为正极活性材料的一种、两种或多种材料,并且如果必要,可包括诸如粘合剂或电导体的任何其它材料。

[0135] 由于所述材料能够插入和提取锂,含锂化合物是优选的,因为可获得高能量密度。含锂化合物的例子包括包含锂及过渡金属元素的复合氧化物,以及包含锂及过渡金属元素的磷酸盐氧化物,特别地,作为过渡金属元素,优选地包括从钴、镍、锰及铁组成的组中选择的至少一种,因为可获得更高电压。复合氧化物或磷酸盐氧化物优选地由例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在化学式中,M1 及 M2 表示一种或多种过渡金属元素。 x 及 y 的值依赖于电池的充放电状态,通常分别在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 及 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围之内。

[0136] 包括锂及过渡金属元素的锂复合氧化物的例子包括锂钴复合氧化物(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($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2 (v+w < 1)$)、具有尖晶石结构等的锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4)。其中,包括镍的复合氧化物是优选的。因为可获得高容量,并可获得较高的循环特性。包括锂及过渡金属元素的磷酸盐化合物的例子包括锂铁磷酸盐化合物(LiFePO_4)、锂铁锰磷酸盐化合物($\text{LiFe}_{(1-u)}\text{Mn}_u\text{PO}_4 (u < 1)$)等。

[0137] 除了上述材料,至于能够插入及提取锂的材料,例如例举了氧化物,诸如钛氧化物、钒氧化物或二氧化物、诸如铁二硫化物及钛二硫化物的二硫化物、或钼硫化物、诸如碲硫化物的硫属化物、或诸如聚阴离子或聚噻吩的传导聚合体。

[0138] 负极 22 具有与上述负极相同的配置,并通过在条形负极集流体 22A 的两侧布置负极活性材料层 22B 来形成。负极集流体 22A 和负极活性材料层 22B 的配置分别与上述负极集流体 1 和负极活性材料层 2 的配置相同。负极 22 中,能够插入和提取锂的负极活性材料的充电容量优选地大于正极 21 的充电容量。

[0139] 隔离物 23 在正极 21 和负极 22 之间隔离,从而锂离子从那里通过,同时避免了由于正极 21 和负极 22 之间接触导致的电流短路。隔离物 23 由例如合成树脂的多孔薄膜制成,例如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯、多孔性陶瓷薄膜等,隔离物 23 可具有其中层压两种或多种多孔薄膜的配置。

[0140] 隔离物 23 被注入例如液体电解质的电解质溶液。电解质溶液包括溶剂及溶剂中

溶解的电解盐。

[0141] 溶剂包括例如一种、两种或多种非水溶剂,例如有机溶剂。非水溶剂的例子包括碳基溶剂,例如乙烯碳、丙烯碳、丁烯碳、二甲基碳、二乙基碳、乙烯甲基碳及甲基丙基碳。因为可获得较高的容量特性、存储特性及循环特性。其中,作为溶剂,高粘性及低粘性溶剂的混合物是优选的,高粘性溶剂例如乙烯碳或丙烯碳,低粘性溶剂例如二甲基碳、乙烯甲基碳或二乙基碳。因为提高了电解盐的离解性质及离子活性,从而可获得更好的效果。

[0142] 此外,溶剂优选地包括一种、两种或多种卤化碳。因为在负极 22 的表面上形成包括卤素的稳定涂层,从而避免了电解质溶液分解,因而改进了循环特性。关于卤化碳,氟化碳是优选的,二氟乙烯碳比一氟乙烯碳更加优选,因为可获得更好的效果。作为氟化碳,例如引用了例如 4- 氟 -1,3- 二氧戊环 -2-1 等,关于二氟乙烯碳,引用了例如 4,5- 二氟 -1,3- 二氧戊环 -2-1 等。

[0143] 进一步,溶剂优选地包括一种、两种或多种包括例如不饱和键的循环碳,因为可改进循环特性。包括不饱和键的循环碳的例子包括次亚乙烯基碳、乙烯乙烯基碳等。

[0144] 此外,溶剂优选地包括一种、两种或多种磺内酯。因为可改进循环特性,避免二次电池的膨胀及收缩。磺内酯的例子包括 1,3- 丙烯磺内酯等。

[0145] 进一步,溶剂优选地包括一种、两种或多种酸酐。因为可改进循环特性。酸酐的例子包括丁二酸酐、戊二酸酐、顺丁烯二酸酐、磺基苯酸酐、磺酸丙酸酐、磺酸丁酸酐、乙烷二磺酸酐、丙烷二磺酸酐、苯二磺酸酐等。其中,磺基苯酸酐或磺酸丙酸酐是优选的。因为可获得高效果。溶剂中酸酐的内容优选地在 0.5wt% 到 3wt% (含两 endpoint) 的范围之内。

[0146] 电解盐包括一种、两种或多种轻金属盐,例如锂盐。锂盐的例子包括锂六氟磷酸盐 (LiPF_6)、锂高氯酸盐 (LiClO_4)、锂六氟砷酸盐 (LiAsF_6) 等。因为可获得较高的容量特性、存储特性及循环特性。其中,锂六氟磷酸盐是优选的,因为减小了内部阻抗,从而可获得更好的效果。

[0147] 电解质溶液优选地包括含有硼及氟的化合物,因为可改进循环特性,避免二次电池的膨胀。含有硼及氟的化合物的例子包括锂四氟硼酸盐等。

[0148] 溶剂中电解盐的内容例如在 0.3mol/g 到 3.0mol/g (含两 endpoint) 的范围之内,因为可获得更高的容量特性。

[0149] 当二次电池充电时,例如从正极 21 提取锂离子,并通过注入隔离物 23 的电解质溶液插入到负极 22。另一方面,当二次电池放电时,从负极 22 提取锂离子,并通过注入隔离物 23 的电解质溶液插入到正极 21 中。

[0150] 可通过以下步骤制造二次电池,例如:

[0151] 首先,形成正极 21。在正极活性材料、粘合剂及电导体被混合以形成正极混合物后,正极混合物被分散在有机溶剂中以形成糊形正极混合浆。接下来,正极混合浆通过使用刮墨刀、棒涂胶机等被均匀施加于正极集流体 21A 的两侧,以及正极混合浆被干燥。最后,通过滚压机等在加热(如果必要)的同时模压该正极混合浆,从而形成正极活性材料层 21B。这种情况下,可重复多次模压。

[0152] 接下来,通过与上述形成负极的步骤相同的步骤在负极集流体 22A 的两侧形成负极活性材料层 22B,从而形成负极 22。

[0153] 接下来,正极 21 和负极 22 用于装配二次电池。首先,正极导线 24 和负极导线 25

分别通过焊接被连接到正极集流体 21A 和负极集流体 22A。接下来,正极 21 和负极 22 以隔离物 23 层压,其间形成分层,该分层在纵向上螺旋卷绕,然后该分层被铸模成平面形状以形成电池元件 20。接下来,在电池罐 11 中包含电池元件 20 之后,绝缘板 12 被布置在电池元件 20 上。接下来,在正极导线 24 和负极导线 25 通过焊接被分别连接到正极针 15 和电池罐 11 之后,电池盖 13 通过激光焊接被连接到电池罐 11 的开口端。最后,电解质溶液通过注射孔 19 被注射到电池罐 11 内,从而隔离物 23 被注入了电解质溶液,然后注射孔 19 被密封构件 19A 填充。因而,完成了图 8 和 9 所示的二次电池。

[0154] 在棱柱二次电池中,负极 22 具有与上述负极相同的配置,因而可改进循环特性。这种情况下,在负极 22 包括有利于提高容量的硅的情况下,改进了循环特性,从而可获得比负极包括诸如碳材料的其它负极材料的情况更好的效果。

[0155] 特别地,在电池罐 11 由硬金属制成的情况中,与电池罐 11 由软薄膜制成的情况相比,负极 22 不容易由于负极活性材料层 22B 的膨胀及收缩而毁坏。因此,可改进循环特性。这种情况下,当电池罐 11 由比铝更硬的铁制成时,可获得更好的效果。

[0156] 除上述效果之外,二次电池的效果与上述负极的效果相同。

[0157] 第二电池

[0158] 图 10 和 11 表示了第二电池的截面图,图 11 表示了图 10 所示的螺旋卷绕电极体 40 一部分的放大图。所述二次电池是像第一电池一样的锂离子二次电池,并包括螺旋卷绕的电极体 40,其包括隔离物 43 位于其中的螺旋卷绕的正极 41 和负极 42,以及一对绝缘板 32 和 33 在基本中空的圆柱形电池罐 31 中。包括圆柱电池罐 31 的电池结构称为圆柱型。

[0159] 电池罐 31 由与第一电池中的电池罐 11 相同的材料制成,电池罐 31 的末端闭合,其另一端打开。螺旋卷绕的电极体 40 夹在绝缘板对 32 和 33 之间,绝缘板对 32 和 33 被布置为与外围卷绕表面垂直的方向上伸展。

[0160] 在电池罐 31 的开口端,通过垫圈 37 的堵塞来装配电池盖 34、安全阀机构 35 和布置在电池盖 34 内侧的正温度系数装置 (PTC 装置) 36。从而,电池罐 31 的内部密封。电池盖 34 由例如与电池罐 31 相同的材料制成。安全阀机构 35 通过 PTC 设备 36 电连接到电池盖 34。在安全阀机构 35 中,当二次电池中的内部压力由于内部短路或外部加热而增加到某程度或更高时,圆板 35A 被翻开,从而解除电池盖 34 和螺旋卷绕电极体 40 间的电连接。当温度升高时,PTC 装置 36 通过增加阻抗来限制电流,避免由于大电流引起非正常的热量产生。垫圈 37 由例如绝缘材料制成,其表面涂有沥青。

[0161] 例如,中央针 44 可被插入到螺旋卷绕电极体 40 的中心。在螺旋卷绕电极体 40 中,由铝等制成的正极导线 45 连接到正极 41,由镍等制成的负极导线 46 连接到负极 42。正极导线 45 被焊接到安全阀机构 35,从而电连接到电池盖 34,负极导线 46 被焊接并电连接到电池罐 31。

[0162] 通过在条形正极集流体 41A 的两侧布置正极活性材料层 41B 形成正极 41。负极 42 具有与上述负极相同的配置,并通过例如在条形负极集流体 42A 的两侧布置负极活性材料层 42B 形成。正极集流体 41A、正极活性材料层 41B、负极集流体 42A、负极活性材料层 42B 及隔离物 43 的结构以及电解质溶液的成分分别与第一电池中的正极集流体 21A、正极活性材料层 21B、负极集流体 22A、负极活性材料层 22B 及隔离物 23 的结构及电解质溶液的成分相同。

[0163] 当二次电池被充电时,例如,从正极 41 提取锂离子,并通过电解质溶液插入到负极 42 中。另一方面,当二次电池被放电时,例如,从负极 42 提取锂离子,并通过电解质溶液插入到正极 41 中。

[0164] 可通过以下步骤制造二次电池,例如:

[0165] 首先,通过与上述第一电池中形成正极 21 和负极 22 相同的步骤,形成在正极集流体 41A 的两侧布置正极活性材料层 41B 的正极 41,和在负极集流体 42A 的两侧布置负极活性材料层 42B 的负极 42。接下来,正极导线 45 被焊接到正极 41,负极导线 46 被焊接到负极 42。然后,正极 41 和负极 42 螺旋卷绕,隔离物 43 位于其间,以形成螺旋卷绕电极体 40,正极导线 45 的末端被焊接到安全阀机构 35,负极导线 46 的末端被焊接到电池罐 31,然后夹在绝缘板对 32 和 33 间的螺旋卷绕电极体 40 被包含在电池罐 31 中。接下来,电解质溶液被注入到电池罐 31 中,从而隔离物 43 被注入了电解质溶液。最后,电池盖 34、安全阀机构 35 和 PTC 设备 36 通过垫圈 37 的堵塞被固定在电池罐 31 的开口端中。从而,完成了图 10 和 11 所示的二次电池。

[0166] 在圆柱二次电池中,负极 42 具有与上述负极相同的配置,从而可改进循环特性。除上述效果之外,二次电池的效果与第一电池的效果相同。

[0167] 第三电池

[0168] 图 12 表示了第三电池的分解透视图,图 13 表示了沿图 12 的 XIII-XIII 线的放大截面图。该电池例如是如上述第一电池情况的锂离子二次电池,该电池中,正极导线 51 和负极导线 52 所附着的螺旋卷绕电极体 50 被包含在薄膜形封装构件 60 中。包括封装构件 60 的电池结构是所谓的层压薄膜型。

[0169] 例如在相同方向上从封装构件 60 内部向外部牵拉正极导线 51 和负极导线 52,其每一个具有薄片形或网孔形。正极导线 51 由例如诸如铝的金属材料制成,负极导线 51 由例如诸如铜、镍或不锈钢的金属材料制成。

[0170] 封装构件 60 由例如包括尼龙薄膜的铝层压薄膜、铝箔及聚乙烯薄膜按照该顺序粘合制成。封装构件 60 被布置为每个封装构件 60 的聚乙烯薄膜面对螺旋卷绕电极体 50,以及两个矩形铝层压薄膜的边缘部分通过熔合连接或粘合剂相互粘附。

[0171] 粘附薄膜 61 被插入在封装构件 60 及正极导线 51 和负极导线 52 之间,用于避免外部空气进入。粘附薄膜 61 由例如粘附到正极导线 51 和负极导线 52 的材料制成。该种材料的例子包括聚烯烃树脂,例如聚乙烯、聚丙烯、改良聚乙烯、改良聚丙烯。

[0172] 此外,封装构件 60 可由具有任何其它配置的层压薄膜制成,诸如聚丙烯的聚合物薄膜或金属薄膜代替上述铝层压薄膜。

[0173] 通过以隔离物 55 和电解液 56 位于其间而层压正极 53 和负极 54 来形成螺旋卷绕电极体 50,然后对其螺旋卷绕,使用保护带 57 保护螺旋卷绕电极体 50 的最外层部分。

[0174] 通过在条形正极集流体 53A 的两侧布置正极活性材料层 53B 来形成正极 53。负极 54 具有与上述负极相同的配置,并通过在条形负极集流体 54A 的两侧布置负极活性材料层 54B 来形成负极 54。正极集流体 53A、正极活性材料层 53B、负极集流体 54A、负极活性材料层 54B 及隔离物 55 的结构分别与第一电池中正极集流体 21A、正极活性材料层 21B、负极集流体 22A、负极活性材料层 22B 及隔离物 23 的结构相同。

[0175] 电解液 56 包括电解质溶液和保持该电解质溶液的聚合体化合物,也称为凝胶体

电解液。凝胶体电解液是优选的,因为凝胶体电解液能够获得高离子传导性(例如室温上 1mS/cm 或更高),并避免液体泄漏。例如在正极 53 和隔离物 55 之间以及负极 54 与隔离物 55 之间布置电解液 56。

[0176] 聚合体化合物的例子包括聚丙烯腈、聚偏二乙烯氟化物、聚偏二乙烯氟化物和 polyhexafluoropyrene 的共聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙化烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烯、polyphosphazene、聚硅氧烷、多乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、苯乙烯-丁二烯橡胶、腈-丁二烯橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。可使用从其中选择的仅一种或多种的混合物。其中,聚丙烯腈、聚偏二乙烯氟化物、聚六氟丙化烯或聚环氧乙烷是优选的,因为它们是电化学稳定的。

[0177] 电解质溶液的成分与第一电池中电解质溶液的成分相同。然而,这种情况下的溶剂具有较宽的概念,不仅包括液体溶剂,还包括具有能够分离电解盐的离子传导性的溶剂。因此,在使用具有离子传导性的聚合体化合物的情况下,溶剂的概念中包括聚合体化合物。

[0178] 此外,代替其中聚合体化合物保持电解质溶液的凝胶体电解液 56,事实上使用该电解质溶液。这种情况下,隔离物 55 被注入该电解质溶液。

[0179] 当二次电池被充电时,例如从正极 53 提取锂离子,并通过电解液 56 插入到负极 54 中。另一方面,当二次电池被放电时,从负极 54 提取锂离子,并通过电解液 56 插入到正极 53 中。

[0180] 可通过下述 3 种制造方法制造包括凝胶体电解液 56 的二次电池,例如:

[0181] 第一种制造方法中,首先,通过与制造第一电池的方法中相同的步骤,在正极集流体 53A 的两侧上形成正极活性材料层 53B,从而形成正极 53,在负极集流体 54A 的两侧上形成负极活性材料层 54B,从而形成负极 54。接下来,通过准备包括电解质溶液的前体溶剂、聚合体化合物及溶剂,向正极 53 和负极 54 施加该前体溶剂,并挥发溶剂来形成凝胶体电解液 56。接下来,正极导线 51 和负极导线 52 分别被焊接到正极集流体 53A 和负极集流体 54A。接下来,其上形成电解液 56 的正极 53 和其上形成电解液 56 的负极 54 以隔离物 55 位于其间而层压成分层之后,该分层在纵向上螺旋卷绕,保护带 57 被粘合到分层的最外部分,从而形成螺旋卷绕电极体 50。最后,例如,螺旋卷绕电极体 50 夹在两个薄膜形封装构件 60 之间,封装构件 60 的边缘部分通过热熔化等互相粘附,以密封封装构件 60 中的螺旋卷绕电极体 50。这种情况下,粘附薄膜 61 被插入在正极导线 51 和负极导线 52 及封装构件 60 之间。从而,完成了图 12 和 13 中所示的二次电池。

[0182] 在第二制造方法中,首先,在正极导线 51 和负极导线 52 分别焊接到正极 53 和负极 54 之后,正极 53 和负极 54 以隔离物 55 位于其间而层压成分层,该分层是螺旋卷绕的,保护带 57 被粘合到该螺旋卷绕分层的最外部分,从而形成螺旋卷绕体作为螺旋卷绕电极体 50 的前体主体。接下来,该螺旋卷绕主体夹在两个薄膜形封装构件 60 之间,除一侧的边缘部分之外的封装构件 60 的边缘部分通过热熔化等被粘附,以形成袋状涂覆,从而螺旋卷绕主体被包括在封装构件 60 中。包括电解质溶液的电解液成分、作为聚合体化合物的单体及聚合引发剂、以及必要时的诸如聚合抑制剂的其它材料被准备,所述成分被注入到封装构件 60 中,然后通过热熔化粘合等密封封装构件 60 的开口部分。最后,通过加热聚合单体来形成聚合体化合物,从而形成凝胶体电解液 56。因此,完成了二次电池。

[0183] 在第三种制造方法中,如在第一种制造方法的情况下,形成螺旋卷绕主体,该螺旋

卷绕主体被包含在封装构件 60 中,除了使用两侧涂覆聚合体化合物的隔离物 55。作为施加到隔离物 55 的聚合体化合物,例如,包括偏二氟乙烯的聚合体作为一种成分,即例举了均聚物、共聚物、多成分共聚物等。更具体地,例举了聚偏二氟乙烯、包括偏二氟乙烯及六氟丙烷作为成分的二元共聚物、包括偏二氟乙烯及六氟丙烷及氯三氟乙烯作为成分的三重共聚物。聚合体化合物可包括除上述包括偏二氟乙烯作为成分的聚合物之外的其它聚合体化合物中的一种、两种或多种。接下来,在准备了电解质溶液之后,注入到封装构件 60 中,通过热熔化粘合等来密封封装构件 60 的开口部分。最后,封装构件 60 在被称重时被加热,从而隔离物 55 与正极 53 和负极 54 与其间的聚合体化合物紧密接触。从而,聚合体化合物被注入了电解质溶液,以及聚合体化合物被胶质化从而形成电解液 56,完成了二次电池。

[0184] 在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,改进了膨胀特性。此外,在第三种制造方法中,与第二种制造方法相比,作为聚合体化合物的材料的单体、溶剂等几乎不保持在电解液 56 中,并且形成聚合体化合物的步骤被控制的很好,从而获得了正极 53 和负极 54 及隔离物 55 与电解液 56 之间的充分粘附。

[0185] 在分层薄膜型二次电池中,负极 54 具有与上述负极相同的配置,从而可改进循环特性。分层型二次电池的功能及效果与第一电池相同。

[0186] 实例

[0187] 以下将详细描述本发明的特定实例。

[0188] 实例 1-1

[0189] 通过以下步骤制造图 12 和 13 所示的分层薄膜型二次电池。此时,分层薄膜型二次电池是锂离子二次电池,其中基于锂的插入和提取表示负极 54 的容量。

[0190] 首先,形成正极 53。在按照 0.5 : 1 的摩尔比例混合了锂碳 (Li_2CO_3) 和钴碳 (CoCO_3) 之后,在 900°C 的气体中对混合物加热 5 小时以获得锂-钴复合氧化物 (LiCoO_2)。接下来,在通过 91 份重的锂-钴复合氧化物作为正极活性材料之后,6 份重的石墨作为电导体,3 份重的聚偏二氟乙烯作为粘合剂被混合以形成正极混合物,正极混合物被沉积在 N-甲基-2-pyrrolidone 中以形成糊状正极混合浆。最后,在正极混合物被均匀施加于由条形铝箔(具有 12 μm 厚度)制成的正极集流体 53A 的两侧并被干化后,通过滚压机模压该正极混合浆从而形成正极活性材料层 53B。

[0191] 接下来,形成负极 54。首先,在准备了由电解液铜箔(具有 18 μm 厚度及 3.5 μm 粗糙轮廓 R_z 的十点高度)制成的负极集流体 54A 之后,通过电子束蒸气方法在负极集流体 54A 的两侧上沉积硅,从而形成多颗粒形式的负极活性材料,以具有单层结构(具有 7.5 μm 厚度)。在形成负极活性材料的情况下,作为偏转电子束蒸气源,使用了具有 99% 纯度的硅,以及氩气 (Ar)、二氧化碳气 (CO_2) 或氧气 (O_2) 被引入到室内。此时,引入的气体流量在从 $8.335 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ($= 5 \text{ sccm}$) 到 $833.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ($= 500 \text{ sccm}$) (含两 endpoints) 的范围内变化,硅沉积速率在从 1 nm/s 到 100 nm/s (含两 endpoints) 的范围内变化,基底温度在从 -40°C 到 80°C (含两 endpoints) 的范围内变化,负极集流体 54A 的移动速率必要时变化,从而侵入的水银量的变化速率在其上具有峰值的直径(以下称为“峰值直径”)是 200 nm 。在通过微晶学的水银空隙测定计 (AutoPore 9500 系列) 测量了侵入水银量的变化速率之后,从测量结果确定峰值直径。

[0192] 此后,通过液相沉积方法沉积氧化硅 (SiO_2) 来形成含氧化物薄膜,从而形成负极

活性材料层 54B。在形成了含氧化物薄膜的情况下,在作为阴离子捕集剂的易溶解类的同位氟被添加并与硅氟复合物混合形成混合物后,其上形成负极活性材料的负极集流体并沉浸在该混合物中,通过溶解类捕获从氟复合物产生的氟阴离子,从而在负极活性材料的表面上沉积氧。此时,氧的沉积时间(侵入到小孔中的含氧化物薄膜的量)被调整,每单位重量硅的小孔组(直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)的孔组)的测定体积容量(以下可简称为单位测定体积容量)为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过从其上形成负极活性材料和含氧化物薄膜的负极集流体 54A 的总重减去负极集流体 54A 的重量和含氧化物薄膜的重量所确定的值(硅的重量作为负极活性材料),以及上述水银空隙率计测量的侵入直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)的孔中的水银量的值(小孔组的测定体积容量),来确定单位测定体积容量。

[0193] 接下来,由铝制成的正极导线 51 被焊接到正极集流体 53A 的末端,由镍制成的负极导线 52 被焊接到负极集流体 54A 的末端。然后,在正极 53、通过在主要成分为多孔渗水聚丙烯制成的薄膜间夹入主要成分为多孔渗水聚乙烯制成的薄膜形成的 3 层结构聚合体隔离物 55(具有 23 μm 厚度)、负极 54 以及上述聚合体隔离物 55 以该顺序层压而形成分层,以及该分层在纵向上被螺旋卷绕之后,通过由粘附带制成的保护带 57 固定该分层的最外部分来形成螺旋卷绕主体作为螺旋卷绕电解体 50 的前体主体。接下来,在螺旋卷绕主体从外侧依序被夹在由层压薄膜(具有 100 μm 总厚度)制成的封装构件 60 之间后,该层压薄膜具有通过层压尼龙(具有 30 μm 厚度)、铝(具有 40 μm 厚度)及铸型聚丙烯(具有 30 μm 厚度)形成的 3 层结构,除一侧的边缘部分之外的封装构件 60 的边缘部分通过热熔化粘合被粘附来形成袋状涂覆,从而螺旋卷绕主体被包括在封装构件 60 中。接下来,从封装构件 60 的开口部分将电解质溶液注入到封装构件 60 中,隔离物 55 被注入电解质溶液,从而形成螺旋卷绕电极主体 50。为了形成电解质溶液,乙烯碳酸酯(EC)及二乙基碳酸酯(DEC)被混合来形成作为溶剂的混合物,锂六氟磷酸盐(LiPF_6)作为电解盐被溶解在溶剂中。此时,溶剂的成分具有 EC : DEC = 50 : 50 的重量比,电解盐的浓度是 1mol/kg 。

[0194] 最后,通过在真空中热熔化粘合来密封封装构件 60 的开口部分,从而完成分层薄膜型二次电池。

[0195] 当通过水银空隙测定计测量了侵入的水银量或侵入水银量的变化速率时,后述循环测试之后,在干燥空气中分解二次电池,负极 54 被取出,在使用丙烯碳酸酯和二甲基碳酸酯清理了负极 54 并在真空中干燥之后,负极 54 被分割成 $25\text{mm} \times 350\text{mm}$ 的大小来形成测量样本。

[0196] 实例 1-2 到 1-13

[0197] 除了峰值直径为 400nm(实例 1-2)、700nm(实例 1-3)、800nm(实例 1-4)、1000nm(实例 1-5)、3000nm(实例 1-6)、5000nm(实例 1-7)、7000nm(实例 1-8)、8000nm(实例 1-9)、9000nm(实例 1-10)、10000nm(实例 1-11)、12000nm(实例 1-12)或 15000nm(实例 1-13)之外,通过与实例 1-1 相同的步骤形成二次电池。

[0198] 比较例 1-1 到 1-4

[0199] 除了峰值直径为 50nm(比较例 1-1)、100nm(比较例 1-2)、17000nm(比较例 1-3)或 20000nm(比较例 1-4)之外,通过与实例 1-1 相同的步骤形成二次电池。

[0200] 当确定了实例 1-1 到 1-13 及比较例 1-1 到 1-4 的二次电池的循环特性时,获得表 1 及图 14 所示的结果。

[0201] 为了确定循环特性,通过执行以下步骤来执行循环测试,从而每个二次电池的放电容量保留比。首先,为了稳定二次电池的电池状态,在 23℃ 的空气中在二次电池上执行了一个充放电循环后,二次电池被再次充放电以确定第二循环中的放电容量。接下来,在同一空气中在二次电池上执行 99 个循环的充放电来确定第 101 个循环内的放电容量。最后,通过计算确定放电容量保留比 (%) = (第 101 个循环中的放电容量 / 第二循环中的放电容量) × 100。至于充放电的条件,在 3mA/cm² 的恒定电流密度上充电二次电池直到电池电压达到 4.2V 为止后,然后在 4.2V 的恒定电压下进一步对该二次电池充电,直到电流密度达到 0.3mA/cm² 为止,在 3mA/cm² 的恒定电流密度下对二次电池放电,直到电池电压达到 2.5V 为止。

[0202] 此外,使用与上述步骤和上述条件相同的步骤和条件来确定以下实例及以下比较例的二次电池的循环特性。

[0203] 表 1

[0204] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0205] 十点平均粗糙度 Rz = 3.5μm

[0206]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm ³ /g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 1-1	1	SiO ₂	液相沉积	0.1	200	70
实例 1-2					400	71
实例 1-3					700	80
实例 1-4					800	82
实例 1-5					1000	87
实例 1-6					3000	88
实例 1-7					5000	88
实例 1-8					7000	89
实例 1-9					8000	88
实例 1-10					9000	87
实例 1-11					10000	87
实例 1-12					12000	83
实例 1-13					15000	75
比较例 1-1	1	SiO ₂	液相沉积	0.1	50	52
比较例 1-2					100	58
比较例 1-3					17000	59
比较例 1-4					20000	32

[0207] 如表 1 及图 14 所示,当峰值直径被改变时,存在直径增加、放电容量保留比增加然后下降的趋势。然而,其中峰值直径在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的范围内的实例 1-1 到 1-13 中,与其中直径在该范围外的比较例 1-1 到 1-4 相比,放电容量保留比大幅增加到 70%或更多。这种情况下,当峰值直径在 700nm 到 12000nm(含两 endpoints)的范围内时,放电容量保留比进一步增加到 80%或更多,当直径在 1000nm 到 10000nm(含两 endpoints)的范围内时,放电容量保留比进一步增加到 80%以上的范围。

[0208] 因此,确认了根据本发明实施例的二次电池中,在负极活性材料层的层数为 1 的情况下,当充放电之后,由水银空隙测定法测量的侵入到多个孔中的水银量的变化速率分布为在从 200nm 到 12000nm(含两 endpoints)的直径范围内具有峰值,循环特性被改进,以及当变化速率在从 700nm 到 12000nm(含两 endpoints)的直径范围之内具有峰值时,更具体地在从 1000nm 到 10000nm(含两 endpoints)的直径范围之内时,循环特性可进一步改进。

[0209] 实例 2-1 到 2-13

[0210] 除了负极活性材料具有 6 层结构之外,通过与实例 1-1 到 1-13 相同的步骤形成二次电池。在形成了负极活性材料,而负极集流体 54A 相对于蒸气源前后移动的情况下,硅被连续沉积,并且硅沉积速率为 10nm/s。

[0211] 比较例 2-1 到 2-4

[0212] 除了如在实例 2-1 到 2-13 的情况中,负极活性材料具有 6 层结构之外,通过比较例 1-1 到 1-4 相同的步骤形成二次电池。

[0213] 当确定了实例 2-1 到 2-13 及比较例 2-1 到 2-4 的二次电池的循环特性时,获得如表 2 及图 15 所示的结果。

[0214] 表 2

[0215] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0216] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0217]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 2-1	6	SiO_2	液相沉积	0.1	200	72
实例 2-2					400	73
实例 2-3					700	82
实例 2-4					800	84
实例 2-5					1000	88
实例 2-6					3000	89
实例 2-7					5000	89
实例 2-8					7000	90
实例 2-9					8000	89
实例 2-10					9000	88
实例 2-11					10000	88
实例 2-12					12000	84
实例 2-13					15000	78
比较例 2-1	6	SiO_2	液相沉积	0.1	50	55
比较例 2-2					100	59
比较例 2-3					17000	62
比较例 2-4					20000	38

[0218] 如表 2 和图 15 所示,即使在负极活性材料具有 6 层结构的情况下,获得与表 1 所示相同的结果。更具体地,其中峰值直径在从 200nm 到 15000nm(含两端点)的范围内的实例 2-1 到 2-13 中,与其中直径在该范围外的比较例 2-1 到 2-4 相比,放电容量保留比大幅增加到 70%或更多。因此,确认了根据本发明实施例的二次电池中,即使在负极活性材料的层数为 6 的情况下,可改进循环特性。

[0219] 实例 3-1 到 3-13

[0220] 除了负极活性材料具有 12 层结构之外,通过与实例 1-1 到 1-13 相同的步骤形成二次电池。

[0221] 比较例 3-1 到 3-4

[0222] 除了如在实例 3-1 到 3-13 的情况中,负极活性材料具有 12 层结构之外,通过比较例 1-1 到 1-4 相同的步骤形成二次电池。

[0223] 当确定了实例 3-1 到 3-13 及比较例 3-1 到 3-4 的二次电池的循环特性时,获得如表 3 及图 16 所示的结果。

[0224] 表 3

[0225] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0226] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0227]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 3-1	12	SiO_2	液相沉积	0.1	200	74
实例 3-2					400	76
实例 3-3					700	84
实例 3-4					800	85
实例 3-5					1000	89
实例 3-6					3000	90
实例 3-7					5000	90
实例 3-8					7000	91
实例 3-9					8000	90
实例 3-10					9000	90
实例 3-11					10000	89
实例 3-12					12000	85
实例 3-13					15000	79
比较例 3-1	12	SiO_2	液相沉积	0.1	50	57
比较例 3-2					100	59
比较例 3-3					17000	64
比较例 3-4					20000	42

[0228] 如表 3 和图 16 所示,即使在负极活性材料具有 12 层结构的情况下,获得与表 1 所示相同的结果。更具体地,其中峰值直径在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的范围内的实例 3-1 到 3-13 中,与其中直径在该范围外的比较例 3-1 到 3-4 相比,放电容量保留比大幅增加到 70%或更多。因此,确认了根据本发明实施例的二次电池中,即使在负极活性材料的层数为 12 的情况下,可改进循环特性。

[0229] 从表 1 到 3 及图 14 到 16 所示的上述结果确认,在根据本发明实施例的二次电池中,当充放电之后,水银空隙测定法测量的侵入到多孔中的水银量的变化速率可分布为在从 200nm 到 12000nm(含两 endpoints)的直径范围内具有峰值,而与负极活性材料的层数无关,循环特性可被改进。该情况中,从其中负极活性材料的层数不同的实例 1-1、2-1 及 3-1 的比较,显而易见的是当负极活性材料的层数增加时,循环特性被进一步改进。

[0230] 当从上述实例及上述比较例的二次电池选择的某些二次电池的各种特性被确定时,获得图 17 到 20 所示的结果。

[0231] 图 17 和 18 表示了充放电之后实例 2-8 及 2-9 中二次电池中侵入水银量的变化速率的分布。如图 17 和 18 所示,在实例 2-8 及 2-9 中,在充放电之后,侵入水银量的变化速率在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)的直径范围内具有一个峰值。这种情况下,峰值直径在实例 2-8 中是 7000nm,在实例 2-9 中是 8000nm。

[0232] 此外,图 19 和 20 是表示充放电后实例 1-7 及 1-8 的二次电池中负极 54 表面的 SEM 照片。如图 19 及 20 所示,在实例 1-7 及 1-8 中,在充放电之后,观察到其中通过凹槽分离的多个二次颗粒被形成的状态。这种情况下,通过在实例 1-7 及 1-8 间进行比较,其中峰值直径(凹槽宽度)相对小的实例 1-7 中,二次颗粒的区域减小,其中峰值直径相对大的实例 1-8 中,二次颗粒的区域增加。

[0233] 实例 4-1 到 4-7

[0234] 除了单位测定体积容量为 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与实例 2-1、2-3、2-5、2-7 及 2-11 到 2-13 相同的步骤形成二次电池。

[0235] 比较例 4-1 及 4-2

[0236] 除了在实例 4-1 到 4-7 的情况中,单位测定体积容量为 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与比较例 2-2 及 2-3 相同的步骤形成二次电池。

[0237] 实例 5-1 到 5-7

[0238] 除了单位测定体积容量为 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与实例 2-1、2-3、2-5、2-7 及 2-11 到 2-13 相同的步骤形成二次电池。

[0239] 比较例 5-1 及 5-2

[0240] 除了在实例 5-1 到 5-7 的情况中,单位测定体积容量为 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与比较例 2-2 及 2-3 相同的步骤形成二次电池。

[0241] 实例 6-1 到 6-7

[0242] 除了单位测定体积容量为 $0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与实例 2-1、2-3、2-5、2-7 及 2-11 到 2-13 相同的步骤形成二次电池。

[0243] 比较例 6-1 及 6-2

[0244] 除了在实例 6-1 到 6-7 的情况中,单位测定体积容量为 $0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与比较例 2-2 及 2-3 相同的步骤形成二次电池。

[0245] 比较例 7-1 到 7-9

[0246] 除了单位测定体积容量为 $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之外,通过与比较例 2-2、实例 2-1、2-3、2-5、2-7 及 2-11 到 2-13 相同的步骤形成二次电池。

[0247] 当确定了实例 4-1 到 4-7、5-1 到 5-7 及 6-1 到 6-7,比较例 4-1、4-2、5-1、5-2、6-1、6-2 及 7-1 到 7-9 的二次电池的循环特性时,获得表 4 到 7 及图 21 所示的结果。

[0248] 表 4

[0249] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0250] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0251]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 4-1	6	SiO_2	液相沉积	0.3	200	70
实例 4-2					700	78
实例 4-3					1000	84
实例 4-4					5000	84
实例 4-5					10000	83
实例 4-6					12000	80
实例 4-7					15000	72
比较例 4-1	6	SiO_2	液相沉积	0.3	100	53
比较例 4-2					17000	58

[0252] 表 5

[0253] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0254] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5 \mu\text{m}$

[0255]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 5-1	6	SiO_2	液相沉积	0.05	200	75
实例 5-2					700	84
实例 5-3					1000	89
实例 5-4					5000	90
实例 5-5					10000	89
实例 5-6					12000	86
实例 5-7					15000	80
比较例 5-1	6	SiO_2	液相沉积	0.05	100	61
比较例 5-2					17000	65

[0256] 表 6

[0257] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0258] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0259]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
实例 6-1	6	SiO_2	液相沉积	0	200	77
实例 6-2					700	85
实例 6-3					1000	90
实例 6-4					5000	91
实例 6-5					10000	90
实例 6-6					12000	87
实例 6-7					15000	82
比较例 6-1	6	SiO_2	液相沉积	0	100	63
比较例 6-2					17000	67

[0260] 表 7

[0261] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0262] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0263]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			
比较例 7-1	6	SiO_2	液相沉积	0.35	100	38
比较例 7-2					200	55
比较例 7-3					700	59
比较例 7-4					1000	62
比较例 7-5					5000	66
比较例 7-6					10000	65
比较例 7-7					12000	59
比较例 7-8					15000	50
比较例 7-9					17000	45

[0264] 如表 4 至 7 及图 21 所示,当单位测定体积容量改变时,存在单位测定体积容量下降、放电容量保留比增加的趋势。然而,其中单位测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少的实例 4-1 到 4-7、5-1 到 5-7、6-1 到 6-7、比较例 4-1、4-2、5-1、5-2、6-1 及 6-2 中,与其中单位测定体积容量不在该范围的比较例 7-1 到 7-9 相比,放电容量保留比大幅增加,在其中峰值直径在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoints)范围内的实例 4-1 到 4-7、5-1 到 5-7 及 6-1 到 6-7 中,与其中峰值直径不在该范围的比较例 4-1、4-2、5-1、5-2、6-1 及 6-2 相比,放电容量保留比大幅增加到 70% 或更多。这种情况下,当单位测定体积容量为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少时,放电容量保留比进一步增加,当单位测定体积容量为 $0\text{cm}^3/\text{g}$ 时,放电容量保留比最大。

[0265] 因此,确认了根据本发明实施例的二次电池中,在充放电之后,当每单位重量硅具有从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)直径范围的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少时,循环特性被改进,并且当测定体积容量为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少时,更具体地为 $0\text{cm}^3/\text{g}$ 时,循环特性进一步改进。

[0266] 从表 1 至 7 及图 14 至 21 所示的上述结果确认,在根据本发明实施例的二次电池中,在充放电之后,当每单位重量硅具有从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)直径范围的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少时,由水银空隙测定法测量的侵入到多孔中的水银量变化速率分布为在从 200nm 到 12000nm(含两 endpoints)直径范围内具有峰值,循环特性进一步改进。

[0267] 实例 8-1 到 8-3

[0268] 除了使用锗氟化物的溶液,及形成氧化锗(GeO_2)作为含氧化物薄膜之外,通过与实例 4-4、2-7 及 6-4 相同的步骤形成二次电池。

[0269] 比较例 8

[0270] 除了在实例 8-1 到 8-3 的情况中,形成氧化锗作为含氧化物薄膜之外,通过与比较例 7-5 相同的步骤形成二次电池。

[0271] 实例 9-1 到 9-3

[0272] 除了使用锡氟化物的溶液,及形成氧化锡(SnO_2)作为含氧化物薄膜之外,通过与实例 4-4、2-7 及 6-4 相同的步骤形成二次电池。

[0273] 比较例 9

[0274] 除了在实例 9-1 到 9-3 的情况中,形成氧化锡作为含氧化物薄膜之外,通过与比较例 7-5 相同的步骤形成二次电池。

[0275] 当确定了实例 8-1 到 8-3 及 9-1 到 9-3、比较例 8 和 9 的二次电池的循环特性时,获得表 8 和 9 所示的结果。

[0276] 表 8

[0277] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0278] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0279]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量	峰值直径	放电容量保留比
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(nm)	(%)
实例 8-1	6	GeO_2	液相沉积	0.3	5000	82
实例 8-2				0.1		87
实例 8-3				0		89
比较例 8	6	GeO_2	液相沉积	0.35	5000	64

[0280] 表 9

[0281] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0282] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0283]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量	峰值直径	放电容量保留比
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(nm)	(%)
实例 9-1	6	SnO_2	液相沉积	0.3	5000	80
实例 9-2				0.1		85
实例 9-3				0		86
比较例 9	6	SnO_2	液相沉积	0.35	5000	62

[0284] 如表 8 和 9 所示,其中形成氧化锆或氧化锡作为含氧化物薄膜的实例 8-1 到 8-3 及 9-1 到 9-3 中,获得与形成氧化硅的情况相同的结果。更具体地,其中单位测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少、且峰值直径在从 200nm 到 15000nm(含两端点)范围内的实例 8-1 到 8-3 及 9-1 到 9-3 中,与其中峰值直径在该范围内、但单位测定体积容量在该范围外的比较例 8 和 9 相比,放电容量保留比被大幅提高到 70%或更多。这种情况下,从其中仅含氧化物薄膜的种类不同的实例 4-4、8-1 及 9-1 之间的比较显而易见的是,在使用氧化硅的情况中,放电容量保留比将更高。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在含氧化物薄膜的种类被改变的情况下,循环特性被改进,并且当使用氧化硅时,循环特性进一步改进。

[0285] 实例 10-1 到 10-3

[0286] 除了使用溶胶-凝胶转换方法(实例 10-1)、涂层方法(实例 10-2)或沉浸方法(实例 10-3)作为形成含氧化物薄膜的方法之外,通过与实例 2-7 相同的步骤形成二次电池。

[0287] 当确定了实例 10-1 到 10-3 的二次电池的循环特性时,获得表 10 所示的结果。在表 10 中也表示了实例 2-7 的结果。

[0288] 表 10

[0289] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0290] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0291]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量	峰值直径	放电容量保留比
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(nm)	(%)
实例 2-7	6	SiO_2	液相沉积	0.1	5000	89
实例 10-1			溶胶-凝胶			86
实例 10-2			涂层			87
实例 10-3			沉浸			85

[0292] 如表 10 所示,在其中通过溶胶-凝胶转换方法等形成含氧化物薄膜的实例 10-1 到 10-3 中,如其中通过液相沉积方法形成含氧化物薄膜的实例 2-7 的情况中,放电容量保留比增加到 70%或更多。这种情况下,在使用液相沉积方法的情况中,放电容量保留比将更高。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在形成含氧化物薄膜的方法改变的情况下,循环特性被改进,以及当使用液相沉积方法时,循环特性被进一步改进。

[0293] 实例 11-1 到 11-3

[0294] 除了取代所述含氧化物薄膜,而形成不与锂合成合金的金属材料之外,使用与实例 2-5、2-7 及 2-11 相同的步骤形成二次电池。在形成金属材料的情况下,通过电解电镀方法将钴沉积在负极集流体 54A 的两侧上。此时,使用日本纯化学公司 (Japan Pure Chemical Co., Ltd) 的钴电镀溶液作为电镀溶液,电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 到 $5\text{A}/\text{dm}^2$,电镀速率为 $10\text{nm}/\text{s}$,电镀时间被调整,从而单位测定体积容量为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0295] 实例 11-4 到 11-7

[0296] 除了使用镍电镀溶液 (实例 11-4)、铁电镀溶液 (实例 11-5)、锌电镀溶液 (实例 11-6) 或铜电镀溶液 (实例 11-7),沉积镍、铁、锌或铜作为金属材料之外,通过与实例 11-2 相同的步骤形成二次电池。此时,在使用镍电镀溶液的情况下,电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 到 $10\text{A}/\text{dm}^2$,在使用铁电镀溶液的情况下为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 到 $5\text{A}/\text{dm}^2$,在使用锌电镀溶液的情况下为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 到 $3\text{A}/\text{dm}^2$,在使用铜电镀溶液的情况下为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 到 $8\text{A}/\text{dm}^2$ 。上述电镀溶液由日本纯化学公司生产。

[0297] 当确定了实例 11-1 到 11-7 的二次电池的循环特性时,获得表 11 所示的结果。

[0298] 表 11

[0299] 负极活性材料:硅 (电子束蒸发)

[0300] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0301]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数 (层)	种类	形成方法			
实例 11-1	6	Co	电解电镀	0.1	1000	87
实例 11-2					5000	88
实例 11-3					10000	86
实例 11-4	6	Ni	电解电镀	0.1	5000	87
实例 11-5		Fe				87
实例 11-6		Zn				86
实例 11-7		Cu				86

[0302] 如表 11 所示,在形成含氧化物薄膜时形成不与锂合成合金的金属材料的实例 11-1 到 11-7 中,放电容量保留比增加到 70% 或更多。这种情况下,从其中仅金属材料的种类不同的实例 11-2 及 11-4 到 11-7 中的比较显而易见的是,在使用钴的情况下,放电容量保留比将更高。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在使用不与锂合成合金的金属材料的的情况下,循环特性被改进,以及当使用钴时,可获得更好的效果。

[0303] 实例 12-1 到 12-3

[0304] 除了取代含氧化物薄膜,而是形成氟树脂之外,通过与实例 2-5、2-7 及 2-11 相同的步骤形成二次电池。在形成氟树脂的情况下,在准备了通过在 Galden 溶剂中溶解化学式 1 表示的全氟聚醚 (PFPE) 而形成的具有 0.1wt% 到 5wt% (含两 endpoints) 的溶液后,通过使用

该溶液的沉浸方法将 PFPE 沉积在负极集流体 54A 的两侧上。此时,沉浸时间被调整使得单位测定体积容量为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0305] 当确定了实例 11-1 到 11-3 的二次电池的循环特性时,获得表 12 所示的结果。

[0306] 表 12

[0307] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0308] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0309]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积容量	峰值直径	放电容量保留比
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(nm)	(%)
实例 12-1	6	PFPE (化学式 1)	沉浸	0.1	1000	86
实例 12-2					5000	88
实例 12-3					10000	87

[0310] 如表 12 所示,在形成氟树脂的实例 12-1 到 12-3 中,如形成含氧化物薄膜的例子,放电容量保留比增加到 70%或更多。因此,确认了在根据实施例的二次电池中,即使在形成氟树脂的情况下,循环特性可被改进。

[0311] 从表 2、11 及 12 所示上述结果可确认,在根据本发明实施例的二次电池中,当形成含氧化物薄膜、不与锂合成合金的金属材料、或氟树脂作为嵌入材料时,在充放电之后,每单位重量硅的具有从 3nm 到 200nm(含两 endpoint)直径范围的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,以及循环特性被改进。这种情况下,从仅嵌入材料的种类不同的实例 2-7、11-2 及 12-2 中的比较显而易见的是,当使用含氧化物薄膜时,循环特性进一步改进。

[0312] 实例 13-1 到 13-6

[0313] 除了使用具有 99%纯度的硅和具有 99.9%纯度的金属元素作为蒸气源来形成包括硅元素和金属元素的负极活性材料之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。此外,作为金属元素,使用铁(实例 13-1)、镍(实例 13-2)、钼(实例 13-3)、钛(实例 13-4)、铬(实例 13-5)、或钴(实例 13-6),每种蒸发金属元素的量被调整,使得负极活性材料中金属元素为 5at%。

[0314] 当确定了实例 13-1 到 13-6 的二次电池的循环特性时,获得表 13 所示的结果。在表 13 中,也表示了实例 2-8 的结果。

[0315] 表 13

[0316] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0317] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0318] 负极活性材料中金属元素的含量 = 5at%

[0319]

	负极活性材料		含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数 (层)	金属 元素	种类	形成方法			
实例 2-8	6	-	SiO_2	液相沉积	0.1	7000	90
实例 13-1		Fe					92
实例 13-2		Ni					91
实例 13-3		Mo					91.5
实例 13-4		Ti					92
实例 13-5		Cr					91.6
实例 13-6		Co					92

[0320] 如表 13 所示,在其中负极活性材料包括金属元素的实例 13-1 到 13-6 中,如其中不包括金属元素的实例 2-8 的情况,放电容量保留比被提高到 70%或更多。这种情况下,在包括金属元素的情况中,放电容量保留比将更高。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在负极活性材料包括金属元素的情况中,循环特性被改进,以及当包括金属元素时,循环特性进一步改进。

[0321] 实例 14-1 到 14-3

[0322] 除了间断地引入氧气,以及必要时向室内引入水蒸气,从而形成负极活性材料使得第一含氧区域和具有比第一含氧区域更高的氧含量的第二含氧区域交替层叠,同时沉积硅之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。此时,第二含氧区内的氧含量为 3at%,第二含氧区的数目是 2(实例 14-1)、4(实例 14-2) 或 6(实例 14-3)。

[0323] 当确定了实例 14-1 到 14-3 的二次电池的循环特性时,获得表 14 和图 22 所示的结果。在表 14 中,也表示了实例 2-8 的结果。

[0324] 表 14

[0325] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0326] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0327]

	负极活性材料		含氧化物薄膜		单位测定体积容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留比 (%)
	层数 (层)	第二含氧 区的个数	种类	形成方法			
实例 2-8	6	-	SiO_2	液相沉积	0.1	7000	90
实例 14-1		2					90.5
实例 14-2		4					91
实例 14-3		6					91.5

[0328] 如表 14 所示,在其中负极活性材料包括第一和第二含氧区的实例 14-1 到 14-3 中,如它们不被包括的情况,放电容量保留比被提高到 70%或更多。这种情况下,存在第二含氧区数目越大则放电容量保留比越高的趋势。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在负极活性材料包括第一和第二含氧区的情况下,循环特性被改进,以及当第二含氧区的数目增加时,循环特性被进一步改进。

[0329] 实例 15-1 到 15-7

[0330] 除了负极集流体 54A 表面的粗糙轮廓十点高度 Rz 为 1 μ m(实例 15-1)、1.5 μ m(实例 15-2)、2.5 μ m(实例 15-3)、4.5 μ m(实例 15-4)、5.5 μ m(实例 15-5)、6.5 μ m(实例 15-6) 或 7 μ m(实例 15-7) 之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。

[0331] 当确定了实例 15-1 到 15-7 的二次电池的循环特性时,获得表 15 和图 23 所示的结果。在表 15 中,也表示了实例 2-8 的结果。

[0332] 表 15

[0333] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0334]

	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积 容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	负极集流体	放电容量 保留比 (%)
	层数(层)	种类	形成方法			十点平均粗糙 度 Rz	
实例 15-1	6	SiO_2	液相沉积	0.1	7000	1	70
实例 15-2						1.5	81
实例 15-3						2.5	85
实例 2-8						3.5	90
实例 15-4						4.5	90
实例 15-5						5.5	85
实例 15-6						6.5	81.5
实例 15-7						7	72

[0335] 如表 15 所示,在其中十点平均粗糙度 Rz 不同的实例 15-1 到 15-7 中,放电容量保留比被提高到 70%或更多。这种情况下,存在十点平均粗糙度 Rz 增加、放电容量保留比增加然后降低的趋势,当十点平均粗糙度 Rz 为 1.5 μ m 或更多、或 6.5 μ m 或更少时,放电容量保留比大幅增加到 80%或更多。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在负极集流体 54A 表面的十点平均粗糙度 Rz 改变的情况下,循环特性可被改进,当十点平均粗糙度 Rz 在从 1.5 μ m 到 6.5 μ m(含两 endpoints) 的范围内时,循环特性进一步改进。

[0336] 实例 16-1

[0337] 除了通过 RF 磁控管喷射方法形成负极活性材料(具有 7.5 μ m 厚度)之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。此时,使用纯度为 99.99%的硅作为对象,沉积速率为 0.5nm/s。

[0338] 实例 16-2

[0339] 除了通过 CVD 方法形成负极活性材料（具有 7.5 μm 厚度）之外，通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。此时，使用硅烷（ SiH_4 ）和氩（Ar）分别作为材料和激发气体，沉积速率和基底温度分别为 1.5nm/s 和 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0340] 比较例 16-1 和 16-2

[0341] 除了在实例 16-1 的情况中，通过 RF 喷射方法形成负极活性材料之外，通过与比较例 2-1 和 2-4 相同的步骤形成二次电池。

[0342] 比较例 16-3 和 16-4

[0343] 除了在实例 16-2 的情况中，通过 CVD 方法形成负极活性材料之外，通过与比较例 2-1 和 2-4 相同的步骤形成二次电池。

[0344] 当确定了实例 16-1、16-2、比较例 16-1 到 16-4 的二次电池的循环特性时，获得表 16 所示的结果。在表 16 中也表示了实例 2-8 和比较例 2-1 及 2-4 的结果。

[0345] 表 16

[0346] 负极活性材料：硅

[0347] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0348]

	负极活性材料		含氧化物薄膜		单位测定体积 容量 (cm^3/g)	峰值直径 (nm)	放电容量保留 比 (%)
	层数 (层)	形成方法	种类	形成方法			
实例 2-8	6	电子束蒸发	SiO_2	液相沉积	0.1	7000	90
实例 16-1		喷射					87
实例 16-2		CVD					86
比较例 2-1	6	电子束蒸发	SiO_2	液相沉积	0.1	50	55
比较例 2-4						20000	38
比较例 16-1	6	喷射	SiO_2	液相沉积	0.1	50	49
比较例 16-2						20000	58
比较例 16-3	6	CVD	SiO_2	液相沉积	0.1	50	50
比较例 16-4						20000	55

[0349] 如表 16 所示，在使用喷射方法等作为形成负极活性材料的方法的情况中，在其中单位测定体积容量为 0.3 cm^3/g 或更少、且峰值直径在从 200nm 到 15000nm（含两端点）范围内的实例 16-1 和 16-2 中，与其中测定体积容量在该范围内、但峰值直径在该范围外的比较例 16-1 到 16-4 相比，放电容量保留比增加到 70% 或更多。这种情况下，从其中仅形成负极活性材料的方法不同的实例 2-8、16-1 和 16-2 中的比较显而易见的是，在使用电子束蒸气方法的情况中，放电容量保留比将更高。因此，确认了在根据本发明实施例的二次电池中，即使在形成负极活性材料的方法改变的情况下，循环特性被改进，以及当使用蒸气方法时，循环特性被进一步改进。

[0350] 实例 17-1

[0351] 除了取代 EC 作为溶剂,使用 4- 氟 -1,3- 二氧戊环 -2-1 (FEC) 作为氟化碳酸酯 (一氟乙烯基碳酸酯) 之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。

[0352] 实例 17-2

[0353] 除了作为溶剂,添加 4,5- 二氟 - 二氧戊环 -2-1 (DFEC) 作为氟化碳酸酯 (二氟乙烯基碳酸酯),并且溶剂的成分 (EC : DFEC : DEC) 具有 25 : 5 : 70 的重量比之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。

[0354] 实例 17-3 和 17-4

[0355] 除了关于溶剂,向电解质溶液添加次亚乙烯基碳酸酯 (VC :实例 17-3) 或乙烯基碳酸酯 (VEC :实例 17-4) 作为包括不饱和化合物键的循环碳酸酯之外,通过与实例 17-1 相同的步骤形成二次电池。此时,电解质溶液中 VC 或 VEC 的内容为 10wt%。

[0356] 实例 17-5

[0357] 除了关于溶剂,向电解质溶液添加 1,3- 丙烷磺内酯 (PRS) 作为磺内酯之外,通过与实例 17-1 相同的步骤形成二次电池。此时,电解质溶液中 PRS 的浓度为 1wt%。

[0358] 实例 17-6

[0359] 除了关于电解盐,向电解质溶液添加锂四氟硼酸盐 (LiBF_4) 之外,通过与实例 17-1 相同的步骤形成二次电池。此时,电解质溶液中 LiBF_4 的浓度为 0.1mol/kg。

[0360] 实例 17-7 和 17-8

[0361] 除了关于溶剂,向电解质溶液添加磺苯甲酸酐 (SBAH :实例 17-7) 或磺丙酸酐 (SPAHH :实例 17-8) 作为酸酐之外,通过与实例 17-1 相同的步骤形成二次电池。此时,电解质溶液中 SBAH 或 SPAHH 的浓度为 1wt%。

[0362] 当确定了实例 17-1 到 17-8 的二次电池的循环特性时,获得表 17 所示的结果。在表 17 中也表示了实例 2-8 的结果。

[0363] 此时,除了循环特性之外,实例 2-8 及 17-5 的二次电池的膨胀特性也被确定。为了确定膨胀特性,在 23°C 的气温中测量充电之前二次电池的厚度,在相同的气温下对二次电池充电,并测量充电之后二次电池的厚度,通过计算确定膨胀率 (%) = [(充电后厚度 - 充电前厚度) / 充电前厚度] × 100。此时,充电条件与确定循环特性的情况中是相同的。

[0364] 表 17

[0365] 负极活性材料 :硅 (电子束蒸发)

[0366] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0367]

	负极			单位测定 体积容量 (cm^3/g)	峰值直 径 (nm)	电解质溶液				其它	放电 容量 保留 比 (%)	膨胀率 (%)
	负极活 性材料	含氧化物薄 膜				溶剂 (wt%)						
		层数 (层)	种 类			形成 方法	EC	FEC	DFEC			
实例 2-8	6	SiO_2	液相 沉积	0.1	7000	50	-	-	50	-	90	2.99
实例 17-1						-	50	-	50		92	-
实例 17-2						25	-	5	70		93	-
实例 17-3						-	50	-	50	VC	91.6	-
实例 17-4										VEC	91.8	-
实例 17-5										PRS	90.1	0.35
实例 17-6										LiBF4	90.5	-
实例 17-7										SBAH	91.1	-
实例 17-8										SPAH	91.2	-

[0368] 如表 17 所示,在其中溶剂包括 FEC 等的实例 17-1 到 17-8 的实例中,如其中溶剂不包括 FEC 等的实例 2-8 的情况,放电容量保留比增加到 70%或更多。这种情况下,在溶剂包括 FEC 等的情况中,存在放电容量保留比更高的趋势,以及在溶剂包括 PRS 的情况下,存在膨胀速率降低的趋势。特别地,在使用氟化碳酸酯的情况下,使用 DFEC 的情况下放电容量保留比高于使用 FEC 的情况。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在溶剂的成分或电解盐种类改变的情况下,循环特性被改进。这种情况下,确认当循环碳酸酯包括不饱和键,氟化碳酸酯、磺内酯或含硼及氟的电解盐及二氟乙烯碳酸酯被包含,而不包括一氟乙烯碳酸酯,循环特性被进一步改进,以及当溶剂包括磺内酯时,膨胀特性改进。

[0369] 实例 18-1

[0370] 除了取代层压薄膜型二次电池,而通过以下步骤形成图 8 和 9 所示的棱柱二次电池之外,通过与实例 2-8 相同的步骤形成二次电池。

[0371] 首先,在形成正极 21 和负极 22 之后,由铝制成的正极导线 24 和由镍制成的负极导线 25 被分别焊接到正极集流体 21A 和负极集流体 22A。接下来,正极 21 和负极 22 以隔离物 23 位于其间而被层压,并在纵向上被螺旋卷绕,然后被模压成平面形,从而形成电池元件 20。然后,在电池元件 20 被包含在铝制成的电池罐 11 中之后,绝缘板 12 布置在电池元件 20 上。接下来,在正极导线 24 和负极导线 25 被分别焊接到正极针 15 和电池罐 11 之后,通过激光焊接将电池盖 13 固定在电池罐 11 的开口端中。最后,通过注入孔 19 将电解质溶液注入到电池罐 11 中,通过密封构件 19A 填充该注入孔 19,从而形成棱柱电池。

[0372] 实例 18-2

[0373] 除了使用铁制的电池罐 11 之外,通过与实例 18-1 相同的步骤形成二次电池。

[0374] 当确定了实例 18-1 和 18-2 的二次电池的循环特性时,获得表 18 所示的结果。在表 18 中也表示了实例 2-8 的结果。

[0375] 表 18

[0376] 负极活性材料:硅(电子束蒸发)

[0377] 十点平均粗糙度 $R_z = 3.5\mu\text{m}$

[0378]

	电池结构	负极活性材料	含氧化物薄膜		单位测定体积	峰值直径 (nm)	放电容量保
		层数(层)	种类	形成方法	容量(cm^3/g)		留比(%)
实例 2-8	层压薄膜	6	SiO_2	液相沉积	0.1	7000	90
实例 18-1	棱柱(铝)						91
实例 18-2	棱柱(铁)						93

[0379] 如表 18 所示,在其中电池结构为棱柱型的实例 18-1 和 18-2 中,如其中电池结构为层压薄膜型的实例 2-8 的情况下,放电容量保留比增加到 70%或更多。这种情况下,存在在使用金属制封装构件的情况下放电容量保留比更高,以及在铁制封装构件的情况下放电容量保留比进一步增加的趋势。因此,确认了在根据本发明实施例的二次电池中,即使在电池结构改变的情况下,循环特性被改进。这种情况下,确认了当使用金属制封装构件时,循环特性被进一步改进,以及当使用铁制封装构件时,循环特性被进一步改进。

[0380] 尽管在此没有参考特定实例给出说明,但在其中封装构件由金属材料制成的棱柱二次电池中,循环特性及膨胀特性与层压薄膜型二次电池相比进一步改进,因而显而易见的是,在其中封装构件由金属材料制成的圆柱二次电池中,获得相同的结果。

[0381] 如上所述,从表 1 至 18 及图 14 至 23 所示的结果显而易见的是,在包括硅的负极活性材料包括多孔的情况下,在充放电之后,每单位重量硅的具有直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoint)的孔组的测定体积容量为 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更少,通过水银空隙测定法测量的侵入到多孔中的水银量变化速率分布为在从 200nm 到 15000nm(含两 endpoint)的直径范围内具有峰值,从而独立于负极活性材料的层数、负极活性材料的成分、电解质溶液的成分、电池结构等,循环特性被改进。

[0382] 尽管参考实施例及实例描述了本发明,但本发明不限于该实施例及实例,并可进行各种修改。本发明负极的应用不限于电池,负极可应用于电池之外的任何其它电化学设备。作为其它应用,例举了例如电容器等。

[0383] 此外,在上述实施例和上述实例中,关于用于孔的嵌入材料,包括含氧化物薄膜、不与电极反应物合成合金的金属材料、或氟树脂;然而,嵌入材料不限于这些,可包括任何其它的嵌入材料。优选的,嵌入材料对负极或电池性能不具有特定影响。上述 SEI 薄膜可被认为是一种嵌入材料。

[0384] 进一步,上述实施例和上述实例中,描述了使用聚合体化合物保持电解质溶液的电解质溶液或凝胶体电解液作为电解液的情况;然而,可使用任何其它种类的电解液。电解液的例子包括导电离子无机化合物的混合物,例如导电离子陶瓷、导电离子玻璃或离子结晶及电解质溶液,另一无机化合物和电解质溶液的混合物,无机化合物和凝胶体电解液的

混合物等。

[0385] 上述实施例和上述实例中,关于二次电池的种类,描述了基于插入和提取锂表示负极容量的锂离子二次电池;然而,本发明不限于锂离子二次电池。本发明的二次电池可应用于其中负极活性材料能够插入和提取锂的充电容量小于正极活性材料的充电容量的二次电池,从而负极容量包括插入和提取锂得到的容量以及沉淀和分解锂得到的容量,通过以相同方式以它们之和表示。

[0386] 上述实施例和上述实例中,作为实例描述了电池具有棱柱型、圆柱型或层压薄膜型的情况,以及电池元件具有螺旋卷绕配置的情况;然而,本发明的二次电池可应用于二次电池具有任何其它形状的情况,例如硬币形或钮扣形,或电池元件具有任何其它配置的情况,例如以相同方式的层压结构。此外,本发明不仅可应用于二次电池,还可应用于其它种类的电池,例如一次电池。

[0387] 上述实施例和上述实例中,描述了使用锂作为电极反应物的情况;然而,可使用任何其它 1A 组元素,例如钠或钾,2A 组元素,例如镁或钙,或任何其它轻金属,例如铝。也这种情况下,关于负极活性材料,可使用上述实施例中所述的材料。

[0388] 上述实施例和上述实例中,描述了从实例结果得到的,本发明电池负极中每单位重量硅的具有直径范围从 3nm 到 200nm(含两 endpoints)的孔组的测定体积容量的合适范围;然而,本说明书不排除测定体积容量不在上述范围内的可能性。更具体地,上述合适范围是获得本发明效果的特别优选的范围,只要获得本发明效果,该测定体积容量可在一定程度上偏离上述范围。同样的情况用于其上通过水银空隙测定法测量的侵入到多孔中的水银量变化速率具有峰值的直径,负极集流体表面的粗糙轮廓十点高度 R_z 等。

[0389] 本领域技术人员应当理解,各种修改、组合、子组合及替代可根据设计需求及其它因素发生,其范围在附加的权利要求及其等价物的范围之内。

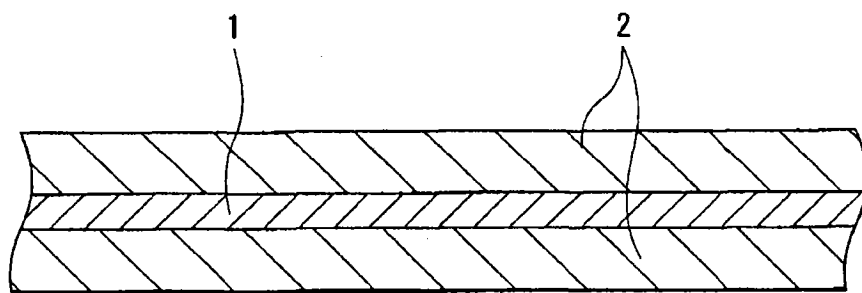


图 1

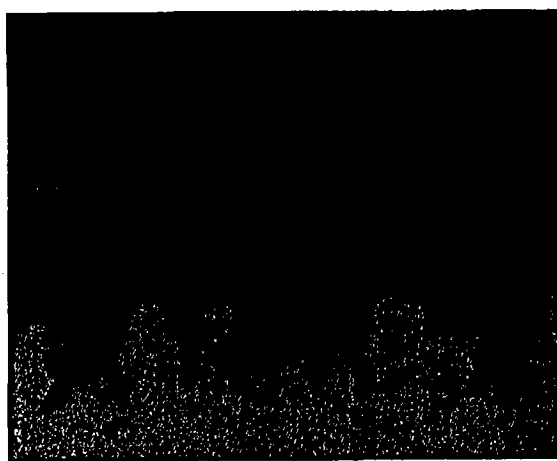


图 2A

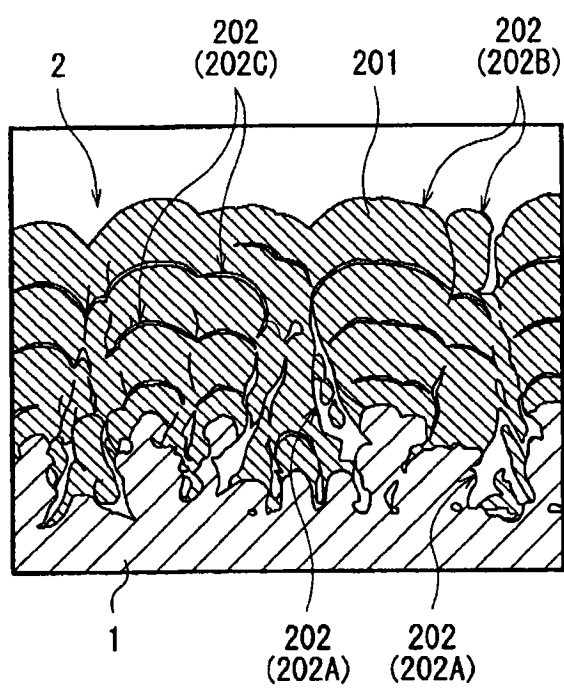


图 2B



图 3A

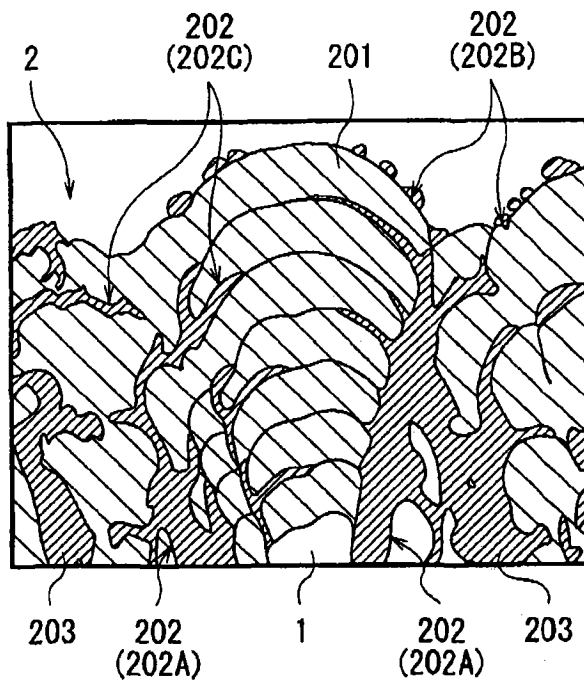


图 3B

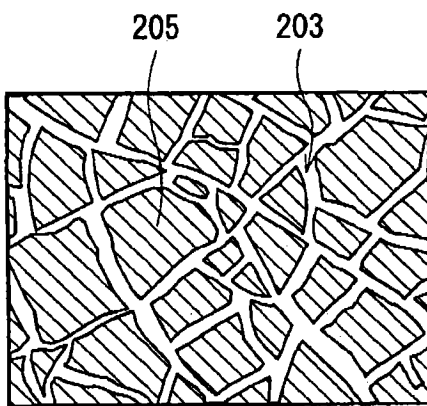


图 4B

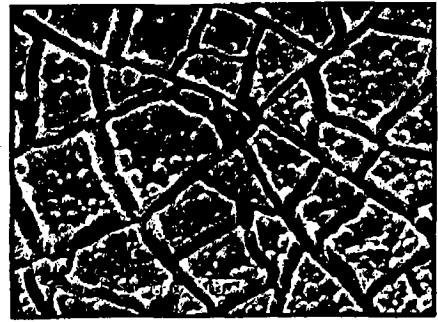


图 4A



图 5A

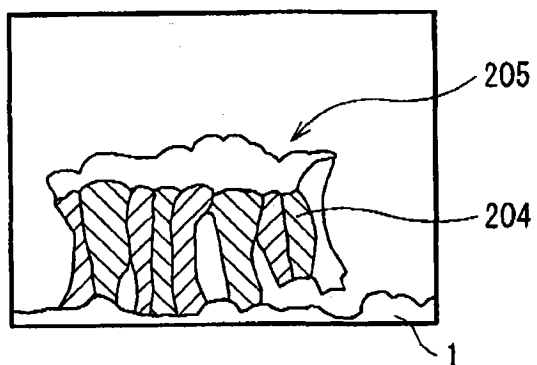


图 5B

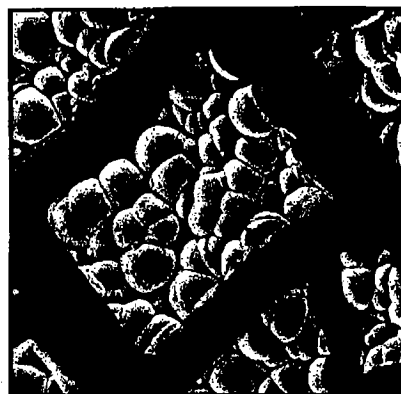


图 6A

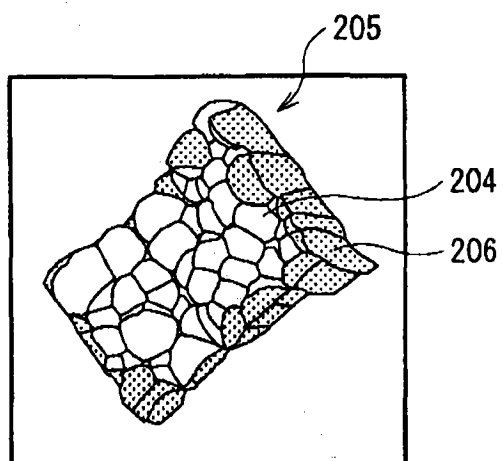


图 6B

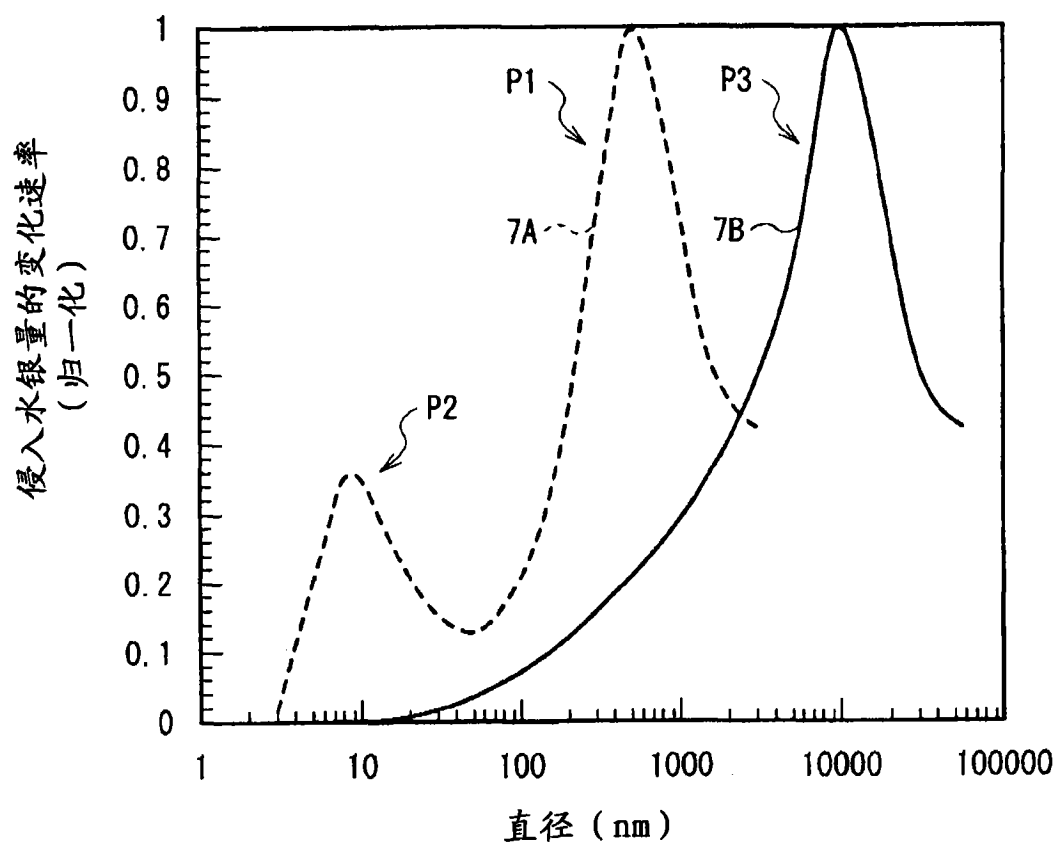


图 7

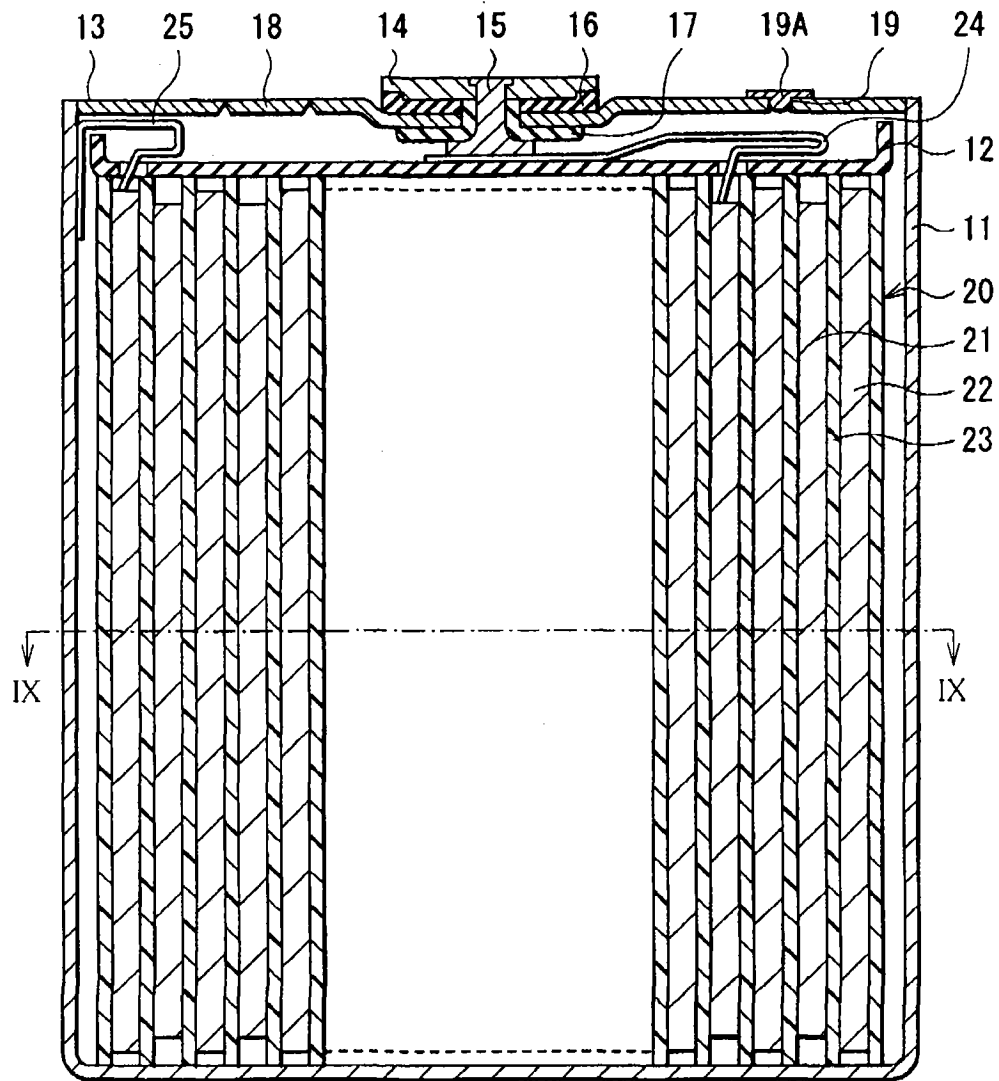


图 8

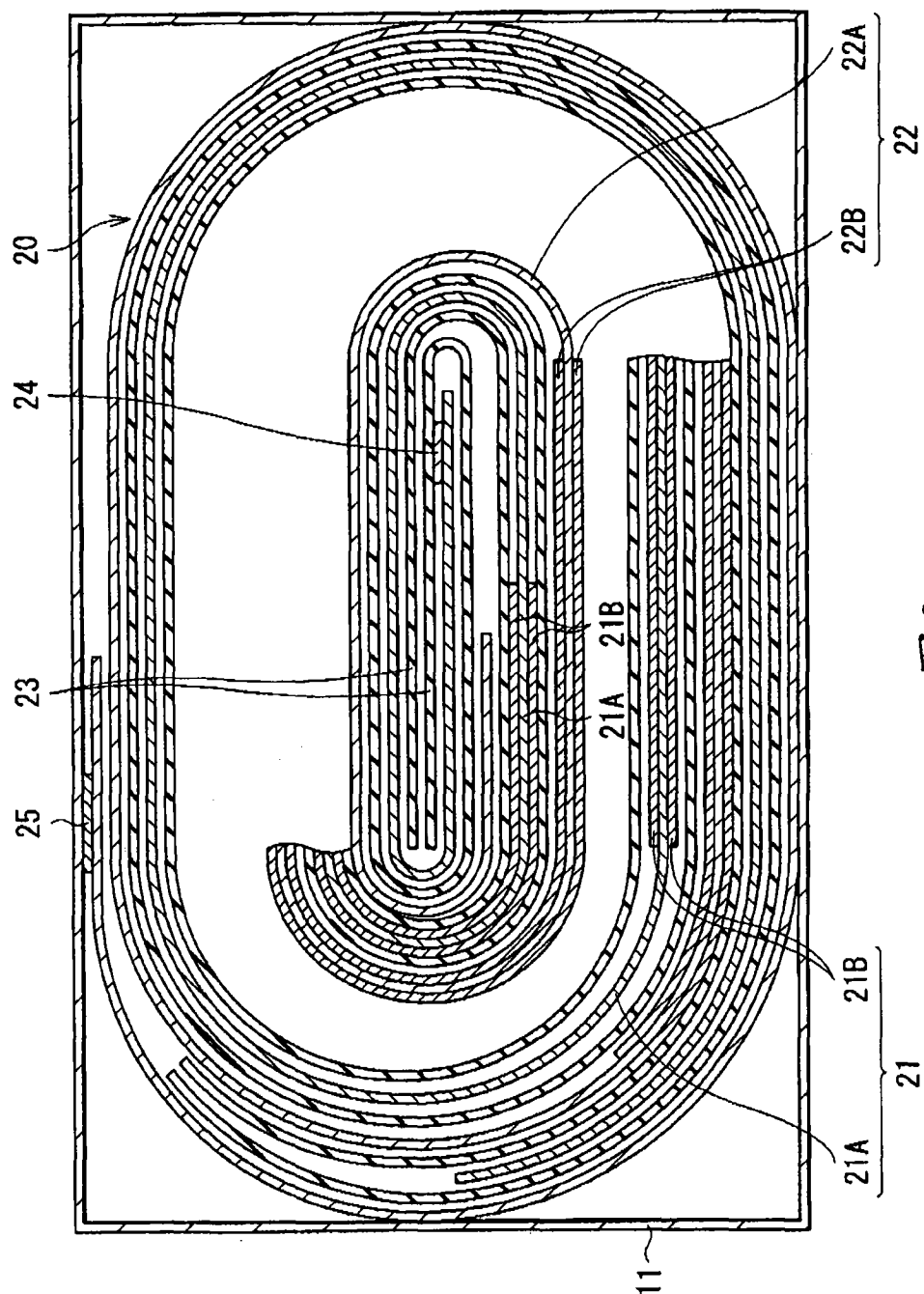


图 9

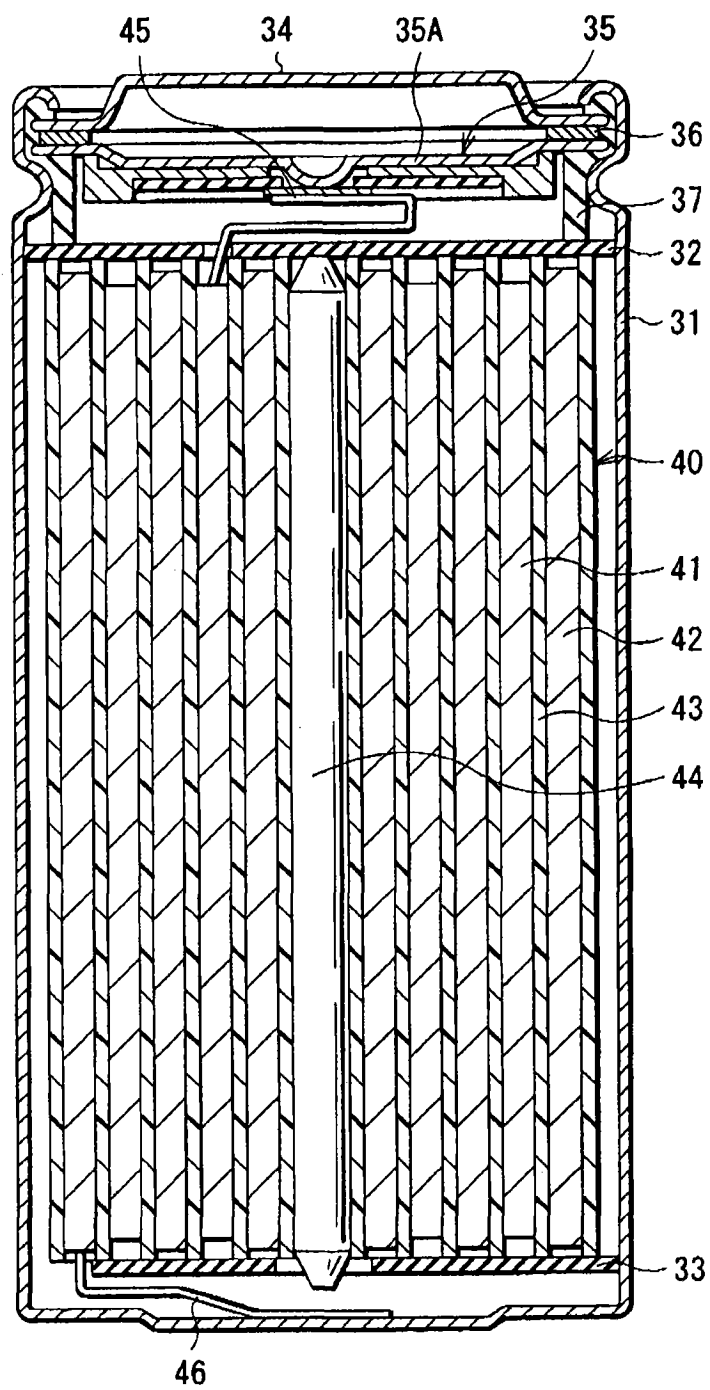


图 10

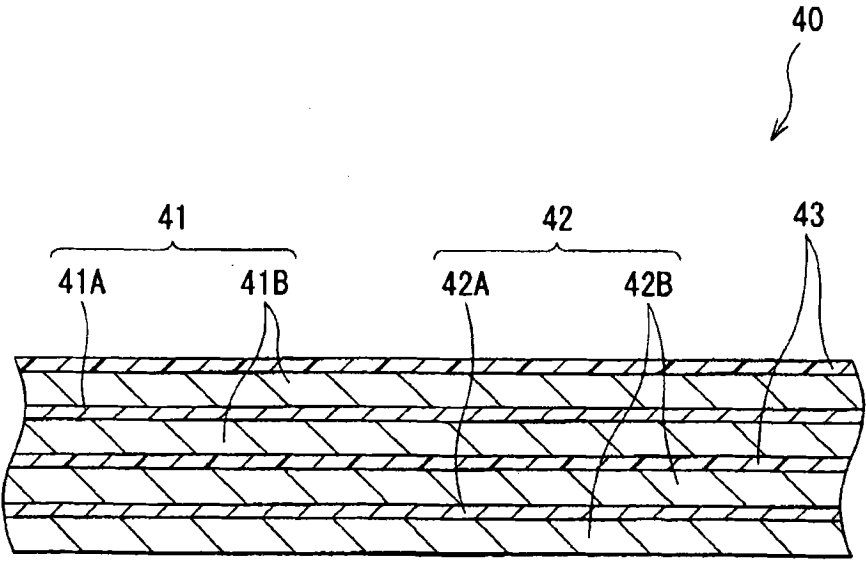


图 11

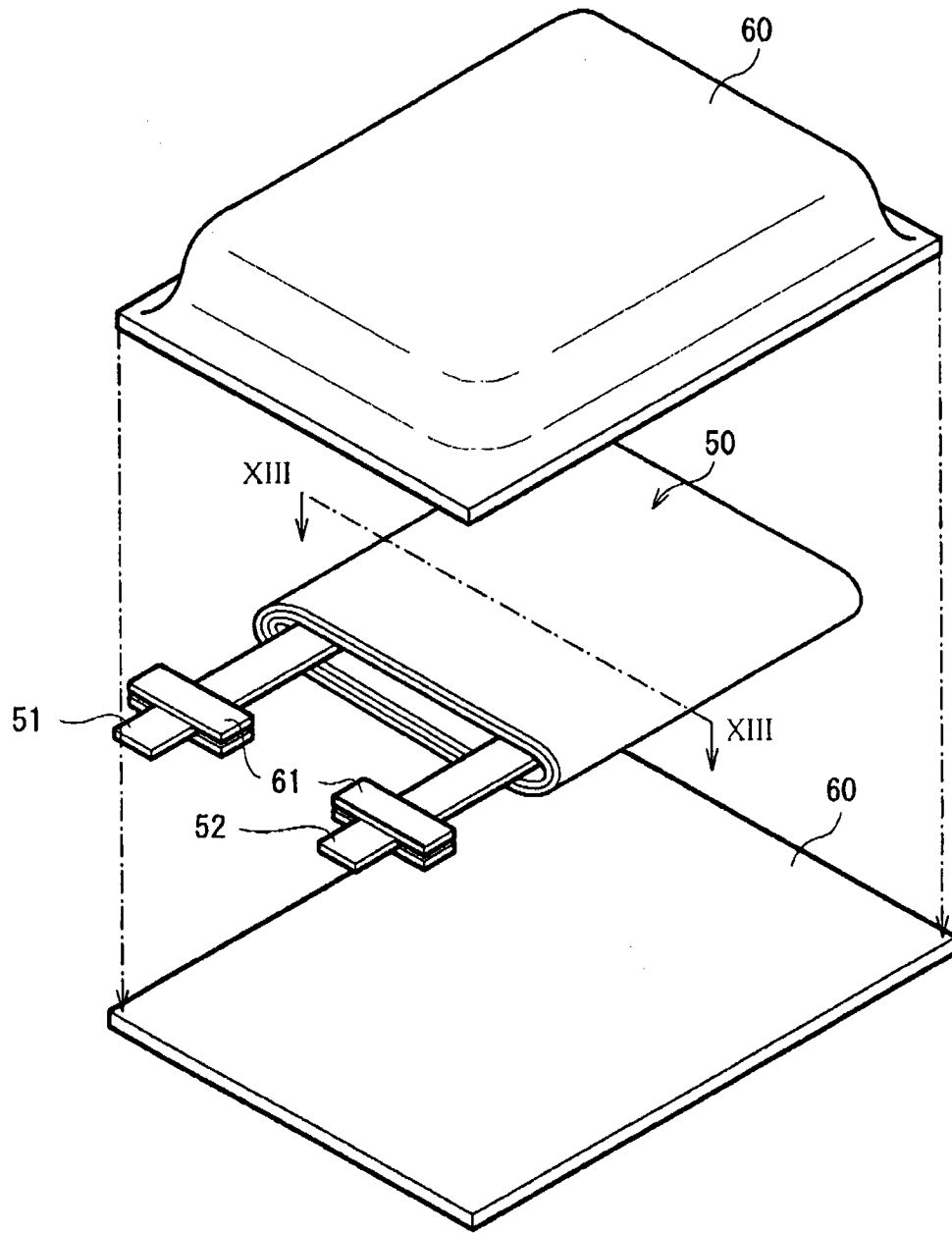


图 12

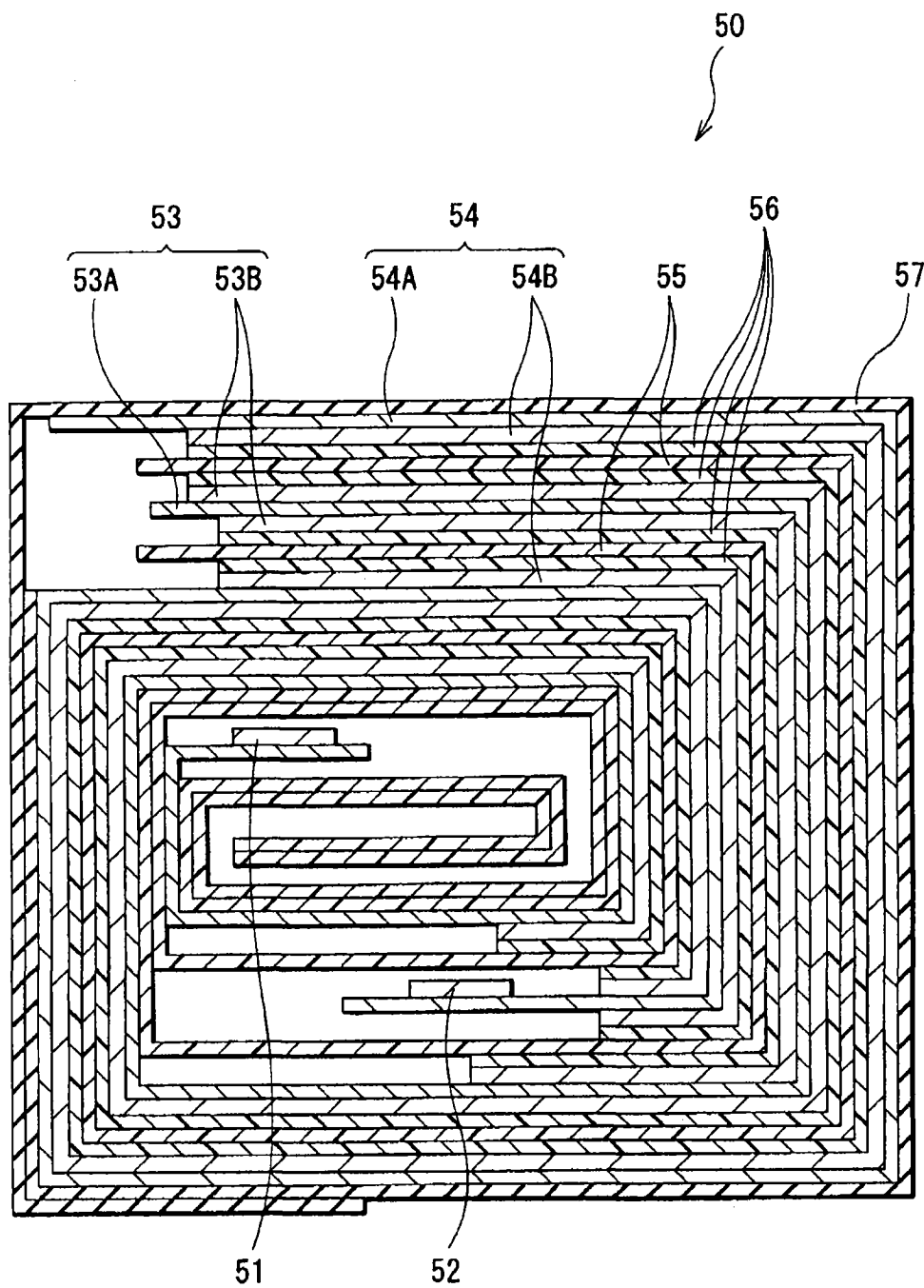


图 13

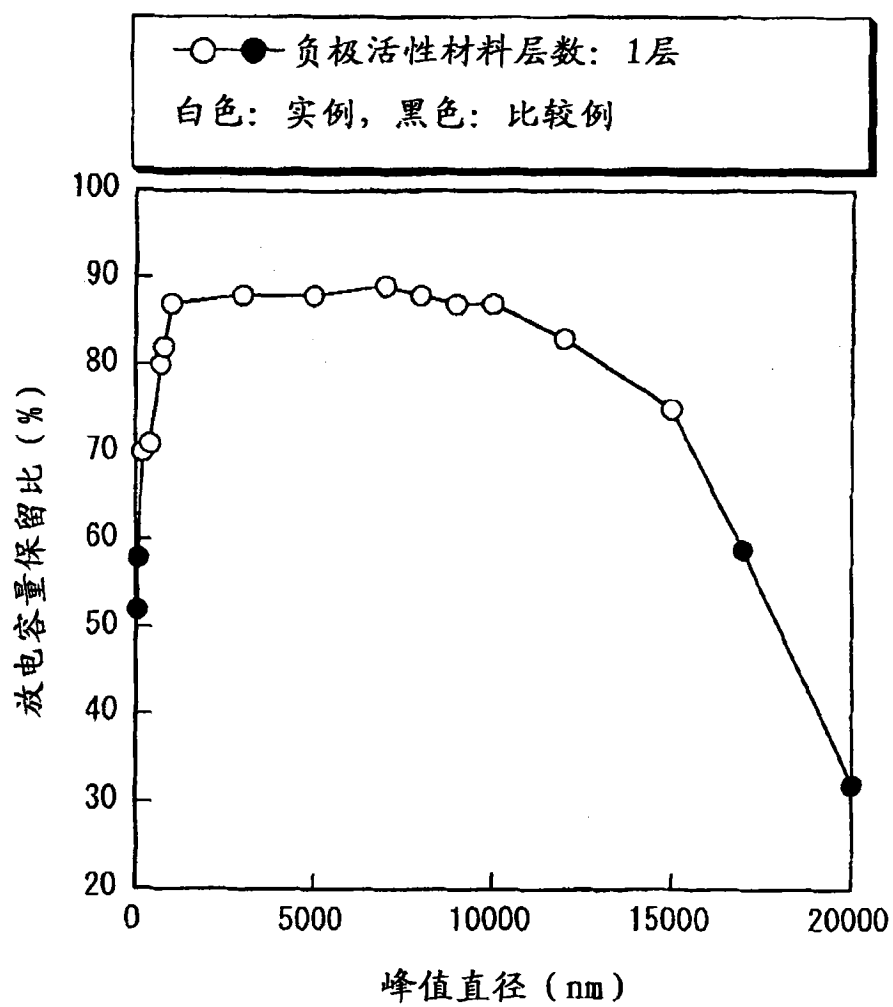


图 14

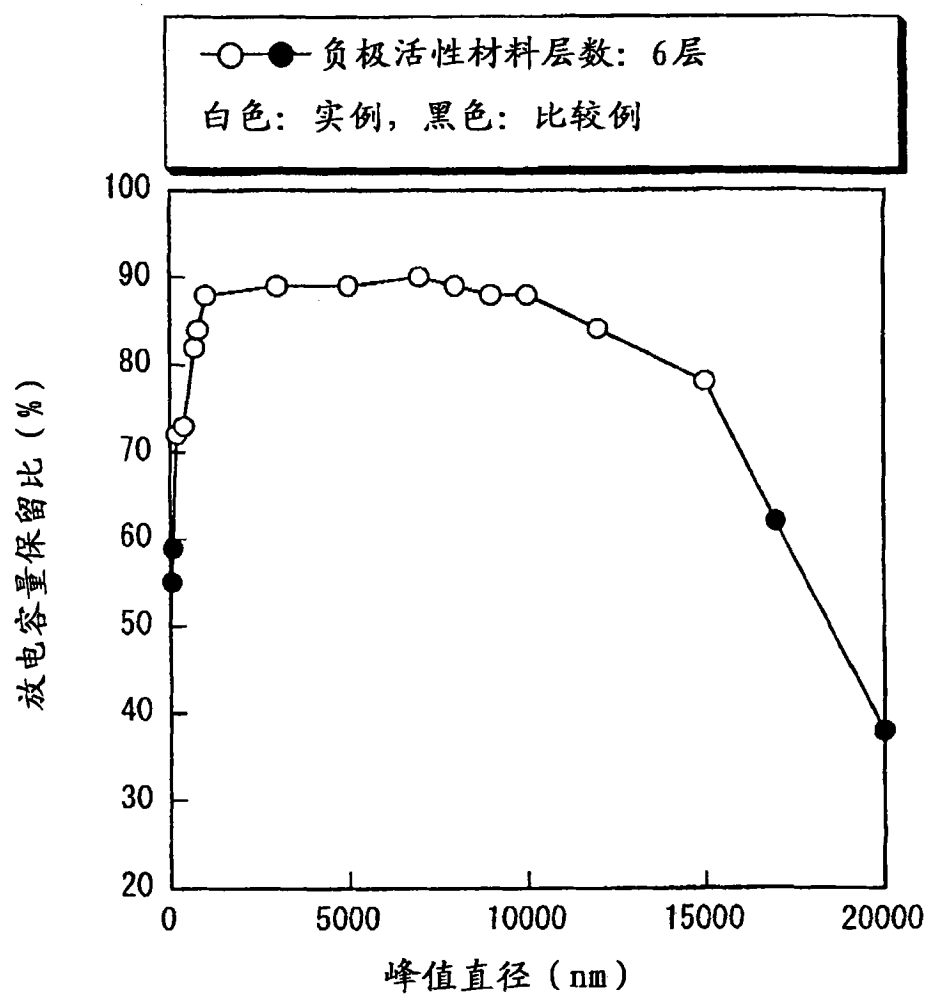


图 15

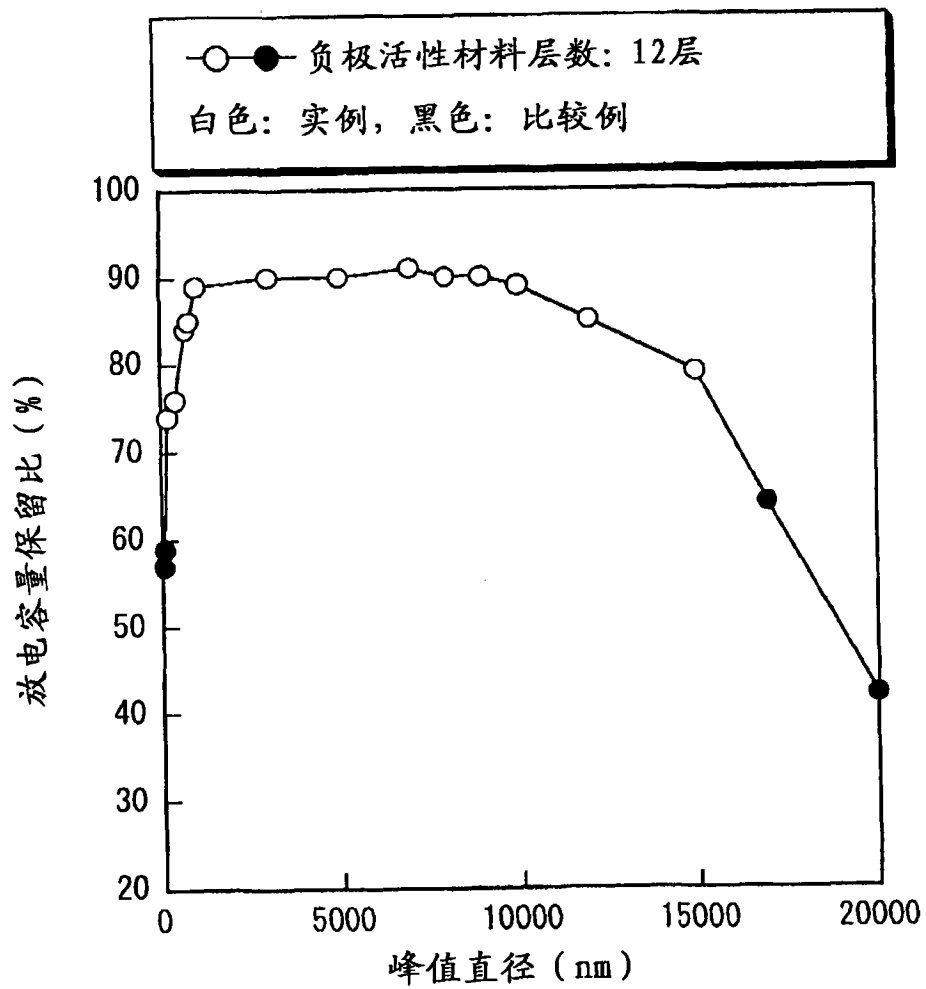


图 16

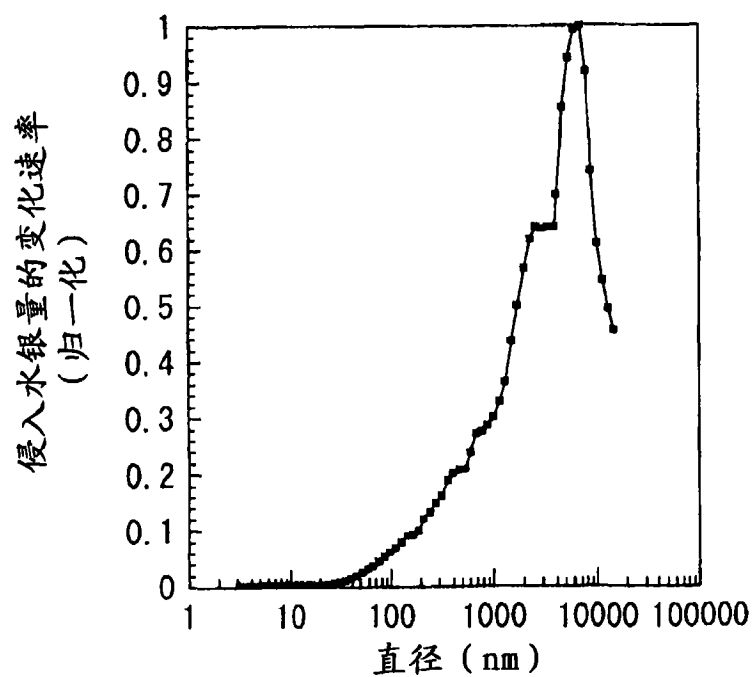


图 17

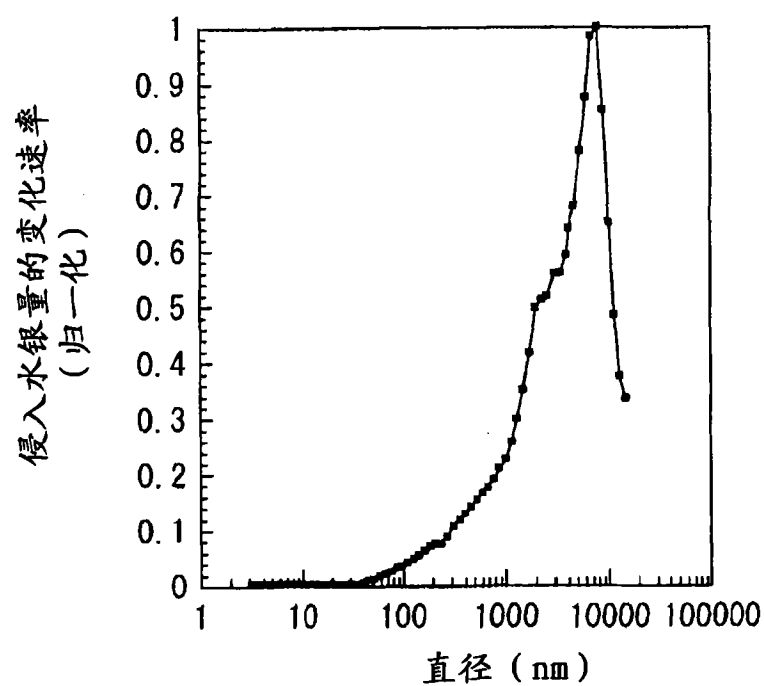


图 18

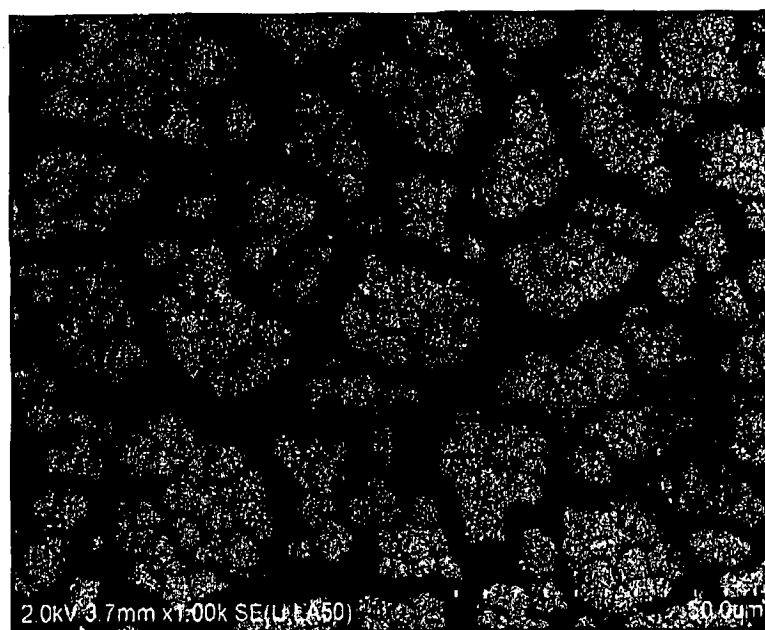


图 1 9

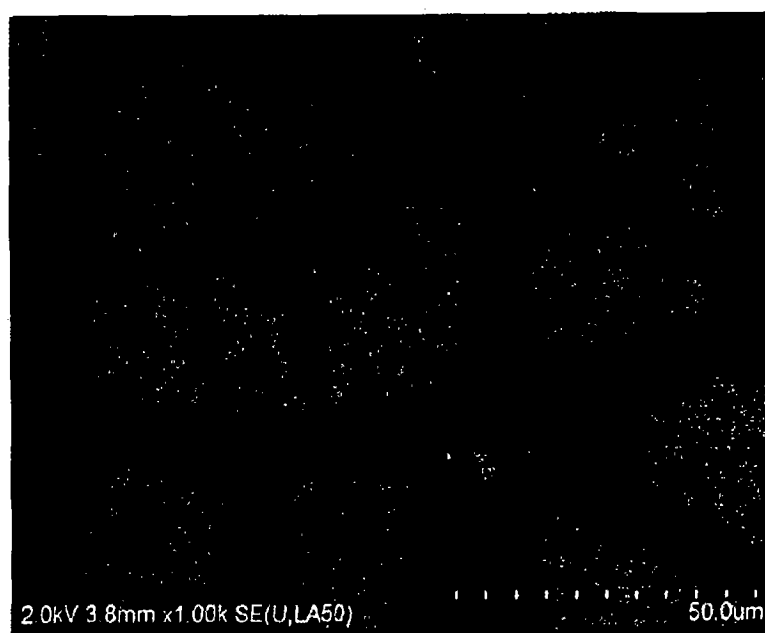


图 2 0

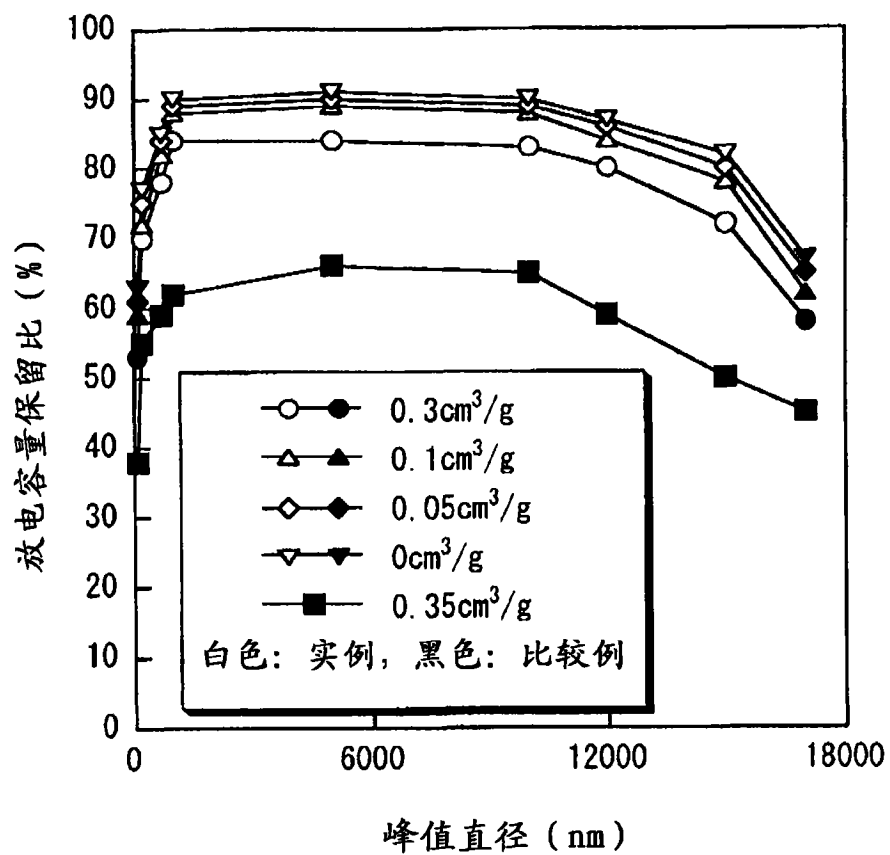


图 21

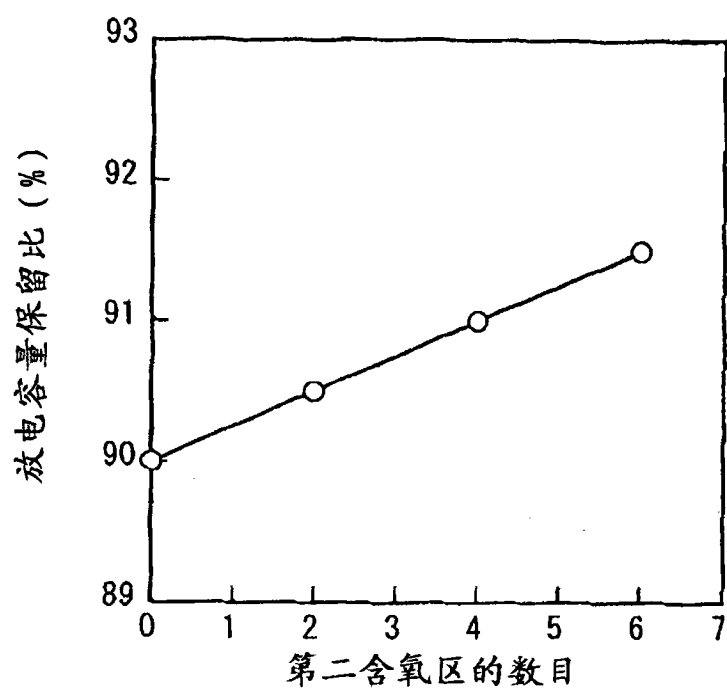


图 22

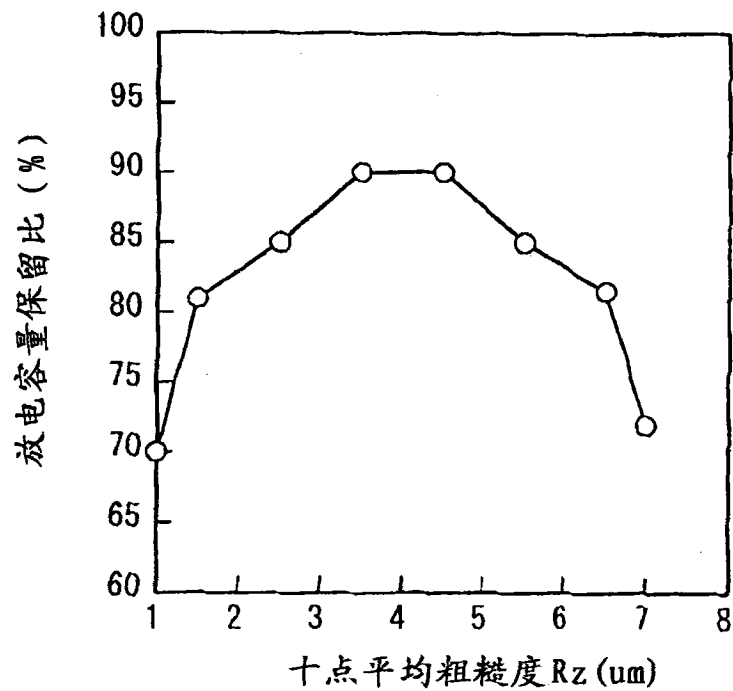


图 23