

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810212471.3

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[43] 公开日 2009年3月4日

[11] 公开号 CN 101378114A

[22] 申请日 2008.8.29

[21] 申请号 200810212471.3

[30] 优先权

[32] 2007.8.30 [33] JP [31] 2007-224048

[32] 2008.2.14 [33] JP [31] 2008-033262

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小谷彻 山口裕之 井原将之

窪田忠彦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

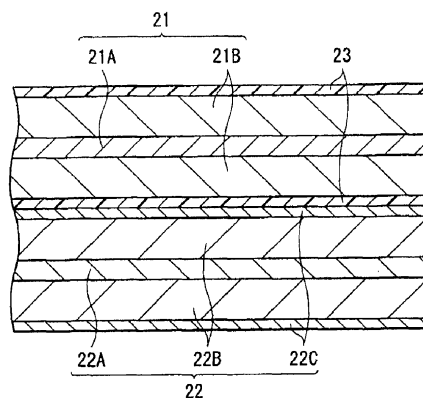
权利要求书9页 说明书46页 附图10页

[54] 发明名称

阳极及其制造方法、二次电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供能改善循环特性的二次电池。该二次电池包括阴极、阳极和电解质溶液。该阳极具有阳极集流体；设置于所述阳极集流体上的阳极活性材料层，其包含阳极活性材料，该材料包含硅单质、硅合金、硅化合物、锡单质、锡合金和锡化合物中的至少一种；和设置在该阳极活性材料层上的涂层，该涂层包括含锂的离子聚合物。



1. 一种阳极，包括：

阳极集流体；

设置于所述阳极集流体上的阳极活性材料层，其包含阳极活性材料，该材料包含硅单质、硅合金、硅化合物、锡单质、锡合金和锡化合物中的至少一种；和

设置在该阳极活性材料层上的涂层，该涂层包括含锂的离子聚合物。

2. 根据权利要求1所述的阳极，其中，所述离子聚合物具有羧酸根离子基团、磺酸根离子基团、和膦酸根离子基团中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的阳极，其中，所述离子聚合物包含通过聚合丙烯酸锂、甲基丙烯酸锂、和顺丁烯二酸二锂中的至少一种而获得的聚合物。

4. 根据权利要求1所述的阳极，其中，所述阳极活性材料层通过气相沉积法形成。

5. 根据权利要求1所述的阳极，其中，所述阳极活性材料层包含许多阳极活性材料粒子，并包含具有不与位于相互邻接的阳极活性材料粒子之间的间隙的电极反应物合金化的金属元素的金属。

6. 根据权利要求5所述的阳极，其中，所述金属填充阳极活性材料粒子之间的间隙。

7. 根据权利要求5所述的阳极，其中，所述金属元素是选自由铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)和铜(Cu)组成的组中

的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的阳极,其中,所述氧化物涂层包含选自由硅、锗和锡组成的组中的至少一种的氧化物,并设置于所述阳极活性材料层和所述涂层之间。

9. 根据权利要求1所述的阳极,其中,所述离子聚合物包含具有羧酸根离子基团的聚合物和具有磺酸根离子基团的聚合物的混合物。

10. 根据权利要求1所述的阳极,其中,所述离子聚合物包含具有羧酸根离子基团的单体和具有磺酸根离子基团的单体的共聚物。

11. 阳极的制备方法,其中,在阳极活性材料层形成在阳极集流体上之后,通过使用包含含锂的离子聚合物的溶液在所述阳极活性材料层上形成涂层。

12. 根据权利要求11所述的阳极的制备方法,其中,所述离子聚合物是通过聚合丙烯酸锂、甲基丙烯酸锂、和顺丁烯二酸二锂中的至少一种而制备。

13. 根据权利要求11所述的阳极的制备方法,其中,所述涂层是通过将所述阳极活性材料浸入所述溶液中或用所述溶液涂覆所述阳极活性材料层来形成。

14. 根据权利要求11所述的阳极的制备方法,其中,所述阳极活性材料层通过气相沉积法形成。

15. 根据权利要求11所述的阳极的制备方法,其中,在所述阳

极活性材料层上形成氧化物涂层后，再形成所述涂层。

16. 二次电池，包括：

阴极；

阳极；和

电解质溶液；

其中所述阳极具有阳极集流体；

阳极活性材料层设置在所述阳极集流体上，所述阳极活性材料层包含阳极活性材料，该材料包含硅单质、硅合金、硅化合物、锡单质、锡合金和锡化合物中的至少一种；和

设置在该阳极活性材料层上的涂层，该涂层包括含锂的离子聚合物。

17. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述离子聚合物具有羧酸根离子基团、磺酸根离子基团、和膦酸根离子基团中的至少一种。

18. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中锂被包含作为电极反应物。

19. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述离子聚合物包含通过聚合丙烯酸锂、甲基丙烯酸锂、和顺丁烯二酸二锂中的至少一种而获得的聚合物。

20. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述阳极活性材料层通过气相沉积法形成。

21. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述阳极活性材料层包含许多阳极活性材料粒子，并包含具有不与位于相互邻接的阳

极活性材料粒子之间的间隙的电极反应物合金化的金属元素的金属。

22. 根据权利要求 21 所述的二次电池, 其中, 所述金属填充阳极活性材料粒子之间的间隙。

23. 根据权利要求 21 所述的二次电池, 其中, 所述金属元素是选自由铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锌 (Zn) 和铜 (Cu) 组成的组中的至少一种。

24. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 氧化物涂层包含选自由硅、锗和锡组成的组中的至少一种的氧化物, 并设置于所述阳极活性材料层和所述涂层之间。

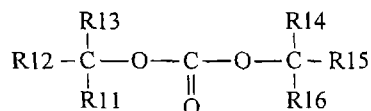
25. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 所述离子聚合物包含具有羧酸根离子基团的聚合物和具有磺酸根离子基团的聚合物的混合物。

26. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 所述离子聚合物包含具有羧酸根离子基团的单体和具有磺酸根离子基团的单体的共聚物。

27. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 所述电解质溶液包含溶剂, 该溶剂含有具有不饱和键的环状碳酸酯。

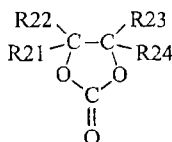
28. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 所述电解质溶液包含溶剂, 该溶剂包含由化学式 1 所示的具有卤素的链状碳酸酯和化学式 2 所示的具有卤素的环状碳酸酯组成的组中的至少一种,

化学式 1



其中 R11 到 R16 代表氢基团、卤素基团、烷基、或卤化烷基，R11 到 R16 中的至少一种是卤素基团或卤化烷基；

化学式 2



其中 R21 到 R24 代表氢基团、卤素基团、烷基、或卤化烷基，R21 到 R24 中的至少一种是卤素基团或卤化烷基。

29. 根据权利要求 28 所述的二次电池，

其中具有卤素的链状碳酸酯选自由氟甲基甲基碳酸酯、二（氟甲基）碳酸酯、二氟甲基甲基碳酸酯组成的组中的至少一种；和

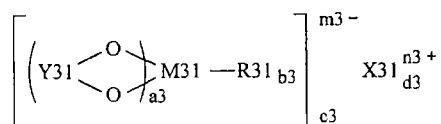
具有卤素的环状碳酸酯选自 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮中的至少一种。

30. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述电解质溶液包含含磺内酯的溶剂。

31. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述电解质溶液包含含酸酐的溶剂。

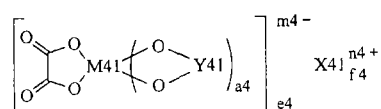
32. 根据权利要求 16 所述的二次电池，其中，所述电解质溶液包含电解质盐，该电解质盐包含选自由化学式 3、化学式 4 和化学式 5 所示的化合物组成的组中的至少一种，

化学式 3



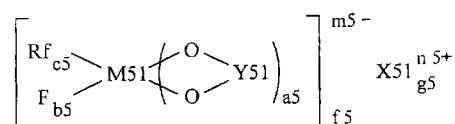
其中 X31 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素或铝；M31 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素；R31 代表卤素基团；Y31 代表 -OC-R32-CO-, -OC-CR33₂-, 或 -OC-CO-；R32 代表亚烷基基团、卤化亚烷基基团、亚芳基基团、或卤化亚芳基基团；R33 代表烷基、卤化烷基、芳基、或卤化芳基；a3 代表 1-4 的整数中的一个；b3 代表 0, 2, 或 4；c3, d3, m3, 和 n3 代表 1-3 的整数中的一个；

化学式 4



其中 X41 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素；M41 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素；Y41 代表 -OC-(CR41₂)_{b4}-CO-, -R43₂C-(CR42₂)_{c4}-CO-, -R43₂C-(CR42₂)_{c4}-CR43₂-, -R43₂C-(CR42₂)_{c4}-SO₂-, -O₂S-(CR42₂)_{d4}-SO₂- 或 -OC-(CR42₂)_{d4}-SO₂-；R41 和 R43 代表氢、烷基、卤素基团、卤化烷基；R41 和 R43 中的至少一个分别为卤素基团或卤化烷基；R42 代表氢、烷基、卤素基团或卤化烷基；a4, e4 和 n4 代表整数 1 或 2；b4 和 d4 代表 1-4 的整数中的一个；c4 代表 0-4 的整数中的一个；f4 和 m4 代表 1-3 的整数中的一个；

化学式 5

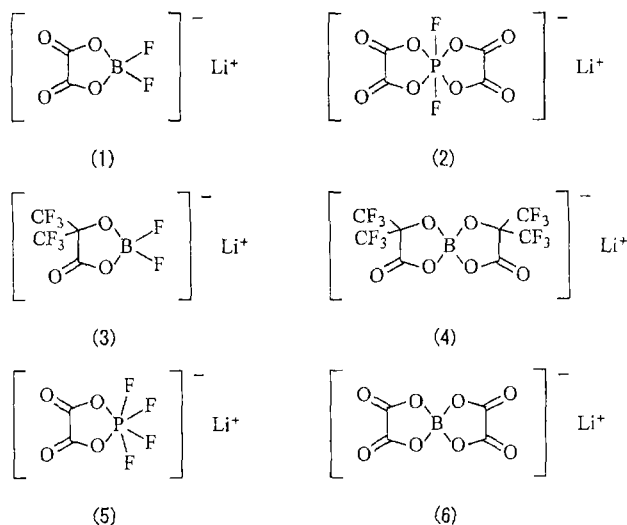


X51 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素；M51 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素；Rf 代表具有碳数在 1-10 的范围的氟化烷基或碳数在 1-10 的范围的氟化芳基；Y51 代表 -OC-(CR51₂)_{d5}-CO-, -R52₂C-(CR51₂)_{d5}-CO-,

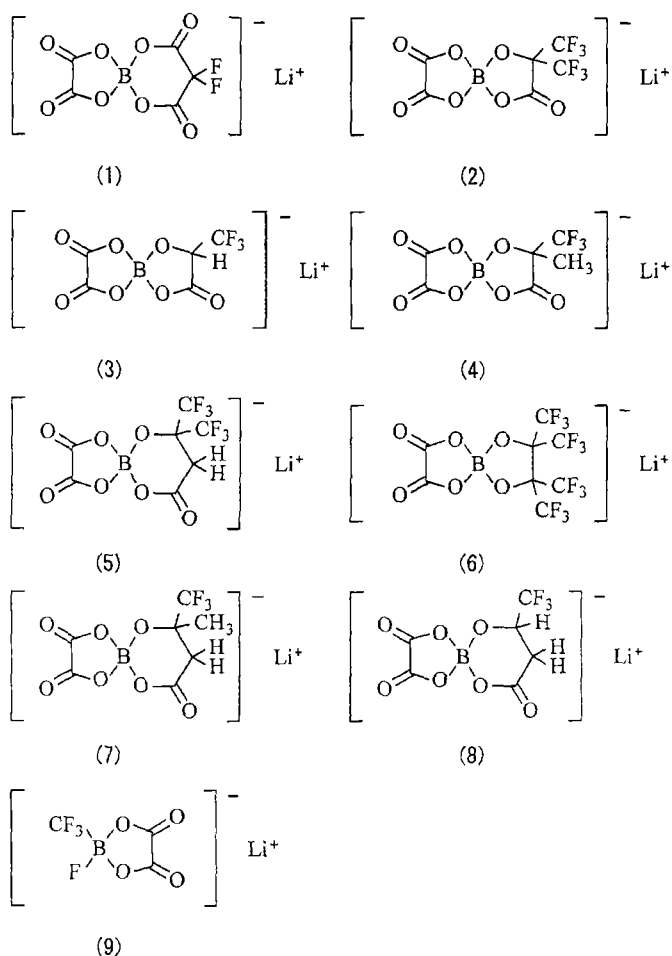
$-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{CR52}_2-$, $-\text{R52}_2\text{C}-(\text{CR51}_2)_{d5}-\text{SO}_2-$, $-\text{O}_2\text{S}-(\text{CR51}_2)_{e5}-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{OC}-(\text{CR51}_2)_{e5}-\text{SO}_2-$; R51 代表氢、烷基、卤素基团、或卤化烷基; R52 代表氢、烷基、卤素基团、或卤化烷基,但至少其中一个为卤素基团或卤化烷基; a5, f5 和 n5 代表整数 1 或 2; b5, c5 和 e5 代表 1-4 的整数中的一个; d5 代表 0-4 的整数中的一个; g5 和 m5 代表 1-3 的整数中的一个。

33. 根据权利要求 32 所述的二次电池,其中化学式 3 所示的化合物是选自由化学式 6(1)到 6(6)所示的化合物组成的组中的至少一种;化学式 4 所示的化合物是选自由化学式 7(1)到 7(8)所示的化合物组成的组中的至少一种;化学式 5 所示的化合物是化学式 7(9)所示的化合物

化学式 6

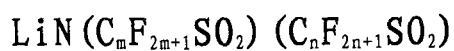


化学式 7



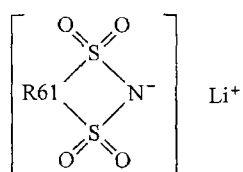
34. 根据权利要求 16 所述的二次电池, 其中, 所述电解质溶液包含电解质盐, 该电解质盐包含选自由六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6) 和化学式 8、化学式 9 和化学式 10 所示的化合物组成的组中的至少一种;

化学式 8



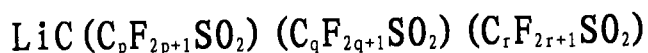
其中 m 和 n 代表 1 或更大的整数;

化学式 9



其中 R61 代表碳数在 2-4 范围的直链或支链的全氟亚烷基基团;

化学式 10



其中 p , q 和 r 代表 1 或更大的整数。

35. 二次电池的制造方法, 该二次电池包含阴极、阳极和电解质溶液, 该方法包括如下步骤:

在阳极集流体上形成阳极活性材料层, 然后通过使用包含含锂的离子聚合物的溶液在所述阳极活性材料层上形成涂层来形成所述阳极。

36. 根据权利要求 35 所述的二次电池的制造方法, 其中, 所述离子聚合物通过聚合丙烯酸锂、甲基丙烯酸锂、和顺丁烯二酸二锂中的至少一种而制备。

37. 根据权利要求 35 所述的二次电池的制造方法, 其中, 所述涂层是通过将所述阳极活性材料浸入所述溶液中或用所述溶液涂覆所述阳极活性材料层来形成。

38. 根据权利要求 35 所述的二次电池的制造方法, 其中, 所述阳极活性材料层通过气相沉积法形成。

39. 根据权利要求 35 所述的二次电池的制造方法, 其中, 在所述阳极活性材料层上形成氧化物涂层后, 再形成所述涂层。

阳极及其制造方法、二次电池及其制造方法

相关申请的参照

本发明包含与在 2007 年 8 月 30 日在日本专利局申请的日本专利申请 JP2007-224048 和在 2008 年 2 月 14 日在日本专利局申请的 JP2008-033262 相关的主题，其全部内容在此引入作为参考。

发明的背景

1. 技术领域

本发明涉及阳极及其制造方法，其中于活性材料层上提供涂层，也涉及包含该阳极的二次电池及其制造方法。

2. 背景技术

近年来，便携式电子设备例如组合相机（录像带记录器）、数码相机、手机、个人数字助理以及个人笔记本电脑已经被广泛使用，并且强烈地需要减小它们的尺寸和重量并获得长的寿命。因此，作为便携式电子设备的电源—电池，特别是能提供高能量密度的轻量二次电池已经被开发。

特别地，利用锂的嵌入和脱出来进行充放电反应的二次电池（所谓锂离子二次电池）是非常期望的，因为此类二次电池比铅电池和镍镉电池能提供更高的能量密度。作为锂离子二次电池的阳极的活性材料（阳极活性材料），碳材料已经被广泛地使用。

近年来，由于开发了高性能的便携式电子设备，需要电池容量进一步的改进。因此已经考虑使用锡、硅等来替代碳材料作为阳极活性材料（例如，参照美国专利 No. 4950566）。由于锡的理论容量（994 mAh/g）和硅的理论容量（4199 mAh/g）显著高于石墨的理论容量（372 mAh/g），因此电池容量有望能得到极大改善。

然而，在具有高容量的锂离子二次电池中，其具有如下不足。充电时嵌入阳极活性材料的锂变得非常活跃，使得电解质溶液非常容易分解，锂容易失活。其结果是，当重复充放电时，充放电效率变低，因此难以获得足够的循环特性。

因此，为改善电池特性例如循环特性，使用的电解质溶液包含氟络合盐例如六氟锑酸的碱金属盐、六氟钽酸的碱金属盐、六氟铌酸锂、六氟钒酸锂、四氟铁酸锂、五氟钛酸锂和五氟锆酸锂；或卤素络合盐例如碱金属高碘酸盐（例如，参照日本公开专利申请公开号 Nos. 58-204478, 63-310568, 03-152879, 06-290808, 2002-047255, 和 2003-142154）。

此外，为改善循环特性，已经考虑使用锂化合物例如锂氟化物和碳酸锂或者氧化物例如硅氧化物和铝氧化物在阳极活性材料表面上形成惰性涂层（例如，参照日本公开专利申请公开号 Nos. 2004-327211, 07-302617, 10-255800, 11-135153, 2005-026230, 2005-142156, 2005-166469, 和 2006-185728）。

发明内容

在近来的便携式电子设备中，其高性能和多功能趋于日益发展。因此，二次电池的充放电被频繁地重复是个趋势，因此电解质溶液被分解，放电容量容易降低。在这种情况下，由于充放电而引起的电解质溶液分解这样的不足，特别是当使用具有大理论容量的锡、硅等作为阳极活性材料时变得容易发生。因此，已经期望二次电池循环特性的进一步改进。

由于上述原因，在本发明中，期望提供能改善循环特性的阳极及该阳极的制造方法，提供包含该阳极的二次电池及该电池的制造方法。

根据本发明的实施例，提供阳极：包括阳极集流体；提供在所述阳极集流体上的阳极活性材料层，其包含的阳极活性材料包含硅单质、硅合金、硅化合物、锡单质、锡合金和锡化合物中的至少一种；以及提供在该阳极活性材料层上的涂层，该涂层包括包含锂的离子聚合物。

根据本发明的实施例，提供：包含上述阳极、阴极和电解质溶液的二次电池。

根据本发明的实施例，提供制造阳极的方法，其中，在阳极活性材料层形成在所述阳极集流体上之后，通过使用包含含锂的离子聚合物的溶液在阳极活性材料层上形成涂层。根据本发明的实施例，提供：包含阴极、阳极和电解质溶液的二次电池的制造方法，其中阳极如上所述制造。

根据本发明实施例的阳极和阳极制造方法，在所述阳极活性材料层上形成包含含锂的离子聚合物的涂层。因此，与不形成涂层的情况比较，阳极的化学稳定性得到改善。因此，在这种阳极与电解质溶液一起用于电化学设备例如二次电池的情况下，电解质溶液的分解反应被抑制。由此，根据使用本发明实施例的阳极的二次电池和制造该二次电池的方法，其循环特性得到改善。在这种情况下，通过使用包含含锂的离子聚合物的溶液来形成涂层。因此，与使用要求特殊环境条件例如减压环境的方法的情况相比较，这种有利的涂层更容易形成。

本发明的其他和进一步的目标、特征和优点将通过下述描述表现地更充分。

附图说明

图 1 是表示根据本发明一实施例的阳极结构的横截面图。

图 2 是表示根据本发明一实施例的阳极结构的第一变形的横截面图。

图 3 是表示根据本发明一实施例的阳极结构的第二变形的横截面图。

图 4 是表示使用根据本发明实施例的阳极的第 1 二次电池的结构横截面图。

图 5 是图 4 中所示的螺旋卷绕电极体的局部放大的横截面图。

图 6 是表示第 1 二次电池结构的变形的横截面图。

图 7 是表示使用根据本发明实施例的阳极的第 2 二次电池的结构

的分解透视图。

图 8 是表示图 7 中所示的沿 VII-VII 线的螺旋卷绕电极体的结构的横截面图。

图 9 是表示图 8 中所示的螺旋卷绕电极体的局部放大的横截面图。

图 10 是表示第 2 二次电池结构的变形的横截面图。

图 11 是表示使用根据本发明实施例的阳极的第 3 二次电池的结构横截面图。

图 12 是表示第 3 二次电池结构的变形的横截面图。

具体实施方式

以下将参照附图详细描述本发明的实施例。

图 1 是表示根据本发明一实施例的阳极结构的横截面图。该阳极用于例如电化学设备如二次电池中。该阳极具有阳极集流体 1；提供在阳极集流体 1 上的阳极活性材料层 2；和提供在阳极活性材料层 2 上的涂层 3。

阳极集流体 1 优选由具有良好的电化学稳定性、良好的导电性和良好的机械强度的材料制成。作为这种材料，可例举金属材料例如铜（Cu）、镍（Ni）和不锈钢。由于能获得高的导电性特别优选铜。

阳极活性材料层 2 包含一种或多种能嵌入和脱出电极反应物的阳极材料作为阳极活性材料，根据需要还可包含导电剂、粘接剂等。阳极活性材料层 2 可以提供在阳极集流体 1 的两面上，或者可以提供在阳极集流体 1 的一面上。

作为能嵌入和脱出电极反应物的阳极材料，例如，可例举能嵌入和脱出电极反应物并包含金属元素和准金属元素中的至少一种作为元素的材料。这种阳极材料优选使用是因为能获得高的能量密度。这种阳极材料可以是金属元素或准金属元素的单质、合金或化合物；或者其中至少部分具有一相或多相。在本发明中，“合金”包括含一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的合金，另外还包括由两种或多种金属元素组成的合金。此外，在本发明中“合金”可包含非金属

元素。其结构包括固溶体、共晶（共晶混合物）、金属互化物和上述两种或多种结构共存的结构。

作为组成上述阳极材料的这种金属元素或这种准金属元素，例如，例举能与电极反应物形成合金的金属元素或准金属元素。特别地，例举镁（Mg）、硼（B）、铝（Al）、镓（Ga）、铟（In）、硅（Si）、锗（Ge）、锡（Sn）、铅（Pb）、铋（Bi）、镉（Cd）、银（Ag）、锌（Zn）、铪（Hf）、锆（Zr）、钇（Y）、钯（Pd）、铂（Pt）等。特别地，优选硅和锡中的至少一种。硅和锡具有嵌入和脱出电极反应物的高能力，因此能提供高能量密度。

作为包含硅和锡中至少一种的阳极材料，例如，例举一种至少部分包含硅的单质、合金或化合物；锡的单质、合金或化合物；或其一相或多相的材料。其每种可以单独使用，或通过混合使用其多种。

作为包含单质硅的阳极材料，例如，例举包含单质硅的材料作为主体。包含这样的阳极材料的阳极活性材料层2具有，例如，其中氧（O）和除硅之外的第二种元素位于硅单质层中的结构。在阳极活性材料层2中的硅和氧的总含量优选为50wt%或更多，特别地，硅单质的含量优选为50wt%或更多。作为除硅之外的第二种元素，例如，例举钛（Ti）、铬（Cr）、锰（Mn），铁、钴（Co）、镍、铜、锌、铟、银、镁（Mg）、铝、锗、锡、铋、锑（Sb）等。包含以含单质硅为主体的材料的阳极活性材料层2可以通过共蒸发硅和其他元素来形成。

作为硅合金，例如，例举包含选自由锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑、铬组成的作为除硅之外的第二元素的组中的至少一种的材料。作为硅化合物，例如，例举含氧或碳（C）的材料，该材料可包含除硅之外的上述第二元素。硅合金或化合物的例子包括，例如 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 , VS_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC , Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_v ($0 < v \leq 2$), 和 LiSiO 等。

作为锡合金，例如，例举包含选自由硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑、铬组成的作为除锡之外的第二元素的

组中的至少一种的材料。作为锡化合物，例如，例举包含氧或碳的化合物。化合物还可包含除了包含的锡之外的上述第二元素。锡合金或化合物的例子包括 SnO_w ($0 < w \leq 2$)， SnSiO_3 ， LiSnO ， Mg_2Sn 等。

特别地，作为包含硅和锡中至少一种的阳极材料，例如，优选包含除了包含的锡作为第一元素之外的第二元素和第三元素的材料。当含有第二元素和第三元素时，循环特性得到改善。第二元素选自由钴、铁、镁、钛、钒(V)、铬、锰，镍、铜、锌、镓、锆、铌(Nb)、钼(Mo)、银、铟、铈(Ce)、钪、钽(Ta)、钨(W)、铋和硅组成的组中的至少一种。第三元素选自由硼、碳、铝和磷(P)组成的组中的至少一种。

特别地，以含锡、钴和碳作为元素的含 SnCoC 的材料，优选其中碳含量在 9.9 wt% 到 29.7 wt% 的范围，钴相对于锡和钴总的比例 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 在 30 wt% 到 70 wt% 的范围。在这样的组成范围中，能获得高能量密度。

含 SnCoC 的材料根据需要还可以包含其他元素。作为其他元素，例如，优选硅、铁、镍、铬、铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓、铋等。由于能获得更好的效果，也可以包含上述两种或多种。

该含 SnCoC 的材料具有包含锡、钴和碳的相。这样的相优选具有低结晶度结构或无定形结构。此外，在该含 SnCoC 的材料中，优选至少部分作为一种元素的碳与作为另一元素的金属元素或准金属元素键合，从而能抑制锡等的凝聚或结晶化。

该含 SnCoC 的材料可以这样形成：例如，混合每种元素的原材料；将所获得的混合物在电炉或高频感应电炉或电弧熔化电炉等中溶解；然后对所获得的物质进行固化。另外，该含 SnCoC 的材料也可以通过各种雾化方法例如气体雾化和水雾化、各种辊压方法，或者利用机械化学方法例如机械合金化方法和机械制粉方法的方法来制备。特别地，该含 SnCoC 的材料优选通过利用机械化学反应的方法来形成，因为这样得到的阳极活性材料将具有低结晶度的结构或无定形结构。在利用机械化学反应的方法中，例如，可使用例如行星球磨设备(planetary

ball mill apparatus) 和 attiliter 的制造设备。

作为检测元素的键合状态的测量方法, 例如, 例举 X 射线光电子分光光谱 (XPS)。在 XPS 中, 以石墨为例, 在该设备中碳的 1s 轨道 (C1s) 的峰被观测在 284.5 eV, 其中能量标度被制成使得金原子的 4f 轨道 (Au4f) 被观测在 84.0 eV。在碳表面有污染的情况下, 峰被观测在 284.8 eV。同时, 在碳元素为更高电荷密度的情况下, 例如, 当碳与金属元素或准金属元素键合时, C1s 的峰被观测在低于 284.5 eV 的区域。即, 当从含 SnCoC 材料获得 C1s 的复合波的峰被观测在低于 284.5 eV 的区域时, 包含在含 SnCoC 材料中的至少部分碳与作为其他元素的金属元素或准金属元素键合。

在 XPS 中, 例如, C1s 的峰被用于校正光谱的能量轴。由于表面有污染的碳通常位于表面, 表面有污染的碳的 C1s 的峰被设置成 284.8 eV, 并被用于作为能量基准。在 XPS 中, C1s 峰的波形是以包含表面有污染的碳的峰和含 SnCoC 材料中的碳的峰的形式获得。因此, 例如, 通过利用市售软件进行分析, 可以分离出表面有污染的碳的峰和含 SnCoC 材料中的碳的峰。在波形分析中, 位于最低结合能侧的主峰的位置被设置成能量基准 (284.8 eV)。

除了含 SnCoC 材料之外, 还可以优选具有锡、钴、铁和碳作为元素的含 SnCoFeC 材料。含 SnCoFeC 材料的组成可以任意设置。例如, 作为一种铁含量设置成低的组成, 优选碳含量在 9.9 wt% 到 29.7 wt% 的范围, 铁含量在 0.3 wt% 到 5.9 wt% 的范围, 钴相对于锡和钴总和的比例 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 在 30 wt% 到 70 wt% 的范围。此外, 例如, 作为一种铁含量设置成高的组成, 优选碳含量在 11.9 wt% 到 29.7 wt% 的范围, 钴和铁总和相对于锡、钴和铁总和的比例 ($(\text{Co}+\text{Fe})/(\text{Sn}+\text{Co}+\text{Fe})$) 在 26.4 wt% 到 48.5 wt% 的范围, 钴相对于钴和铁总和的比例 ($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$) 在 9.9 wt% 到 79.5 wt% 的范围。在这样的组成范围内, 能获得高能量密度。含 SnCoFeC 材料的结晶度、用于检测元素键合状态的测量方法和制备方法与前述的含 SnCoC 材料相类似。

阳极活性材料层 2 使用至少部分具有硅的单质、合金或化合物;

锡的单质、合金或化合物；或其一相或多相的材料，其中该材料通过利用例如气相沉积法、液相沉积法、喷涂法、烧制法或这些方法的两种或多种组合来制备。在这种情况下，阳极活性材料层 2 和阳极集流体 1 优选在其界面至少部分合金化。特别地，在其界面，阳极集流体 1 的元素可以扩散到阳极活性材料层 2 中；或阳极活性材料层 2 中的元素可以扩散到阳极集流体 1 中；或这些元素相互扩散。由此，能抑制与充放电相关的阳极活性材料层 2 的膨胀和收缩引起的破坏，从而改善阳极活性材料层 2 和阳极集流体 1 之间的电子导电性。

作为气相沉积法，例如，例举物理沉积法或化学沉积法。特别地，真空蒸发法、溅射法、离子镀膜法、激光烧蚀法、热化学气相沉积（CVD）法，等离子 CVD 法等。作为液相沉积法，可使用公知技术例如电解镀和化学镀。烧制方法是例如将其中粒状的阳极活性材料与粘接剂等混合分散在溶剂中，将所得到的产物涂敷到阳极集流体上，然后在高于粘接剂等的熔点的温度下进行热处理的方法。对于烧制方法，也可以用公知技术例如大气烧制法、反应烧制法和热压烧制法。

除上述阳极材料外，作为能嵌入和脱出电极反应物的阳极材料，例如，例举碳材料。作为碳材料，例如，例举石墨化碳材料、其中（002）面的间距为 0.37 nm 或更大的非石墨化碳、其中（002）面的间距为 0.34 nm 或更小的石墨。更特别地，可例举热解碳、焦炭、玻璃化碳纤维、有机聚合物化合物烧制体、活性碳、碳黑等。上述例子中，焦炭包括沥青焦炭、针状（needle）焦炭、石油焦炭等。有机聚合物化合物烧制体是通过在适当温度下烧制和碳化苯酚树脂、呋喃树脂等而获得。在碳材料中，由于电极反应物的嵌入和脱出而引起的晶体结构的改变是非常小的。因此，例如，通过结合其他阳极材料使用碳材料，当将该阳极用于电化学设备例如二次电池的时候，能获得高的能量密度和优异的循环特性。此外，碳材料也具有用作导电剂的功能，因此优选使用碳材料。碳材料的形状可以是纤维状、球形、粒状和鳞状中的任意一种。

此外，作为其他能嵌入和脱出电极反应物的阳极材料，例如，例

举能嵌入和脱出电极反应物的金属氧化物、聚合物化合物 (polymer compound) 等。无需强调这些阳极材料可与上述阳极材料一起使用。作为金属氧化物, 例如, 例举铁的氧化物、钨的氧化物、钼的氧化物等。作为聚合物化合物, 例如, 例举聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

作为导电剂, 例如, 例举例如石墨、碳黑、乙炔黑和科琴 (Ketjen) 黑的碳材料。这些碳材料可单独使用, 也可以通过混合使用多种。导电剂可以是金属材料、导电聚合物等, 只要这些材料具有导电性。

作为粘接剂, 例如, 例举合成橡胶例如苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶和乙丙二烯 (ethylene propylene diene); 或聚合物材料例如聚偏二氟乙烯。这些可以单独使用, 也可以通过混合使用多种。

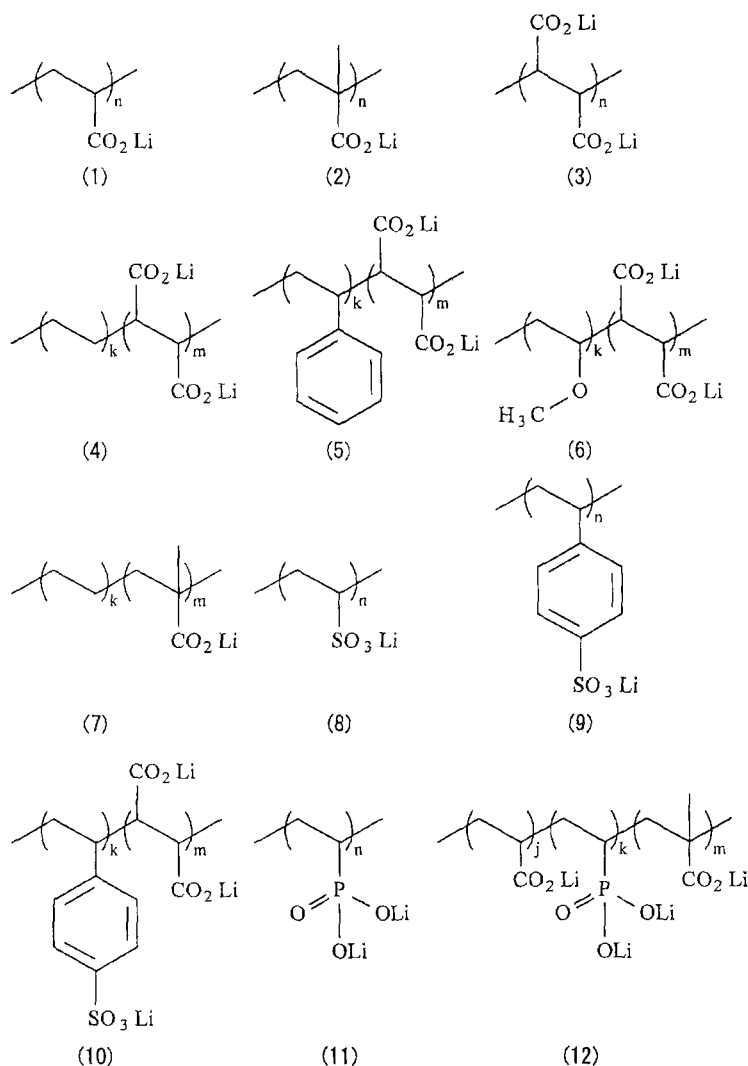
涂层 3 可以覆盖阳极活性材料层 2 的整个表面或覆盖其部分表面。另外, 涂层 3 也可以形成为渗入到阳极活性材料层 2 中。涂层 3 包含一种或多种含锂的离子聚合物 (聚合物锂盐)。

作为含锂的离子聚合物, 例如, 例举通过聚合具有羧酸根离子基团的锂盐 (之后简称为羧酸盐)、具有磺酸根离子基团的锂盐 (之后简称为磺酸盐)、或具有膦酸根离子基团的锂盐 (之后简称为膦酸盐) 而获得的聚合物, 即, 由单体的锂盐例如丙烯酸锂、甲基丙烯酸锂、顺丁烯二酸二锂、反丁烯二酸二锂、4-乙烯基苯甲酸锂、乙烯基磺酸锂、苯乙烯磺酸锂、乙烯基膦酸二锂、芳基膦酸二锂、苯乙烯膦酸二锂、乙烯基膦酸单锂、芳基膦酸单锂、和苯乙烯膦酸单锂组成的均聚物; 或包含上述聚合物的共聚物的化合物。这些共聚物可包含作为共聚用单体的具有不饱和键的化合物例如乙烯、丙烯、1-丁烯、苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、乙烯醚、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸酯、反丁烯二酸酯、N-乙烯吡咯烷酮、亚乙烯氟化物和四氟乙烯。

作为含锂的离子聚合物的具体例子, 例举具有如化学式 1(1) 所示结构的聚丙烯酸锂、具有如化学式 1(2) 所示结构的聚甲基丙烯酸锂、具有如化学式 1(3) 所示结构的聚顺丁烯二酸二锂 (或聚反丁烯二酸二锂)、具有如化学式 1(4) 所示结构的聚 (乙烯-顺丁烯二酸

二锂)共聚物、具有如化学式 1(5) 所示结构的聚(苯乙烯-顺丁烯二酸二锂)共聚物、具有如化学式 1(6) 所示结构的聚(甲基乙烯醚-顺丁烯二酸二锂)共聚物、具有如化学式 1(7) 所示结构的聚(乙烯-甲基丙烯酸锂)共聚物、具有如化学式 1(8) 所示结构的聚乙烯磺酸锂、具有如化学式 1(9) 所示结构的聚苯乙烯磺酸锂、具有如化学式 1(10) 所示结构的聚(苯乙烯磺酸锂-顺丁烯二酸二锂)共聚物、具有如化学式 1(11) 所示结构的聚乙烯膦酸二锂、和具有如化学式 1(12) 所示结构的聚(丙烯酸锂-乙烯基膦酸二锂-甲基丙烯酸锂)共聚物等。

化学式 1



其中 j , k , m 和 n 分别代表 2 或更大的整数。

上述涂层 3 起到改善阳极的化学稳定性的作用。因此, 在该阳极

和电解质溶液一起用于电化学设备例如二次电池的情况下，该电极反应物能有效渗入，电解质溶液的分解被抑制，从而改善循环特性。特别地，在离子聚合物包含含有碳酸酯聚合物或磷酸酯聚合物的涂层 3 的情况下，能获得比在离子聚合物包含含有磺酸酯聚合物的涂层 3 的情况下更好的效果。此外，在离子聚合物包含含有碳酸酯和磺酸酯的共聚物或碳酸酯聚合物和磺酸酯聚合物的混合物的涂层 3 的情况下，能获得更好的效果。还有，在电极反应物为锂离子的情况下，其渗透性得到显著改善并非常容易地获得更高的循环特性。涂层 3 可包含上述含锂的离子聚合物和其中分解的物质。

作为形成涂层 3 的方法，例如，例举液相沉积法例如涂覆法、浸渍法和浸渍涂布法；气相沉积法例如蒸镀法、溅射法、化学气相沉积 (CVD) 法等。可以单独使用这些方法中的一种，也可以一起使用多种。特别地，涂层 3 优选利用包含含锂的离子聚合物的溶液通过液相沉积法形成在阳极活性材料层 2 上。特别地，例如，在浸渍法中，将其上形成有阳极活性材料层 2 的阳极集流体 1 浸入含有上述化合物的溶液中以形成涂层 3。在涂覆法中，阳极活性材料层 2 被涂覆上述溶液以形成涂层 3。因此非常容易地获得具有高化学稳定性的良好的涂层 3。作为其中溶解含锂的离子聚合物的溶剂，例如，例举具有高极性的溶剂例如水。

例如通过下述步骤来制备阳极。

首先，阳极活性材料层 2 形成在阳极集流体 1 的两面上。当阳极活性材料层 2 形成时，例如阳极活性材料粉末、导电剂和粘接剂混合以获得阳极混合物。阳极混合物分散在溶剂中以获得糊状阳极混合物浆料。随后，阳极集流体 1 被涂覆上阳极混合物浆料并干燥。之后，对获得的产物进行模压。随后，涂层 3 形成在阳极活性材料层 2 的表面上。当形成涂层 3 时，例如，制备具有浓度在 1 wt% 到 5 wt% 范围的水溶液作为包含含锂的离子聚合物的溶液。将设置有阳极活性材料层 2 的阳极集流体 1 浸入上述水溶液中数秒，然后取出并在室温干燥。或者，制备上述水溶液，在阳极活性材料层 2 的表面上涂覆上述水溶

液，然后干燥获得的产物，从而形成阳极。

根据该阳极和阳极的制备方法，包含含锂的离子聚合物的涂层 3 形成在阳极活性材料层 2 上。因此，与没有形成涂层 3 的情况比较，阳极的化学稳定性得到改善。因此，当该阳极和电解质溶液一起用于电化学设备例如二次电池时，该电解质溶液的分解反应被抑制，从而改善循环特性。在这种情况下，利用简单的处理例如使用包含含锂的离子聚合物的溶液的浸渍处理和涂覆处理。因此，与使用要求特殊环境条件例如减压环境的方法的情况相比较，本发明更容易形成良好的涂层 3。

第一变形

图 2 是表示阳极结构的第一变形，并表示相应于图 1 的横截面图。该阳极具有与图 1 所示阳极相类似的结构，除了氧化物涂层 4 位于阳极活性材料层 2 和涂层 3 之间。

氧化物涂层 4 可覆盖阳极活性材料层 2 的整个表面或覆盖其部分表面。或者，氧化物涂层 4 可形成为渗入到阳极活性材料层 2 中。氧化物涂层 4 包含金属或准金属的氧化物。作为金属或准金属的氧化物，优选至少选自自由硅、锗和锡组成的组中的至少一种的氧化物，因为阳极的化学稳定性由此得到改善。作为氧化物，除了上述氧化物外，例如铝、锌等的氧化物等。作为形成上述氧化物涂层 4 的方法，例如液相沉淀法、溶胶凝胶法、聚硅氮烷 (polysilazane) 法、电结晶法和浸渍涂布法；或者气相沉积法例如蒸镀法、溅射法、CVD 法。特别地，优选液相沉淀法，因为由此形成氧化物涂层 4 且该氧化物易于控制。

例如通过下述步骤形成阳极。首先，例如，通过与上述制备阳极的方法类似的步骤，将阳极活性材料层 2 形成在阳极集流体 1 的两面上。之后，通过添加和混合一种容易配位氟的溶剂种类 (dissolved species) 作为阴离子捕获剂到金属或准金属的氟化络合物的溶液中来制备混合溶液。随后，将其上形成有阳极活性材料层 2 的阳极集流体 1 浸入到混合溶液中，产生自氟化络合物的氟阴离子被溶剂种类所捕

获，然后氧化物沉积在阳极活性材料层 2 的表面上。之后，将得到的产物用水洗涤然后干燥。这样，制成氧化物涂层 4。最后，通过与上述制备阳极相类似的步骤将涂层 3 形成在氧化物涂层 4 的表面上。这样，制成阳极。

根据第一变形的阳极，氧化物涂层 4 形成于阳极活性材料层 2 和涂层 3 之间。因此，与不形成氧化物涂层 4 的情况相比较，阳极的化学稳定性得到较大改善。因此，当作为第一变形的阳极用于电化学设备例如二次电池时，其循环特性得到改善。

第二变形

如图 3 所示，阳极活性材料层 2 可以由上述阳极活性材料组成的多个阳极活性材料微粒 2A 的聚集体。图 3 是阳极放大部分的横截面图并示意性地表示其结构。在每个阳极活性材料微粒 2A 的表面上，设置有上述涂层 3。涂层 3 被期望尽可能覆盖每个阳极活性材料微粒 2A 的表面的宽广范围。特别地，如图 3 所示，涂层 3 被期望覆盖该阳极活性材料微粒 2A 的整个表面。

该阳极活性材料微粒 2A 通过例如气相沉积法、液相沉积法、喷雾法和烧制法或上述方法中的两种或多种的组合中的任一种来形成。特别地，优选使用气相沉积法，因为由此阳极集流体 1 和阳极活性材料微粒 2A 在其界面能易于合金化。合金化可通过扩散阳极集流体 1 的元素到阳极活性材料微粒 2A 中来获得，反之亦然。此外，合金化可通过阳极集流体 1 的元素和作为阳极活性材料微粒 2A 的元素的硅扩散到相互中去来获得。通过这样的合金化，由充放电的膨胀和收缩引起的阳极活性材料微粒 2A 的结构破坏被抑制，阳极集流体 1 和阳极活性材料微粒 2A 之间的导电性得到改善。

作为气相沉积法，例如，可使用物理沉积法或化学沉积法。特别地，真空蒸发法、溅射法、离子镀膜法、激光烧蚀法、热化学气相沉积（CVD）法，等离子 CVD 法和喷雾法等。作为液相沉积法，可使用公知技术例如电解电镀和化学镀层。烧制方法是例如将其中粒状的阳极活性材料与粘接剂等混合分散在溶剂中，将所得到的产物涂敷到阳极集

流体上，然后在高于粘接剂等的熔点的温度下进行热处理的方法。对于烧制方法，也可以用公知技术例如大气烧制法、反应烧制法和热压烧制法。

阳极活性材料微粒 2A 具有多层结构，其中多个层被层叠。这样的话，涂层 3 被期望设置在多个层之间的各个界面的至少部分上。当阳极活性材料微粒 2A 形成于多层结构中时，膜形成步骤可被分成多个阶段。这样，例如，在形成膜时使用产生高热量的蒸镀法等，能减少阳极集流体 1 在高热量下暴露的时间，其时间减少的程度大于具有单层结构的阳极活性材料微粒 2A 通过一次成膜步骤形成的情况下时间减少的程度，从而降低对阳极集流体 1 的破坏。

在阳极活性材料层 2 中，金属优选形成在相邻的阳极活性材料微粒 2A 之间的间隙中。该金属具有不与电极反应物合金化的金属元素。作为该金属元素，例举铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、锌 (Zn) 和铜 (Cu) 中的至少一种。通过这样的结构，阳极活性材料微粒 2A 介由其间的金属相互粘接。其结果，难以发生阳极活性材料微粒 2A 的粉末化和阳极活性材料微粒 2A 从阳极集流体 1 上脱落。因此，阳极集流体 1 和阳极活性材料微粒 2A 之间的导电性得到进一步改善。

为提高其粘接特性，上述金属被期望充分地填充到相邻阳极活性材料微粒 2A 之间的间隙中。在这种情况下，填充间隙的一部分已经足够，但优选填充量越大越好，因为由此能更大地改善阳极活性材料层 2 的粘接特性。

除了相邻阳极活性材料微粒 2A 之间的间隙之外，这样的金属还可以键合到阳极活性材料微粒 2A 的表面上。由此，阳极活性材料微粒 2A 的表面积减少，抑制电极反应的不可逆涂层被阻止发生。例如，在阳极活性材料微粒 2A 通过气相沉积法等形成的情况下，在其表面产生纤维状微小的突起，由此在突起部分之间产生许多空隙。这些空隙引起阳极活性材料微粒 2A 表面积的增加。然而，当该阳极用作电化学设备例如二次电池中的阳极时，当预先提供上述金属，阳极活性材料微粒 2A 表面上发生的不可逆涂层被减少。

通过气相沉积法等将这样的金属填充到相邻阳极活性材料微粒 2A 之间的间隙中。

当该阳极作为第二变形用于电化学设备例如二次电池中，其循环特性得到改善。

接下来，下文将给出上述阳极的用法的例子的说明。作为电化学设备的例子，这里取二次电池。阳极用于下述的二次电池中。

第 1 二次电池

图 4 是表示第 1 二次电池的结构横截面图。该二次电池是例如其中阳极容量表示为基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱出的锂离子二次电池。

在第 1 二次电池中，其中阴极 21 和阳极 22 通过其间的分隔体 23 层叠并螺旋卷绕的螺旋卷绕电极体 20 和一对绝缘板 12 和 13 包含在以近似于中空圆柱形形状的电池外壳 11 中。该电池外壳 11 由例如镀镍的铁制成。该电池外壳 11 的一端封闭，其另一端开放。该对绝缘板 12 和 13 分别放置成垂直于卷绕边缘面，使得该螺旋卷绕电极体 20 被夹于该绝缘板 12 和 13 中。使用电池外壳 11 的电池结构称之为圆柱型。

在电池外壳 11 的开口端，电池盖 14 和安全阀构件 15 和设在该电池盖 14 内的正温度系数（PTC）装置 16 通过垫圈 17 来密封连接。由此电池外壳 11 的内部被密封地封闭。电池盖 14 是例如与电池外壳 11 相类似的材料制成。安全阀构件 15 通过 PTC 装置 16 与电池盖 14 电连接。如果电池的内压由于内部短路、外部加热等而达到一定程度或更高，圆盘板 15A 翻动以切断电池盖 14 和螺旋卷绕电极体 20 之间的电连接。如果温度升高，PTC 装置 16 通过升高电阻值来限制电流以阻止由于大电流而导致的异常发热。该垫圈 17 由例如绝缘材料制成且其表面覆盖有沥青。

中心销（pin）24 插入到螺旋卷绕电极体 20 的中心。在螺旋卷绕电极体 20 中，由铝等制成的阴极引线 25 与阴极 21 连接，由镍等制成的阳极引线 26 与阳极 22 连接。通过焊接到安全阀构件 15 将阴极引线 25 电连接到电池盖 14。将阳极引线 26 焊接并电连接到电池外壳 11。

图 5 是表示图 4 中所示的螺旋卷绕电极体 20 的局部放大部分。阴极 21 具有其中例如阴极活性材料层 21B 设置于阴极集流体 21A 的两面上的结构。阴极集流体 21A 由例如金属材料例如铝、镍和不锈钢制成。阴极活性材料层 21B 包含例如一种或多种能嵌入和脱出作为电极反应物的锂的阴极材料作为阴极活性材料。阴极活性材料层 21B 可根据需要包含导电剂、粘接剂等。在阴极活性材料层 21B 包含粘接剂以及阴极 21 和阳极 22 如图 5 所示螺旋卷绕的情况下, 优选具有弹性的苯乙烯-丁二烯橡胶、氟化橡胶等作为其粘接剂。

作为能嵌入和脱出锂的阴极材料, 优选含锂的化合物, 因为由此能获得高的能量密度。作为含锂的化合物, 例如, 例举含锂和过渡金属元素的复合氧化物或含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物。特别地, 优选包含钴、镍、锰和铁中的至少一种作为过渡金属元素的化合物, 因为由此能获得更高的电压。其化学式表示为例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 。在该化学式中, M1 和 M2 代表一种或多种过渡金属元素。x 和 y 的值根据二次电池的充放电状态而改变, 并通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

作为含锂和过渡金属元素的锂复合氧化物, 例如, 例举锂-钴复合氧化物 (Li_xCoO_2)、锂-镍复合氧化物 (Li_xNiO_2)、锂-镍-钴复合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、锂-镍-钴-锰复合氧化物 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$))、具有尖晶石型结构的锂-锰复合氧化物 (LiMn_2O_4) 等。特别地, 优选含镍的复合氧化物, 由于因此能获得高容量和优良的循环特性。作为含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物, 例如, 例举锂-铁磷酸盐化合物 (LiFePO_4)、锂-铁-锰磷酸盐化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) 等。

除了上述化合物外, 例如, 可例举氧化物例如钛的氧化物、钒的氧化物和二氧化锰; 二硫化物例如二硫化铁、二硫化钛和二硫化钼; 硫族元素化合物例如硒化铌; 硫; 和导电性聚合物例如聚苯胺和聚噻吩。

阳极 22 具有如图 1 所示的与阳极相类似的结构。阳极 22 具有其

中阳极活性材料层 22B 和涂层 22C 设置于条形的阳极集流体 22A 的两面上的结构。阳极集流体 22A、阳极活性材料层 22B 和涂层 22C 的结构分别与上述的阳极集流体 1、阳极活性材料层 2 和涂层 3 的结构相类似。

在上述第 1 二次电池中,通过调整阴极活性材料的量和能嵌入和脱出锂的阳极活性材料的量,阳极活性材料的充电容量能高于阴极活性材料的充电容量。因此,当满充电时,锂金属不会沉积在阳极 22 上。

分隔体 23 将阴极 21 和阳极 22 分离,阻止由于两电极接触而引起的电流短路并通过锂离子。分隔体 23 由例如由合成树脂例如聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯制成的多孔膜或陶瓷多孔膜制成。分隔体 23 可具有其中两种或多种上述多孔膜层叠的结构。特别地,优选该多孔膜由聚烯烃制成,因为这样的膜具有优良的短路阻断效果并通过遮断效应改善二次电池的安全性。特别地,优选聚乙烯,因为聚乙烯在 100 到 160℃ 之间具有遮断效应并具有优良的电化学稳定性。此外,也优选聚丙烯。另外,只要化学稳定性能确保,可以使用通过共聚或混合聚乙烯或聚丙烯而制成的树脂。

电解质溶液作为液体电解质浸入到分隔体 23 中。电解质溶液包含溶剂和溶解于该溶剂中的电解质盐。

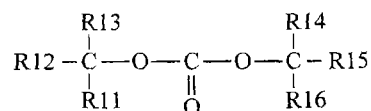
该溶剂包含例如非水溶剂例如有机溶剂。该非水溶剂包括,例如,例举碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲基丙酸酯、乙基丙酸酯、丁酸甲酯、甲基异丁酸酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁烷酮、N,N'-二甲基噁唑酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯、二甲亚砜等。这些溶剂可以单独使用,也可以通过混合使用多种。特别

地, 优选溶剂包含选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲酯组成的组中的至少一种。由此, 获得足够的循环特性。在这种情况下, 特别地, 优选包含高粘度(高介电常数)溶剂(例如介电常数 $\epsilon \geq 30$)例如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯、和低粘度(例如粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)例如碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯和碳酸二乙酯的混合物。由此, 改善电解质盐的解离性质和离子的迁移率, 从而获得更好的效果。

溶剂优选包含具有不饱和键的环状碳酸酯, 因为由此能改善循环特性。具有不饱和键的环状碳酸酯的含量优选在 0.01 wt% 到 10.0 wt% 之间, 因为由此能获得足够的效果。由于环状碳酸酯具有不饱和键, 例如亚乙烯碳酸酯、乙烯基乙烯碳酸酯等。可以单独使用其中一种, 也可以通过混合使用其中多种。

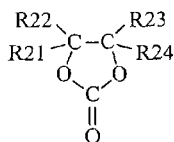
此外, 溶剂优选包含由如化学式 2 所示的具有卤素为其中元素的链状碳酸酯和如化学式 3 所示的具有卤素为其中元素的环状碳酸酯组成的组中的至少一种。由此, 能进一步改善循环特性。

化学式 2



在该式中, R11 到 R16 代表氢基团、卤素基团、烷基或卤化烷基。R11 到 R16 可以相同或不同。然而, R11 到 R16 中的至少一种是卤素基团或卤化烷基。卤素是选自由氟、氯和溴组成的组中的至少一种。

化学式 3



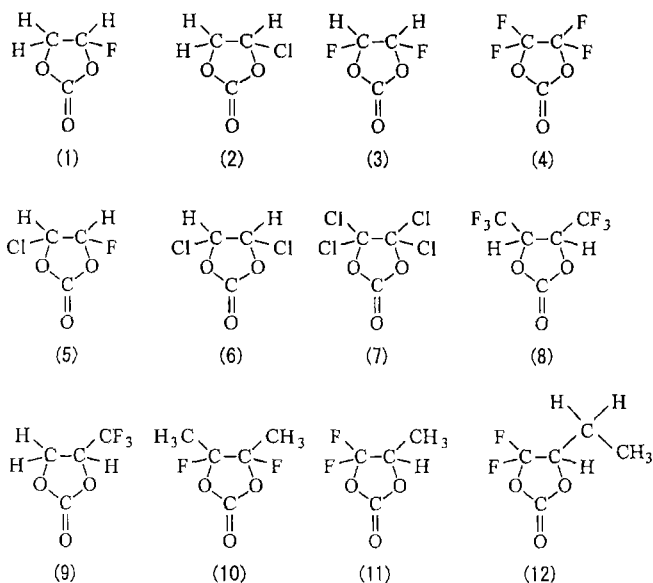
在该式中, R21 到 R24 代表氢基团、卤素基团、烷基或卤化烷基。R21 到 R24 可以相同或不同。然而, R21 到 R24 中的至少一种是卤素基团或卤化烷基。卤素是选自由氟、氯和溴组成的组中的至少一种。

作为如化学式 2 所示的具有卤素的链状碳酸酯, 例如, 例举氟甲

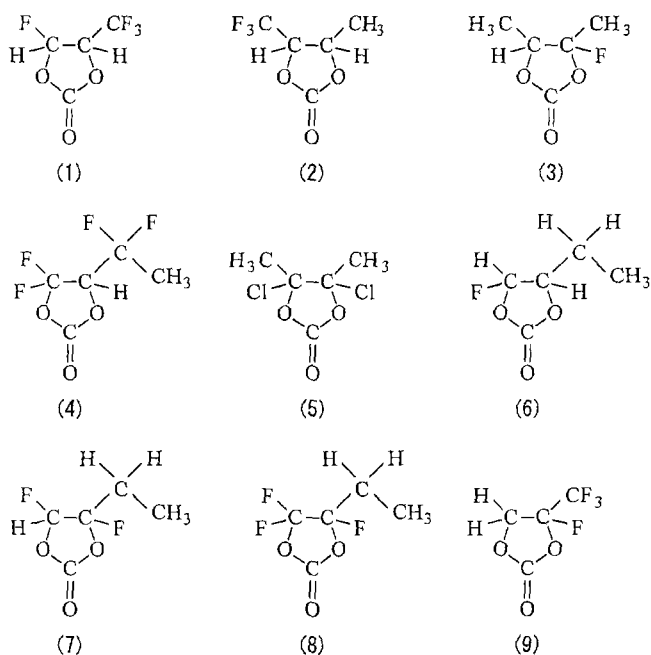
基甲基碳酸酯、二(氟甲基)碳酸酯、二氟甲基甲基碳酸酯等。可以单独使用其中一种,也可以通过混合使用其中多种。特别地,优选二(氟甲基)碳酸酯,因为由此获得充分的效果。特别地,当将二(氟甲基)碳酸酯与化学式3所示的含卤素的环状碳酸酯一起使用时,能获得更好的效果。

作为化学式3所示的具有卤素的环状碳酸酯,例如,例举化学式4(1)到5(9)所示的化合物。即,化学式4(1)的4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(2)的4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(3)的4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(4)的四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(5)的4-氟-5-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(6)的4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(7)的四氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(8)的4,5-二(三氟甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(9)的4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(10)的4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(11)的4-甲基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式4(12)的4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。此外,还可例举化学式5(1)的4-三氟甲基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(2)的4-三氟甲基-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(3)的4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(4)的4,4-二氟-5-(1,1-二氟乙烷)-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(5)的4,5-二氯-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(6)的4-乙基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(7)的4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(8)的4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式5(9)的4-氟-4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等。可以单独使用其中酮,也可以通过混合使用其中多种。特别地,优选4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮中的至少一种。4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮要优于4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮,因为4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮更容易获得,并提供更好的效果。特别地,作为4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮,反式异构体要优于顺式异构体,能获得更好的效果。

化学式 4



化学式 5



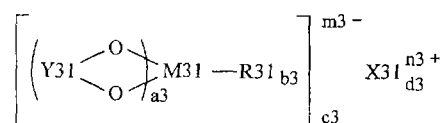
此外，溶剂优选包含磺内酯（环状磺酸酯）或酸酐。由此，循环特性能获得进一步改善。作为磺内酯，例如，例举丙烷磺内酯、丙烯磺内酯等。可以单独使用其中一种，也可以通过混合使用其中多种。特别地，优选丙烯磺内酯，因为由此获得充分的效果。同时，作为酸酐，例如，例举羧酸酸酐例如丁二酸酐、二磺酸酸酐例如无水乙烷二

磺酸、羧酸和磺酸的酸酐例如无水磺基苯甲酸等。可以单独使用其中一种，也可以通过混合使用其中多种。特别地，优选丁二酸酐或无水磺基苯甲酸，因为由此获得充分的效果。

电解质盐包含例如一种或多种轻金属盐例如锂盐。作为锂盐，例如，例举选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂和六氟砷酸锂组成的组中的至少一种，因为由此获得足够的循环特性。可以单独使用其中一种，也可以通过混合使用其中多种。特别地，优选六氟磷酸锂，因为其内阻更低，从而获得更好的效果。

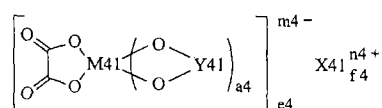
电解质盐优选包含选自化学式 6 到 8 所示的化合物组成的组中的至少一种。由此，循环特性获得更大改善。可以单独使用其中一种，也可以通过混合使用其中多种。特别地，当电解质包含上述六氟磷酸锂等和选自化学式 6 到 8 所示的化合物组成的组中的至少一种时，能获得更好的效果。

化学式 6



在该式中，X₃₁ 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素或铝 (Al)。M₃₁ 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。R₃₁ 代表卤素基团。Y₃₁ 代表 -OC-R₃₂-CO-，-OC-CR₃₃₂-, 或 -OC-CO-。R₃₂ 代表亚烷基基团、卤化亚烷基基团、亚芳基基团、或卤化亚芳基基团。R₃₃ 代表烷基、卤化烷基、芳基、或卤化芳基，且可以为相同或不同。a₃ 代表 1-4 的整数中的一个。b₃ 代表 0, 2, 或 4。c₃, d₃, m₃, 和 n₃ 代表 1-3 的整数中的一个。

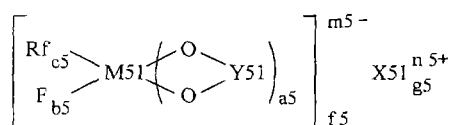
化学式 7



在该式中，X₄₁ 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素。M₄₁ 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。Y₄₁ 代表 -OC-(CR₄₁₂)_{b4}-CO-, -R₄₃₂C-(CR₄₂₂)_{c4}-CO-,

$-R_43_2C-(CR_42_2)_{c_4}-CR_43_2-$, $-R_43_2C-(CR_42_2)_{c_4}-SO_2-$, $-O_2S-(CR_42_2)_{d_4}-SO_2-$ 或 $-OC-(CR_42_2)_{d_4}-SO_2-$ 。R41 和 R43 代表氢、烷基、卤素基团、卤化烷基。R41 和 R43 可以分别为相同或不同，但它们中的至少一个选自卤素基团或卤化烷基。R42 代表氢、烷基、卤素基团或卤化烷基，且可以相同或不同。a4, e4 和 n4 代表整数 1 或 2。b4 和 d4 代表 1-4 的整数中的一个。c4 代表 0-4 的整数中的一个。f4 和 m4 代表 1-3 的整数中的一个。

化学式 8



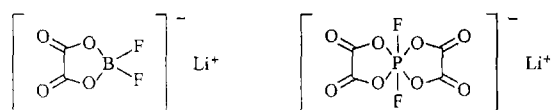
在该式中，X51 代表长周期元素周期表中的 1 族元素或 2 族元素。M51 代表过渡金属元素、长周期元素周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。Rf 代表具有碳数在 1-10 的范围的氟化烷基或碳数在 1-10 的范围的氟化芳基。Y51 代表 $-OC-(CR_51_2)_{d_5}-CO-$, $-R_52_2C-(CR_51_2)_{d_5}-CO-$, $-R_52_2C-(CR_51_2)_{d_5}-CR_52_2-$, $-R_52_2C-(CR_51_2)_{d_5}-SO_2-$, $-O_2S-(CR_51_2)_{e_5}-SO_2-$ 或 $-OC-(CR_51_2)_{e_5}-SO_2-$ 。R51 代表氢、烷基、卤素基团、或卤化烷基，且可以为相同或不同。R52 代表氢、烷基、卤素基团、或卤化烷基，且可以为相同或不同，但至少其中一个为卤素基团或卤化烷基。a5, f5 和 n5 代表整数 1 或 2。b5, c5 和 e5 代表 1-4 的整数中的一个。d5 代表 0-4 的整数中的一个。g5 和 m5 代表 1-3 的整数中的一个。

长周期元素周期表示于由国际理论和应用化学联合会 (IUPAC) 提倡的无机化学命名体系 (修订版) 中。特别地，1 族元素代表氢、锂、钠、钾、铷、铯、或钫。2 族元素代表铍、镁、钙、锶、钡、或镭。13 族元素代表硼、铝、镓、铟或铊。14 族元素代表碳、硅、锗、锡、或铅。15 族元素代表氮、磷、砷、锑、或铋。

作为如化学式 6 所示的化合物，例如，例举如化学式 9(1) 到 9(6) 所示的化合物。作为如化学式 7 所示的化合物，例如，例举如化学式 10(1) 到 10(8) 所示的化合物。作为如化学式 8 所示的化合物，例如，

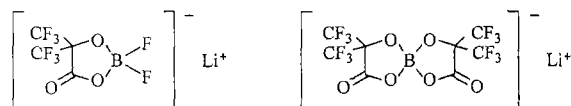
例举如化学式 10(9) 等所示的化合物。可以单独使用上述化合物中的一种，也可以通过混合使用其中多种。特别地，作为如化学式 6 到 8 所示的化合物，优选化学式 9(6) 所示的化合物或化学式 10(2) 所示的化合物，因为由此能获得充分的效果。显然无需强调该化合物并不限于化学式 9 和 10 所示的化合物，该化合物也可以是其他的化合物，只要这样的化合物具有化学式 6 到 8 所示的结构即可。

化学式 9



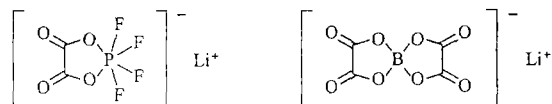
(1)

(2)



(3)

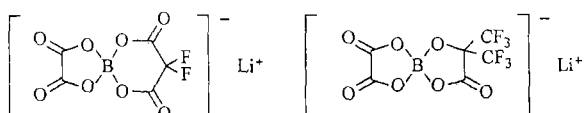
(4)



(5)

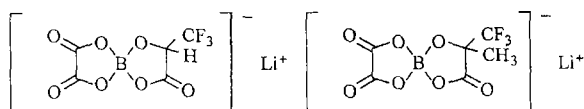
(6)

化学式 10



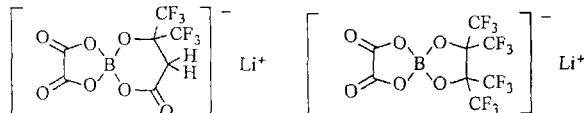
(1)

(2)



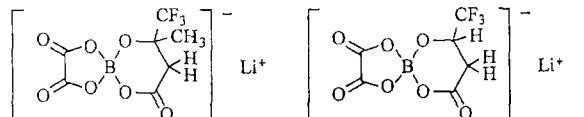
(3)

(4)



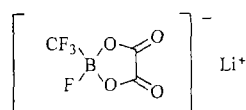
(5)

(6)



(7)

(8)

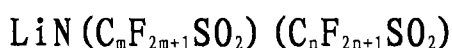


(9)

电解质盐优选包含选自由化学式 11 到 13 所示的化合物组成的组

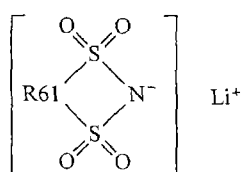
中的至少一种。由此,循环特性获得进一步改善。可以单独使用其中一种,也可以通过混合使用其中多种。特别地,当电解质包含上述六氟磷酸锂等和选自由化学式 11 到 13 所示的化合物组成的组中的至少一种时,能获得更好的效果。

化学式 11



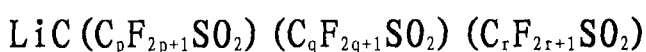
其中 m 和 n 代表 1 或更大的整数, m 和 n 可以相同或不同。

化学式 12



其中 R61 代表碳数在 2 - 4 范围的直链或支链的全氟亚烷基基团。

化学式 13

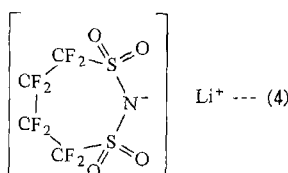
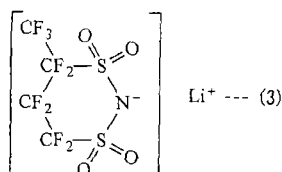
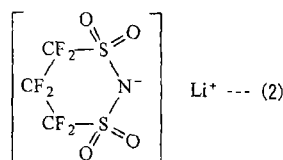
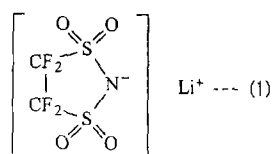


其中 p , q 和 r 代表 1 或更大的整数, p , q 和 r 可以相同或不同。

作为如化学式 11 所示的链化合物,例如,例举二(三氟甲基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、二(五氟乙基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(三氟甲基磺酰)(五氟乙基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(三氟甲基磺酰)(七氟丙基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、(三氟甲基磺酰)(九氟丁基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)等。可以单独使用其中一种,也可以通过混合使用其中多种。

作为如化学式 12 所示的环状化合物,例如,例举如化学式 14 所示的化合物。即,例举化学式 14(1)所示的 1,2-全氟乙基二磺酰亚胺锂、例举化学式 14(2)所示的 1,3-全氟丙基二磺酰亚胺锂、例举化学式 14(3)所示的 1,3-全氟丁基二磺酰亚胺锂、例举化学式 14(4)所示的 1,4-全氟丁基二磺酰亚胺锂等。可以单独使用其中一种,也可以通过混合使用其中多种。特别地,优选使用 1,3-全氟丙基二磺酰亚胺锂,因为由此可获得充分的效果。

化学式 14



作为化学式 13 所示的链状化合物,例如,例举三(三氟甲基磺酰)甲基锂($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$)等。

电解质盐相对于溶剂的含量优选在 0.3 mol/kg 到 3.0 mol/kg 范围。如果含量超出上述范围,则有可能出现离子传导性显著降低并由此可能无法获得足够的电池性能。

第 1 二次电池可以通过例如下述步骤制造。

首先,通过在阴极集流体 21A 的两面上形成阴极活性材料层 21B 来形成阴极 21。在在这种情况下,混合阴极活性材料粉末、导电剂和粘接剂混合以制备阴极混合物,并将其分散在溶剂中以获得糊状阴极混合物浆料。随后,阴极集流体 21A 被涂覆上阴极混合物浆料,干燥,对获得的产物进行模压。此外,例如,根据与前述制备阳极的方法相类似的步骤,通过在阳极集流体 22A 的两面上形成阳极活性材料层 22B 来形成阳极 22,然后在阳极活性材料层 22B 上形成涂层 22C。

之后,通过焊接将阴极引线 25 连接到阴极集流体 21A 上,通过焊接将阳极引线 26 连接到阳极集流体 22A 上。随后,将阴极 21 和阳极 22 与置于其间的分隔体 23 进行螺旋卷绕,由此形成螺旋卷绕电极体 20。阴极引线 25 的末端焊接到安全阀构件 15 上,阳极引线 26 的末端

焊接到电池外壳 11 上。之后,螺旋卷绕电极体 20 被一对绝缘板 12 和 13 夹于其间,并包含在电池外壳 11 内部。随后,电解质溶液注入到电池外壳 11 中并浸入分隔体 23 中。最后,在电池外壳 11 的开口端,电池盖 14、安全阀构件 15 和 PTC 装置 16 通过垫圈 17 来密封固定。由此制得图 4 和图 5 所示的二次电池。

在第 1 二次电池中,例如,当充电时,锂离子从阴极 21 中脱出到电解质溶液中。然后,在涂层 22C 抑制电解质溶液分解的同时,脱出的锂离子有效地穿过涂层 22C 并进入到阳极活性材料层 22B 中。同时,例如,当放电时,锂离子从阳极活性材料层 22B 中脱出,并通过电解质溶液嵌入到阴极 21 中。

根据第 1 二次电池及其制造方法,阳极 22 具有与上述图 1 所示的阳极相类似的结构,并通过与上述阳极的制造方法相类似的方法形成。由此,改善了循环特性。

特别地,当溶剂包含选自由具有不饱和键的环状碳酸酯、化学式 2 所示的具有卤素的链状碳酸酯、和化学式 3 所示的具有卤素的环状碳酸酯、磺内酯、或酸酐组成的组中的至少一种时,能得到更好的效果。

此外,当电解质盐包含选自由化学式 6-8 所示的化合物组成的组中的至少一种或由化学式 11-13 所示的化合物组成的组中的至少一种时,能获得更好的效果。

如对应于图 5 的图 6 所示,阳极 22 可以具有与图 2 所示的阳极相类似的结构。在这里阳极 22 还具有位于阳极活性材料层 22B 和涂层 22C 之间的氧化物涂层 22D。氧化物涂层 22D 的结构与前述氧化物涂层 4 相类似。在这种情况下,与不使用氧化物涂层 22D 的情况相比较,该阳极 22 的化学稳定性得到改善。由此,进一步改善循环特性。

此外,该阳极 22 可以具有图 3 所示的作为第二变形的阳极相类似的结构。在这种情况下,由于阳极集流体 1 和阳极活性材料层 2 之间的导电性得到改善,因此循环特性得到进一步改善。

可以想到该含锂的离子聚合物在阳极中用作粘接剂。然而,在该

情况下,化学稳定性不能得到足够地改善。而且,在使用浆料状态的情况下,特性例如粘合力、弹性、伸长性、可加工性、溶解性和物理特性是有限的。同时,在这个实施例中,由于涂层 22C 是分离地设置于阳极活性材料层 22B 上,可选择专门在化学稳定性改进方面的性能的材料。

第 2 二次电池

图 7 是表示第 2 二次电池的结构分解透视图。在该第 2 二次电池中,粘附有阴极引线 31 和阳极引线 32 的螺旋卷绕电极体 30 被包含在膜包装构件 40 中。使用该膜包装构件 40 的电池的结构被称之为层叠膜型 (laminated film type)。

阴极引线 31 和阳极引线 32 分别从包装构件 40 的内部以相同方向导出到外部。阴极引线 31 由例如金属材料例如铝制成,阳极引线 32 由例如金属材料例如铜、镍和不锈钢制成。组成阴极引线 31 和阳极引线 32 的每个金属材料为例如薄板或网的形状。

包装构件 40 由矩形铝层压膜制成,其中该膜例如由尼龙膜、铝箔、以及聚乙烯膜一起依次粘合。在包装构件 40 中,例如,聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体 30 相互面对,其各自的外边缘通过熔合粘接或粘接剂相互接触。用于保护防止外界空气进入的粘合膜 41 被嵌入到包装构件 40、阴极引线 31 和阳极引线 32 中。该粘接膜 41 由具有与阴极引线 31 和阳极引线 32 接触性能的材料例如聚烯烃树脂例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯制成。

包装构件 40 可由具有其他结构的层叠膜制成,例如由聚丙烯等制成的聚合物膜或金属膜,来代替上述三层的铝层叠膜。

图 8 是表示图 7 中所示的沿 VII-VII 线的螺旋卷绕电极体 30 的结构横截面图。在螺旋卷绕电极体 30 中,阴极 33 和阳极 34 与夹于其中的分隔体 35 和电解质 36 层叠然后进行螺旋卷绕。其最外的边缘由保护带 37 保护。

图 9 是表示图 8 中所示的螺旋卷绕电极体 30 的局部放大部分。阴极 33 具有例如其中阴极活性材料层 33B 设置于阴极集流体 33A 的两面

上的结构。阳极 34 具有例如与图 1 所示的阳极相类似的结构。阳极 34 具有其中阳极活性材料层 34B 和涂层 34C 设置于阳极集流体 34A 两面上的结构。阴极集流体 33A、阴极活性材料层 33B、阳极集流体 34A、阳极活性材料层 34B、涂层 34C 和分隔体 35 的结构分别与上述第 1 二次电池中的阴极集流体 21A、阴极活性材料层 21B、阳极集流体 22A、阳极活性材料层 22B、涂层 22C 和分隔体 23 的结构相类似。

电解质 36 为所谓的凝胶状, 包含电解质溶液和容纳电解质溶液的聚合物化合物。优选该凝胶电解质, 因为由此能获得高的离子传导性 (例如, 在室温下为 1 mS/cm 或更大), 并由此阻止二次电池的泄漏。

作为聚合物化合物, 例如, 例举醚聚合物例如聚环氧乙烷和含聚环氧乙烷的交联体; 酯聚合物化合物例如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯聚合物化合物; 或偏二氟乙烯的聚合物化合物例如聚偏二氟乙烯、和偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。可以单独使用其中一种, 也可以通过混合使用其中多种。特别地, 根据氧化还原稳定性, 优选氟化聚合物化合物例如偏二氟乙烯的聚合物等。根据电解质溶液和聚合物化合物之间的相容性来改变聚合物化合物在电解质 36 中的添加量, 但优选例如在 5 wt% 到 50 wt% 的范围。

电解质溶液的组成与前述第 1 二次电池的电解质溶液的组成相类似。然而, 这里的溶剂意味着宽的概念, 其不仅包括液体溶剂, 而且包括能解离电解质盐的具有离子传导性的溶剂。因此, 当使用具有离子传导性的聚合物化合物时, 该聚合物化合物也被包含在溶剂中。

该电解质溶液可直接使用, 来代替使用其中要将电解质溶液容纳在聚合物化合物中的电解质 36。在在这种情况下, 电解质溶液浸入到分隔体 35 中。

该第 2 二次电池可通过例如如下 3 种制备方法制备。

在第一种制备方法中, 首先, 采用与制备上述第 1 二次电池相类似的步骤通过将阴极活性材料层 33B 形成在阴极集流体 33A 的两面上来形成阴极 33。此外, 例如, 采用与制备上述阳极相类似的方法通过将阳极活性材料层 34B 和涂层 34C 形成在阳极集流体 34A 的两面上来

形成阳极 34。

随后，制备含电解质溶液、聚合物化合物和溶剂的前驱体溶液。在阴极 33 和阳极 34 涂覆该前驱体溶液后，溶剂被挥发以形成凝胶状电解质 36。之后，阴极引线 31 和阳极引线 32 被分别粘附到阴极集流体 33A 和阳极集流体 34A 上。之后，设置于电解质 36 的阴极 33 和阳极 34 与夹于其间的分隔体 35 层叠以获得层叠体。之后，将层叠体在轴向上螺旋卷绕，保护带 37 粘附到其最外的边缘上以形成螺旋卷绕电极体 30。随后，例如，在将螺旋卷绕电极体 30 夹于两片膜包装构件 40 之间后，该包装构件 40 的外边缘通过热熔解粘合等而接触以封装螺旋卷绕电极体 30。之后，粘合膜 41 插入阴极引线 31、阳极引线 32 和包装构件 40 之间。由此，制成图 7 - 图 9 所示的二次电池。

在第二种制备方法中，首先，阴极引线 31 和阳极引线 32 被分别粘附到阴极 33 和阳极 34 上。之后，将阴极 33 和阳极 34 与夹于其间的分隔体 35 层叠并螺旋卷绕。保护带 37 粘附到其最外的边缘上，并由此形成作为螺旋卷绕电极体 30 的前驱体的螺旋卷绕体。随后，在将螺旋卷绕体夹于两片膜包装构件 40 之间后，对除去一侧的最外边缘进行热熔解粘合以获得袋形的状态，并将螺旋卷绕体包含在袋状包装构件 40 中。之后，制备包含电解质溶液、作为聚合物化合物原料的单体、聚合引发剂和如果必要的其他物质例如聚合抑制剂的用于电解质的物质的组成，该组成被注入到袋状包装构件 40 中。之后，将包装构件 40 的开口通过热熔解粘合等进行密封。最后，单体进行热聚合以获得聚合物化合物。由此，形成凝胶电解质 36。相应地，制作二次电池。

在第三种制备方法中，以与上述第一种制备方法相同的方式形成螺旋卷绕体并包含在袋状包装构件 40 中，除了使用两面都涂覆有聚合物化合物的分隔体 35 外。作为涂覆到分隔体 35 的聚合物化合物，例如，例举以含偏二氟乙烯作为组成的聚合物，即均聚物、共聚物、多组成共聚物等。特别地，例举聚偏二氟乙烯、含偏二氟乙烯和六氟丙烯为成分的二元共聚物、含偏二氟乙烯、六氟丙烯和氯三氟乙烯为成分的三元共聚物等。作为聚合物化合物，除了上述含偏二氟乙烯作为

组成的聚合物之外，还可包含另外一种或多种聚合物化合物。之后，制备电解质溶液并注入到包装构件 40 中。之后，将包装构件 40 的开口通过热熔解粘合等进行密封。最后，加热所得到的产物同时施加压力到包装构件 40 上，将分隔体 35 与其间有聚合物化合物的阴极 33 和阳极 34 接触。由此，电解质溶液注入到聚合物化合物中，聚合物化合物凝胶化形成电解质 36。相应地，制作二次电池。在第三种制备方法中，其溶胀性能比起第一种制备方法得到更大的改善。此外，在第三种制备方法中，作为聚合物化合物原料的单体和溶剂等比起第二种制备方法几乎没有残留在电解质 36 中，从而该聚合物化合物的形成步骤非常容易控制。由此，在阴极 33/阳极 34/分隔体 35 和电解质 36 之间获得充分的接触特性。

在第 2 二次电池中，如上述第 1 二次电池，锂离子在阴极 33 和阳极 34 之间嵌入和脱出。即，当充电时，锂离子从阴极 33 中脱出，并通过电解质 36 嵌入到阳极 34 中。同时，当放电时，锂离子从阳极 34 中脱出，并通过电解质 36 嵌入到阴极 33 中。

该第 2 二次电池和制备该二次电池的方法的作用和效果与上述第 1 二次电池的这些相类似。

如相应于图 9 的图 10 所示，阳极 34 具有与图 2 所示阳极相类似的结构。该阳极 34 在这里还具有位于阳极活性材料层 34B 和涂层 34C 之间的氧化物涂层 34D。氧化物涂层 34D 的结构与上述氧化物涂层 4 相类似。在这种情况下，循环特性也得到进一步改进。

此外，阳极 34 可以具有与图 3 所示作为第二变形的阳极相类似的结构。在这种情况下，由于阳极集流体 34A 和阳极活性材料层 34B 之间的传导得到改善，因此循环特性得到进一步改善。

第 3 二次电池

图 11 表示第 3 二次电池结构的横截面图。在第 3 二次电池中，阴极 51 粘附到包装外壳 54 上，阳极 52 包含在包装杯 55 中，将得到的产物与其间浸渍有电解质溶液的分隔体 53 层叠，然后将得到的层叠体用垫圈 56 密封。使用包装外壳 54 和包装杯 55 的电池结构称为硬币型。

阴极 51 具有例如其中阴极活性材料层 51B 设置在阴极集流体 51A 一面上的结构。阳极 52 具有例如其中阳极活性材料层 52B 和涂层 52C 设置在阳极集流体 52A 的一面上的结构。阴极集流体 51A、阴极活性材料层 51B、阳极集流体 52A、阳极活性材料层 52B、涂层 52C 和分隔体 53 分别与上述阴极集流体 21A、阴极活性材料层 21B、阳极集流体 22A、阳极活性材料层 22B、涂层 22C 和分隔体 23 的结构相类似。

在第 3 二次电池中,如上述第 1 二次电池,锂离子在阴极 51 和阳极 52 之间嵌入和脱出。即,当充电时,例如,锂离子从阴极 51 中脱出,并通过电解质溶液嵌入到阳极 52 中。同时,当放电时,锂离子从阳极 52 中脱出,并通过电解质溶液嵌入到阴极 51 中。

该第 3 二次电池和制备该二次电池的方法的作用和效果与上述第 1 二次电池的这些相类似。

如相应于图 11 的图 12 所示,阳极 52 可以具有与图 2 所示阳极相类似的结构。该阳极 52 在这里还具有位于阳极活性材料层 52B 和涂层 52C 之间的氧化物涂层 52D。氧化物涂层 52D 的结构与上述氧化物涂层 4 相类似。在这种情况下,循环特性也得到进一步改进。

此外,阳极 52 可以具有与图 3 所示作为第二变形的阳极相类似的结构。在这种情况下,由于阳极集流体 52A 和阳极活性材料层 52B 之间的传导得到改善,因此循环特性得到进一步改善。

例子

将详细描述本发明的特殊例子。

例子 1-1 到 1-12

图 7 和图 8 所示的层叠膜的二次电池通过使用硅作为阳极活性活性材料来制作。

首先,形成阴极 33。将碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钴(CoCO_3)以摩尔比 0.5:1 混合。之后,将混合物在空气中在 900°C 下烧制 5 小时,以获得锂钴复合氧化物(LiCoO_2)。接着,将作为阴极活性材料的 91 重量份锂钴复合氧化物、作为导电剂的 6 重量份石墨和作为粘接剂的 3 重量份聚偏二氟乙烯混合,以获得阴极混合物。之后,将阴极混合物分散在

N-甲基-2-吡咯烷酮中以获得糊状阴极混合物浆料。之后,将由铝箔(12 μm 厚)制成的阴极集流体 33A 用阴极混合物浆料涂覆,并进行干燥。之后,将得到的产物用辊式压制机进行模压以形成阴极活性材料层 33B。之后,将由铝制成的阴极引线 31 通过焊接粘附到阴极集流体 33A 的一端。

接着,形成阳极 34。将硅用电子束蒸镀法蒸镀到由铜箔(10 μm 厚)制成的阳极集流体 34A 的两面上。之后,形成涂层 34C 以覆盖阳极活性材料层 34B。

当形成涂层 34C 时,首先,分别制备作为含表 1 所示的每种聚合物锂盐的溶液的各 3 wt% 水溶液。

特别地,在例子 1-1 中,将具有 25000 平均分子量的聚丙烯酸(由和光纯化学工业有限公司制成)溶解在给定量水中。之后,将得到的产物与等当量的碳酸锂反应,由此制备 3 wt% 聚丙烯酸锂的水溶液。在制备的水溶液部分干燥后,对其进行 IR 光谱测量。在结果中,示于 1700 cm^{-1} 的代表聚丙烯酸的羧基的峰迁移至 1540 cm^{-1} , 由此确认获得锂盐。以类似的方式,在例子 1-2 中,用具有 100000 平均分子量的聚甲基丙烯酸(由和光纯化学工业有限公司制备)来制备聚甲基丙烯酸锂的 3 wt% 的水溶液。在例子 1-3 中,用具有 25000 平均分子量的聚顺丁烯二酐水溶液(由 Polysciences 公司制备)来制备聚顺丁烯二酸二锂的 3 wt% 的水溶液。在例子 1-4 中,用具有 100000 到 500000 平均分子量的聚(乙烯-alt-顺丁烯二酐)(由公司 Aldrich 制备)来制备聚(乙烯-alt-顺丁烯二酸二锂)共聚物(由公司 Aldrich 制备)的 3 wt% 的水溶液。在例子 1-5 中,用具有 50000 平均分子量的聚(苯乙烯-共聚-顺丁烯二酸)(由公司 Aldrich 制备)来制备聚(苯乙烯-顺丁烯二酸二锂)共聚物的 3 wt% 的水溶液。在例子 1-6 中,用具有 80000 平均分子量的聚(甲基乙烯基醚-alt-顺丁烯二酐)(由公司 Aldrich 制备)来制备聚(甲基乙烯基醚-alt-顺丁烯二酸二锂)共聚物的 3 wt% 的水溶液。

此外,在例子 1-7 中,通过制备具有 75000 平均分子量和 50 wt%

含量比例的甲基丙烯酸锂的聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸锂)共聚物,并将所制得的共聚物溶于给定量的水中来形成聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸锂)共聚物的 3 wt%的水溶液。以类似的方式,在例子 1-9 中,通过将具有 75000 平均分子量的聚苯乙烯磺酸锂(由公司 Aldrich 制备)溶解在给定量的水中来制备聚苯乙烯磺酸锂的 3 wt%的水溶液。

此外,在例子 1-8 中,通过使用盐酸从聚乙烯基磺酸钠(由公司 Aldrich 制备)获得聚乙烯基磺酸酯,将制备的聚乙烯基磺酸酯溶解到给定量的水中,并将获得的产物与等当量的碳酸锂进行反应来制备具有 75000 平均分子量的聚乙烯基磺酸锂的 3 wt%的水溶液。以类似的方式,在例子 1-11 中,通过使用盐酸从聚(苯乙烯磺酸钠-共聚-顺丁烯二酸钠)(由公司 Aldrich 制备)获得聚(苯乙烯磺酸-共聚-顺丁烯二酸),将制得的聚(苯乙烯磺酸-共聚-顺丁烯二酸)溶解到给定量的水中,并将获得的产物与等当量的碳酸锂进行反应来制备具有 20000 平均分子量的聚(苯乙烯磺酸锂-共聚-顺丁烯二酸二锂)的 3 wt%的水溶液。

此外,在例子 1-10 中,用具有 24000 平均分子量的聚乙烯膦酸酯(由 Polysciences 公司制备)来制备聚乙烯膦酸二锂的 3 wt%的水溶液。

此外,在例子 1-12 中,制备通过混合以与例子 1-1 相同的方式获得的具有 25000 平均分子量的聚丙烯酸锂的 3 wt%的水溶液;和以例子 1-8 相同的方式获得的具有 75000 平均分子量的聚乙烯磺酸锂的 3 wt%的水溶液而获得的水溶液。

在包含各种聚合物锂盐的各种水溶液制成之后,将提供有阳极活性材料层 34B 的阳极集流体 34A 浸入到各种水溶液中数秒,然后取出并在 60℃下在减压的条件下干燥以获得涂层 34C。之后,将由镍制成的阳极引线 32 焊接到阳极集流体 34A 的一端。

例子 1-1 到 1-12 中的涂层 34C 用 ToF-SIMS 进行分析。检测来自于组成如表 1(以下将描述)所示的各聚合物锂盐中的各重复单元的分子量的各个峰。由此,能确认各个涂层 34C 包含各个聚合物锂盐。

例如,在例子 1-1 中,检测到来自在丙烯酸锂中作为重复单元的正二次离子峰 $C_3H_3O_2Li_2$, 由此确认涂层 34C 中包含聚丙烯酸锂。也可通过检测来自涂层 34C 的 IR 光谱或通过 NMR 来分析利用溶剂从涂层 34C 中提取的涂层来确认各个聚合物锂盐的存在。

之后,依次层叠阴极 33、由多孔聚丙烯膜(25 μm 厚)制成的分隔体 35 和阳极 34。将得到的层叠体在纵向上多次螺旋卷绕,然后将其一端用由胶带制成的保护带 37 固定,由此形成作为螺旋卷绕电极体 30 前驱体的螺旋卷绕体。之后,将螺旋卷绕体夹于由三层层叠膜(总厚度:100 μm)制成的包装构件 40 之间,其中尼龙为 30 μm 厚,铝箔为 40 μm 厚,浇铸聚丙烯为 30 μm 厚,并从外部进行层叠。之后,将包装构件的外边缘而非其一侧的一边缘进行相互的热熔解粘接。由此,螺旋卷绕体被包含在袋状的包装构件 40 中。随后,电解质溶液通过包装构件 40 的开口注入,电解质溶液作为电解质 36 浸入分隔体 35 中,由此形成螺旋卷绕电极体 30。

作为电解质溶液,使用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂作为溶剂,使用六氟磷酸锂($LiPF_6$)作为电解质盐。混合溶剂(EC:DEC)的组成以重量比为 30:70。电解质溶液中的六氟磷酸锂的浓度为 1 mol/kg。

最后,将包装构件 40 的开口在真空气氛下通过热熔解粘接并密封。由此,制成层叠膜的二次电池。对于该二次电池,通过调整阴极活性材料层 33B 的厚度,以使阳极 34 的充放电容量大于阴极 33 的充放电容量,这样当完全充电时能阻止锂金属沉积在阳极 34 上。

比较例 1-1

以与例子 1-1 到 1-12 相同的方式制作二次电池,除了不形成涂层 34C 之外。

比较例 1-2

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了形成由丙烯酸锂制成的涂层 34C 之外。

比较例 1-3

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由顺丁烯二酸二锂制成的涂层 34C 之外。

比较例 1-4

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由苯乙烯磺酸锂制成的涂层 34C 之外。

比较例 1-5

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由磺基丙酸二锂制成的涂层 34C 之外。

比较例 1-6

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由乙烯基膦酸二锂制成的涂层 34C 之外。

比较例 1-7

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由聚丙烯酸钠制成的涂层 34C 之外。使用具有平均分子量 250000 到 700000 的聚丙烯酸钠的水溶液。

比较例 1-8

以与例子 1-8 相同的方式制作二次电池，除了形成由聚乙烯基磺酸钠制成的涂层 34C 之外。使用通过将具有平均分子量 75000 的聚乙烯基磺酸钠溶解到给定量的水中获得的 3 wt% 的水溶液。

比较例 1-9

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了形成由聚乙烯基膦酸二钠制成的涂层 34C 之外。使用通过将具有平均分子量 24000 的聚乙烯基膦酸二钠溶解到给定量的水中获得的 3 wt% 的水溶液。

比较例 1-10

以与例子 1-10 相同的方式制作二次电池，除了形成由聚(苯乙烯磺酸钠 - 顺丁烯二酸二钠)共聚物制成的涂层 34C 之外。使用通过将具有平均分子量 20000 的聚(苯乙烯磺酸钠 - 顺丁烯二酸钠)溶解到给定量的水中获得的 3 wt% 的水溶液。

当对例子 1-1 到 1-12 和比较例 1-1 到 1-10 中的二次电池进行循

环测试和检测放电容量保持率时，获得表 1 和表 2 所示的结果。

在循环测试中，将各个二次电池进行重复充放电，放电容量保持率通过如下步骤获得。首先在大气下 23℃ 进行 2 个循环的充放电，以测量在第二个循环的放电容量。接着，在同样的大气下连续进行充放电直至循环的总数变成 100 个循环，以测量在第 100 个循环的放电容量。最后，计算放电容量保持率 (%) = (在第 100 个循环的放电容量 / 在第 2 个循环的放电容量) × 100。作为第一个循环的充放电条件，充电在恒定电流密度 1 mA/cm² 下进行直至电池电压达到 4.2 V，然后在恒定电压 4.2 V 下持续充电直至电流密度达到 0.02mA/cm²。之后，在恒定电流密度 1 mA/cm² 下进行放电直至电池电压达到 2.5 V。

循环测试的上述步骤和上述条件也类似应用于下述的例子和比较例中。

表 1
电池形状：层叠膜型
阳极活性材料：硅（电子束蒸镀法）
电解质盐：LiPF₆ (1 mol/kg)

	阳极	电解质溶液溶剂 (wt%)		放电容量 保持率 (%)
	涂层	EC	DEC	
例子 1-1	聚丙烯酸锂	30	70	68
例子 1-2	聚甲基丙烯酸锂			65
例子 1-3	聚顺丁烯二酸二锂			64
例子 1-4	聚（乙烯 - 顺丁烯二酸二锂）共聚物			66
例子 1-5	聚（苯乙烯 - 顺丁烯二酸二锂）共聚物			63
例子 1-6	聚（甲基乙烯基醚 - 顺丁烯二酸二锂） 共聚物			64
例子 1-7	聚（乙烯 - 甲基丙烯酸锂）共聚物			66
例子 1-8	聚乙烯基磺酸锂			62
例子 1-9	聚苯乙烯磺酸锂			59
例子 1-10	聚乙烯基膦酸二锂			64
例子 1-11	聚（苯乙烯磺酸锂 - 顺丁烯二酸二锂） 共聚物			69
例子 1-12	聚丙烯酸锂 + 聚乙烯基磺酸锂			71

表 2
电池形状：层叠膜型
阳极活性材料：硅（电子束蒸镀法）
电解质盐：LiPF₆（1 mol/kg）

	阳极	电解质溶液溶剂 (wt%)		放电容量 保持率 (%)
	涂层	EC	DEC	
比较例 1-1	-	30	70	30
比较例 1-2	丙烯酸锂			30
比较例 1-3	顺丁烯二酸二锂			32
比较例 1-4	苯乙烯磺酸锂			32
比较例 1-5	磺基丙酸二锂			58
比较例 1-6	乙烯基膦酸二锂			31
比较例 1-7	聚丙烯酸钠			43
比较例 1-8	聚乙烯基磺酸钠			41
比较例 1-9	聚乙烯基膦酸二钠			40
比较例 1-10	聚(苯乙烯磺酸钠-顺丁 烯二酸二钠)共聚物			46

如表 1 和表 2 所示，在其中形成涂层 34C 的例子 1-1 到 1-12 中，放电容量保持率大于其中未形成涂层 34C 的比较例 1-1。此外，在例子 1-1 到 1-12 中，由于涂层 34C 包含含锂的离子聚合物，比起其中涂层 34C 不包含聚合物但由单体制成的比较例 1-2 到 1-6，能获得高的放电容量保持率。此外，通过例子 1-1，1-8，1-10 和 1-11、与比较例 1-7 到 1-10 进行比较，发现使用锂盐比使用钠盐能获得更高的放电容量保持率。此外，通过比较例 1-1 到 1-7 和 1-10、与例子 1-8 和 1-9 进行比较，发现涂层 34C 在包含羧酸盐聚合物或膦酸盐聚合物的情况下比涂层 34C 在包含磺酸盐聚合物的情况下能获得更高的放电容量保持率。此外，当组成涂层 34C 的离子聚合物包含羧酸盐和磺酸盐（例子 1-11）的共聚物时，或当组成涂层 34C 的离子聚合物包含羧酸盐共聚物和磺酸盐共聚物的混合物（例子 1-12）时，能获得更高的放电容量保持率。对于具有与这些例子（例子 1-1 到 1-12）相类似结构的、除了使用钠盐作为电解质盐的二次电池，测量其放电容量保持率。

其结果中,在使用锂盐(LiPF_6)作为电解质盐的这些例子中,其放电容量保持率更高。因此,能确认当电极反应物为锂离子时,获得更高的循环特性。

例子 2-1

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了加入碳酸丙烯酯(PC)作为溶剂,且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{EC:PC:DEC}=10:20:70$ 。

例子 2-2

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了使用 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)代替 EC。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{DEC:FEC}=70:30$ 。

例子 2-3

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了加入 PC 和 FEC 作为溶剂,且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{EC:PC:DEC:FEC}=10:10:70:10$ 。

例子 2-4

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了使用 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮(DFEC)作为溶剂,且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{EC:DEC:DFEC}=10:70:20$ 。

例子 2-5

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了加入 PC 和 DFEC 作为溶剂,且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{EC:PC:DEC:DFEC}=10:10:70:10$ 。

例子 2-6

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池,除了加入亚乙烯基碳酸酯(VC)作为溶剂,且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 $\text{EC:DEC:VC}=25:70:5$ 。

例子 2-7

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池,除了加入二(氟甲基)

碳酸酯 (DFDMC) 作为溶剂, 且改变混合溶剂的组成。该混合溶剂的组成以重量比为 DEC: FEC: DFDMC=65: 30: 5。

比较例 2-1

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池, 除了未形成涂层 34C。

比较例 2-2

以与例子 2-4 相同的方式制作二次电池, 除了未形成涂层 34C。

比较例 2-3

以与例子 2-6 相同的方式制作二次电池, 除了未形成涂层 34C。

当对例子 2-1 到 2-7 和比较例 2-1 到 2-3 中的二次电池进行循环测试和检测放电容量保持率时, 获得表 3 所示的结果。在表 3 中, 也示出了例子 1-1 和比较例 1-1 的数据。

表 3

电池形状: 层叠膜型

阳极活性材料: 硅 (电子束蒸镀法)

电解质盐: LiPF_6 (1 mol/kg)

	阳极	电解质溶液的溶剂 (wt%)							放电容量保持率 (%)
	涂层	EC	PC	DEC	FEC	DFEC	VC	DFDMC	
例子 1-1	聚丙烯酸锂	30	-	70	-	-	-	-	68
例子 2-1		10	20	70	-	-	-	-	64
例子 2-2		-	-	70	30	-	-	-	83
例子 2-3		10	10	70	10	-	-	-	76
例子 2-4		10	-	70	-	20	-	-	84
例子 2-5		10	10	70	-	10	-	-	82
例子 2-6		25	-	70	-	-	5	-	73
例子 2-7		-	-	65	30	-	-	5	83
比较例 1-1	-	30	-	70	-	-	-	-	30
比较例 2-1	-	-	-	70	30	-	-	-	68
比较例 2-2	-	10	-	70	-	20	-	-	69
比较例 2-3	-	25	-	70	-	-	5	-	43

如表 3 所示,在其中添加了 FEC, DFEC, VC 或 DFDMC 的例子 2-2 到 2-7 中,其放电容量保持率要趋向高于其中未添加 FEC, DFEC, VC 或 DFDMC 的例子 1-1 和 2-1。因此,可确认:为改善循环特性,以包含具有卤素的环状碳酸酯或具有卤素的链状碳酸酯作为溶剂的电解质溶液是特别有利的。

此外,基于例子 2-2 和比较例 2-1 之间、例子 2-4 和比较例 2-2 之间、以及例子 2-6 和比较例 2-3 之间的比较,可确认:当电解质溶液的溶剂组成为相同时,通过形成涂层 34C 能获得更高的放电容量保持率。

例子 3-1 到 3-3

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池,除了加入以丙烯磺内酯作为磺内酯 (PRS: 例子 3-1)、以丁二酸酐作为酸酐 (SCAH: 例子 3-2) 或以无水磺基苯甲酸作为酸酐 (SBAH: 例子 3-3) 作为溶剂。然后,其添加量为电解质溶液溶剂的 1 wt% 到 100 wt%。

当对例子 3-1 到 3-3 的二次电池进行循环测试和检测放电容量保持率时,获得表 4 所示的结果。在表 4 中,也示出了例子 2-2 的数据。

表 4

电池形状: 层叠膜型

阳极活性材料: 硅 (电子束蒸镀法)

电解质盐: LiPF_6 (1 mol/kg)

	阳极	电解质溶液的溶剂 (wt%)			放电容量保持率 (%)
	涂层	DEC	FEC	其它	
例子 2-2	聚丙烯酸锂	70	30	-	83
例子 3-1				PRS (1 wt%)	81
例子 3-2				SCAH (1 wt%)	84
例子 3-3				SBAH (1 wt%)	83

如表 4 所示,在其中添加了 PRS, SCAH 或 SBAH 作为溶剂的例子 3-1 到 3-3 中,得到了与其中未添加 PRS, SCAH 或 SBAH 的例子 2-2 基

本相同的放电容量保持率。

例子 4-1 到 4-4

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池，除了加入四氟硼酸锂 (LiBF_4 : 例子 4-1)、化学式 9(6) 所示的化合物 (例子 4-2)、化学式 10(2) 所示的化合物 (例子 4-3)、或化学式 14(2) 所示的化合物 (例子 4-4) 作为电解质盐。并且，电解质溶液中六氟磷酸锂的浓度为 0.9 mol/kg ，添加的所述化合物的浓度为 0.1 mol/kg 。

当对例子 4-1 到 4-4 的二次电池进行循环测试和检测放电容量保持率时，获得表 5 所示的结果。在表 5 中，也示出了例子 2-2 的数据。

表 5

电池形状：层叠膜型

阳极活性材料：硅 (电子束蒸镀法)

阳极涂层：聚丙烯酸锂

	电解质溶液			放电容量 保持率 (%)	
	电解质盐		溶剂 (wt%)		
			DEC		FEC
例子 2-2	LiPF ₆ 1 mol/kg		70	30	83
例子 4-1	LiPF ₆ 0.9 mol/kg	LiBF ₄ 0.1 mol/kg			82
例子 4-2		化学式 9 (6) 0.1 mol/kg			82
例子 4-3		化学式 10 (2) 0.1 mol/kg			83
例子 4-4		化学式 14 (2) 0.1 mol/kg			81

如表 5 所示，在其中与六氟磷酸锂一起添加给定的化合物等作为电解质盐的例子 4-1 到 4-4 中，得到了与例子 2-2 基本相同的放电容量保持率。因此，可确认当电解质溶液含有四氟硼酸锂、化学式 6 所示的化合物、化学式 7 所示的化合物、或化学式 12 所示的化合物作为电解质盐时，也能得到良好的循环特性。

在电解质溶液含有高氯酸锂、六氟砷酸锂、化学式 8 所示的化合物、化学式 11 所示的化合物、或化学式 13 所示的化合物作为电解质

盐的情况下，其放电容量保持率在这里未示出。然而，在这种情况下，当检测放电容量保持率时，也能确信其循环特性趋于得到改善。

例子 5-1 到 5-3

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了改变构成涂层 34C 的聚丙烯酸锂的平均分子量。

当对例子 5-1 到 5-3 的二次电池进行循环测试和检测放电容量保持率时，获得表 6 所示的结果。在表 6 中，也示出了例子 1-1 的数据。

表 6

电池形状：层叠膜型

阳极活性材料：硅（电子束蒸镀法）

阳极涂层：聚丙烯酸锂

	涂层	电解质溶液		放电容量 保持率 (%)
	平均分子量	溶剂 (wt%)		
		EC	DEC	
例子 1-1	25000	30	70	68
例子 5-1	5000			69
例子 5-2	250000			68
例子 5-3	1000000			68
比较例 1-1	-	30	70	30

如表 6 所示，可确认不管平均分子量，均获得了几乎不变的放电容量保持率。

例子 6-1

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池，除了在阳极活性材料层 34B 和涂层 34C 之间形成氧化物涂层 34D。氧化物涂层 34D 通过如下方式形成。通过溶解作为阴离子捕获剂的硼酸到氢氟硅酸中来制备溶液。之后，将提供有阳极活性材料层 34B 的阳极集流体 34A 浸入到该溶液中 3 小时，以在阳极活性材料层 34B 的表面上沉积氧化硅（SiO₂）。之后，用水洗涤所得到的产物，然后在减压条件下干燥。

例子 6-2

以与例子 2-2 相同的方式制作二次电池，除了在涂层 34C 等的表面上固着钴镀层。如例子 2-2 一样形成涂层 34C。之后，在提供空气

到电镀槽的同时，钴沉积在阳极集流体 34A 的两面上通过电解电镀法以形成金属。由此，形成阳极活性材料层 34B。作为电镀液，使用由日本高纯度化学株式会社制造的钴电镀液。电流密度为从 2 A/dm² 到 5 A/dm²，电镀速率为 10 nm/sec。

例子 6-3

以与例子 6-1 相同的方式制作二次电池，除了在氧化物涂层 34D 形成后，在其表面等上固着钴镀层。如例子 6-1 一样形成氧化物涂层 34D。之后，在提供空气到电镀槽的同时，钴沉积在阳极集流体 34A 的两面上通过电解电镀法以形成金属。由此，形成阳极活性材料层 34B。作为电镀液，使用由日本高纯度化学株式会社制造的钴电镀液。电流密度为从 2 A/dm² 到 5 A/dm² 的范围，电镀速率为 10 nm/sec。

比较例 6-1 到 6-3

以与例子 6-1 到 6-3 相同的方式制作二次电池，除了未形成涂层 34C。

当对例子 6-1 到 6-3 和比较例 6-1 到 6-3 的二次电池进行循环测试和检测放电容量保持率时，获得表 7 所示的结果。在表 7 中，也示出了例子 2-2 的数据。

表 7

电池形状：层叠膜型
阳极活性材料：硅（电子束蒸镀法）
电解质盐：LiPF₆（1 mol/kg）

	阳极			电解质溶液的溶剂 (wt%)		放电容量保持率 (%)
	涂层	氧化物涂层	其他	DEC	FEC	
例子 2-2	聚丙烯酸锂	-	-	70	30	83
例子 6-1		SiO ₂	-			92
例子 6-2		-	Co 镀层			94
例子 6-3		SiO ₂	Co 镀层			95
比较例 6-1	-	SiO ₂	-	70	30	85
比较例 6-2		-	Co 镀层			83
比较例 6-3		SiO ₂	Co 镀层			90

如表 6 所示，在涂层 34C 由聚丙烯酸锂制成之外还提供有 SiO₂ 和

Co 镀层中的至少一种的例子 6-1 到 6-3 中，其放电容量保持率要高于其中仅提供由聚丙烯酸锂制成涂层 34C 的例子 2-2。此外，基于例子 6-1 到 6-3 和比较例 6-1 到 6-3 的比较，可确信当提供涂层 34C 时，放电容量保持率得到改善。

例子 7-1

以与例子 1-1 相同的方式制作二次电池，除了阳极活性材料层 34B 是通过烧制法而非蒸镀法形成。阳极活性材料层 34B 是通过如下方式形成。首先，将作为阳极活性材料的具有 1 μm 平均粒径的硅粉末 95 重量份和作为粘接剂的聚酰亚胺 5 重量份混合，以获得阳极混合物。之后，将阳极混合物分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以获得糊状阳极混合物浆料。之后，将由铜箔（18 μm 厚）制成的阳极集流体 34A 用阳极混合物浆料均匀涂覆，并进行干燥。之后，将得到的产物进行压制并在真空氛围下在 400℃加热 12 小时。

比较例 7-1

以与例子 7-1 相同的方式制作二次电池，除了未形成涂层 34C，且使用聚丙烯酸锂代替聚酰亚胺作为粘接剂。

比较例 7-2

以与例子 7-1 相同的方式制作二次电池，除了未形成涂层 34C。
当对例子 7-1 和比较例 7-1 和 7-2 的二次电池进行循环特性测试时，获得表 8 所示的结果。

表 8

电池形状：层叠膜型
阳极活性材料：硅（烧制法）
电解质盐：LiPF₆（1 mol/kg）

	阳极		电解质溶液的溶剂 (wt%)		放电容量 保持率 (%)
	涂层	粘接剂	EC	DEC	
例子 7-1	聚丙烯酸锂	-	30	70	49
比较例 7-1	-	聚丙烯酸锂	30	70	35
比较例 7-2	-	-	30	70	29

如表 8 所示,在其中形成涂层 34C 的例子 7-1 中,其放电容量保持率要高于其中未形成涂层 34C 的比较例 7-1 和 7-2。因此,可确信通过提供含有具有锂的离子聚合物的涂层 34C 也可以改善循环特性,甚至在包含作为阳极活性材料的硅的阳极活性材料层是通过烧制法获得时。

在上述各个例子中,已经对层叠膜型二次电池进行描述。此外,可确信圆柱型和硬币型二次电池也有与层叠膜型二次电池相似的趋势。即,可确信:不管阳极活性材料层的形成方法、阳极活性材料的类型和电池的结构等,当阳极具有含锂的离子聚合物的涂层时,循环特性就能得到改善。

参照上述实施方式和上述例子已经对发明进行了描述。然而,发明不限于上述实施方式和上述例子描述的方面,可进行各种变形。例如,本发明的阳极可不必用于二次电池,但可用于二次电池之外的电化学设备。作为其他应用,例如,例举电容器等。

此外,在上述实施方式和上述例子中,已经描述了使用电解质溶液或其中电解质溶液容纳在聚合物化合物中的凝胶电解质作为本发明二次电池的电解液。然而,也可使用其他类型的电解质。作为其他电解质,例如,例举通过混合离子传导无机化合物例如离子传导陶瓷、离子传导玻璃、离子晶体和电解质溶液而获得的混合物、通过混合其他无机化合物和电解质溶液而获得的混合物、上述无机化合物和凝胶电解质的混合物等。

此外,在上述实施方式和上述例子中,已经描述了使用其中阳极容量表示为基于锂的嵌入和脱出的锂离子二次电池作为本发明的二次电池。然而,本发明的二次电池不限于此。本发明可相似地应用于其中阳极容量包括基于锂的嵌入和脱出的容量和基于锂的沉积和溶解的容量、和通过设定能嵌入和脱出锂的阳极材料的充电容量为小于阴极充电容量的值,阳极容量表示为这些容量之和的二次电池中。

此外,在上述实施方式和上述例子中,主要已经描述了使用锂作为电极反应物的情况。然而,作为电极反应物,也可以使用在长周期

元素周期表中的 1 族元素的其他元素例如钠 (Na) 和钾 (K)、2 族元素例如镁和钙 (Ca)、或其他轻金属例如铝。在这些情况中，上述实施方式所描述的阳极材料同样也可以用作阳极活性材料。

此外，在上述实施方式和上述例子中，对于本发明的二次电池，已经描述了具有圆柱型、层叠膜型、硬币型的电池结构的二次电池的特殊例子以及其中电池元件具有螺旋卷绕结构的电池的特殊例子。然而，本发明可相似地应用于具有其他结构的二次电池例如方型二次电池和钮扣型二次电池、或其中电池元件具有其他结构例如层叠结构的二次电池。

本领域技术人员可以理解的是，根据设计需求和其他因素所发生的各种变形、组合、次组合和变更均落入所附的权利要求或其等同物的范围内。

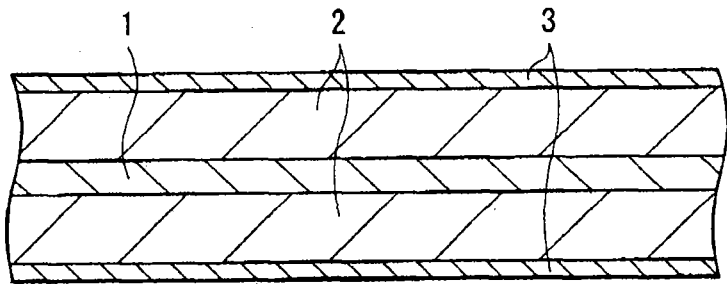


图1

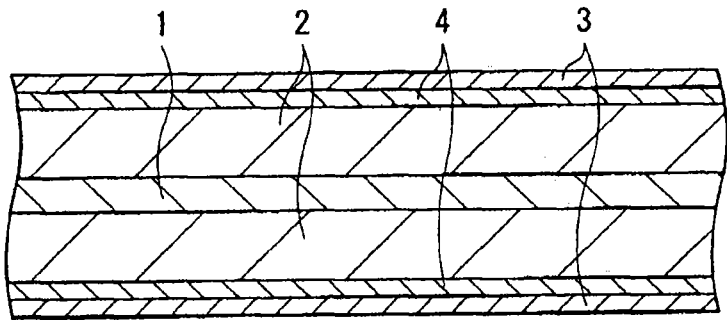


图2

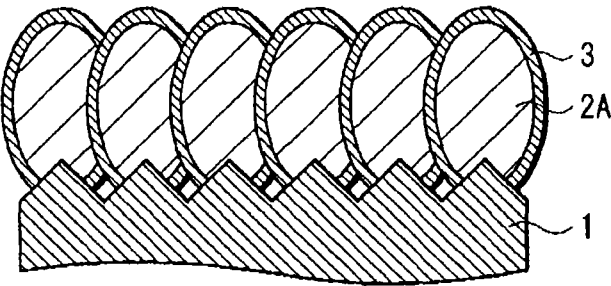


图3

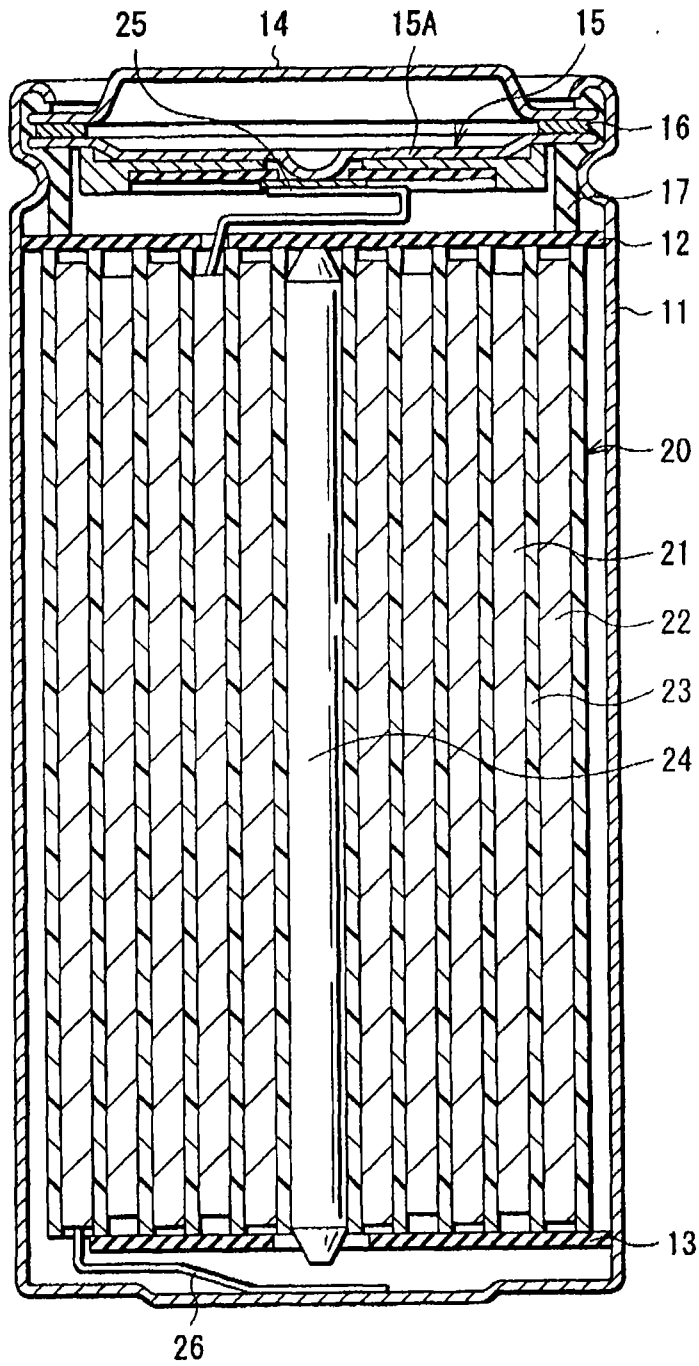


图 4

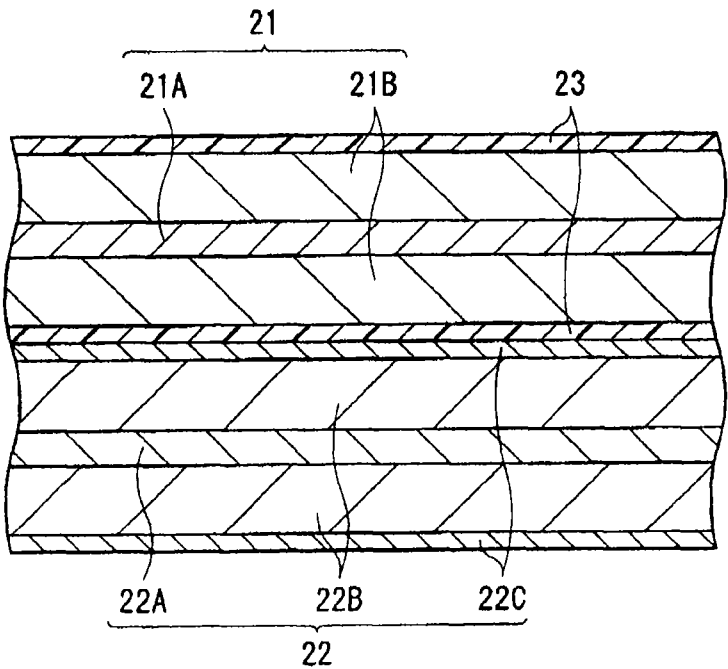


图 5

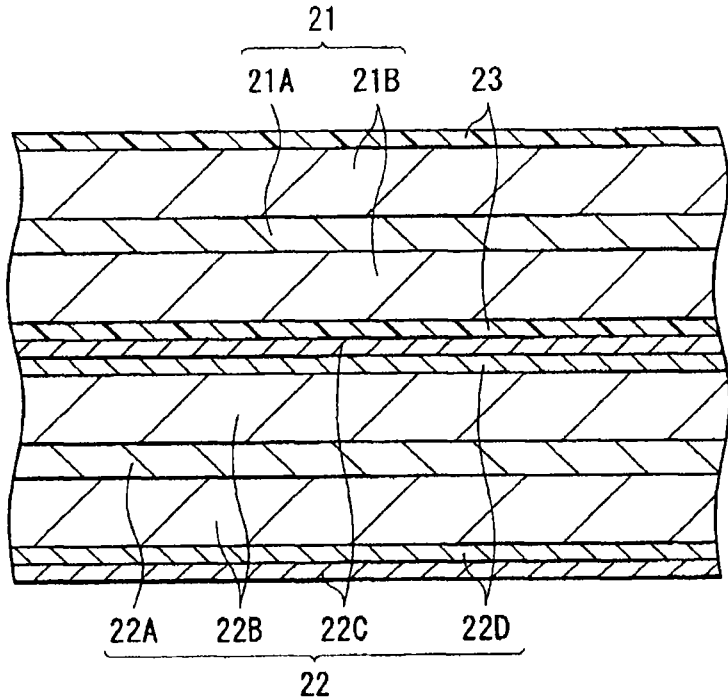


图 6

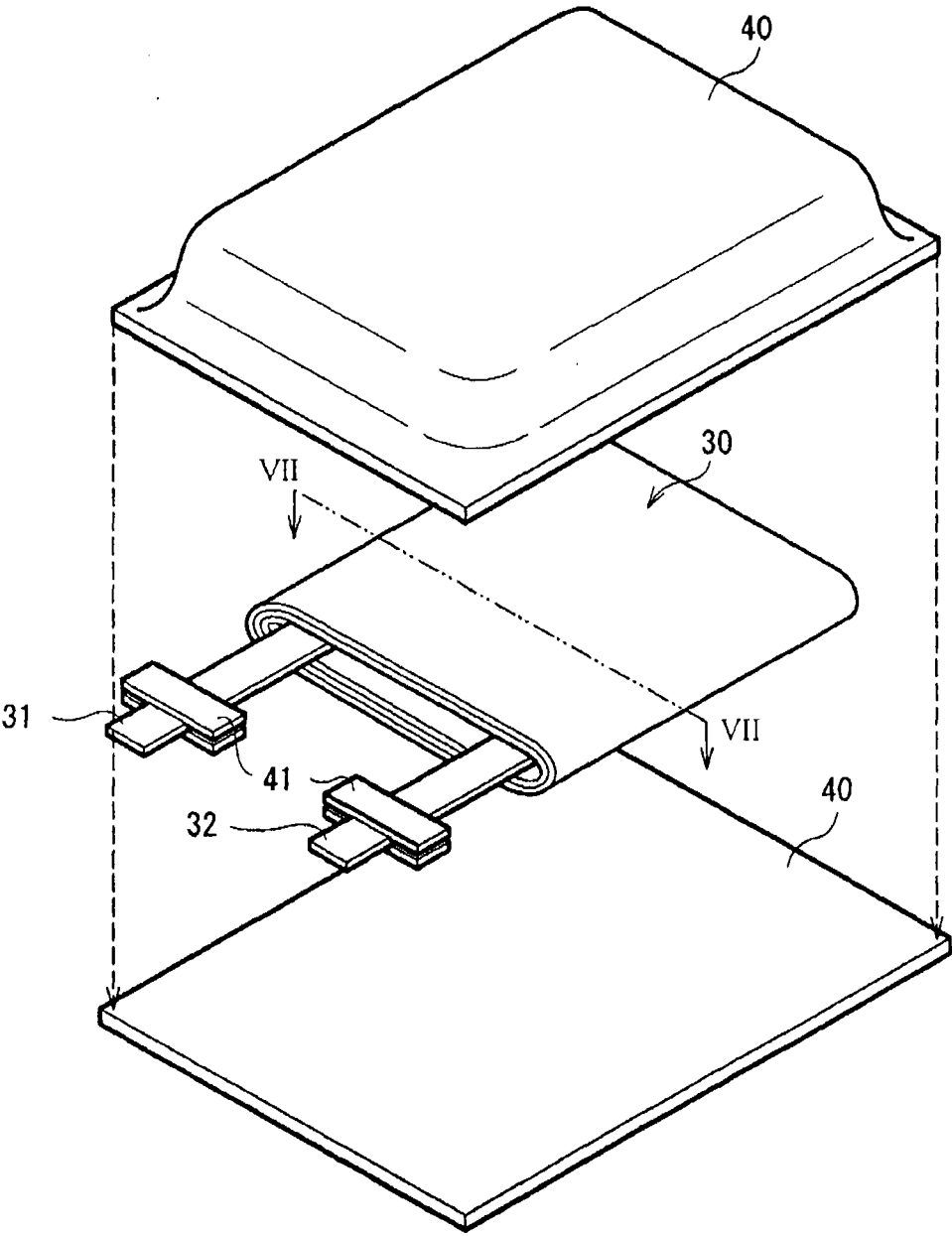


图 7

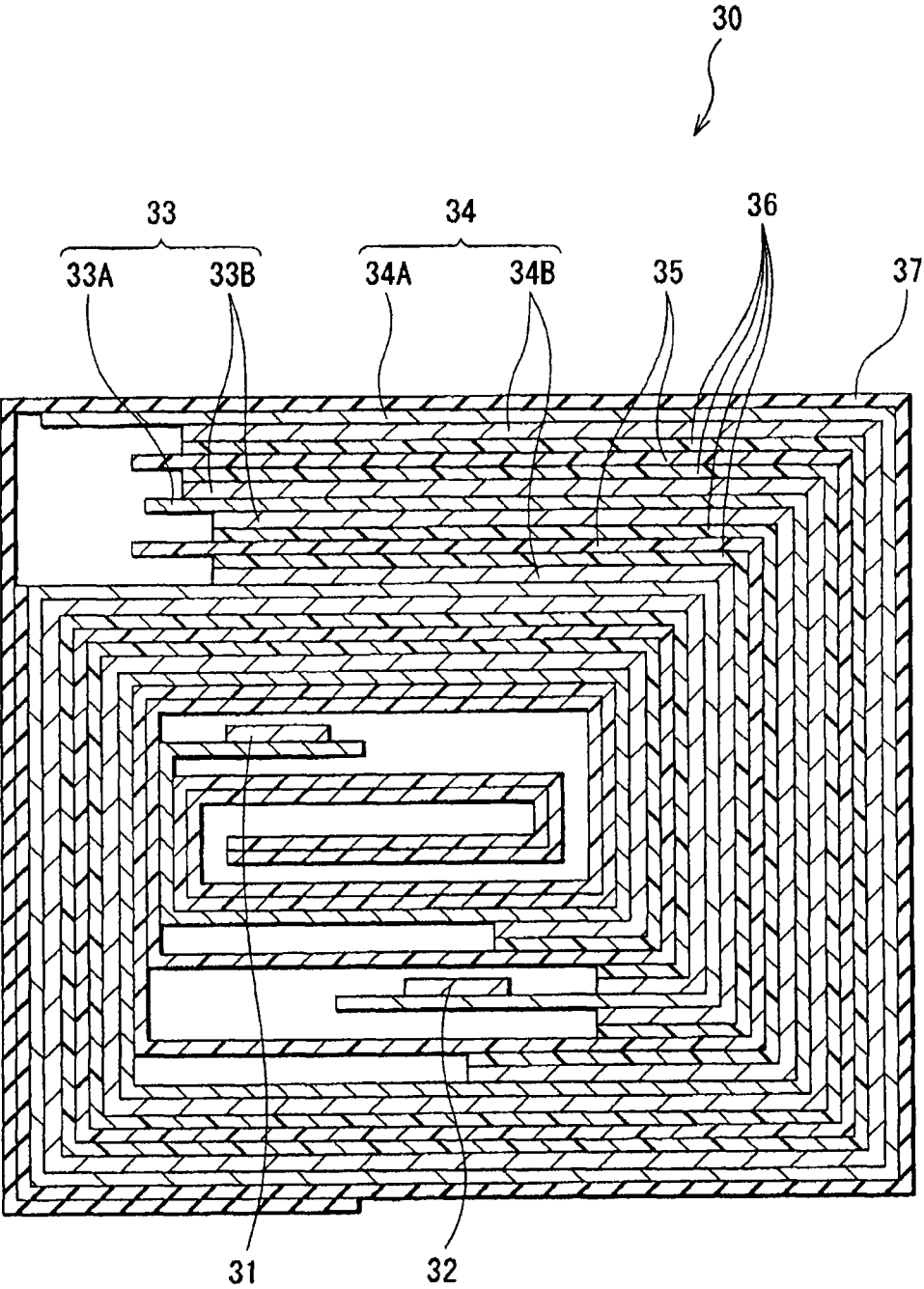


图 8

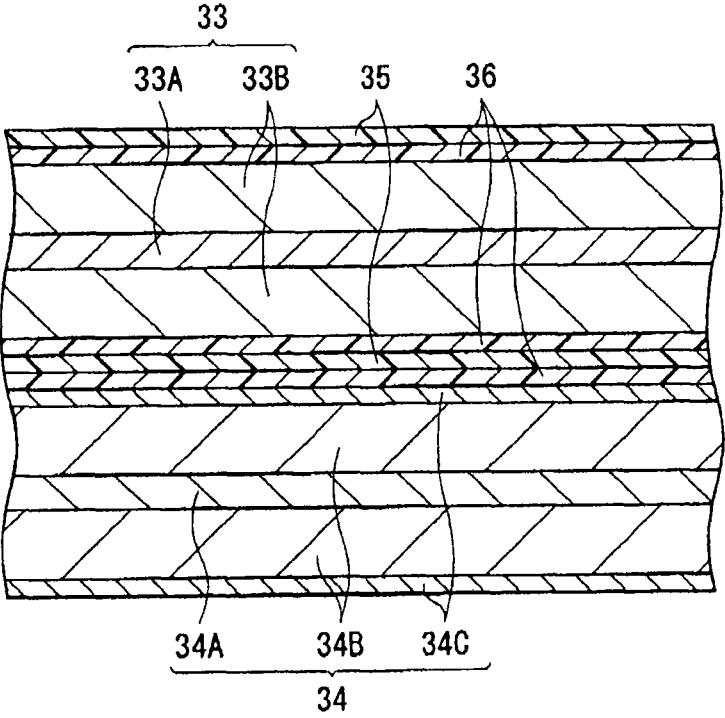


图9

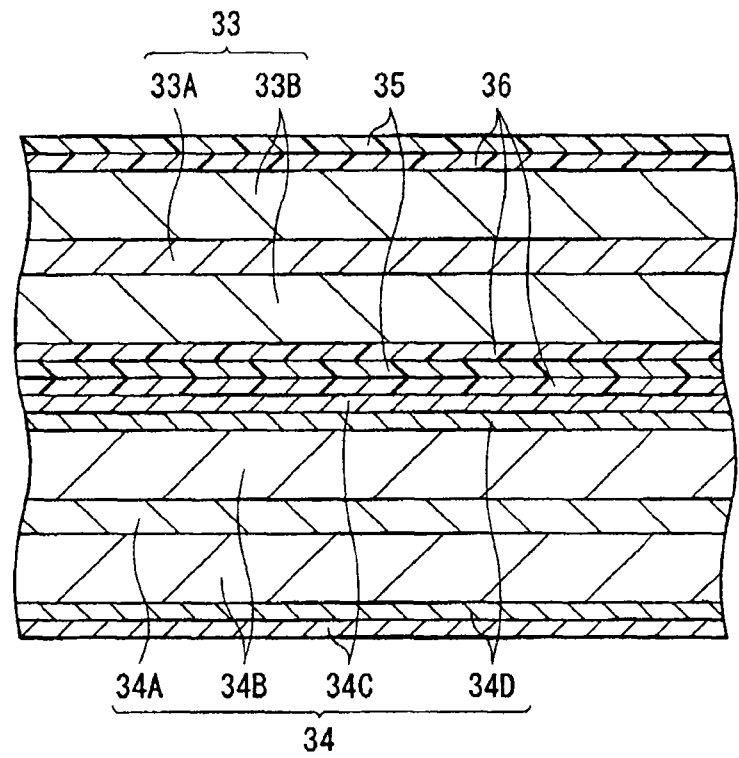


图 10

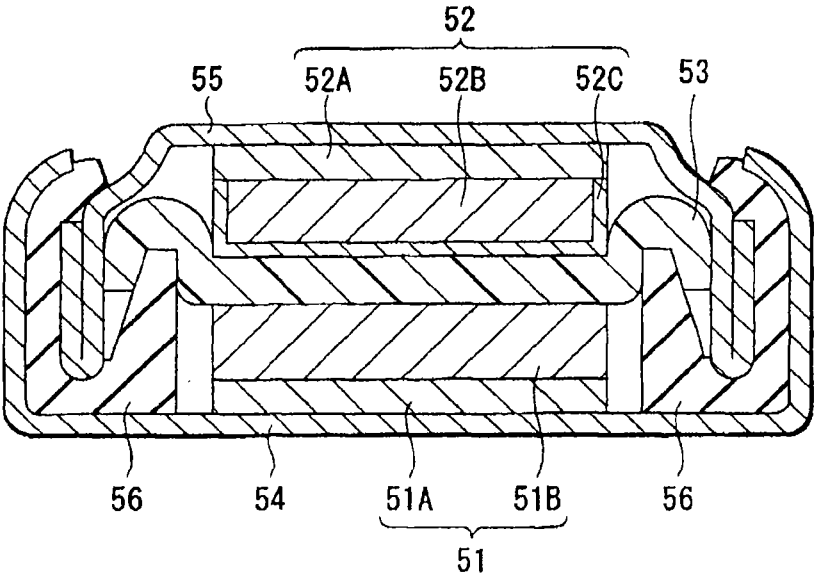


图11

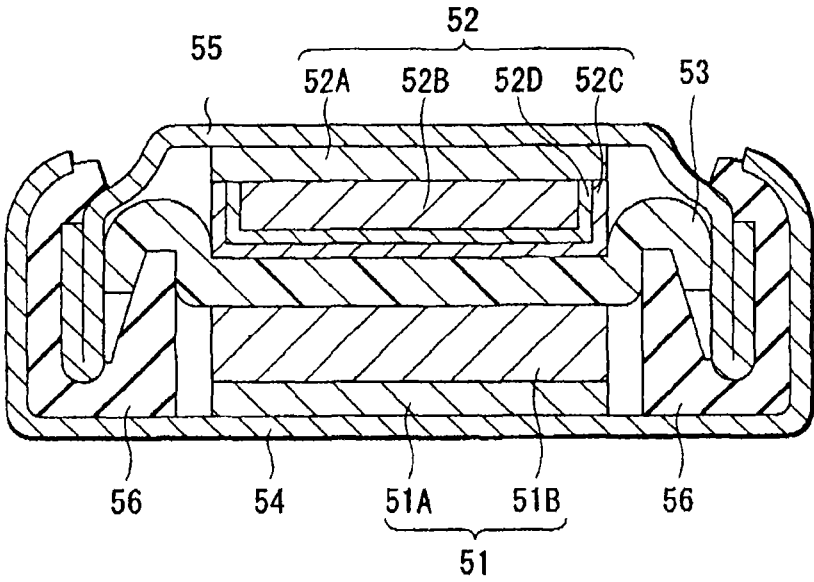


图12