

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710091925.1

[43] 公开日 2007年10月3日

[11] 公开号 CN 101047269A

[22] 申请日 2007.3.30

[21] 申请号 200710091925.1

[30] 优先权

[32] 2006.3.30 [33] JP [31] 095641/06

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川瀬贤一 森田望 小西池勇

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋莉 贾静环

权利要求书2页 说明书31页 附图3页

[54] 发明名称

电池

[57] 摘要

提供一种电池，包括正极、负极和电解质，该正极包括在正极集电体上形成的活性材料层，该负极包括在负极集电体的第一和第二主平面上形成的活性材料层，且在第二主平面和集电体之间，在第二主平面上的活性材料层具有的合金化区域小于在第一主平面上活性材料层具有的合金化区域。

- 1、一种电池，包括：
正极，其包括在正极集电体上形成的活性材料层；
负极，其包括在负极集电体的第一和第二主平面上形成的各活性材料层，且在第二主平面和集电体之间，在第二主平面上的活性材料层具有的合金化区域小于在第一主平面上活性材料层具有的合金化区域；和
电解质。
- 2、权利要求1的电池，其中该负极包括具有在该第一主平面上形成的柱状或块状活性材料层，和包括在该第二主平面上形成的粉末状活性材料层的负极集电体。
- 3、权利要求1的电池，其中该负极包括具有在该第一主平面上形成的包含硅(Si)的活性材料层和具有在该第二主平面上形成的包含硅(Si)或锡(Sn)的活性材料层的负极集电体。
- 4、权利要求1的电池，其中相互面对的该正极和该负极被卷绕。
- 5、权利要求1的电池，其中该负极集电体的第一主平面在表面粗糙度方面具有的算术平均粗糙度 Ra 等于或大于 0.2 μ m。
- 6、权利要求1的电池，其中该负极集电体具有以化学气相沉积在该第一主平面上形成的活性材料层。
- 7、权利要求1的电池，其中在该负极集电体的第一主平面上形成的活性材料层包含硅(Si)和原子范围为 3 原子%或更大至 45 原子%或更小的氧(O)。
- 8、权利要求1的电池，其中在该负极集电体的第一主平面上形成的活性材料层具有包括在近似垂直于该第一主平面的方向上重复形成的高和低氧浓度区域的多层结构。
- 9、权利要求1的电池，其中该电解质包含磺内酯化合物。
- 10、权利要求1的电池，其中该电解质包含具有不饱和键的环状碳酸酯化合物。
- 11、权利要求1的电池，其中该电解质包含具有其中环状碳酸酯或链状碳酸酯的氢(H)部分地被氟(F)取代的结构化合物。
- 12、权利要求1的电池，其中

形成该正极的活性材料层包括由锂过渡金属复合氧化物形成的内部，
和

包含选自不同于形成该内部的该锂过渡金属复合氧化物的锂过渡金属复合氧化物、金属氧化物、金属卤化物、金属磷酸盐和金属硫酸盐的至少一种化合物的表面层。

13、权利要求 1 的电池，其中

在该第二主平面的活性材料层和该集电体之间不设置该合金化区域，
和

在该第一主平面的活性材料层和该集电体之间设置该合金化区域。

电池

相关申请的交叉引用

本发明包含与2006年3月30日在日本专利局提交的日本专利申请JP 2006-095641相关的主题，其全部内容在此引入作为参考。

技术领域

本发明涉及包括正极、负极和电解质的电池。

背景技术

随着科学和技术如半导体技术的进步，已开发了个人电脑(PC)、移动式电话等，且已期望用作这些电子设备的电源的电池使电池的处理便利（如尺寸和重量的减小），并展现出优异的电特性。

考虑到这种期望，以下类型的锂离子二次电池已被开发并已广泛使用：具有使用在石墨层之间的锂(Li)插层反应的石墨材料的锂离子二次电池，或采用碳质材料作为对其应用锂嵌入孔和从中脱出的负极活性材料的锂离子二次电池。

近年来，随着由于电子设备的更高性能而导致电子设备所消耗的功率和时间增加，已要求二次电池的容量和发电(power generation)增加，且特别是对于容量，十分需要性能的改善。特别地，对于电池容量和循环特性，需要性能的更大改善，且已进行了对于负极的配置(集电体和在集电体表面上形成的活性材料层)的研究。

包括由碳材料如石墨形成的负极活性材料层的电池难以显著改善特性，因为负极活性材料的电池容量接近理论极限，且因此还已进行了包含硅(Si)和锡(Sn)的基于合金的负极活性材料的研究。

但是，根据这种基于合金的负极活性材料，当对电池充电和放电时，电池体积显著变化。结果，对电极施加大的应力，使得电极变形，导致正极和负极之间的界面不稳定或活性材料层的结构坍塌(collapse)，由此导致循环特性下降。

而且，作为改善体积显著变化的活性材料的循环特性的方法，日本未审专利公开 No. 2003-7305 提出，迄今为止，已经对于通过使用其中薄板形集电体的两个主平面形成粗糙表面的配置，或使用其中活性材料沉积在集电体上使得用在膜沉积时产生的热或随后的热处理使集电体界面合金化以由此增加结合强度的配置来改善循环特性进行了实验。

但是，由于通过上述方法形成的电极对集电体施加大的应力，导致电极破裂或者变形，使得不能获得满意的特性。

此外，如果打算通过其中不在膜形(条形或薄板形)集电体的一个主平面而是在两个主平面上形成(支撑)活性材料层的负极配置来改善电池容量，当对电池充电和放电时，导致其中体积显著变化的活性材料层支撑在集电体的两个表面上的电极对集电体施加大的应力。结果，循环特性降低和电极破裂或者破碎是不可避免的。

发明内容

考虑到上述方面，根据本发明的实施方式，提供可防止电极破裂或破碎的具有优异特性的电池。

根据本发明的实施方式，提供一种电池，包括正极、负极和电解质，该正极包括在正极集电体上形成的活性材料层，该负极包括在负极集电体的第一和第二主平面上形成的活性材料层，且在第二主平面和集电体之间，在第二主平面上的活性材料层具有的合金化区域小于在第一主平面上活性材料层具有的合金化区域。

根据本发明电池的实施方式，至少在负极集电体的第一和第二主平面中的第一主平面上形成活性材料层，且在第二主平面和集电体之间，在第二主平面上的活性材料层包括比在第一主平面上的合金化区域小的合金化区域。因此，由于电池包括具有当对电池充电和放电时体积显著变化的活性材料支撑在集电体的两个表面上的负极，可抑制负极破裂或破碎。

附图说明

图 1A 是显示根据本发明实施方式的部分剖开的电池构造的实例的示意性透视图；和

图 1B 是显示根据本发明实施方式的电池构造的实例的示意性横截面

图;

图 2 是显示根据本发明实施方式的部分剖开的电池构造的另一实例的示意性透视图; 和

图 3 是显示根据本发明实施方式的部分剖开的电池构造的再一实例的示意性透视图。

具体实施方式

下面将参照附图描述本发明的实施方式。

<第一实施方式>

描述根据本发明第一实施方式的电池。参照具有如透视图 1A 所示的包括用作外部覆盖元件的层压膜的卷绕结构的电池实例来描述本发明的实施方式, 其中将各个元件分离, 且将元件的一部分剖开。

如图 1A 所示, 根据本发明实施方式的电池 1 包括容纳在通过外部元件 2、4 形成的气密结构中的电极卷绕体 3, 且仅有下面描述的引线 5 和 6 以相同的方向从电极卷绕体 3 引出到气密结构的外部。

由于图 1B 示意性地显示了卷绕表面的横截面结构, 根据本发明实施方式的电极卷绕体 3 构置使得条形(薄板形)正极和负极 9 和 10 通过包含电解质的隔膜 7 和 8 彼此面对。这些正极和负极 9、10 和隔膜 7、8 卷绕以构成电极卷绕体 3。尽管未在图中示出, 但电极卷绕体 3 的最外围部分通过保护膜保护。

应当注意, 尽管电极卷绕体 3 以图 1B 示意性表示的矩形方式卷绕, 但在由外部元件 2、4 形成的气密结构中, 电极卷绕体 3 具有类椭圆形的弯曲部分(非弯折的弯曲的部分(non-curved bent portion))。

引线 5 和 6 分别电连接至下面描述的正极和负极 9 和 10 以形成使用金属材料如铝(Al)、铜(Cu)、镍(Ni)和不锈钢的薄板或网状引线。

外部元件 2、4 各自包括通过依次结合尼龙膜、铝箔和聚丙烯膜形成的矩形铝层压膜。设置外部元件 2、4 使得聚丙烯一侧面对电极卷绕体 3, 且聚丙烯侧和电极卷绕体 3 的外缘部分通过融合或用粘合剂彼此紧密结合。粘附膜(未示出)可任选地插入在外部元件 2、4 和引线 5、6 之间, 以防止周围空气进入。

应当注意, 可使用具有其他结构的层压膜、聚合物膜如聚丙烯、或金

属膜代替上述铝层压膜来形成外部元件 2、4。

例如，正极 9 包括具有对应于卷绕结构的内表面的第一主平面 11a 和对应于卷绕结构的外表面的第二主平面的正极集电体 11。分别地，第一正极活性材料层 12 形成在第一主平面 11a 侧上，和第二正极活性材料层 13 形成在第二主平面 11b 侧上。

不必设置第一正极活性材料层 12 和第二正极活性材料层 13 两者。优选，根据目标电池的所需构造或所需特性，选择性地设置第一正极活性材料层 12 和第二正极活性材料层 13。正极集电体 11 可由铝、镍、不锈钢等形成。

第一正极活性材料层 12 和第二正极活性材料层 13 包含可嵌入和脱出锂离子的正极材料的任意一种或两种或多种作为正极活性材料，且可任选地包含导电材料如碳材料和粘合剂如聚(偏二氟乙烯)。包含锂和过渡金属的锂过渡金属复合氧化物可优选作为可嵌入和脱出锂离子的正极材料，因为锂过渡金属复合氧化物可产生高电压和高能量密度。锂过渡金属复合氧化物可由通式 Li_xMO_2 表示。M 优选表示过渡金属元素的至少一种，且也可优选包含钴和镍的至少一种。下标 x 表示可随电池的充电和放电状态变化的值，且可落在 $0.5 \leq x \leq 1.10$ 的范围内。锂过渡金属复合氧化物的具体实例可包括 LiCoO_2 或 LiNiO_2 。

应当注意，当使用粒状锂过渡金属复合氧化物作为正极活性材料时，这种粒状锂过渡金属复合氧化物的粉末可直接使用；或可包括具有粒状锂过渡金属复合氧化物的表面层，其部分包含选自与包含在该组成中的氧化物不同的氧化物、卤化物、磷酸盐和硫酸盐的至少一种。这改善稳定性并抑制电池容量降低。特别地，氟化锂可优选用作金属卤化物。

应当注意，表面层和锂过渡金属复合氧化物的元素可相互扩散。

此外，第一正极活性材料层 12 和第二正极活性材料层 13 可优选包含选自包括长周期元素周期表的 2 族、3 族或 4 族的元素的单质和化合物的至少一种。这改善稳定性并抑制电池容量降低。2 族元素的优选实例包括镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)等，且镁(Mg)是最优选的。3 族元素的优选实例包括钪(Sc)、钇(Y)等，且钇(Y)是最优选的。4 族元素的优选实例包括钛(Ti)、锆(Zr)等，且锆(Zr)是最优选的。在正极活性材料颗粒边界中，这些元素可为固溶体的形式或为单质或化合物的形式。

一方面，负极 10 包括具有对应于卷绕结构的内表面的第一主平面 14a 和对应于卷绕结构的外表面的第二主平面 14b 的负极集电体 14，其中分别地，第一负极活性材料层 15 形成在第一主平面 14a 侧上，和第二负极活性材料层 16 形成在第二主平面 14b 侧上。第一负极活性材料层 15 和第二负极活性材料层 16 可优选包括金属材料，该金属材料包含选自不可与锂(Li)形成金属间化合物的元素的至少一种金属元素。如果与锂(Li)形成金属间化合物，负极集电体 14 将膨胀和收缩，使得可观察到结构破坏，由此降低集电体特性。另外，由于在负极集电体 14 中支撑第一负极活性材料层 15 和第二负极活性材料层 16 的能力降低，第一和第二负极活性材料层 15 和 16 可从负极集电体 14 脱落。不可与锂(Li)形成金属间化合物的金属元素的实例包括铜(Cu)、镍(Ni)、钛(Ti)、铁(Fe)、铬(Cr)等。

形成负极集电体 14 的金属材料可优选为这样的金属材料，该金属材料包含可与第一和第二负极活性材料层 15 和 16 合金化的金属元素。这种金属材料可改善各个活性材料层 15、16 和负极集电体 14 之间的粘附性，且可抑制各个活性材料层 15、16 从负极集电体 14 上脱落。当各个活性材料层 15 和 16 包含硅(Si)作为元素(将在下面描述)时，不与锂(Li)形成金属间化合物但可与各个活性材料层 15 和 16 合金化的金属元素的实例包括铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)等。在这些金属元素中，由于具有足够的强度和导电性，可优选铜(Cu)。

此外，负极集电体 14 可包括单层或多层。在该情况下，与第一和第二负极活性材料层 15 和 16 接触的层可由可与硅(Si)合金化的金属材料形成，且其他层可由其他金属材料形成。

第一和第二负极活性材料层 15 和 16 包含硅(Si)作为元素，且可形成为柱状层或块状(block-shaped)层。

硅(Si)具有强的嵌入和脱出锂(Li)的能力，且能够产生高能量密度。

第一和第二负极活性材料层 15 和 16 可包含单质或合金或化合物形式的硅(Si)。

在根据本发明实施方式的电池 1 中，负极 10 构置使得活性材料层 15 和 16 形成在负极集电体 14 的第一和第二主平面 14a 和 14b 上，且在外表面负极活性材料层 16 和集电体之间，形成在第二主平面 14b 上的外表面负极活性材料层 16 具有小于在第一主平面 14a 上形成的内表面负极活性材料层

15 的合金化区域。

这里，作为小的合金化区域，可得到金属材料在活性材料和集电体之间的界面部分处形成化学键的比例低和其中金属材料的组分相互扩散的区域的体积小的合金化区域。

具体地说，负极 10 具有分别地其中内表面负极活性材料层 15 形成为柱状负极活性材料层或块状负极活性材料层和其中外表面负极活性材料层 16 形成为粉末状负极活性材料层的配置。在本发明中，不可合金化的区域包含在较小的区域中。

应当注意，随着其中活性材料层由具有大的膨胀和收缩的材料形成的电池充电和放电，经常导致多个粉末状活性材料聚集并变为二次颗粒块状。但是，在根据本发明实施方式的电池中，当形成在第二主平面 14b 上的第二负极活性材料层 16 形成为二次颗粒块状形状时，通过使用扫描俄歇微探针和 SEM(扫描电子显微镜)的显微术可观察到第二负极活性材料层 16 和第一负极活性材料层 15 之间的差异。

此外，形成负极的第一和第二负极活性材料层 15 和 16 可优选含氧量在 3 原子% -45 原子% 范围内，且可优选具有多层结构，该多层结构具有在近似垂直于第一主平面 14a 的方向上重复形成的高氧浓度区域和低氧浓度区域。

在负极集电体 14 的表面粗糙度中，在具有高粗糙度侧上的主平面的粗糙度 Ra 可等于或大于 0.2 μm 。如果如上所述粗糙度 Ra 等于或大于 0.2 μm ，将如下所述增加粘附性。但是，当进行极端粗糙化加工(extreme rough treatment)时，如果负极集电体 14 的两个表面的粗糙度降低以相互区别，负极集电体 14 可产生破裂或破碎。

应当注意，粗糙度 Ra 的值为 JIS(日本工业标准)标准的表面粗糙度参数，意味着算术平均表面粗糙度。

应当注意，粗糙度 Ra 的最佳值及其范围受集电体的厚度影响。例如，如果不使用目前采用的厚度为约 5-20 μm 的集电体，而是使用较厚的集电体，剧烈的(drastic)粗糙度可被抑制，以产生较少的破裂或破碎。因此，优选基于该关系仔细选择粗糙度 Ra 的最佳值及其范围。但是，由于集电体部分的体积增加，具有极厚集电体的电池不能增加电池的容量。

在该实施方式中，对于粗糙度 Ra 的值，上述范围可为优选的，其中通

过使用具有约 5-30 μm 厚度的集电体, 循环特性可保持, 且可防止集电体破裂或破碎, 且可防止电池容量降低, 同时改善集电体和活性材料层之间的粘附性。

第一和第二负极活性材料层 15 和 16 还可包含氧作为元素, 因为通过防止各个负极活性材料层 15 和 16 膨胀和收缩, 氧可抑制电池容量降低, 并防止电池膨胀。包含在各个负极活性材料层 15 和 16 中的部分氧可优选与硅结合, 且结合状态可为一氧化硅或二氧化硅。或者, 结合状态可为其他亚稳态。此外, 在各个活性材料层 15 和 16 中的氧含量可优选在 3 原子% -45 原子% 中选择。如果氧含量小于在上述范围中的值, 不能获得充分的效果。如果氧含量大于在上述范围中的值, 电池容量可降低。另外, 在各个负极活性材料层 15 和 16 中的阻抗增加, 各个负极活性材料层 15 和 16 通过局部嵌入锂而膨胀, 或循环特性降低。应当注意, 第一和第二负极活性材料层 15 和 16 不包含当对电池充电和放电时使用电解液在各个负极活性材料层 15 和 16 的表面上形成的覆盖层。因此, 当计算在各个负极活性材料层 15 和 16 中的氧含量时, 在计算中不包括包含在上述覆盖层中的氧。

应当注意, 第一和第二负极活性材料层 15 和 16 可包含不同于硅(Si)和氧(O)的至少一种元素。其他元素可为钴(Co)、铁(Fe)、锡(Sn)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)或铬(Cr)。

在可形成第一和第二负极活性材料层 15 和 16 的高容量活性材料中, 当对电池充电和放电时, 高容量活性材料中的一些可显著改变体积。特别地, 如果以上高容量活性材料包含元素如硅(Si)和锡(Sn), 当活性材料层薄时, 随着对电池充电和放电, 活性材料层的体积显著变化使得活性材料层可从集电体的界面脱落, 且应力施加到电池的整个内部。此外, 这种应力导致电极破裂或破碎。根据本发明实施方式的电池的配置, 上述负极的配置可降低或避免(prevent)施加到整个电池上的负载。

第一和第二负极活性材料层 15 和 16 的部分可优选通过选自以下的至少一种方法形成: 气相法、喷涂(spraying)法、焙烧法和液相法。该配置可抑制电池随着当对电池充电和放电时各个负极活性材料层 15 和 16 膨胀和收缩而被破坏, 和负极集电体 14 与各个负极活性材料层 15 和 16 可一体化, 由此改善在各个负极活性材料层 15 和 16 中的电导率。

第一和第二负极活性材料层 15 和 16 可优选至少在第一和第二负极活

性材料层 15 和 16 与负极集电体 14 之间的界面的一部分上与负极集电体 14 合金化，因为根据上述配置可改善第一和第二负极活性材料层 15 和 16 与负极集电体 14 之间的粘附性。具体地说，在界面处，负极集电体 14 的元素可优选扩散到各个负极活性材料层 15 和 16 中，或各个负极活性材料层 15 和 16 的元素可优选扩散到负极集电体 14 中，或元素可优选扩散到彼此中。应当注意，在本发明的申请中，在合金化中可包括元素的上述扩散。

隔膜 7 和 8 可将正极 9 和负极 10 彼此分离，且可透过锂离子，同时防止当正极和负极 9 和 10 两者相互接触时的电流短路。正极和负极 9 和 10 可由聚乙烯或聚丙烯等形成。

隔膜 7 和 8 浸渍有电解液。电解液可包含溶剂和溶解在溶剂中的电解质盐，且可任选地包含添加剂。

作为形成电解液的溶剂的优选实例，具有不饱和键的环状碳酸酯如 1,3-间二氧杂环戊烯-2-酮或 4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮可通过混入溶剂而使用。具体地说，如果 1,3-间二氧杂环戊烯-2-酮和 4-乙烯基-1,3-二氧戊环-2-酮组合使用，可获得更高的效果。

此外，除了碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯等之外，具有卤素原子的碳酸酯衍生物如碳酸氟代亚乙酯可混入溶剂中，因为基于所得溶剂，可抑制电池容量降低。在这种情况下，更优选将具有不饱和键的环状碳酸酯混入所得溶剂中，因为该混合物可获得更高的效果。

尽管具有卤素原子的碳酸酯衍生物可为环状化合物或链状化合物，但由于获得更高的效果，优选可使用环状化合物。作为这种环状化合物的优选实例包括 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、4-溴-1,3-二氧戊环-2-酮或 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮。其中，由于获得更高的效果，可优选 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮。

电解质盐的实例包括锂盐如 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 或 LiClO_4 。以上电解质盐可单独使用或两种或多种组合使用。

此外，作为形成溶剂的其他物质的实例，可给出碳酸酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯。例如，如果高熔点溶剂如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯和低熔点溶剂如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯组合使用，由于获得高的离子传导率，可优选这种混合溶剂。

溶剂可优选包含磺内酯，其可改善电解液的稳定性，由此抑制电池由

于分解和反应而膨胀。具体地说，可优选在环中具有不饱和键的溶剂，且可特别优选 1,3-丙烯磺内酯。

应当注意，尽管电解质可直接使用，但电解质可保持在高分子化合物中以制造凝胶形式的电解质。在该情况下，电解质可浸渍隔膜 7、8，或可以层叠物的形式插入在隔膜 7、8 和负极 13 之间、或在隔膜 7、8 和正极 14 之间。由于高的氧化-还原稳定性，含偏二氟乙烯的聚合物可优选用作聚合物材料。此外，与聚合化合物聚合的高分子化合物可优选用作高分子化合物。聚合化合物的实例包括单官能丙烯酸酯如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，多官能丙烯酸酯如二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈。其中，由于聚合化合物的可聚合性和高反应速率，可优选具有丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团的酯。

<第二实施方式>

描述根据本发明第二实施方式的电池。

在该实施方式中，参照如图 2 的部分剖面透视图所示的元件卷绕型圆柱电池描述不同于第一实施方式的电池类型。

如图 2 所示，根据本发明实施方式的电池 21 包括上表面打开的圆柱电池壳 22，其中电极卷绕体 23 设置在中心销 24(未示出)处，且其通过电池盖 25 密封。

电池壳 22 包括镀镍的铁，且电极卷绕体 23 具有其中类似地卷绕的正极 29 和负极 30 通过包含电解质的一对卷绕隔膜 27、28 以相对的方式设置的配置。

电池盖 25 包括安全阀机构 38，且热敏电阻元件(正温度系数；下文中文简称为“PTC 元件”)39 并入其中，其当通过衬垫(未示出)等填隙时附于电池壳 22。即，电池 21 内部通过电池壳 22 和电池盖 25 密封。

安全阀机构 38 通过 PTC 元件 39 电连接至电池盖 25。当由于内部短路或由于从外部施加的热，电池 21 的内部压力增加到等于或高于一定值时，引入的圆盘板可导致该圆盘反转(inversion)，由此断开电池盖 25 和电极卷绕体 23 之间的电连接。当温度升高时，PTC 元件 39 可通过增加电阻以限制电流增加来防止异常的热。

在该实施方式中，电极卷绕体 23 具有其中条形(薄板形)正极和负极 29 和 30 通过包含电解质的隔膜 27 和 28 以相对的方式设置的配置。这些正极

和负极 29 和 30 卷绕在电极卷绕体 23 周围。

由铝(Al)制成的正极引线和由镍(Ni)制成的负极引线(未示出)分别连接到电极卷绕体 23 的正极 29 和负极 30。正极引线焊接到安全阀机构 38 上并电连接至电池盖 25, 且负极引线直接焊接在电池壳 22 上, 由此电连接至电池壳 22。

这里, 正极 29 包括具有对应于在卷绕结构中的内表面的第一主平面 31a 和对应于外表面的第二主平面 31b 的正极集电体 31, 其中第一正极活性材料层 32 支撑在第一主平面 31a 侧上, 且第二正极活性材料层 33 支撑在第二主平面 31b 侧上。

可以不总是设置第一和第二正极活性材料层 32 和 33 两者, 且可优选对应于预期电池的配置和特性而选择和形成。例如, 正极集电体 31 可由铝(Al)、镍(Ni)、或不锈钢形成。

第一和第二正极活性材料层 32 和 33 可包含正极活性材料, 且可任选地包含导电助剂如碳质材料和粘合剂如聚偏二氟乙烯。例如, 由通式 Li_xMO_2 表示的含锂的金属复合氧化物可优选用作正极活性材料, 因为含锂的金属复合氧化物可产生高电压并包括高密度, 由此增加二次电池的容量。应当注意, M 为选自钴(Co)、镍(Ni)和锰(Mn)的至少一种过渡金属。x 可随电池充电和放电的状态而变化, 且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围内选择值。作为这种含锂的金属复合氧化物的具体实例, 可给出 LiCoO_2 或 LiNiO_2 。应当注意, 正极活性材料可单独使用或两种或多种组合使用。

另一方面, 负极 30 包括具有对应于卷绕结构的内表面的第一主平面 34a 和对应于外表面的第二主平面 34b 的负极集电体 34, 其中第一负极活性材料层 35 支撑在第一主平面 34a 侧上, 和第二负极活性材料层 36 支撑在第二主平面 34b 侧上。

应当注意, 可以不总是设置第一和第二负极活性材料层 35 和 36 两者, 如下所述。

负极集电体 34 可优选由铜(Cu)、不锈钢、镍(Ni)、钛(Ti)、钨(W)、钼(Mo)或铝(Al)制成, 且更优选地, 负极集电体 34 可由容易与第一和第二负极活性材料层 35 和 36 合金化的金属制成。例如, 当第一和第二负极活性材料层 35 和 36 包含选自硅(Si)和锡(Sn)的单质或化合物的至少一种单质或化合物时, 可给出铜(Cu)、钛(Ti)、铝(Al)或镍(Ni)作为容易与第一和第二负极活

性材料层 35 和 36 合金化的材料。

应当注意，负极集电体 34 可由单层或多层形成。在该情况下，与第一和第二负极活性材料层 35 和 36 接触的层可由容易与第一和第二负极活性材料层 35 和 36 合金化的金属材料形成，且其他层可由其他金属材料形成。

由于获得高能量密度，第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可包含选自可与锂(Li)合金化的金属元素或半金属元素的单质或化合物的至少一种作为负极活性材料。

这种金属元素或半金属元素的实例包括钯(Pd)、铂(Pt)、锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)、铝(Al)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、砷(As)、锑(Sb)或铋(Bi)。作为这些化合物的实例，可给出由化学式 $Ma_s Mb_t$ 表示的化合物。在该化学式中，Ma 表示可与锂(Li)合金化的金属元素和半金属元素的至少一种，和 Mb 表示不同于 Ma 的元素的至少一种。分别地，数值 s 为 $s > 0$ ，和数值 t 为 $t \geq 0$ 。

在这些金属元素和半金属元素中，可优选硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)或铅(Pb)的单质或化合物，且特别优选的金属元素和半金属元素为上述硅(Si)或锡(Sn)的单质或其化合物。其原因是，硅(Si)或锡(Sn)的单质和化合物具有大的嵌入和脱出锂(Li)的能力，且取决于其组合，它们能够增加负极 30 的能量密度。应当注意，硅(Si)和锡(Sn)的化合物可为结晶或无定形的，且可优选无定形或微晶的聚合体。无定形或微晶可具有其中通过使用 $CuK\alpha$ 作为特征 X 射线的 X 射线衍射分析获得的衍射图案的峰的半宽度在 2θ 处大于 0.5° 的图案，且它还可具有其中在 2θ 处半宽度范围为 30° - 60° 的宽图案。

硅(Si)和锡(Sn)的化合物的实例包括 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ 或 $LiSnO$ 。

如前所述，当对电池充电和放电时，可形成负极 30 的第一和第二负极活性材料层 35 和 36 的高容量活性材料中的一些可显著改变体积。具体地说，如果高容量活性材料包含硅(Si)或锡(Sn)，当活性材料层薄时，当对电池充电和放电，体积可显著变化以将该层从集电体的界面剥离，并将应力施加到电池的整个内部，由此进一步导致电极破裂或破碎。以与本发明第

一实施方式相同的方式，根据本发明实施方式的电池的配置，通过如下所述配置负极，可降低或避免施加到整个电池上的负载。

更具体地说，在根据本发明实施方式的电池 21 中，负极 30 具有这样的配置：其中活性材料层 35 和 36 形成在负极集电体 34 的第一和第二主平面 34a 和 34b 的两个表面上，和其中形成在第二主平面 34b 上的外表面负极活性材料层 36 包括的合金化区域小于形成在第一主平面 34a 上的内表面负极活性材料层 35 的合金化区域，合金化区域通过下述方法形成在第一主平面 34a 和集电体之间。

作为小的合金化区域，提供金属材料在活性材料和集电体之间的界面部分处具有化学键的比例低和其中金属材料的组分相互扩散的区域的体积小的合金化区域。具体地说，负极 30 具有分别地其中内表面负极活性材料层 35 形成为柱状负极活性材料层或块状负极活性材料层和其中外表面负极活性材料层 36 形成为粉末状负极活性材料层的配置。在本发明中，不可合金化的区域可包含在较小的合金化区域中。

应当注意，随着其中活性材料层由具有大的膨胀和收缩的材料形成的电池充电和放电，经常导致多个粉末状活性材料聚集并变为二次颗粒块状。但是，在根据本发明实施方式的电池中，第一负极活性材料层 35 具有柱状或块状形状作为初级颗粒块。具体地说，当形成在第二主平面 34b 上的第二负极活性材料层 36 形成为二次颗粒块状形状时，从通过 SEM(扫描电子显微镜)获得的图像和当使用扫描俄歇微探针观察极小的区域时获得的分析结果，可观察到第二主平面 34b 和第一负极活性材料层 35 之间的差异。

此外，构成该负极 30 的第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选包含氧(O)的量在 3 原子%-45 原子%范围内，且它们可具有多层结构，该多层结构通过沿着基本上垂直于第一主平面 34a 的方向重复层叠高氧浓度区域和低氧浓度区域而形成。

而且，对于负极集电体 34 的表面粗糙度，优选在具有高粗糙度侧上的主平面的粗糙度 Ra 可大于 0.2 μm 。其原因是，如果如上所述选择粗糙度 Ra 大于 0.2 μm ，将如下所述增加粘附性。但是，当进行极端粗糙化加工时，即使负极集电体 34 的两个表面的粗糙度降低以相互区别，负极集电体 34 破裂或破碎是不可避免的。因此，考虑具有高粗糙度的主平面的粗糙度 Ra 的值可优选选择为小于 3.0 μm 。

第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选通过选自以下的至少一种方法形成：气相法、液相法和烧结法。具体地说，其原因是，该配置可抑制电池随着当对电池充电和放电时第一和第二负极活性材料层 35 和 36 膨胀和收缩而被破坏，且负极集电体 34 与第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可一体化以改善在第一和第二负极活性材料层 35 和 36 中的电导率。而且，粘合剂和间隙可减少或除去使得负极 30 的厚度可减小。

第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选至少在它们与负极集电体 34 之间的界面的一部分上与负极集电体 34 合金化。具体地说，在界面处，负极集电体 34 的元素可优选扩散到第一和第二负极活性材料层 35 和 36 中，或第一和第二负极活性材料层 35 和 36 的元素可优选扩散到负极集电体 34 中，或那些元素可优选扩散到彼此中。尽管经常观察到，当第一和第二负极活性材料层 35 和 36 通过气相法、液相法或烧结法形成时可同时发生合金化，但合金化可由于进一步的热处理而发生。应当注意，在本发明的申请中，在合金化中可包括元素的上述扩散。

应当注意，第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可通过涂覆形成，具体地说，负极活性材料和粉末可任选地与粘合剂如聚偏二氟乙烯结合。

在这种情况下，硅(Si)或锡(Sn)化合物的粉末可优选具有选自 $0.1\mu\text{m}$ - $35\mu\text{m}$ 的初级颗粒直径，且更优选地，以上初级颗粒直径可选自 $0.1\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ 。如果颗粒直径小于该范围，在颗粒表面和电解液之间显著地发生不期望的反应，由此使电极的容量或效率劣化。另一方面，如果颗粒直径大于该范围，在颗粒内可不进行它和锂(Li)之间的反应，由此降低电极的容量。应当注意，作为粒径测量方法，可给出基于光学显微镜或电子显微镜的观察法或激光衍射法，且优选，根据粒径范围，可选择性地使用上述观察法或上述激光衍射法。还优选，可进行分级以获得期望的粒径。分级方法不特别限制，且在干法或湿法中可使用筛子或风力分级器。

应当注意，硅(Si)或锡(Sn)的单质或化合物的粉末可通过在粉末冶金中使用的相关技术方法等制造。相关技术方法的实例包括其中原料通过熔融炉如电弧熔融炉和高频感应加热炉熔化、冷却和研磨的方法，将原料的熔化金属淬火的方法如单辊淬火法、双辊淬火法、气体雾化法、水雾化法或离心雾化法，和其中原料的熔化金属通过冷却方法如单辊淬火法和双辊淬火法凝固并通过适当的方法如机械合金化法研磨的方法。具体地说，优选

可使用气体雾化法或机械合金化法。应当注意, 这些合成和研磨可优选在惰性气氛如氩(Ar)气、氮(N)气或氦(He)气中或在真空气氛中进行以防止金属被空气中的氧(O)氧化。

隔膜 27 和 28 可将正极 29 和负极 30 彼此分离, 且可透过锂(Li)离子, 同时防止当电极 29 和 30 两者相互接触时的电流短路, 且可由多孔聚烯烃膜(例如聚乙烯膜或聚丙烯膜)形成。为了保持安全性, 优选隔膜 27 和 28 可具有这样的功能: 通过在高于预定温度(例如, 120°C)的温度下热熔化而关闭孔, 由此增加电阻以切断电流。

在根据本发明的实施方式中, 隔膜 27 和 28 浸渍有电解液(未示出)。电解液可包含溶剂和溶解在溶剂中的电解质盐, 且溶剂和电解质盐可任选地包含各种添加剂。

溶剂的实例包括碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈(propyl nitrile)、茴香醚、乙酸酯或丙酸酯。以上添加剂可单独使用或两种或多种组合使用。

电解质盐的优选实例包括 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiCl 或 LiBr 。在这些电解质盐中, 可优选 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$; 且特别优选 LiPF_6 或 LiBF_4 。以上电解质盐可单独使用或两种或多种组合使用。

<实施方式 3>

将描述根据本发明第三实施方式的电池。

在该实施方式中, 将参照图 3 的部分剖面透视图所示的元件卷绕型矩形电池描述不同于第一实施方式的类型的电池。在图 3 中, 与图 2 相同的元件和部件用相同的附图标记表示, 且因此省略其详述。

如图 3 所示, 根据本发明实施方式的电池 21 包括其上表面打开的矩形电池壳 22, 其中设置电极卷绕体 23, 且通过电池盖 25 密封。

电池壳 22 由镀镍的铁制成, 且电极卷绕体 23 具有其中类似地卷绕的正极 29 和负极 30 通过包含电解质的一对卷绕隔膜 27、28 以相对的方式设置的配置。

电池盖 25 包括安全阀机构 38, 且热敏电阻元件(PTC 元件, 未示出)并入其中, 且当通过衬垫(未示出)等填隙时附于电池壳 22。即, 电池 21 内部通过电池壳 22 和电池盖 25 密封。

安全阀机构 38 通过 PTC 元件电连接至电池盖 25。当由于内部短路或由于从外部施加热, 电池 21 的内部压力增加到高于一定值时, 引入的圆盘板反转, 以断开电池盖 25 和电极卷绕体 23 之间的电连接。当温度升高时, PTC 元件可通过增加电阻以限制电流增加来防止由于大电流的异常热。

在根据本发明的实施方式中, 电极卷绕体 23 具有其中条形(薄板形)正极和负极 29 和 30 通过包含电解质的隔膜 27 和 28 以相对的方式设置的配置, 这些正极 29 和负极 30 卷绕在电极卷绕体 23 周围。

应当注意, 在长且窄的电池壳 22 中, 电极卷绕体 23 成型为具有弯曲部分(非弯折的弯曲的部分(non-curved bent portion))的椭圆状。

例如, 由铝(Al)制成的正极引线和由镍(Ni)制成的负极引线等(未示出)分别连接到电极卷绕体 23 的正极 29 和负极 30。正极引线焊接到安全阀机构 38 上并电连接至电池盖 25, 且负极引线直接焊接在电池壳 22 上, 由此电连接至电池壳 22。

正极 29 包括具有对应于在卷绕结构中的内表面的第一主平面 31a 和对应于外表面的第二主平面 31b 的正极集电体 31, 其中第一正极活性材料层 32 支撑在第一主平面 31a 侧上, 且第二正极活性材料层 33 支撑在第二主平面 31b 侧上。

不必总是设置第一和第二正极活性材料层 32 和 33 两者, 且它们可优选根据目标电池配置和特性而选择和形成。例如, 正极集电体 31 可由铝(Al)、镍(Ni)或不锈钢形成。

第一和第二正极活性材料层 32 和 33 可包含正极活性材料, 且如果必要, 可包含导电助剂如碳质材料和粘合剂如聚偏二氟乙烯。例如, 由通式 Li_xMO_2 表示的含锂的金属复合氧化物可优选用作正极活性材料, 因为含锂的金属复合氧化物能够产生高电压, 且它的密度高, 使得其可使二次电池的容量变得更高。应当注意, M 为至少一种过渡金属, 且其可为选自钴(Co)、镍(Ni)和锰(Mn)的至少一种。x 可根据电池充电和放电的状态而变化, 且其为通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围内选择的值。作为这种含锂的金属复合氧化物的具体实例, 可列举 LiCoO_2 或 LiNiO_2 等。应当注意, 正极活性材料可使

用含锂的金属复合氧化物的任何一种，且可混合两种或多种含锂的金属复合氧化物。

另一方面，负极30包括具有对应于卷绕结构的内表面的第一主平面34a和对应于外表面的第二主平面34b的负极集电体34，其中第一负极活性材料层35支撑在第一主平面34a侧上，和第二负极活性材料层36支撑在第二主平面34b侧上。

应当注意，不需要总是设置第一和第二负极活性材料层35和36两者，如下所述。

负极集电体34可优选由铜(Cu)、不锈钢、镍(Ni)、钛(Ti)、钨(W)、钼(Mo)或铝(Al)制成，且更优选地，可由容易与第一和第二负极活性材料层35和36合金化的金属制成。例如，当如下所述，第一和第二负极活性材料层35和36包含选自硅(Si)和锡(Sn)的单质或化合物的至少一种时，作为容易与第一和第二负极活性材料层35和36合金化的材料的实例，可给出铜(Cu)、钛(Ti)、铝(Al)或镍(Ni)。应当注意，负极集电体34可由单层或多层形成。在该情况下，与第一和第二负极活性材料层35和36接触的层可由容易与第一和第二负极活性材料层35和36合金化的金属材料制成，且其他层可由其他金属材料制成。

第一和第二负极活性材料层35和36可包含选自可与锂(Li)合金化的金属元素或半金属元素的单质和化合物的至少一种，因为它们可产生高能量密度。

这种金属元素或半金属元素的实例包括钯(Pd)、铂(Pt)、锌(Zn)、镉(Cd)、汞(Hg)、铝(Al)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、砷(As)、锑(Sb)或铋(Bi)。作为上述这些化合物的实例，可给出由化学式 $Ma_s Mb_t$ 表示的化合物。在该化学式中，Ma表示可与锂(Li)合金化的金属元素和半金属元素的至少一种，和Mb表示不同于Ma的元素的至少一种。分别地，数值s为 $s > 0$ ，和数值t为 $t \geq 0$ 。

在这些金属元素和半金属元素中，可优选硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)或铅(Pb)的单质或化合物，且特别优选的金属元素和半金属元素为上述硅(Si)或锡(Sn)的单质或其化合物。硅(Si)或锡(Sn)的单质和化合物具有大的嵌入和脱出锂(Li)的能力，以取决于其组合，增加负极30的能量密度。应当注意，硅(Si)和锡(Sn)的化合物可为结晶或无定形的，且可优选由无定形或微晶的聚合物

制成。无定形或微晶可具有其中通过使用 $\text{CuK}\alpha$ 作为特征 X 射线的 X 射线衍射分析获得的衍射图案的峰的半宽度在 2θ 处大于 0.5° 的图案，且还可具有其中在 2θ 处半宽度范围为 30° - 60° 的宽图案。

硅(Si)和锡(Sn)的化合物的实例包括 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO 或 LiSnO 。

如上所述，当对电池充电和放电时，可形成负极 30 的第一和第二负极活性材料层 35 和 36 的高容量活性材料中的一些可显著改变体积。具体地说，如果高容量活性材料包含硅(Si)或锡(Sn)，当活性材料层薄时，当对电池充电和放电，体积可显著变化以将该层从集电体的界面剥离，并将应力施加到电池的整个内部，由此进一步导致电极破裂或破碎。根据本发明实施方式的电池的配置，通过如下所述的负极的配置，可降低或避免施加到整个电池上的负载。

更具体地说，在根据本发明实施方式的电池 21 中，形成负极 30，使得活性材料层 35 和 36 形成在负极集电体 34 的第一和第二主平面 34a 和 34b 的两个表面上，且在第一主平面 34a 和集电体之间，形成在第二主平面 34b 上的外表面负极活性材料层 36 具有小于形成在第一主平面 34a 上的内表面负极活性材料层 35 的合金化区域。

这里，作为小的合金化区域，可列举金属材料在活性材料和集电体之间的界面部分处具有化学键的比例低和其中金属材料的组分相互扩散的区域的体积小的合金化区域。具体地说，负极 30 具有分别地其中内表面负极活性材料层 35 形成为柱状负极活性材料层或块状负极活性材料层和其中外表面负极活性材料层 36 形成为粉末状负极活性材料层的配置。在本发明中，不可合金化的区域可包含在较小的合金化区域中。

应当注意，随着其中活性材料层由具有大的膨胀和收缩的材料形成的电池充电和放电，经常导致多个粉末状活性材料聚集并变为二次颗粒块状。但是，在根据本发明实施方式的电池中，第一负极活性材料层 35 具有柱状或块状形状作为初级颗粒块。具体地说，在根据本发明实施方式的电池中，即使当形成在第二主平面 34b 上的第二负极活性材料层 36 形成为二次颗粒块状形状时，通过 SEM(扫描电子显微镜)获得的观察图像和当通过扫描俄

歇微探针观察极小的区域时获得的分析结果，可视觉上确认它和第一负极活性材料层 35 之间的差异。

此外，形成负极 30 的第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选包含氧(O)的量在 3 原子%-45 原子%范围内，且它们可具有多层结构，该多层结构通过沿着基本上垂直于第一主平面 34a 的方向重复层叠高氧浓度区域和低氧浓度区域而形成。

而且，对于负极集电体 34 的表面粗糙度，优选在具有高粗糙度侧上的主平面的粗糙度 Ra 可大于 $0.2\mu\text{m}$ 。其原因是，如果如上所述选择粗糙度 Ra 大于 $0.2\mu\text{m}$ ，将如下所述增加粘附性。但是，当进行极端粗糙化加工时，即使负极集电体 34 的两个表面的粗糙度降低以相互区别，负极集电体 34 破裂或破碎是不可避免的。因此，考虑具有高粗糙度的主平面的粗糙度 Ra 的值可优选选择为小于 $3.0\mu\text{m}$ 。

应当注意，第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选通过选自以下的至少一种方法形成：气相法、液相法和烧结法。具体地说，其原因是，该配置可更可靠地抑制电池随着当对电池充电和放电时第一和第二负极活性材料层 35 和 36 膨胀和收缩而被破坏，和负极集电体 34 与第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可一体化以改善在第一和第二负极活性材料层 35 和 36 中的电导率。而且，粘合剂和间隙可减少或除去使得负极 30 的厚度可减小。

这里，焙烧法是指通过非氧化气氛下对包含活性材料和粘合剂的粉末混合物的模制层进行热处理来形成体积密度比在热处理前高的更致密的层的方法。

第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可优选至少在第一和第二负极活性材料层 35 和 36 与负极集电体 34 之间的界面的一部分上与负极集电体 34 合金化。具体地说，在界面处，负极集电体 34 的元素可优选扩散到第一和第二负极活性材料层 35 和 36 中，或第一和第二负极活性材料层 35 和 36 的元素可优选扩散到负极集电体 34 中，或那些元素可优选扩散到彼此中。尽管经常观察到，当第一和第二负极活性材料层 35 和 36 通过气相法、液相法或烧结法形成时同时发生合金化，但合金化可由于进一步的热处理而发生。应当注意，在本发明的申请中，在合金化中可包括元素的上述扩散。

此外，应当注意，第一和第二负极活性材料层 35 和 36 可通过涂覆形

成，具体地说，负极活性材料和粉末可任选地与粘合剂如聚偏二氟乙烯结合。

在这种情况下，优选硅(Si)或锡(Sn)化合物的粉末可优选具有选自 $0.1\mu\text{m}$ - $35\mu\text{m}$ 范围内的初级颗粒直径，且更优选地，在 $0.1\mu\text{m}$ - $25\mu\text{m}$ 范围内。如果颗粒直径小于该范围，在颗粒表面和电解液之间可显著地观察到不期望的反应，由此使电极的容量或效率劣化。另一方面，如果颗粒直径大于该范围，在颗粒内可不进行它和锂(Li)之间的反应，由此降低电极的容量。作为粒径测量方法的实例，可给出基于光学显微镜或电子显微镜的观察法或激光衍射法。优选，根据粒径范围，可选择性地使用上述观察法或上述激光衍射法。优选可进行分级以获得期望的粒径。分级方法不特别限制，且在干法或湿法中可使用筛子或风力分级器。

应当注意，硅(Si)或锡(Sn)的单质或化合物的粉末可通过在粉末冶金中使用的相关技术方法等制造。作为相关技术方法的实例，其中原料通过熔融炉如电弧熔融炉和高频感应加热炉熔化、冷却和研磨的方法，将原料的熔化金属淬火的方法如单辊淬火法、双辊淬火法、气体雾化法、水雾化法或离心雾化法，和其中原料的熔化金属通过冷却方法如单辊淬火法和双辊淬火法凝固并然后通过适当的方法如机械合金化法研磨的方法。具体地说，优选可使用气体雾化法或机械合金化法。应当注意，这些合成和研磨可优选在惰性气氛如氩(Ar)气、氮(N)气或氦(He)气气氛中或在真空中进行以防止金属被空气中的氧氧化。

隔膜 27、28 可将正极 29 和负极 30 彼此分离，其可透过锂(Li)离子，同时防止当电极 29 和 30 两者相互接触时的电流短路。例如，隔膜 27、28 可由多微孔聚烯烃膜如聚乙烯膜或聚丙烯膜形成。为了保持安全性，优选隔膜 27、28 可具有这样的功能：通过在高于预定温度(例如， 120°C)的温度下热熔化而关闭孔以增加电阻使得可切断电流。

隔膜 27 和 28 浸渍有电解液(未示出)。电解液可包含溶剂和溶解在溶剂中的电解质盐，其可任选地包含各种添加剂。

溶剂的实例包括碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈(propyl nitrile)、茴香醚、乙酸酯或丙酸酯。以上添加剂可单独使

用或两种或多种组合使用。

电解质盐的实例包括 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 LiCl 或 LiBr 。在这些电解质盐中，可优选 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 或 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 。在这些电解质盐中，可特别优选 LiPF_6 或 LiBF_4 。以上电解质盐可单独使用或两种或多种组合使用。

<实施例>

作为本发明的具体实施例，将在下文中参照附图详细描述当测量根据本发明第一实施方式的具有上述配置的电池的特性时获得的结果。在下列实施例中，在上述第一实施方式中使用的附图标号和符号表示相同的元件和部件。

测量电池的循环特性。具体地说，在 50 个循环的过程中，在室温下在 500mA 的电流和 4.2V 的上限电压下，用恒定电流和恒定电压对电池充电，并在 2.5V 的下限电压下用恒定电流对电池放电，且测量(第 50 次循环的放电容量/第一次循环的放电容量)×100(%)作为第 50 次循环的放电容量与第一次循环的放电容量之比。

应当注意，在研钵中以 Li 和 Co 重量比为 1: 1 将碳酸锂(Li_2CO_3)和氧化钴(Co_3O_4)混合，将混合物在空气中在 880℃ 下焙烧 12 小时，用水清洗，将所得正极活性材料涂覆在正极集电体上，由此制造作为正极，并使用该正极。而且，对于根据各个实施例的正极的表面密度，通过对电极(opposing electrode)锂的硬币电池，评价相应负极一侧的负极容量，和基于评价结果调整表面密度，使得负极利用系数可达到 80%。

此外，在所有实施例中，使用 20 μm 厚聚乙烯隔膜作为隔膜，和通过将碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯以重量比 4: 6 混合获得的溶剂用作电解质(电解液)。在除了第五实施例的实施例中，其中 LiPF_6 以 1mol/dm³ 的浓度进一步溶解在以上溶剂中的溶剂用作溶剂。

<实施例 1>

将参照表 1 描述实施例 1。

首先，将描述在本实施例中负极的制造。

从表 1 中实施例 1-1 至 1-3 可见，形成三种类型的负极，并测量包括各

个负极的电池。

在第一种类型的负极中，具有 15 μm 厚度的电解铜箔用作负极集电体。通过电子束蒸发将 6 μm 厚的硅沉积在负极集电体的第一主平面上。将平均粒径为 12 μm 的人造石墨和 PVdF 以 95: 5 的重量比(wt%)混合。将该混合物溶解在 NMP 中以制备浆料。在负极集电体的第二主平面上，将所得浆料涂覆在集电体上，干燥，用压力模制，并制造作为负极。

在第二种类型的负极中，在以与第一种类型的负极相同的方式在第一主平面上沉积硅(Si)后，将平均粒径为 3 μm 的硅粉末、平均粒径为 6 μm 的人造石墨和 PVdF 以 70: 20: 10 的重量比(wt%)混合。将该混合物溶解在 NMP 中以制备浆料。在负极集电体的第二主平面上，将所得浆料涂覆在集电体上后，将所得浆料干燥、用压力模制并制造作为负极。

在第三种类型的负极中，在以与第一种类型的负极相同的方式在第一主平面上沉积硅(Si)后，将通过气体雾化制备的包括组成为原子数百分比 Sn: Co: Cu = 40: 40: 20 的平均粒径为 10 μm 的锡化合物、平均粒径为 6 μm 的人造石墨和 PVdF 以 30: 60: 10 的重量比混合，溶解在 NMP 中以制备浆料。在负极集电体的第二主平面上，将所得浆料涂覆在集电体上后，将所得浆料干燥、用压力模制并制造作为负极。

应当注意，制备其中硅(Si)通过气相沉积仅沉积在第一主平面上的负极和其中硅(Si)通过气相沉积沉积在第一和第二主平面两者上的负极作为比较例，其特性相互比较。

形成包括在第一实施方式中描述的上述层压膜作为其外部元件的卷绕型电池，并测量放电容量保持率。测量结果示于下表 1 中。

表 1

	第一主平面活性材料层		第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	放电容量保持率(%)
	材料	膜厚度 (μm)	材料	膜厚度 (μm)			
实施例 1-1	气相沉积的 Si	6	人造石墨 (Gr)		0.5	EC : DEC =40 : 60	91
实施例 1-2	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	85
实施例 1-3	气相沉积的 Si	6	Gr+Sn		0.5	EC : DEC =40 : 60	80
比较例 1-1	气相沉积的 Si	6	无		0.5	EC : DEC =40 : 60	69
比较例 1-2	气相沉积的 Si	6	气相沉积的 Si	6	0.5	EC : DEC =40 : 60	65

表 1 显示出, 与具有在第一和第二主平面的两个表面上形成的 Si 沉积活性材料层的配置和不具有在第二主平面上形成的活性材料层的配置相比, 包括仅在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及包括在第二主平面上形成的具有与集电体的相对小合金化区域的活性材料层的电池的配置展现出极端较高的放电容量保持率。

<实施例 2>

将参照表 2 描述实施例 2。

在本实施例中, 这样形成负极, 即通过电子束沉积, 将 $6\mu\text{m}$ 厚的硅沉积在由 $15\mu\text{m}$ 厚的电解铜箔形成的负极集电体的第一主平面上, 且将平均粒径为 $12\mu\text{m}$ 的人造石墨和 PVdF 以 95: 5 的重量比(wt%)混合, 并将该混合物溶解在 NMP 中以制备浆料。在将该浆料涂覆在集电体上后, 在第二主平面上将该浆料干燥、用压力模制并制造作为负极。

此外, 在该实施方式中, 检测当改变对应于负极集电体的铜箔的表面粗糙度时获得的特性。

通过使用以上负极形成包括在第一实施例中描述的上述层压膜作为外部元件的卷绕型电池, 并测量放电容量保持率。测量结果示于下表 2 中。

表 2

	第一主平面活性材料层		第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	放电容量保持率 (%)
	材料	膜厚度 (μm)	材料	膜厚度 (μm)			
实施例 2-1	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		0.1	EC : DEC = 40 : 60	73
实施例 2-2	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		0.2	EC : DEC = 40 : 60	80
实施例 2-3	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		0.5	EC : DEC = 40 : 60	85
实施例 2-4	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		0.9	EC : DEC = 40 : 60	86
实施例 2-5	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		1.5	EC : DEC = 40 : 60	87
实施例 2-6	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		2.8	EC : DEC = 40 : 60	86
实施例 2-7	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		4.2	EC : DEC = 40 : 60	84
实施例 2-8	气相沉积的 Si	6	Gr + Si		5.5	EC : DEC = 40 : 60	81

表 2 显示出, 在具有仅在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电体具有相对小合金化区域的活性材料层的配置中, 集电体的表面粗糙度等于或大于 $0.2\mu\text{m}$ 的配置特别展现出较高的放电容量保持率。

<实施例 3>

将参照表 3 描述实施例 3。

在本实施例中, 这样形成负极, 即通过引入用氩气稀释的氧气以形成含氧的活性材料层来形成第一实施例的上述沉积膜, 且形成负极, 同时改变在沉积膜中 Si(硅)原子和 O(氧)原子之间的原子比。

通过使用该负极形成包括在第一实施例中描述的上述层压膜的卷绕型

电池，并测量放电容量保持率。测量结果示于下表3中。

表3

	第一主平面活性材料层			第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	放电容量保持率(%)
	材料	膜厚度 (μm)	Si:O	材料	膜厚度 (μm)			
实施例 3-1	气相沉积的 Si	6	99:1	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	73
实施例 3-2	气相沉积的 Si	6	97:3	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	80
实施例 3-3	气相沉积的 Si	6	95:5	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	85
实施例 3-4	气相沉积的 Si	6	90:10	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	87
实施例 3-5	气相沉积的 Si	6	81:19	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	84
实施例 3-6	气相沉积的 Si	6	67:33	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	81
实施例 3-7	气相沉积的 Si	6	55:45	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	77
实施例 3-8	气相沉积的 Si	6	40:60	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	71

表3显示出，在具有仅在第一主平面上(即，仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电体具有相对小合金化区域的活性材料层的配置中，其中在第一主平面上形成的活性材料层中部分氧化的硅(SiO_x)中的氧(O)含量为3原子%-45原子%的配置展现出较高的放电容量保持率。

<实施例4>

将参照表4描述实施例4。

在本实施例中，这样形成负极，即在具有预定厚度($X\mu\text{m}$)的硅(Si)膜通过电子束沉积进行沉积后，将用氩(Ar)气稀释的氧(O)气引入室中以氧化在

活性材料层表面附近的部分，然后停止引入氧，并再次沉积具有相似厚度的 Si(硅)膜。重复上述步骤以沉积总厚度为 $6\mu\text{m}$ 的硅活性材料层，由此形成负极。具体地说，在本实施例中，负极活性材料层的层压层的总数为 $6/X$ 层。应当注意，调整氧(O)相对于硅(Si)的浓度以达到全部负极配置的约 10%。

通过使用这些负极形成包括在第一实施例中描述的上述层压膜的卷绕型电池，并测量放电容量保持率。测量结果示于下表 4 中。

表 4

	第一主平面活性材料层			第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	放电容量保持率(%)
	材料	膜厚度(μm)	X	材料	膜厚度(μm)			
实施例 4-1	气相沉积的 Si	6	1	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	87
实施例 4-2	气相沉积的 Si	6	2	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	88
实施例 4-3	气相沉积的 Si	6	5	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	90
实施例 4-4	气相沉积的 Si	6	10	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	89
实施例 4-5	气相沉积的 Si	6	15	Gr+Si		0.5	EC : DEC =40 : 60	88

表 4 显示出，在具有仅在第一主平面上(即，仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电体具有相对小合金化区域的活性材料层的配置中，其中在包括在近似垂直于第一主平面的方向上重复形成的高浓度区域和低浓度区域的多层结构中的层数为 2-10 的配置展现出较高的放电容量保持率。

<实施例 5>

将参照表 5 描述实施例 5。

在本实施例中，使用具有通过 Si 沉积在第一主平面上沉积的内表面负极活性材料层的负极和具有通过上述浆料的涂覆在第二主平面上形成的外

表面负极活性材料层的负极，并测量放电容量保持率，同时在电解质组成中改变溶剂和添加剂的混合比。测量结果示于下表5中。

表5

	第一主平面活性材料层		第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成		放电容量保持率 (%)
	材料	膜厚度 (μm)	材料	膜厚度 (μm)		溶剂	添加剂	
实施例 5-1	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60		85
实施例 5-2	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PS 0.5%	86
实施例 5-3	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PS 3%	87
实施例 5-4	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PS 6%	87
实施例 5-5	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PS 10%	86
实施例 5-6	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PRS 0.5%	87
实施例 5-7	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PRS 3%	89
实施例 5-8	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PRS 6%	88
实施例 5-9	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	PRS 10%	87
实施例 5-10	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	VEC 5%	86
实施例 5-11	气相沉积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC=40:60	VEC 10%	86

实施例 5-12	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VEC 20%	87
实施例 5-13	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VEC 30%	86
实施例 5-14	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VC 2%	88
实施例 5-15	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VC 4%	89
实施例 5-16	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VC 10%	90
实施例 5-17	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	VC 20%	88
实施例 5-18	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	FEC:DEC =20:80		88
实施例 5-19	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	FEC:DEC =40:60		90
实施例 5-20	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	FEC:DEC =40:60	PRS 3%	93
实施例 5-21	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	FEC:DEC =40:60	VC 4%	94
实施例 5-22	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	FEC:DEC =40:60	PRS 3%, VC 4%	96
实施例 5-23	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	0.8M LiPF ₆ , 0.2MLiBF ₄	88
实施例 5-24	气相沉 积的 Si	6	Gr+Si		0.5	EC:DEC= 40:60	0.8MLiPF ₆ , 0.2MLBF ₄ , PRS3%	91

表 5 显示出, 如果通过添加预定添加剂形成电解液, 而不考虑形成电池的溶剂的组成, 则具有仅在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电极具有相对小合金化区域的活性材料层的配置可展现出较高的放电容量保持率。

<实施例 6>

将参照表 6 描述实施例 6。

在本实施例中，当形成负极时，将平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的硅粉末、热塑性聚酰亚胺树脂和聚丙烯酸以 80: 15: 5 的比例(重量比)混合，并通过使用 NMP 溶剂将该混合物形成为浆状混合物。将与第一实施例相同的方式，将所得材料涂覆在集电体上，滚压，并在 400°C 下在真空中热处理 3 小时以制备测试电极。

在正极中，除了上述正极配置之外，由通过将碳酸锂、氧化钴、氧化钙(CaO)或氧化镁(MgO)或氧化钇(Y_2O_3)或氧化锆(ZrO_2)以对应于各个重量比 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Ca} = 1 : 0.99 : 0.01$ 或 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Mg} = 1 : 0.99 : 0.01$ 或 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Y} = 1 : 0.99 : 0.01$ 或 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zr} = 1 : 0.99 : 0.01$ 混合形成的其中添加 Ca、Mg、Y 和 Zr 的任一种的正极活性材料形成的正极和通过上述方法形成的其他电极用于制造电池。

除了这些配置之外，通过在锂钴氧化物活性材料颗粒的表面上通过机械化学方法以 3% 的重量比形成氟化锂(LiF)而形成具有在表面上形成的 LiF 涂层的正极，并测量各个正极的放电容量保持率。

测量结果示于下表 6 中。

表 6

	第一主平面活性材料层		第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	正极材料		放电容量保持率(%)
	材料	膜厚度 (μm)	材料	膜厚度 (μm)			主材料	添加剂	
实施例 6-1	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂		85
实施例 6-2	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂	Ca	86
实施例 6-3	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂	Mg	89
实施例 6-4	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂	Y	90
实施例 6-5	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂	Zr	90
实施例 6-6	气相沉积的 Si	6	Si(PI)		0.5	EC:DEC =40:60	LiCoO ₂	LiF	89

表 6 显示出, 在具有仅在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电体具有相对小合金化区域的活性材料层的配置中, 其中添加剂加入正极活性材料层中的配置特别展现出较高的放电容量保持率。

<实施例 7>

将参照表 7 描述实施例 7。

在本实施例中, 当形成负极时, 首先, 与第一实施例相同的方式将 4 μm 厚的锡(Sn)沉积在铜箔上。然后在第一主平面上沉积 2 μm 厚的钴(Co)以形成活性材料层。随后, 将所得产物在真空中在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 12 小时。在第二主平面上沉积石墨、粉末硅(Si)和锡(Sn)的任一种以形成活性材料层, 并与第一实施例相同的方式形成电极。

通过使用这些电极形成以在第一实施例中描述的上述层压膜作为外部元件的卷绕型电池, 并测量其放电容量保持率。测量结果示于下表 7 中。

表 7

	第一主平面活性材料层		第二主平面活性材料层		负极集电体的表面粗糙度 Ra(μm)	电解质组成	放电容量保持率(%)
	材料	膜厚度(μm)	材料	膜厚度(μm)			
实施例 7-1	Sn(气相沉积)+Co	4+2	人造石墨(Gr)		0.5	EC:DEC =40:60	86
实施例 7-2	Sn(气相沉积)+Co	4+2	Gr+Si		0.5	EC:DEC =40:60	85
比较例 7-1	Sn(气相沉积)+Co	4+2	气相沉积的Sn		0.5	EC:DEC =40:60	52

表 7 显示出, 通过不仅包括具有仅在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Si 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电极具有相对小合金化区域的活性材料层的配置, 而且包括具有在第一主平面上(即, 仅在一侧表面上)形成的 Sn 沉积活性材料层以及具有在第二主平面上形成的与集电极具有相对小合金化区域的活性材料层的配置, 获得高的放电容量保持率。

应当注意, 在大的合金化区域在活性材料层和集电极两者表面之间形成的范围内, 具有通过使用不同于硅(Si)的材料而沉积形成的活性材料层的配置不能防止放电容量保持率降低。

根据这些实施例, 当包含硅(Si)的活性材料层通过气相沉积而沉积在膜形(条形或薄膜形)集电极的两个主平面上时, 不能获得充分的循环特性。当包含硅(Si)的活性材料层通过气相沉积而沉积在仅一个主平面上时, 也不能获得充分的循环特性。从具有通过气相沉积仅形成在一个主平面上形成的包含(Si)的活性材料层以及具有通过涂覆碳粉末或基于硅或锡的活性材料在另一主平面上形成的活性材料层的电极, 获得优异的循环特性。

如在本发明实施方式和实施例中描述的, 在集电极的两个表面上包括当充电和放电时体积显著变化的活性材料的电池的负极可抑制负极上的破裂或破碎。

应当注意, 在上述实施方式中可用的材料和数值条件(如它们的量、它们的处理时间和它们的尺寸)仅仅是适当的实例, 且在各个附图中的尺

寸、形状和位置关系也是示意性地描述。即，本发明不限于那些实施方式。

例如，在使用包括活性材料层支撑在集电体的两个表面上的电极的具有相关技术配置的电池的活性材料层的厚度中，负极的活性材料层支撑部分的面积通常比正极的活性材料层支撑部分宽。

但是，在本发明的上述实施方式和实施例中，通过实例已描述了其中活性材料层广泛地形成在集电体的两面上的情况。更具体地说，根据具有部分地支撑在集电体的一面或两面上的活性材料层的负极，如果没有相对的正极活性材料层或仅在一侧上有相对的正极活性材料层，可除去这种部分。根据本发明的实施方式，仅支撑活性材料层的非常小的部分可形成在负极集电体的两面上是足够的。特别地，当活性材料层形成区域的 50% 或更多支撑在两面以上有助于电池的充电和放电时，可预计根据本发明的配置的大的改善。

而且，在负极的第一和第二主平面上形成的活性材料层的组合不限于此。特别优选的组合可为其中在第一和第二主平面上形成的活性材料层分别为气相沉积的 Si 层和粉末状烧结的 Si 层的组合、气相沉积的 Si 层和碳材料层的组合、粉末状烧结的 Si 层和碳材料层的组合、镀覆气相沉积的 Sn 层和粉末状烧结的 Sn 层的组合、镀覆气相沉积的 Sn 层和碳材料层的组合、粉末状烧结的 Sn 层和碳材料层的组合等的配置。

尽管在上述实施方式中已描述了包括液体状电解质的实施例，但本发明不限于此；且还可使用凝胶状电解质。另外，电池壳，即，电池的外部形状不限于在本发明的上述第二和第三实施方式中的那些。可使用各种类型和形状的电池壳，即，电池的外部形状。因此，本发明可改进和改变。

本领域技术人员应当理解，在所附权利要求或其等价物的范围内，根据设计要求和因素，可进行各种改进、组合、再组合和替换。

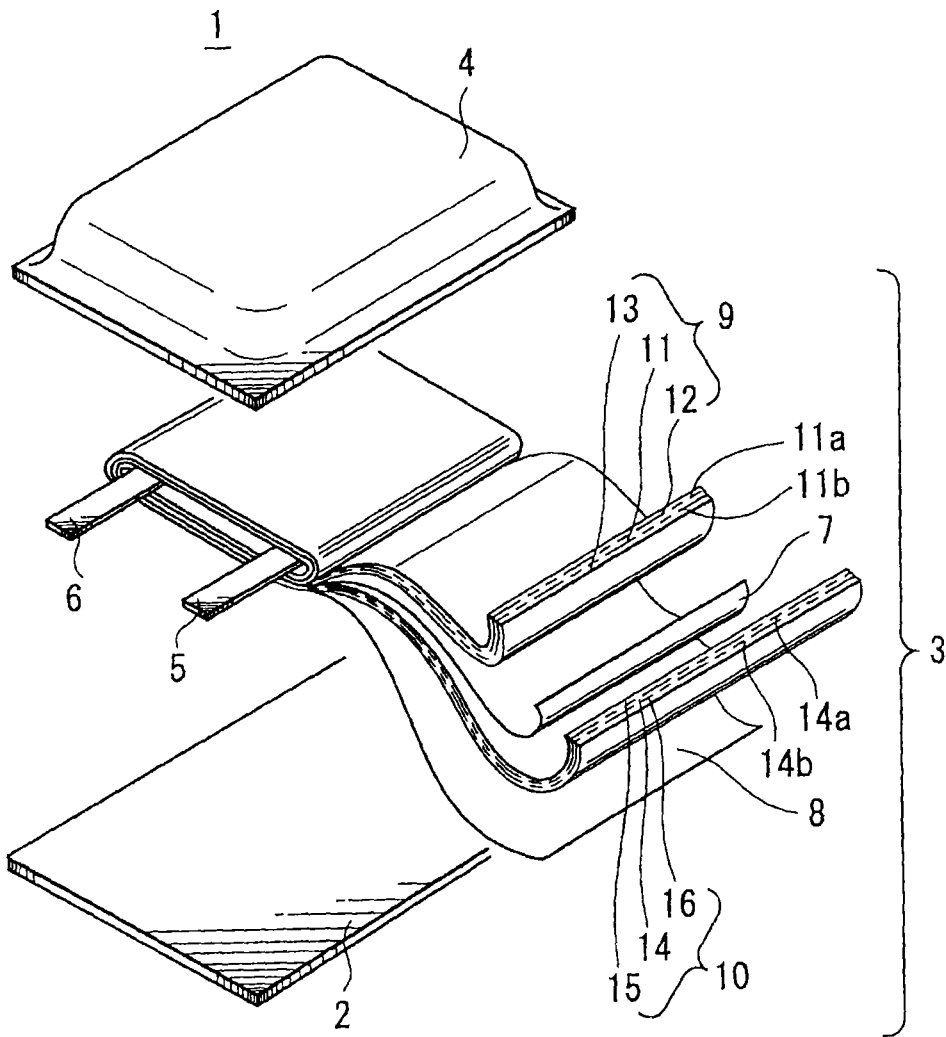


图 1A

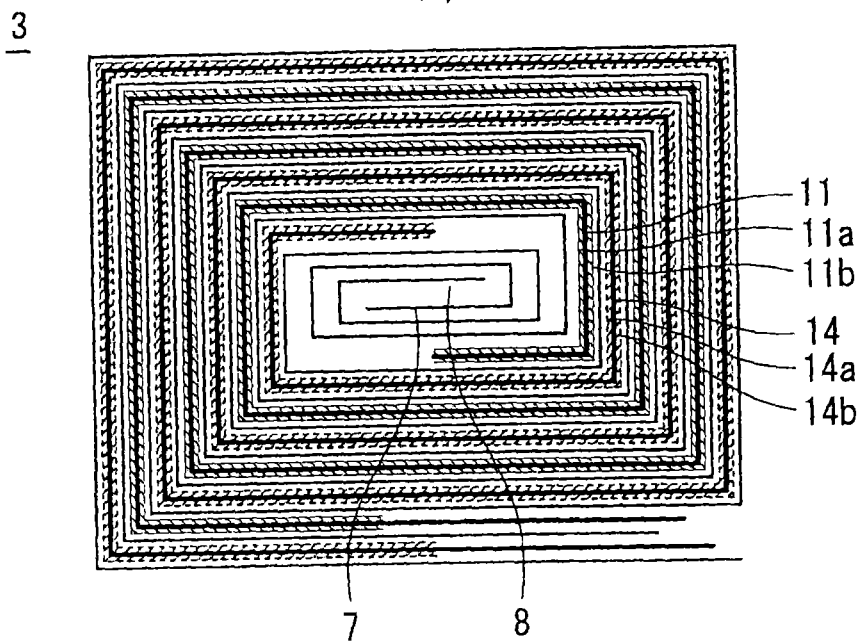


图 1B

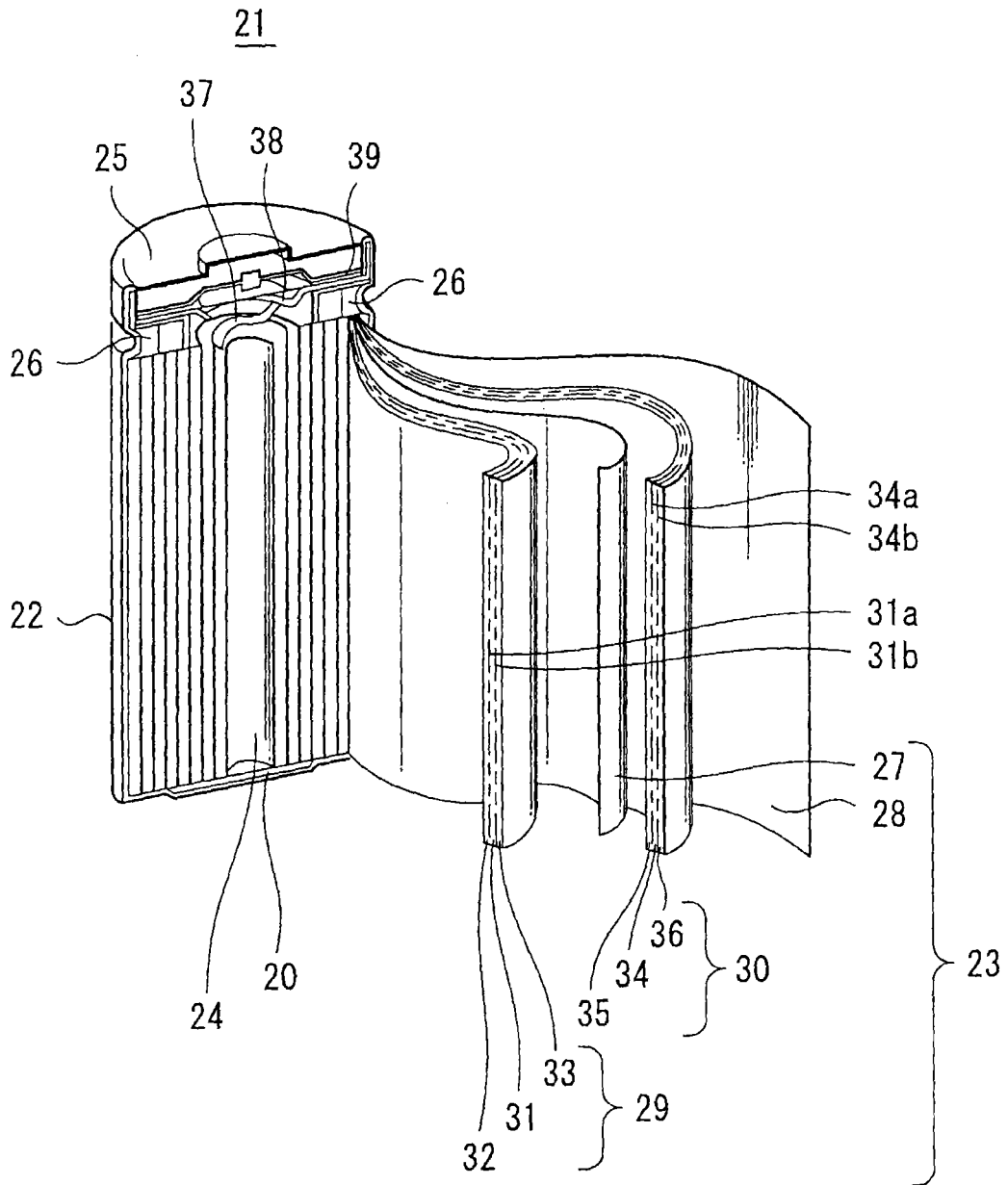


图 2

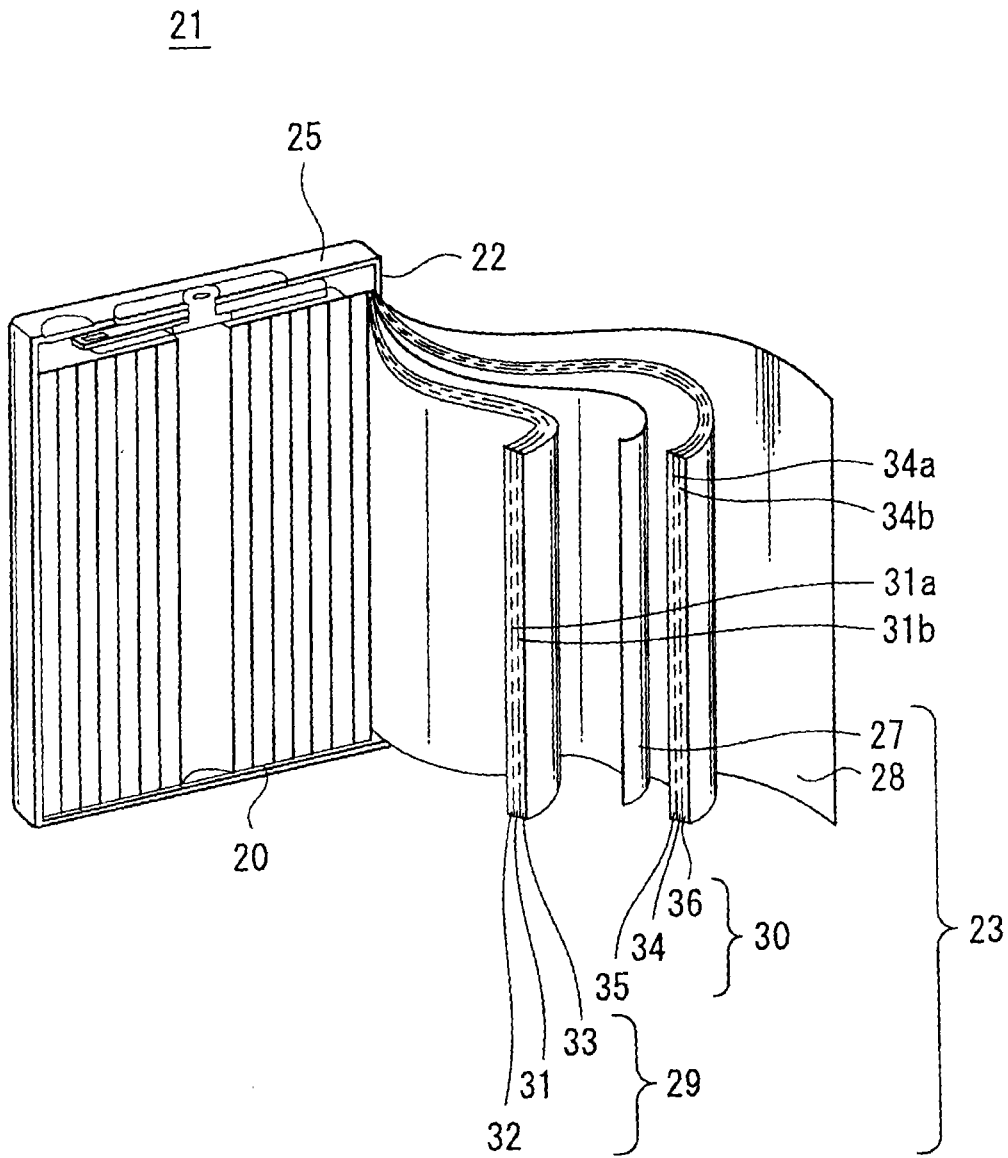


图 3