

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/64

H01M 4/62 H01M 4/36

H01M 4/04 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410007856.8

[43] 公开日 2004年10月6日

[11] 公开号 CN 1534813A

[22] 申请日 2004.3.3

[21] 申请号 200410007856.8

[30] 优先权

[32] 2003.3.28 [33] JP [31] 2003-090502

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府守口市

[72] 发明人 福井厚史 鸟前真理子 樟本靖幸

樽井久树

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

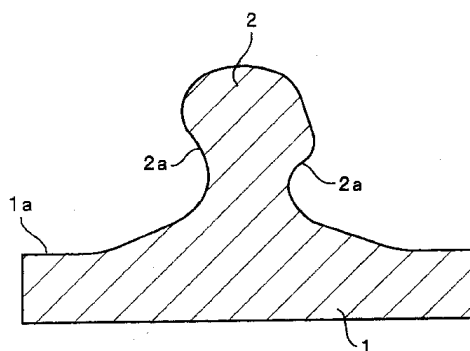
代理人 汪惠民

权利要求书2页 说明书12页 附图3页

[54] 发明名称 锂二次电池用负极及其制造方法

[57] 摘要

一种锂二次电池用负极，是将包括含硅和/或硅合金的活性物质粒子和粘合剂的合剂层在非氧化性气氛下在金属箔集电体(1)的表面(1a)上烧结而得到的锂二次电池用负极，其特征在于，在金属箔集电体(1)的表面(1a)上形成有凹凸，凸部(2)的至少一部分侧面具有随着靠近顶端向外侧扩展的弯曲(2a)形状，粘合剂进入到该弯曲部分(2a)的空间内。根据本发明，使合剂层和集电体(1)的粘合性增强，因而循环性能得以提高。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种锂二次电池用负极，是将包括含硅和/或硅合金的活性物质
5 粒子和粘合剂的合剂层在金属箔集电体的表面上在非氧化性气氛下烧结
而得到的锂二次电池用负极，其特征在于：在所述金属箔集电体的表面
上形成有凹凸，凸部侧面的至少一部分具有随着靠近顶端向外侧扩展的
弯曲形状，所述粘合剂进入到该弯曲部分的空间内。
2. 根据权利要求 1 所述的锂二次电池用负极，其特征在于：在所述
10 凸部的侧面形成有缩颈部分，通过该缩颈部分形成所述弯曲形状。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池用负极，其特征在于：所
述活性物质粒子进入到所述弯曲部分的空间内。
4. 根据权利要求 1~3 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述集电体的表面粗糙度 R_a 在 $0.2\mu\text{m}$ 以上。
- 15 5. 根据权利要求 1~4 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述集电体是在利用电解法制造的金属箔上通过电镀法实施
了粗面化处理后的金属箔。
6. 根据权利要求 1~4 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述集电体是在电解铜箔或者电解铜合金箔上通过电镀法实
20 施了粗面化处理后的金属箔。
7. 根据权利要求 5 或 6 所述的锂二次电池用负极，其特征在于：所
述通过电镀法进行的粗面化处理是镀覆。
8. 根据权利要求 1~7 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述粘合剂即使经过烧结热处理后也仍然残存。
- 25 9. 根据权利要求 1~8 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述粘合剂为聚酰亚胺。
10. 根据权利要求 1~9 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，其
特征在于：所述活性物质粒子为硅粒子。
11. 根据权利要求 1~10 中的任意一项所述的锂二次电池用负极，
30 其特征在于：所述合剂层中混合有导电性粉末。

12. 一种锂二次电池用负极的制造方法，其特征在于包括：准备在表面上形成有凹凸、凸部侧面的至少一部分具有随着靠近顶端向外扩展的弯曲形状的金属箔集电体的工序；在所述金属箔集电体的表面上配置包括含有硅和/或硅合金的活性物质粒子及粘合剂的合剂层的工序；以及
5 在把所述合剂层配置在所述金属箔集电体表面上的状态下，在非氧化性气氛下进行烧结的工序。

13. 根据权利要求 12 所述的锂二次电池用负极的制造方法，其特征在于：通过在所述金属箔集电体表面上涂布将所述活性物质粒子分散在所述粘合剂溶液中制成的浆状物，将所述合剂层配置在所述金属箔集电
10 体的表面上。

14. 一种锂二次电池，包括权利要求 1~11 中的任意一项所述的负极或根据权利要求 12 或 13 所述的方法制造的负极、含正极材料的正极、和非水电解质。

锂二次电池用负极及其制造方法

5

技术领域

本发明涉及一种锂二次电池用负极与制造方法以及采用此负极的锂二次电池。

10 背景技术

近年来，使用非水电解液并且使锂离子在正负极间移动而进行充放电的锂电池，作为一种高输出及高能量密度的新型二次电池被人们使用。

作为这种锂二次电池用负极，人们研究了采用和锂形成合金的材料作为活性物质的锂二次电池用负极。作为和锂形成合金的材料例如研究
15 了硅材料。但是硅材料等和锂形成合金的材料在吸藏和放出锂的时候，活性物质会发生体积膨胀和收缩，所以伴随着充放电过程，活性物质粉末化，或脱离集电体。因此，存在着电极内的集电性能下降、充放电循环性能变差的问题。

本申请人在国际公开第 02/21616 号小册子中提出了解决这一问题的
20 锂二次电池用负极，它是将含硅和/或硅合金的活性物质粒子与粘合剂的合剂层涂覆在集电体表面上后，于非氧化性气氛下烧结得到的。。

然而，在这种锂二次电池用负极中，伴随充放电反应，活性物质产生体积膨胀与收缩，有时合剂层会从集电体脱落，不能得到良好的充放电循环性能。

25

发明内容

本发明的目的在于，提供一种在使用了含硅和/或硅合金的活性物质粒子的锂二次电池用负极中，能够抑制电极内的集电性能的下降，并使循环特性进一步提高的锂二次电池用负极及其制造方法和锂二次电池。

30 本发明的锂二次电池用负极，是将包括含硅和/或硅合金的活性物质

粒子和粘合剂的合剂层在非氧化性气氛下在金属箔集电体的表面上烧结而得到的锂二次电池用负极，其特征在于：在金属箔集电体的表面上形成有凹凸，凸部侧面的至少一部分具有随着靠近顶端向外侧扩展的弯曲形状，粘合剂进入到该弯曲部分的空间内。

5 本发明所采用的金属箔集电体，其表面形成凹凸形状，该凸部侧面的至少一部分具有随着靠近顶端向外侧扩展的弯曲形状。在该金属箔集电体的表面上设置有包括活性物质粒子和粘合剂的合剂层，粘合剂进入到凸部的弯曲部分的空间内。因此，若粘合剂向离开集电体的方向移动，则会碰到弯曲部分，粘合剂就很难从集电体上脱离。因此，即使由于充
10 放电反应，活性物质产生体积膨胀与收缩，也能防止合剂层从集电体上脱离，保持电极内的集电性能，提高循环性能。

本发明中，最好在凸部的侧面形成缩颈部分，由该缩颈部分形成弯曲形状。这里，所谓缩颈部分，意味着随着靠近凸部的顶端，直径开始
15 变小，然后变大的形状。通过形成这样的缩颈部分，既能更好地防止合剂层从集电体中脱离，又能进一步提高循环性能。

而且，本发明中，最好在凸部侧面的弯曲部分中，不仅有粘合剂也有活性物质粒子进入到其中。通过活性物质粒子进入弯曲部分的空间内，既能可靠地防止合剂层从集电体中脱离，又能进一步提高循环性能。

图 1 为表示本发明集电体的凸部一例的截面图。在集电体 1 的表面
20 1a 上形成有凹凸，凸部 2 具有随着靠近顶端，直径开始变小，然后变大的形状。即具有，随着靠近顶端，水平方向的断面开始变小，然后水平方向的断面变大的形状。因此，在凸部 2 的侧面形成有缩颈部分。通过该缩颈部分构成随着靠近顶端向外侧扩展的弯曲部分 2a。

图 2 为表示本发明集电体的凸部另一例的截面图。在集电体 1 的表
25 面 1a 上形成有凸部 2。凸部 2 具有随着靠近顶端，直径变小的形状，顶端向图中右侧方向延伸。这样一来，在凸部 2 侧面的右侧部分就形成弯曲部分 2a。于是在凸部 2 的侧面的一部分形成有弯曲形状。本发明也可以是像这样只在凸部的侧面的一部分形成弯曲形状。

图 3 为在集电体上设有合剂层状态的截面示意图。集电体 1 的表面
30 1a 上设有由粘合剂 3 和活性物质粒子 4 构成的合剂层。在集电体 1 的表

面 1a 上形成有凸部 2，在凸部 2 的侧面形成有弯曲部分 2a。合剂层也进入到两个凸部 2 间的凹部中，因此，粘合剂 3 及活性物质粒子 4 进入到弯曲部分 2a 的空间内。合剂层若要从集电极 1 脱离，粘合剂 3 和活性物质粒子 4 会碰到凸部 2 的弯曲部位 2a，因此是很难脱离的。这样，若按照本发明，在充放电循环中，合剂层难以从集电极脱离，电极内的集电性能得以保持，就能显示良好的循环性能。

图 4 为表示本发明的金属箔集电极一例的截面图。如图所示，在集电极表面上形成有凹凸，在凸部的侧面上形成有弯曲形状。

图 5 为表示比较例的金属箔集电极的截面图。如图 5 所示，在比较例的金属箔集电极，虽然在表面上形成有凹凸，但凸部形状是随着靠近凸部的顶端慢慢变细的锥形。因此没有形成图 4 所示金属箔集电极那样的弯曲部分。图 5 中金属箔集电极，例如可以是利用电解法制备的金属箔，最有代表性的是电解铜箔。

图 4 中，本发明的金属箔集电极，是在图 5 所示的金属箔上，可以通过镀敷等电解电镀法进行粗面化处理得到的金属箔。具体来讲可以通过在电解铜箔或电解铜合金箔上覆盖铜或者铜合金而得到。

另外，也可以通过电镀法、气相生长法、腐蚀法及研磨法等方法对金属箔表面进行粗面化处理后再进行镀敷而得到。电镀法有电解镀法和非电解镀法。并且，气相生长法有溅射法、CVD 法、蒸镀法等。腐蚀法有物理腐蚀和化学腐蚀的方法；并且，研磨法有用金刚砂纸研磨和喷砂方法研磨等。

本发明的金属箔集电极，可以使用由铜、镍、铁、钛、钴等金属或者这些金属组合形成的合金。特别优选在活性物质材料中含有容易扩散的金属元素的金属箔集电极。满足这一要求的是含铜元素的金属箔，特别是铜箔或者铜合金箔。通过热处理铜很容易扩散到作为活性物质的硅材料中，所以有待于经过烧结提高集电极和活性物质间粘结性。另外，以通过烧结来提高集电极和活性物质间粘结性为目的时，可以使用在与活性物质接触的集电极表面上存在含铜元素的层的金属箔作为集电极。因此当使用铜以外的金属元素构成的金属箔时，最好在其表面形成铜或者铜合金层。

本发明的集电体的表面粗糙度 Ra 最好在 $0.2\mu\text{m}$ 以上，通过采用具有这样粗糙度的集电体，可以增大合剂层和集电体间的接触面积，提高合剂层和集电体间的粘结性。因此，电极内的集电性也能随之提高。当合剂层设置在集电体两面时，最好集电体两面的表面粗糙度 Ra 都在 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

表面粗糙度按日本工业标准（JIS B0601—1994）确定。例如，可以用表面粗糙计测定其表面粗糙度 Ra。

本发明中集电体的厚度没有特别限定，最好在 $10-100\mu\text{m}$ 范围内。

本发明中集电体表面粗糙度 Ra 的上限并没有限定，但是，由于集电体的厚度最好设在 $10-100\mu\text{m}$ 范围内，所以集电体表面粗糙度 Ra 的上限实质上最好在 $10\mu\text{m}$ 以下。

本发明中合剂层的厚度 X、金属箔集电体的厚度 Y 及其表面粗糙度 Ra 三者之间最好遵循 $5Y \geq X$ 及 $250Ra \geq X$ 的关系。合剂层的厚度 X 大于 $5Y$ 或者 $250Ra$ 时，合剂层容易从集电体上脱离。

合剂层的厚度 X 没有特别限定，优选在 $1000\mu\text{m}$ 以下，更优选在 $10-100\mu\text{m}$ 。

本发明中，合剂层可以混有导电性粉末。通过添加导电性粉末，导电性粉末在活性物质粒子周围形成导电性网络，可以进一步提高电极内的集电性能。导电性粉末优选使用和上述金属箔集电体相同的材料，具体可以使用由铜、镍、铁、钛、钴等金属或者这些金属组合而成的合金或者混合物。特别是，作为金属粉末优选采用铜粉末。另外，也可以使用导电性碳粉末。

合剂层中导电性粉末的添加量，最好在包含活性物质在内的总重量的 50% 以下。若导电性粉末的添加量过多，则活性物质粒子的比例相对减小，造成电极的充放电量减小。

本发明中所用的活性物质粒子有硅和/或硅合金粒子。作为硅合金，可以举出硅和其它一种以上元素形成的固熔体、硅和其它一种以上元素形成的金属间化合物以及硅和其它一种以上的元素形成的共晶合金等。合金的制作方法有电弧溶解法、液体速冷法、机械合金化法、溅射法、化学气相生长法、烧成法等。液体速冷法又有单辊速冷法、双辊速冷法

以及气体喷雾法、水喷雾法及离心式圆盘喷雾法等各种喷雾方法。

另外，本发明中使用的活性物质粒子，可以采用将硅和/或硅合金的粒子表面用金属包覆后的粒子，包覆的方法有非电解镀法、电镀法、化学还原法、蒸镀法、溅射法及化学气相生长法等。包覆粒子表面的金属最好是和作为集电体使用的金属箔相同的金属。通过包覆与金属箔相同的金属，可以大幅度提高烧结时的和集电体的粘合性，得到更优异的充放电循环特性。

本发明中所用活性物质粒子中，可以包含由与锂形成合金的材料所构成的粒子。与锂形成合金的材料有锆、锡、铅、锌、镁、钠、铝、镓、铟及这些元素形成的合金。

本发明中所用活性物质粒子的平均粒径没有特别限定，但为了有效地进行烧结，优选在 $100\mu\text{m}$ 以下，更优选在 $50\mu\text{m}$ 以下，最好在 $10\mu\text{m}$ 以下。活性物质粒子的粒径越小，越容易得到良好的循环性能。另外，添加在合剂层的导电性粉末的平均粒径也没有特别限定，优选在 $100\mu\text{m}$ 以下，更优选在 $50\mu\text{m}$ 以下，最好在 $10\mu\text{m}$ 以下。

本发明中采用的粘合剂最好是进行烧结热处理后也不分解而完全残存。由于热处理之后粘合剂没有分解而残存，所以通过烧结不仅可以增加活性物质粒子和集电体间及活性物质粒子间的粘结性，而且依靠粘合剂进一步提高粘接力和粘结性。另外，当使用表面粗糙度 R_a 在 $0.2\mu\text{m}$ 以上的金属箔作为集电体时，通过粘合剂进入集电体的凹凸部分，在粘合剂和集电体间具有固定效应，进一步提高粘结性能。由此，在吸藏放出锂的时候，既可以防止由于活性物质体积的膨胀和收缩造成的活性物质从集电体上脱落，又可以得到良好的充放电循环。

本发明中的粘合剂最好使用聚酰亚胺，聚酰亚胺可以举出热塑性聚酰亚胺和热固性聚酰亚胺。另外，将聚酰胺酸进行加热处理也可以得到聚酰亚胺。

通过聚酰胺酸的热处理得到的聚酰亚胺是聚酰胺酸通过热处理发生了脱水缩合而成的。聚酰亚胺的亚胺化率最好在 80% 以上。所谓亚胺化率，是所生成的聚酰亚胺相对于聚酰亚胺前体（聚酰胺酸）的摩尔百分比（%）。亚胺化率在 80% 以上的聚酰亚胺，比如将聚酰胺酸的 N-甲

基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶液在 100~400℃ 的温度下加热处理 1 小时以上就可以得到。例如在 350℃ 进行热处理的场合, 热处理时间为 1 小时左右时亚胺化率为 80%, 热处理时间为 3 小时左右时, 亚胺化率为 100%。

5 本发明中粘合剂最好在进行烧结热处理后也完全不分解而残存, 因此在使用聚酰亚胺为粘合剂时, 最好在聚酰亚胺完全不分解的 600℃ 以下进行烧结处理。

本发明中合剂层中粘合剂的量最好在合剂层总重量的 5 重量% 以上。而且, 粘合剂所占有的体积最好大于合剂层总体积的 5% 以上。合剂层中若粘合剂的量过少, 有时会使粘合剂赋予的电极内的粘结性不充
10 分。还有, 若合剂层中的粘合剂量过多, 则电极内的电阻会增加, 有时最初的充电会出现困难。为此, 合剂层中粘合剂的量优选在总重量的 50% 以下, 粘合剂占有的体积优选在合剂层总体积的 50% 以下。

本发明中的制造方法是能够制造上述锂二次电池用负极的方法, 其特征
15 在于, 包括: 准备在表面上形成有凹凸、凸部侧面的至少一部分具有随着靠近顶端向外扩展的弯曲形状的金属箔集电体的工序; 在金属箔集电体的表面上配置包括含有硅和/或硅合金的活性物质粒子及粘合剂的合剂层的工序; 以及在把合剂层配置在金属箔集电体表面上的状态下, 在非氧化性气氛下烧结合剂层的工序。

20 本发明中, 通过将活性物质粒子分散在粘合剂溶液中制成的浆状物涂布在金属箔集电体表面上, 可以将合剂层配置在金属箔集电体表面上。

此外, 本发明的制造方法中, 最好在金属箔集电体的表面上形成合剂层之后, 烧结之前, 将合剂层与金属箔集电体一同压延。通过这样的压延, 可以提高合剂层的充填密度, 提高活性物质粒子间的粘结性及合
25 剂层和集电体间的粘结性, 从而得到更好的充放电循环特性。

本发明中的非氧化性气氛下的烧结, 例如可以在真空下或氮气气氛、氩等惰性气氛下进行。并且, 也可以在氢气气氛等还原性气氛下进行。烧结时热处理温度最好在金属箔集电体及活性物质粒子的熔点以下。例如, 使用铜箔作为金属箔集电体时, 优选在铜的熔点 1083℃ 以下, 更优选在
30 200~500℃ 范围, 进一步优选在 300~450℃ 的范围。作为烧结方法, 可

以采用放电等离子烧结方法、热压法。

本发明的锂二次电池，其特征在于包括：上述本发明的负极或者是由上述本发明制造方法制备的负极、含正极材料的正极以及非水电解质。

本发明的锂二次电池所采用的非水电解质溶剂没有特别限定，可以
5 举出碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯，和碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯的混合溶剂。还有上述环状碳酸酯和 1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-二乙氧基基乙烷等醚类溶剂的混合溶剂。另外，作为非水电解质的溶质，可以举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、
10 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 等及这些物质的混合物。特别是优选采用 LiXF_y (式中 X 为 P、As、Sb、B、Bi、Al、Ga 或 In; X 为 P、As 或 Sb 时 y 为 6; X 为 Bi、Al、Ga 或 In 时 y 为 4) 和全氟烷基磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ (式中 m 与 n 分别独立地表示 1~4 的整数) 或者全氟烷基磺酰甲基锂
15 $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ (式中 p、q 及 r 分别独立地表示 1~4 的整数) 的混合溶质。其中，特别优选使用 LiPF_6 和 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 的混合溶质。另外，作为电解质，可以举出将电解液浸入聚氧化乙烯、聚丙烯睛等聚合物电解质中形成的凝胶状聚合物电解质及 LiI 、 Li_3N 等无机固体电解质。本发明的锂二次电池的电解质，只要使具有离子导电性的锂
20 化合物溶质和溶解·保持该溶质的溶剂，在电池充放电时和保存时的电压下，不发生分解就可以不受限制地使用。

本发明锂二次电池的正极材料可以是 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等含有锂的过渡金属氧化物和 MnO_2 等不含锂的金属氧化物。对于其他物质，只要能使锂电化学插入、脱离的
25 物质都可以使用。

附图说明

图 1 是表示本发明金属箔集电体的表面的凸部的一例的截面图。

图 2 是表示本发明金属箔集电体的表面的凸部的另一例的截面图。

30 图 3 是表示在本发明金属箔集电体的表面上设有合剂层的状态的截面

图。

图 4 是表示本发明的金属箔集电体一例的截面图。

图 5 是比较例的金属箔集电体的截面图。

图 6 是表示本发明实施例中制备的锂二次电池的正视图。

5 图 7 沿图 6 的 A-A 方向的剖面图。

图中：1—集电体，1a—集电体表面，2—凸部，2a—弯曲部位，3—粘合剂，4—活性物质粒子，11—外壳，12—封口部，13—正极集电垂片，14—负极集电垂片，15—电极体。

10 具体实施方式

以下将根据实施例更详细地说明本发明，但本发明不仅仅局限于以下的实施例，在不改变要点的范围内可以做适当的变更。

(实验 1)

制作负极

15 将作为活性物质粒子的平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的硅粉末（纯度 99.9%）81.8 重量份混合在含有作为粘合剂的聚酰亚胺 18.2 重量份的 8.6 重量%的 N-甲基吡咯烷酮溶液中，制作负极合剂浆状物。

将上述负极合剂浆状物涂布在已实施镀覆的表面粗糙度 Ra 为 $1.0\mu\text{m}$ 的电解铜箔（厚度 $35\mu\text{m}$ ）（集电体 a1）的单面（粗糙面）上，使其干燥。
20 将得到的产品切割成 $25\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的长方形形状，压延后，在氩气气氛下，于 400°C 下热处理 30 小时，烧结成负极。烧结体厚度（含集电体）是 $50\mu\text{m}$ ，因此合剂层厚度是 $15\mu\text{m}$ 、合剂层厚/铜箔表面粗糙度是 30、合剂层厚/铜箔厚是 0.43。

另外，在此负极中，聚酰亚胺的密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ ，聚酰亚胺所占体
25 积是合剂层总体积的 31.8%。

图 4 是由 SEM（2000 倍）观察得到的集电体 a1 的断面图。

[制作正极]

使用 Li_2CO_3 及 CoCO_3 作为初始原料，Li 和 Co 按 1: 1 原子比进行称量，在研钵中混合后，再将它用直径为 17mm 的模具压制、加压成形，
30 然后在空气中于 800°C 下烧成 24 小时，得到 LiCoO_2 烧成体。将其用研

钵研碎，使其平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 。

将得到的 LiCoO_2 粉末 90 重量份和作为导电剂的人工石墨粉末 5 重量份，混合在含有 5 重量份聚偏氟乙烯胶粘剂的 5 重量%的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液中，调制成正极合剂浆状物。

5 将上述正极合剂浆状物涂布在作为集电体的铝箔上，干燥之后进行压延。将得到的产品切割成 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 的正方形，作为正极。

[制作电解液]

10 将碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以 3:7 体积比混合作为溶剂，相对于该溶剂以 1 摩尔/升将 LiPF_6 溶解、制作成电解液。相对于该电解液 100 重量份，混合 5 重量份的碳酸亚乙烯酯，作为电池用的电解液。

[制作电池]

将上述正极、负极及电解液插入铝层压板的外壳内，制成锂二次电池 A1。

15 图 6 为制成的锂二次电池的正视图；图 7 为图 6 的 A-A 剖面图。正极和负极隔着聚乙烯材料的多孔隔膜相对而置，并作为电极体 15 如图 7 所示被插入在由铝层压板制成的外壳 11 内。正极上安装有由铝构成的正极集电垂片 13；负极上安装有由镍构成的负极集电垂片 14，将它们从外壳 11 引出到外部。如图 6 及 7 所示，外壳 11 的周围由热封形成封口部 12。

20 (实验 2)

用表面粗糙度 R_a 为 $1.0\mu\text{m}$ 的、未实施镀覆的电解铜箔（集电体 b1）取代实验 1 中的集电体 a1，除此之外，和实验 1 相同地制成电池 B1。

图 5 是集电体 b1 断面的 SEM（2000 倍）观察图。

[充放电循环特性的评价]

25 对上述电池 A1 和 B1 进行充放电循环特性的评价。分别将电池于 25°C ，用 14mA 的电流充电到 4.2V 后，用 14mA 的电流放电到 2.75V ，作为一个充放电循环。测定达到第一个循环放电容量的 80%时的循环数，作为循环寿命。结果见表 1。另外，各电池的循环寿命是将电池 A1 的循环寿命为 100 时的指数。

30

表 1

| 电池 | 集电体 | 循环寿命 |
|----|-----|------|
| A1 | a1 | 100 |
| B1 | b1 | 42 |

由表 1 可知，使用了本发明的集电体 a1 的电池 A1，比使用了比较例的集电体 b1 的电池 B1，其循环特性优异。这是因为在电池 A1 中，可以获得由进入到表面凸部的弯曲部分中的粘合剂所带来的固定效应，提高了集电体和合剂层间的粘结性。即使充放电反应时，活性物质产生体积的膨胀、收缩，也能保证合剂层和集电体的粘合，电池内的集电性得以保持。

(实验 3)

下面，探讨集电体的表面粗糙度 Ra 对循环性能的影响。

代替实验 1 中的集电体 a1，使用表面粗糙度 Ra 不同且已实施了镀覆的电解铜箔作为集电体。具体使用了表面粗糙度 Ra 为 0.5 μm 的电解铜箔（集电体 a2）、表面粗糙度 Ra 为 0.2 μm 的电解铜箔（集电体 a3）及表面粗糙度 Ra 为 0.17 μm 的电解铜箔（集电体 a4）。用这些集电体，按照实验 1 的制造方法，制作电池 A2、A3 及 A4。

集电体 a2、a3 及 a4 和 a1 相同，进行了镀覆，并且在侧面上设有本如图 4 所示的发明的弯曲形状。对于上述各电池也进行与上述同样的循环评价。并且循环寿命是使电池 A1 的循环寿命为 100 时的指数。表 2 中也一并表示出电池 A1 的循环寿命。

表 2

| 电池 | 集电体 | 集电体表面粗糙度 (μm) | 循环寿命 |
|----|-----|----------------------------|------|
| A1 | a1 | 1.0 | 100 |
| A2 | a2 | 0.5 | 95 |
| A3 | a3 | 0.2 | 79 |
| A4 | a4 | 0.17 | 62 |

由表 2 可知, 采用表面粗糙度 Ra 在 $0.2\mu\text{m}$ 以上的集电体 a1、a2、a3 制备的电池 A1、A2、A3, 比采用表面粗糙度 Ra 小于 $0.2\mu\text{m}$ 的集电体 a4 制备的电池 A4 循环性能优异。这是可能是由于, 通过采用表面粗糙度 Ra 在 $0.2\mu\text{m}$ 以上的集电体, 增大了活性物质和集电体表面的接触面积, 有效地进行烧结, 提高了活性物质粒子和集电体的粘结性。另外, 由进入到表面凸部的弯曲部分中的粘合剂所带来的固定效应更加显著, 进一步提高了合剂层和集电体间的粘结性及电极内的集电性。

(实验 4)

下面, 探讨电极的烧结条件对循环性能的影响。

10 将电极的热处理条件设为 600°C 、10 小时, 除此之外与实验 1 相同地制作电池 A5。另外, 不进行热处理, 其它同实验 1, 制作了比较电池 B2。

对这些电池也进行了上述循环特性的评价。并且循环寿命是使电池 A1 的循环寿命为 100 时的指数。表 3 中也一并表示出电池 A1 的循环寿命。

表 3

| 电池 | 热处理条件 | 循环寿命 |
|----|-----------------------------|------|
| A1 | 400°C , 30 小时 | 100 |
| A5 | 600°C , 10 小时 | 60 |
| B2 | 无 | 17 |

20 由表 3 可知, 进行过热处理的电池 A1 及 A5 的循环性能远远超过没有进行热处理的电池 B2。这是可能是由于, 通过进行热处理, 活性物质粒子和金属箔集电体被烧结, 提高了合剂层和集电体的粘结性以及电池内的集电性的缘故。

另外, 在 600°C 进行 10 小时热处理的电池 A5 的循环性能低于 400°C 进行 30 小时热处理的电池 A1 的循环性能。这是因为 600°C 的热处理中, 被分解, 因此由粘合剂所存在的电极内的粘结性降低, 集电性能下降。

25 (实验 5)

下面, 对添加在合剂层的导电粉末对循环性能的影响进行探讨。

在合剂层中，添加包含硅粉末在内总重量 20% 的平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的铜粉末，其它和实验 1 相同，制作电池 A6。

对上述各电池也进行上述循环特性评价。并且循环寿命是使电池 A1 的循环寿命为 100 时的指数。表 4 中也一并表示出电池 A1 的循环寿命。

5

表 4

| 电池 | 添加导电性粉末 | 循环性能 |
|----|---------|------|
| A1 | 无 | 100 |
| A6 | 铜 | 102 |

表 4 可知，在合剂层中添加了铜粉末的电池 A6，比在合剂层中不添加导电性粉末的电池 A1 的循环性能有了提高。这可能是由于，通过导电性粉末在活性物质粒子周围形成了导电性网络，提高了合剂层内的集电性。

在上述实施例 10 中，只在负极集电体的一个面设有了合剂层，但也可以在集电体的两面上设置合剂层。这时最好在集电体的两个表面上形成有本发明的凸部。

15 根据本发明，在使用含硅和/或硅合金活性物质粒子的锂二次电池用负极中，可以提高循环特性。

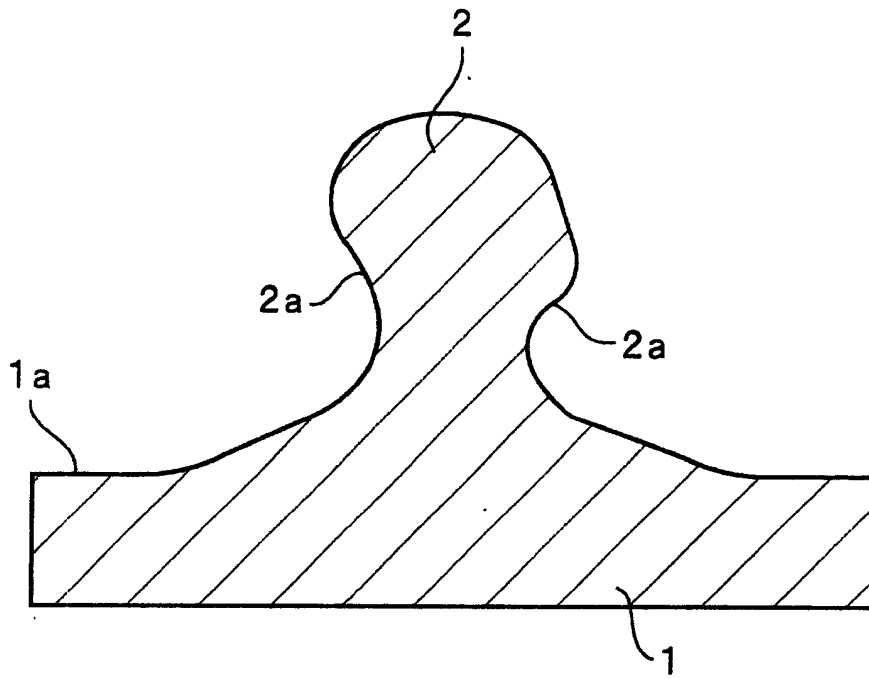


图 1

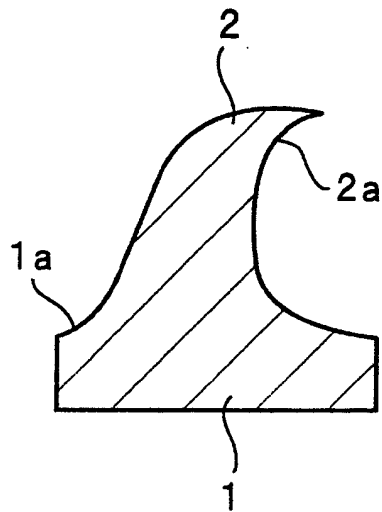


图 2

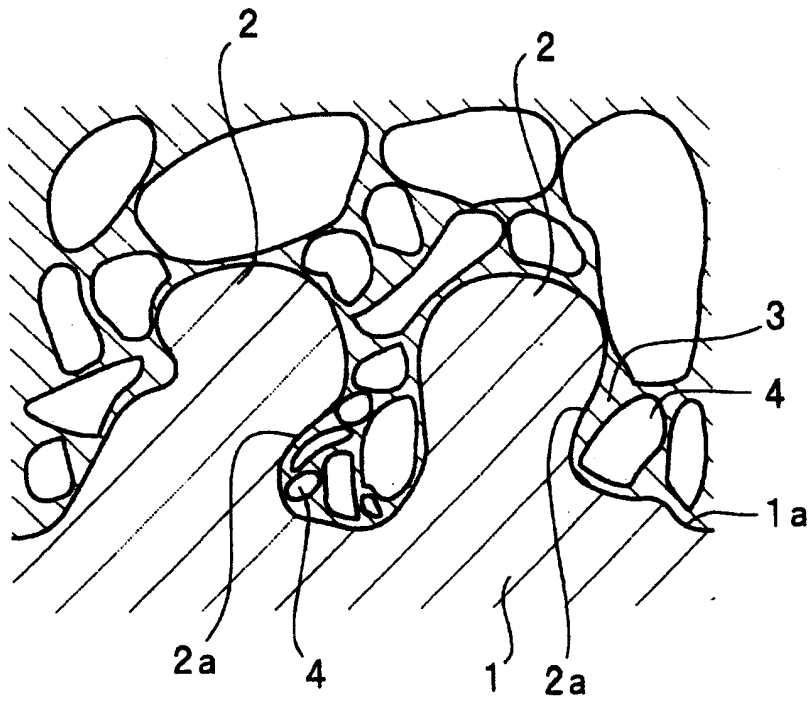


图 3

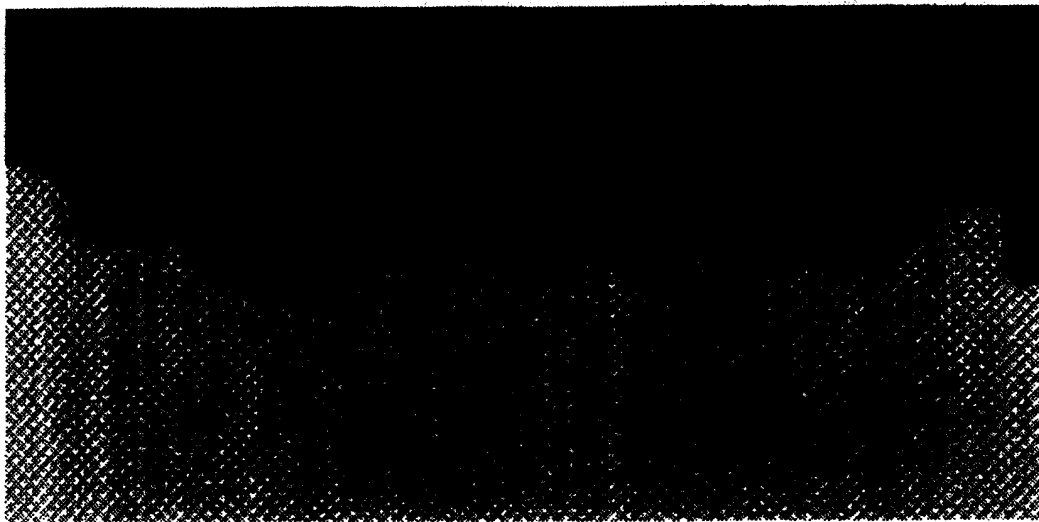


图 4

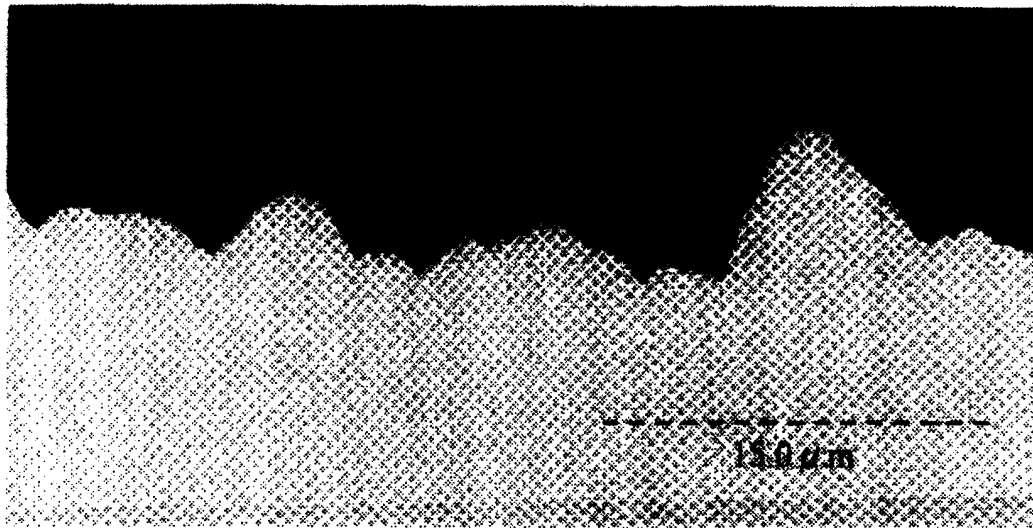


图 5

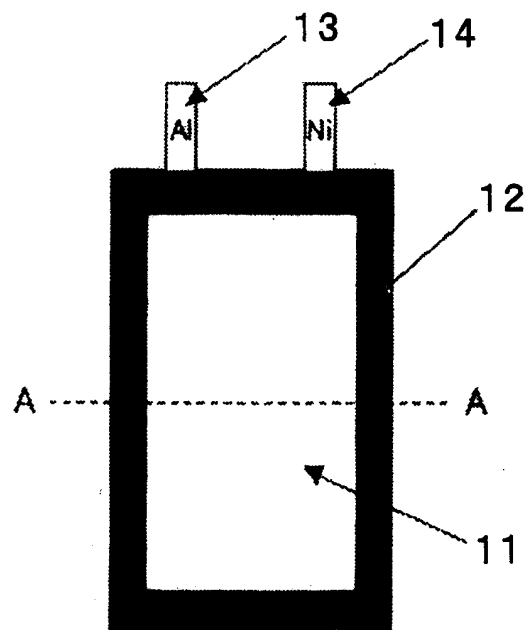


图 6

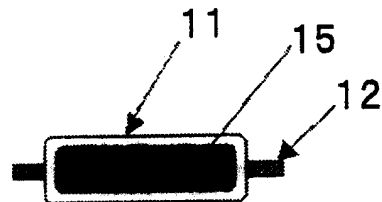


图 7