



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935798 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710063693.2

H01M 10/052(2010.01)

(22)申请日 2010.07.21

H01M 4/02(2006.01)

(30)优先权数据

H01M 4/505(2010.01)

2009-176640 2009.07.29 JP

H01M 4/525(2010.01)

(62)分案原申请数据

201080033206.4 2010.07.21

(71)申请人 索尼公司

地址 日本东京

(72)发明人 渡边美树男

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

代理人 沈敬亭 徐丽华

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

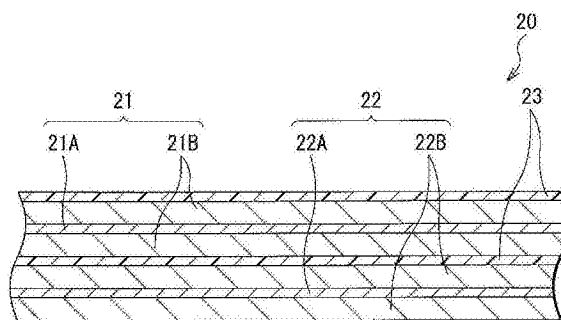
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54)发明名称

用于二次电池的正极和二次电池

(57)摘要

本发明提供了用于二次电池的正极和二次电池。正极(21)的正极活性物质层(21B)包含正极活性物质和正极导电剂。所述正极活性物质是基于锂金属具有4.5V以上的工作电压的高压运行正极材料。所述正极导电剂包含无定形碳材料和结晶性碳材料,且分别使包含在正极活性物质层(21B)中的无定形碳材料和结晶性碳材料的(002)面的面间距、比表面积和含量标准化以便处于各自的预定范围内。由于所述正极活性物质层(21B)变得较不易于膨胀/收缩,因此所述正极活性物质层(21B)变得较不易于从所述正极集电体(21A)脱离。所述正极活性物质层(21B)的导电性变高,且抑制了电解质溶液的分解。



1. 一种二次电池,包括:

正极,所述正极包括正极活性物质层,所述正极活性物质层具有正极活性物质和正极导电剂;

负极;以及

电解液,所述电解液包含电解质盐和溶剂,

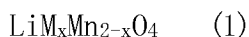
其中,所述正极活性物质的工作电压基于锂金属为等于或大于4.5V,并且

所述正极导电剂包含无定形碳材料和结晶性碳材料,所述无定形碳材料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,所述无定形碳材料在所述正极活性物质层中的含量为0.5质量%以上5质量%以下,当通过X射线衍射法进行测量时,所述结晶性碳材料的晶格面(002)的面间距等于或大于 $0.340\text{nm}$ ,所述结晶性碳材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且所述结晶性碳材料在所述正极活性物质层中的含量为0.5质量%以上5质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述结晶性碳材料的所述面间距等于或小于 $0.343\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述无定形碳材料为乙炔黑,并且所述结晶性碳材料为黑铅。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极活性物质为由下式(1)表示的锂锰基复合氧化物或锂钴磷酸盐化合物 $\text{LiCoPO}_4$ :



其中M表示镍、钴、铁、铬和铜中的至少一种,x的值满足 $0 < x \leq 1$ 。

5. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述正极活性物质是锂镍锰复合氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、锂铬锰复合氧化物 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、或锂钴磷酸盐化合物。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极活性物质层包含正极粘结剂。

7. 一种用于二次电池的正极,包括:

正极活性物质层,所述正极活性物质层具有正极活性物质和正极导电剂,

其中,所述正极活性物质的工作电压基于锂金属为等于或大于4.5V,并且

所述正极导电剂包含无定形碳材料和结晶性碳材料,所述无定形碳材料的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下,所述无定形碳材料在所述正极活性物质层中的含量为0.5质量%以上5质量%以下,当通过X射线衍射法进行测量时,所述结晶性碳材料的晶格面(002)的面间距等于或大于 $0.340\text{nm}$ ,所述结晶性碳材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且所述结晶性碳材料在所述正极活性物质层中的含量为0.5质量%以上5质量%以下。

## 用于二次电池的正极和二次电池

[0001] 本申请是申请日为2010年7月21日,申请号为201080033206.4,发明名称为“用于二次电池的正极和二次电池”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种用于二次电池的正极以及使用其的二次电池,所述正极具有正极活性物质层,所述正极活性物质层包含正极活性物质和正极导电剂。

### 背景技术

[0003] 近来,便携式电子装置如摄像机、数码相机、移动电话和膝上型计算机广泛普及,从而导致对于具有小尺寸、轻重量和长寿命的这些电子装置的强烈需求。因此,正在进行作为电源的电池,特别是能够实现高能量密度的小且轻重量的二次电池的开发。

[0004] 特别地,对二次电池如将锂离子的吸藏(嵌入)和放出(脱嵌)用于充放电反应的锂离子二次电池以及利用锂金属的析出和溶解的锂金属二次电池的期望非常高。一个原因是,这些使得可以实现比通过铅酸电池和镍镉电池实现的能量密度更高的能量密度。

[0005] 近年来,轻重量和能量密度高的优点适合于在车辆如电动车辆和混合动力车辆中的应用,由此也在积极进行以更大尺寸和更高功率的二次电池为目标的研究活动。

[0006] 二次电池包括正极和负极以及电解液。正极具有在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层包含有助于充放电反应的正极活性物质。

[0007] 将锂钴基复合氧化物如锂钴氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)广泛用作正极活性物质。然而,其在诸如价格和供电方面具有劣势。因此,也使用价格低且供电不稳定性低的锂锰基复合氧化物。

[0008] 特别地,具有尖晶石结构且基于锂金属的工作电压为约4V的锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)成本低且安全性优异,由此在诸如电动工具应用的应用中逐渐付诸实际使用。而且,对于在车辆中的应用的期望也高。

[0009] 另一方面,为了实现甚至更高的能量密度,正在研究具有尖晶石结构且基于锂金属的工作电压为约4.5V以上的高压操作(运行)型的锂锰基复合氧化物。所述锂锰基复合氧化物可以为如下复合氧化物,其除了锰之外,还具有其他过渡金属元素,且其通式由LiM<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(其中M是除了锰之外的过渡金属元素中的至少一种,且x是0<x≤1)表示。所述锂锰基复合氧化物使得可以以与正常相比更高的电压进行充放电反应,从而导致更高的能量密度。而且,具有尖晶石结构使得即使在高温下也几乎不可能释放氧。由此,可以同时实现高能量密度和高安全性两者。

[0010] 顺便提及,当将导电性低于金属的氧化物用作正极活性物质时,将所述氧化物与导电性高的正极导电剂如碳材料混合。通常,在这种情况下,除了粘结剂如聚合物材料之外,还将正极活性物质和正极导电剂分散在如溶剂中以提供浆料,之后将所得物涂布在正极集电体上以形成正极活性物质层。

[0011] 将诸如无定形碳材料和结晶性碳材料的材料用作根据需要混合的正极导电剂。在

无定形碳材料的情况下,当比表面积增大时,由于颗粒之间的接触面积增大,所以导电性倾向于变高。另一方面,在结晶性碳材料的情况下,当结晶性变高时导电性倾向于变高。

[0012] 对于其中将碳材料用作正极导电剂的具体实例已经提出了各种提议。例如,将炭黑和黑铅组合用作正极导电剂以便改善诸如保存性能的性能(例如,参见专利文献1)。为了改善高温环境下的充放电循环特性,将5V等级的锂锰复合氧化物用作正极活性物质,并将乙炔黑和黑铅用作正极导电剂(例如,参见专利文献2)。为了改善高温循环特性,将对锂金属电位的惰性电位(noble potential)高于4.4V的锂锰复合氧化物用作正极活性物质,并将其中晶格面(002)的面间距在0.344nm以上至0.352nm以下之间的碳材料用作正极导电剂(例如,参见专利文献3)。顺便提及,除了碳材料之外,还可以将金属氮化物或金属氧化物用作正极导电剂(例如,参见专利文献4)。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本未审查专利申请公开号H11-283628

[0016] 专利文献2:日本未审查专利申请公开号2003-257482

[0017] 专利文献3:日本未审查专利申请公开号2006-066341

[0018] 专利文献4:日本未审查专利申请公开号2003-142101

## 发明内容

[0019] 过去,正极活性物质的工作电压基于锂金属为4.3V以下,由此用作正极导电剂的碳材料在充电期间是电化学惰性的。

[0020] 然而,当工作电压为4.5V以上时,发生了其中在充电期间阴离子插入在结晶性碳材料的层之间且在放电期间所述阴离子从所述层脱离的意外现象。当电解液中包含的电解质盐是六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)时,该阴离子是六氟磷酸根离子(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)。在这种情况下,结晶性碳材料在充放电期间重复膨胀和收缩,通过其正极活性物质层可能从正极集电体脱离。这因此降低了充放电特性如初始效率和循环特性。

[0021] 顺便提及,可以期待其中仅将不具有明确层结构的无定形碳材料用于正极导电剂以便解决上文所讨论的问题的手段。在这种情况下,未发生阴离子的意外插入和脱离,这意味着未发生由此造成的膨胀和收缩。然而,因为必须提高无定形碳材料的比表面积以便获得与通过使用结晶性碳材料而获得的导电性大约相同水平的高导电性,所以必须提高无定形材料的量。在这种情况下,当无定形碳材料的量过量时,在约5V的工作电压下可能易于发生电解液的分解反应,这最终导致充放电特性的下降。

[0022] 考虑到这样的问题而完成了本发明,并且本发明的目的是提供一种能够改善充放电特性的用于二次电池的正极以及二次电池。

[0023] 根据本发明一个实施方式的用于二次电池的正极包括正极活性物质层,所述正极活性物质层具有正极活性物质和正极导电剂。所述正极活性物质的工作电压基于锂金属为等于或大于4.5V。所述正极导电剂包含无定形碳材料和结晶性碳材料。特别地,关于无定形碳材料,比表面积为50m<sup>2</sup>/g以上到100m<sup>2</sup>/g以下并且在正极活性物质层中的含量为0.5质量%以上到5质量%以下。关于结晶性碳材料,当通过X射线衍射法进行测量时,晶格面(002)的面间距等于或大于0.340nm,比表面积为1m<sup>2</sup>/g以上到5m<sup>2</sup>/g以下并且在正极活性物

质层中的含量为0.5质量%以上到5质量%以下。另外,根据本发明一个实施方式的二次电池包括:正极,所述正极包括正极活性物质层,所述正极活性物质层具有正极活性物质和正极导电剂;负极;以及包含电解质盐和溶剂的电解液。所述正极具有与上述用于二次电池的正极相似的构造。

[0024] 在根据本发明一个实施方式的用于二次电池的正极或二次电池中,分别使所述无定形碳材料的面间距、比表面积和含量以及所述结晶性碳材料的比表面积和含量标准化以便在预定范围内,其中所述无定形碳材料和所述结晶性碳材料均充当正极导电剂。由此,即使当将高压运行型 (high-voltage operation type) 的正极材料用于重复电极反应(充电/放电)时,由膨胀和收缩造成的正极活性物质层的脱离也几乎不可能发生。而且,正极活性物质层的导电性增大,并且抑制了电解液的分解反应。

[0025] 根据本发明一个实施方式的用于二次电池的正极,使用高压运行型的正极活性物质,并且使正极导电剂(无定形碳材料和结晶性碳材料)的含量标准化以便在预定范围内。因此,根据使用本发明一个实施方式的用于二次电池的正极的二次电池,可以提高充放电特性。

## 附图说明

[0026] 图1是示出了根据本发明一个实施方式的第二二次电池(圆筒型)的构造的横截面图。

[0027] 图2是以放大方式示出了图1中所示的卷绕电极体的一部分的横截面图。

[0028] 图3是示出了图2中所示的正极和负极的构造的平面图。

[0029] 图4是示出了根据本发明一个实施方式的第二二次电池(层压膜型)的构造的分解透视图。

[0030] 图5是示出了沿线V-V截取的图4中所示的卷绕电极体的构造的横截面图。

[0031] 图6是示出了在实施例中制造的二次电池(硬币型)的构造的横截面图。

## 具体实施方式

[0032] 下面将参考附图详细地描述本发明的实施方式。描述的顺序如下。

[0033] 1. 第二二次电池(锂离子二次电池:圆筒型)

[0034] 2. 第二二次电池(锂离子二次电池:层压膜型)

[0035] 3. 第三二次电池(锂金属二次电池)

[0036] [1. 第二二次电池(锂离子二次电池:圆筒型)]

[0037] 首先,将描述根据本发明实施方式的第二二次电池。图1、图2和图3分别示出了所述二次电池的横截面构造、图1中所示的卷绕电极体20的一部分、以及图2中所示的正极21和负极22的平面构造(planer configuration)。应注意,使用根据本发明的用于二次电池的正极作为本文中描述的二次电池的正极21。

[0038] [二次电池的总体构造]

[0039] 该二次电池是其中负极22的容量通过作为电极反应物质的锂离子的吸藏(嵌入)和放出来表示的锂离子二次电池。如图1中所示,将卷绕电极体20以及一对绝缘板12和13容纳在具有基本中空圆筒形状的电壳11中。

[0040] 所述电池壳11可以具有例如其中一端封闭且另一端打开的中空结构,并且可以通过金属材料如铁(Fe)、铝(Al)以及其合金构造。可以诸如利用镍(Ni)来对电池壳11的表面进行镀敷。以从上面和下面夹住卷绕电极体20并相对于其卷绕周面垂直延伸的方式布置所述一对绝缘板12和13。

[0041] 例如,可以通过与电池壳11相似的材料来构造电池盖14。通过垫圈17将电池盖14、安全阀机构15和热敏电阻器装置(正温度系数:PCT装置)16嵌塞(锻造,swage)至电池壳11的打开端部。将电池壳11的内部密封。所述安全阀机构15和所述热敏电阻器装置16设置在所述电池盖14的内侧。所述安全阀机构15通过所述热敏电阻器装置16电连接至所述电池盖14。在所述安全阀机构15中,当内压因诸如内部短路或来自外部的加热而等于或超过特定水平时,盘状板15A反转以切断所述电池盖14与所述卷绕电极体20之间的电连接。由于随着温度的增加电阻增加(限制电流),所以所述热敏电阻器装置16被构造成防止由大电流造成的异常生热。例如,所述垫圈17可以通过绝缘材料构造且可以对其表面涂布沥青。

[0042] 如图2中所示,卷绕电极体20是其中利用其间的隔膜23对正极21和负极22进行层压并卷绕的电极体,并且可以用中心销24插入到其中心。将正极21与通过金属材料如铝构造的正极引线25连接在一起,并将负极22与通过金属材料如镍构造的负极引线26连接在一起。通过诸如焊接至安全阀机构15而将正极引线25电连接至电池盖14,且通过诸如焊接至电池盖11而将负极引线26电连接至电池盖11。

[0043] [正极]

[0044] 正极21可以是例如其中将正极活性物质层21B设置在正极集电体21A的两面上的正极。然而,可以仅将所述正极活性物质层21B设置在所述正极集电体21A的一面上。

[0045] 例如,所述正极集电体21A可以通过金属材料如铝构造。所述正极活性物质层21B包括正极活性物质和正极导电剂。所述正极活性物质是能够吸藏(嵌入)和放出(脱嵌)锂离子的正极材料中的任何一种或两种以上。然而,所述正极活性物质层21B可以根据需要包含其他材料如正极粘结剂。

[0046] 正极活性物质的工作电压基于锂金属等于或大于4.5V。一个原因是,在高压下吸藏和放出锂离子且由此能量密度变高。这样的正极材料(在下文中称作“高压运行正极材料”)没有特别限制。然而,特别地,诸如具有尖晶石结构的锂锰基复合氧化物和具有橄榄石结构的锂钴磷酸盐化合物(LiCoPO<sub>4</sub>)的材料是优选的,其中通过下式(1)来表示锂锰基复合氧化物的化学式。其一个原因是,所述物质易于获得,且能够获得充分的能量密度。

[0047]  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (1)

[0048] (其中M是镍、钴(Co)、铁、铬(Cr)和铜(Cu)中的至少一种,且x是 $0 < x \leq 1$ )。

[0049] 锂锰基复合氧化物的具体实例可以为诸如锂镍锰复合氧化物(LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>)和锂铬锰复合氧化物(LiCr<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>),且更具体地,例如可以为诸如LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.7</sub>O<sub>4</sub>和LiCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>。

[0050] 应注意,只要在其中包含高压运行正极材料作为正极活性物质,则除此之外,所述正极活性物质层21B还可以包含其他正极材料。作为其他正极材料,含锂化合物(除了对应于高压运行正极材料的含锂化合物)是优选的,因为可以获得高能量密度。例如,所述含锂化合物可以为诸如具有锂(Li)和过渡金属元素作为构成元素的复合氧化物,以及具有锂和过渡金属元素作为构成元素的磷酸盐化合物。特别地,具有钴、镍、锰和铁的中至少一种作

为过渡金属元素的物质是优选的,因为可以获得更高的能量密度。例如,其化学式可以由 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示,其中M1和M2为一种或多种过渡金属元素。 $x$ 和 $y$ 的值随充放电状态而变化,通常分别为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

[0051] 例如,所述具有锂和过渡金属元素的复合氧化物可以为诸如钴酸锂( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、锂镍氧化物( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )和由下式(2)表示的锂镍基复合氧化物。另外,例如,所述具有锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物可以为诸如锂铁磷酸盐化合物( $\text{LiFePO}_4$ )和锂铁锰磷酸盐化合物( $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$  ( $u < 1$ )),因为这使得可以获得高电池容量且也可以获得优异的循环特性。



[0053] (其中M是钴、铁、铝、钒(V)、锡(Sn)、镁(Mg)、钛(Ti)、锶(Sr)、钙(Ca)、锆(Zr)、钼(Mo)、铪(Hf)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、钇(Y)、铜、锌(Zn)、钡(Ba)、硼(B)、铬、硅(Si)、镓(Ga)、磷(P)、锑(Sb)和铌(Nb)中的至少一种,且 $x$ 是 $0.005 < x < 0.5$ )。

[0054] 另外,例如,其他正极材料可以为诸如氧化物、二硫化物、硫属元素化物和导电聚合物。例如,所述氧化物可以为诸如二氧化钛、氧化钒和二氧化锰。例如,所述二硫化物可以为诸如二硫化钛和硫化钼。例如,所述硫属元素化物可以为诸如硒化铌。例如,所述导电聚合物可以为诸如硫磺、聚苯胺和聚噻吩。

[0055] 可以以可选的组合混合上述其他正极材料中的两种以上。另外,其他正极材料可以不同于上述材料。

[0056] 正极导电剂包含结晶性不同的两种碳材料(无定形碳材料和结晶性碳材料)。包含无定形碳材料的一个原因是,即使当使用高压运行正极材料时,也抑制了阴离子在正极导电剂中的意外插入和脱离。结果,所述正极活性物质层21B几乎不可能膨胀和收缩,且由此几乎不可能从所述正极集电体21A脱离。另一方面,包含结晶性碳材料的一个原因是,在不过度增加正极活性物质层21B中的正极导电剂的含量的情况下,导电性变高,且抑制了电解液的分解反应。

[0057] 特别地,关于无定形碳材料,比表面积等于或大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 且等于或小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ,且无定形碳材料在正极活性物质层21B中的含量等于或大于0.5质量%且等于或小于5质量%,因为显著显示了上述无定形碳材料的功能。应注意,与无定形碳材料相关的其他条件如粒径是可选的,只要满足上述比表面积和含量的条件即可。

[0058] 所述无定形碳材料没有特别限制,并且可以使用一种或两种以上。特别地,乙炔黑是优选的,因为乙炔黑易于获得且充分地显示了无定形碳材料的功能。

[0059] 关于结晶性碳材料,通过X射线衍射获得的晶格面(002)的面间距等于或大于0.340nm,且优选等于或大于0.340nm且等于或小于0.343nm。另外,结晶性碳材料的比表面积等于或大于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 且等于或小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ ,且结晶性碳材料在正极活性物质层21B中的含量等于或大于0.5质量%且等于或小于5质量%,因为显著显示了上述结晶性碳材料的功能。应注意,与结晶性碳材料相关的其他条件如粒径是可选的,只要满足上述面间距、比表面积和含量的条件即可。

[0060] 所述结晶性碳材料没有特别限制,并且可以使用一种或两种以上。特别地,黑铅是优选的,因为黑铅易于获得且显著地显示了结晶性碳材料的功能。

[0061] 使用来自Rigaku Corporation的称作“RINT 2000”的X射线衍射仪(X射线源为CuK $\alpha$ )测量粉末状试样的晶格面(002)的面间距。另外,使用来自Mountech Company Limited的

称作“HM-1208”的BET比表面积测量装置对比表面积进行测量。为了描述本发明中的无定形碳材料的定义以进行确认,通过上述X射线衍射仪测得的晶格面(002)的面间距为约0.350nm,且在c轴方向上的微晶尺寸为约等于或大于1nm且等于或小于5nm。

[0062] 应注意,只要在其中包含无定形碳材料和结晶性碳材料,则除此之外,正极导电剂可包含其他导电材料。例如,其他导电材料可以为诸如金属材料 and 导电聚合物。

[0063] 例如,正极粘结剂可以为聚合物材料如聚偏氟乙烯和Teflon(注册商标)。

[0064] 当除了正极粘结剂之外,正极活性物质层21B还包含正极活性物质和正极导电剂时,质量比(正极活性物质:正极导电剂:正极粘结剂)没有特别限制,且可以为例如(100-a-b):a:b( $0.5 \leq a \leq 10$ ,  $1 \leq b \leq 10$ )。[负极]

[0065] 负极22可以为其中将负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的两面上的负极。然而,可以仅将所述负极活性物质层22B设置在所述负极集电体22A的一面上。

[0066] 例如,所述负极集电体22A可以通过金属材料如铜、镍和不锈钢来构造。优选的是,使所述负极集电体22A的表面粗糙化,因为通过所谓的锚固效应提高了负极活性物质层22B对负极集电体22A的紧密粘附的性能。在这种情况下,可以至少在面对负极活性物质层22B的区域中,使负极集电体22A的表面粗糙。用于使表面粗糙的方法可以是诸如其中通过电解处理形成细颗粒的方法。电解处理是其中通过电解方法在电解槽中在负极集电体22A的表面上形成细颗粒以提供粗糙度的方法。通常,将通过电解方法制造的铜箔称作“电解铜箔”。

[0067] 所述负极活性物质层22B包括能够吸藏和放出锂离子的负极材料的任何一种或两种以上作为负极活性物质,且可以根据需要包含其他材料如负极粘结剂和负极导电剂。在负极活性物质层22B中,优选的是,负极材料的可充电容量大于正极21的放电容量,以便防止在充放电时锂金属的意外析出。

[0068] 例如,所述负极材料可以为碳材料。这是因为,在锂离子的吸藏和放出(插入和脱离)期间,晶体结构的变化极小,由此实现了高能量密度和优异的循环特性。这还因为,其也充当负极导电剂。例如,所述碳材料可以为诸如可石墨化碳、其中晶格面(002)的面间距等于或大于0.37nm的非石墨化碳或者其中晶格面(002)的面间距等于或小于0.34nm的黑铅。更具体地,其可以为诸如热解碳组、焦炭组、玻璃状碳纤维、焙烧的有机高分子化合物、活性炭和碳黑组。所述焦炭组包括诸如沥青焦、针状焦和石油焦。所述焙烧的有机高分子化合物是指其中在合适的温度下将树脂如酚醛树脂和呋喃树脂焙烧并碳化而获得的物质。顺便提及,所述碳材料的形式可以是纤维状、球状、粒状和鳞片状中的任一种。

[0069] 另外,例如,所述负极材料可以为具有一种或两种以上金属元素和准金属元素作为构成元素的材料(金属材料)。一个原因是获得了高能量密度。所述金属材料可以为金属元素或准金属元素的单体(单质)、合金或者化合物,可以为其两种以上,或者可以为至少部分具有其一种或两种以上的相的物质。应注意,本发明中的“合金”不仅包括包含两种以上金属元素的合金,还包括包含一种以上金属元素和一种以上准金属元素的合金。另外,“合金”可具有非金属元素。其组成可以为诸如固溶体、低共熔材料(低共熔混合物)、金属间化合物和其中同时存在其两种以上的组成。

[0070] 上述金属元素或准金属元素可以为例如能够与锂形成合金的金属元素或准金属元素,且具体地为下列元素中的一种或两种以上:镁、硼、铝、镓、铟(In)、硅、锗(Ge)、锡和铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌、铪(Hf)、锆、钇(Y)、钯(Pd)和铂(Pt)。特别地,硅和锡中的



至少一种是优选的,因为它们具有优异的吸藏和放出锂离子的能力且由此可以实现高能量密度。

[0071] 例如,具有硅和锡中的至少一种的材料可以为硅或锡的单体(单质)、合金或化合物,可以为两种以上,或者可以为至少部分具有其一种或两种以上的相的物质。

[0072] 例如,硅的合金可以为诸如具有一种或两种以上下列元素作为除了硅之外的构成元素的物质:锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、镉、银、钛、锆、铋、铟和铬。例如,硅的化合物可以为诸如具有氧或碳作为除了硅之外的构成元素的物质。应注意,硅的化合物可具有任何一种或任何两种以上针对于硅的合金描述的元素作为除了硅之外的构成元素。

[0073] 硅的合金或化合物可以为例如下列物质:SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Ni<sub>2</sub>Si、TiSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>、CaSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>或Cu<sub>5</sub>Si、FeSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、ZnSi<sub>2</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O、SiO<sub>v</sub> (0<v≤2)、SnO<sub>w</sub> (0<w≤2) 或LiSiO。

[0074] 例如,锡的合金可以为诸如具有一种或两种以上下列元素作为除了锡之外的构成元素的物质:硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、镉、银、钛、锆、铋、铟、和铬。例如,锡的化合物可以为诸如具有氧或碳的物质。应注意,例如,锡的化合物可具有一种或两种以上针对锡的合金描述的元素作为除了锡之外的构成元素。例如,锡的合金或化合物可以为诸如SnSiO<sub>3</sub>、LiSnO和Mg<sub>2</sub>Sn。

[0075] 特别地,对于具有硅的材料(含硅材料),硅的单体(单质)是优选的,因为获得了诸如高电池容量和优异的循环特性的那些特性。应注意,“单体(单质)”仅指通常意义上的单体(单质)(即,可包含微量杂质)且不必指100%纯度。

[0076] 另外,作为具有锡的材料(含锡材料),例如,可具有锡作为第一构成元素且除此之外,还具有第二和第三构成元素的材料是优选的。例如,所述第二构成元素可以为下列元素中的一种或两种以上:钴、铁、镁、钛、钒、铬、锰、镍、铜、锌、镓和锆、铋、钼、银、铟、铈(Ce)、钐、钨、铋、和硅。例如,所述第三构成元素可以为硼、碳、铝和磷的一种或两种以上。一个原因是获得了诸如高电池容量和优异的循环特性的特性。

[0077] 特别地,具有锡、钴和碳作为构成元素的材料是优选的(含SnCoC的材料)。其组成例如为,碳的含量为等于或大于9.9质量%且等于或小于29.7质量%,并且锡和钴的含量的比率(Co/(Sn+Co))等于或大于20质量%且等于或小于70质量%。一个原因是获得了高能量密度。

[0078] 所述含SnCoC的材料具有包含锡、钴和碳的相。优选的是,其相为低结晶性或无定形。该相是能够与锂发生反应的相(反应层),且可以通过所述反应相的存在而获得优异的特性。通过反应相的X射线衍射获得的衍射峰的半宽度在衍射角2θ处优选等于或大于1.0度,其中将CuKα射线用作特定X射线且扫描速度为1.0°/分钟。一个原因是,锂离子平稳地吸藏和放出,且降低了与电解液等的反应性。应注意,除了低结晶性相或无定形相之外,所述含SnCoC的材料还可以包含含有构成元素的单体或一部分的相。

[0079] 可以通过比较在与锂发生电化学反应前后分别获得的X射线衍射图而容易地确定能够通过X射线衍射获得的衍射峰是否对应于反应相。例如,当在与锂发生电化学反应前后衍射峰的位置发生变化时,其对应于反应相。在这种情况下,例如,在2θ=20°至50°的范围内获得了反应相的衍射峰。这种反应相包含一系列上述构成元素且认为主要因碳的存在而是低结晶性或无定形的。

[0080] 在含SnCoC的材料中,优选的是,充当构成元素的碳的至少一部分与充当其他构成元素的金属元素或准金属元素结合在一起,因为这抑制了诸如锡的凝聚或结晶。可以通过X射线光电子能谱(XPS:X射线光电子能谱)确认元素的结合状态。在商购可获得的装置中,例如,使用Al-K $\alpha$ 射线、Mg-K $\alpha$ 射线等作为软X射线。当至少一部分碳与诸如金属元素和准金属元素结合在一起时,碳的1s轨道(C1s)的复合波长的峰在低于284.5eV的区域中出现,其中以使得在84.0eV处获得金原子的4f轨道(Au4f)的峰的方式进行能量校准。此时,由于在物质表面上通常存在表面污染碳,所以将表面污染碳的C1s的峰设定为284.8eV,将其作为能量基准。在XPS中,以包含表面污染碳的峰和含SnCoC的材料中的碳的峰的形式测量C1s的峰的波形。因此,例如,可以将商购可获得的软件用于分析以将所述峰相互分离。在波形的分析中,将在最小结合能侧上存在的主峰的位置定义为能量基准(284.8eV)。

[0081] 应注意,所述含SnCoC的材料还可根据需求包含下列元素中的至少一种:硅、铁、镍、铬、钨、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋。

[0082] 除了含SnCoC的材料之外,作为具有锡、钴、铁和碳作为构成元素的含锡材料(含SnCoFeC的材料)也是优选的。所述含SnCoFeC的材料组成可以任意设定。例如,将铁的含量设定为较低的情况的组成可以如下。碳的含量等于或大于9.9质量%且等于或小于29.7质量%。铁的含量等于或大于0.3质量%且等于或小于5.9质量%。锡和钴的含量的比率(Co/(Sn+Co))等于或大于30质量%且等于或小于70质量%。另外,例如,将铁的含量设定为较高的情况的组成可以如下。碳的含量等于或大于11.9质量%且等于或小于29.7质量%。另外,锡、钴和铁的含量的比率((Co+Fe)/(Sn+Co+Fe))等于或大于26.4质量%且等于或小于48.5质量%,且钴和铁的含量的比率(Co/(Co+Fe))等于或大于9.9质量%且等于或小于79.5质量%。一个原因是获得了高能量密度。所述含SnCoFeC的材料性能(诸如半宽度)与所述含SnCoC的材料性能相似。

[0083] 另外,例如,负极材料可以是诸如金属氧化物和聚合物化合物。例如,所述金属氧化物可以是诸如氧化铁、氧化钨和氧化钼。例如,所述聚合物化合物可以是诸如聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯。

[0084] 可以以可选的组合混合上述一系列负极材料中的两种以上。另外,所述负极材料可以是不同于上述的其他材料。

[0085] 例如,所述负极活性物质层22B可通过涂布法、气相法、液相法、喷涂法、焙烧法(烧结法)、或所述方法的两种以上形成。例如,所述涂布法是指其中将负极活性物质与诸如粘结剂混合在一起,然后将所得物分散在诸如溶剂中以其进行涂布的方法。所述气相法的实例包括诸如物理沉积法和化学沉积法,更具体地,其可以为诸如真空沉积法、溅射法、离子镀法、激光烧蚀法、化学气相沉积(化学气相沉积:CVD)法和等离子体化学气相沉积法。所述液相法的实例包括诸如电镀法和化学镀法(无电镀法)。所述喷涂法是指其中以熔融状态或半熔融状态对负极材料进行喷涂的方法。例如,所述焙烧法是指其中通过与涂布法相似的程序进行涂布,然后在高于粘结剂等的熔点的温度下进行热处理的方法。关于焙烧法,可以使用已知的技术,其实例包括诸如大气焙烧法、反应焙烧法和热压焙烧法。

[0086] 此处,例如,在正极21和负极22中,将正极活性物质层21B设置在正极集电体21A的表面的部分区域中,而将负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的表面的全部区域中,如图3中所示。由此,将负极活性物质层22B设置在与正极活性物质层21B相对的区域(相对

区域R1)中和不与正极活性物质层21B相对的区域(非相对区域R2)中。应注意,当存在相对区域R1和非相对区域R2时,可以将负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的表面的部分区域中。在这种情况下,设置在相对区域R1中的负极活性物质层22B的部分对充放电反应负责,且设置在非相对区域R2中的部分不对充放电反应负责。顺便提及,将正极活性物质层21B和负极活性物质层22B以阴影线示于图3中。

[0087] 如上所述,正极导电剂包含无定形碳材料和结晶性碳材料,且对其面间距、比表面积和含量进行设置使得其分别在预定范围内。然而,当负极活性物质层22B经历充放电反应时,正极导电剂可能因接受充放电时造成的动力影响而变形,被破坏或者丧失。因此,在相对区域R1中,正极导电剂的状态在如下状况下,其中所述状态可能易于从正极活性物质层21B的形成之后即刻的状态发生变化。相反,在非相对区域R2中,正极导电剂的状态对充放电时的影响较不敏感,由此将所述状态保持为正极活性物质层21B的形成之后即刻的状态。因此,优选的是,当检验上述面间距、比表面积和含量时,对非相对区域R2中的正极活性物质层21B进行检验。一个原因是,由于其不受充放电历史影响,所以能够以高重复性精确地检验正极导电剂的状态。

[0088] [隔膜]

[0089] 隔膜23将正极21和负极22相互隔离,并在防止由两极的接触所造成的电流短路的同时使得锂离子可以通过。例如,所述隔膜23可以由诸如合成树脂和陶瓷构造的多孔膜,或者可以为其中堆叠两种以上多孔膜的构造。例如,所述合成树脂可以是诸如聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯。

[0090] [电解液]

[0091] 将隔膜23用电解液浸渍。所述电解液是其中将电解质盐溶于溶剂中的电解液且根据需要可包含其他材料如各种添加剂。

[0092] 例如,所述溶剂可包含任何一种或多种非水溶剂如有机溶剂。可以单独使用下述一系列溶剂(非水溶剂),或者可以以混合的方式使用其两种以上。

[0093] 例如,所述非水溶剂可以为诸如如下溶剂。碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷或四氢呋喃、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、1,3-二噁烷或1,4-二噁烷。乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乳酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯或三甲基乙酸乙酯。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-甲基吡咯烷酮或N-甲基噁唑烷酮。N,N'-二甲基咪唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯或二甲亚砜。一个原因是,获得了优异的电池容量、循环特性和保存特性。

[0094] 特别地,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的至少一种是优选的,因为获得了诸如优异的电池容量、循环特性和保存特性的特性。在这种情况下,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,相对介电常数 $\epsilon \geq 30$ )如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与低粘度溶剂(例如粘度 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$ )如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的组合是更优选的。一个原因是,提高了电解质盐的离解性能和离子的迁移率。

[0095] 顺便提及,所述溶剂可以包含一种或两种以上链状卤代碳酸酯和环状卤代碳酸酯。一个原因是,由于在充放电时在负极22的表面上形成稳定的保护膜,所以抑制了电解液

的分解反应。应注意,术语“卤代”是指至少一部分氢被卤素取代。例如,所述链状卤代碳酸酯可以为诸如碳酸氟甲酯甲酯(碳酸氟甲基甲基酯)、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸二氟甲酯甲酯(碳酸二氟甲基甲基酯)。例如,环状卤代碳酸酯可以为诸如4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮和4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮。应注意,环状卤代碳酸酯也包含几何异构体。例如,链状卤代碳酸酯和环状卤代碳酸酯在溶剂中的含量等于或大于0.01重量%且等于或小于50重量%。

[0096] 另外,所述溶剂可以包含具有不饱和碳键的环状碳酸酯。一个原因是,由于在充放电期间在负极22的表面上形成稳定的保护膜,所以抑制了电解液的分解反应。例如,具有不饱和碳键的环状碳酸酯可以是诸如碳酸亚乙烯酯和碳酸乙基亚乙酯,并且其在溶剂中的含量为等于或大于0.01重量%且等于或小于10重量%。

[0097] 而且,所述溶剂可包含磺内酯(环状磺酸酯)或酸酐。一个原因是,提高了电解液的化学稳定性。例如,所述磺内酯可以是诸如丙磺内酯和丙烯磺内酯,且其在溶剂中的含量是例如等于或大于0.5重量%且等于或小于5重量%。例如,所述酸酐可以是诸如羧酸酐、二磺酸酐和羧酸磺酸酐。例如,所述羧酸酐可以是诸如琥珀酸酐、戊二酸酐和马来酸酐。例如,所述二磺酸酐可以是诸如乙二磺酸酐和丙二磺酸酐。例如,所述羧酸磺酸酐可以是诸如磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐和磺基丁酸酐。酸酐在溶剂中的含量等于或大于0.5重量%且等于或小于5重量%。

[0098] 例如,电解质盐可以包含任何一种或两种以上轻金属盐如锂盐。可以单独使用下述一系列电解质盐或者可以以混合的方式使用其两种以上。

[0099] 例如,所述锂盐可以为诸如如下的那些锂盐。六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )或六氟砷酸锂( $\text{LiAsF}_6$ )。四苯基硼酸锂( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、甲磺酸锂( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、三氟甲基磺酸锂( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )或四氯铝酸锂( $\text{LiAlCl}_4$ )。六氟硅酸二锂( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、氯化锂( $\text{LiCl}$ )或溴化锂( $\text{LiBr}$ )。一个原因是,获得了优异的电池特性、循环特性和保存特性。

[0100] 特别地,六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂和六氟砷酸锂中的至少一种是优选的。而且,在这种情况下,六氟磷酸锂和四氟硼酸锂中的至少一种是更优选的,且六氟磷酸锂是更加优选的。一个原因是降低了内阻,由此获得了更大的效果。

[0101] 优选的是,电解质盐相对于溶剂的含量等于或大于0.3mol/kg且等于或小于3.0mol/kg。一个原因是,实现了高离子传导性。

[0102] [二次电池的运行]

[0103] 在该二次电池中,例如,在充电时,由正极21放出锂离子且通过浸渍在隔膜23中的电解液将锂离子吸藏在负极22中。另一方面,例如,在放电时,由负极22放出锂离子且通过浸渍在隔膜23中的电解质将锂离子吸藏在正极21中。

[0104] [二次电池的制造方法]

[0105] 该二次电池可通过例如下述程序制造。

[0106] 首先,制造正极21。首先,将正极活性物质和正极导电剂与根据需要的诸如正极粘结剂混合以提供正极混合物,然后将该正极混合物分散在有机溶剂中以提供糊状正极混合物浆料。随后,将所述正极混合物浆料涂布在正极集电体21A上以形成正极活性物质层21B。最后,在根据需要进行加热的同时,通过使用诸如辊压机对所述正极活性物质层21B进

行压缩成形。在这种情况下,可以将所述压缩成形重复多于一次。

[0107] 然后,在负极集电体22A上形成负极活性物质层22B以制造负极22。在这种情况下,可以使用与上述正极21相似的形成程序。更具体地,将其中将负极活性物质与根据需要的诸如负极粘结剂和负极导电剂混合的负极混合物分散在有机溶剂中以提供糊状负极混合物浆料,随后,将所述负极混合物浆料涂布在负极集电体22A的两面上,并根据需要进行压缩成形。可替换地,可以使用与正极21不同的形成程序。更具体地,将气相法如蒸发法用于将负极材料沉积在负极集电体22A的两面上。

[0108] 最后,使用正极21和负极22以及电解液来对二次电池进行组装。首先,将正极引线25连接至正极集电体21A,并将负极引线26连接至负极集电体22A。随后,利用其间的隔膜23对正极21和负极22进行层压,并卷绕以制造卷绕电极体20,然后,将中心销24插入到卷绕体的中心。随后,在用绝缘板对12和13夹住的同时将卷绕电极体20容纳在电池壳11中。在这种情况下,将正极引线25的尖端连接至安全阀机构15,并将负极引线26的尖端连接至电池壳11。随后,将电解液注入到电池壳11中将其浸渍在隔膜23中。最后,通过垫圈17将电池盖14、安全阀机构15和热敏电阻器装置16嵌塞至电池壳11的开口端。由此,完成了图1至图3中所示的二次电池。

[0109] 根据该第一二次电池,在其中将高压运行正极材料用作正极活性物质的情况下,使正极导电剂(无定形碳材料和结晶性碳材料)的面间距、比表面积和含量标准化而分别在预定的范围内。在这种情况下,与其中即使当使用与本实施方式类似的正极活性物质和正极导电剂时也不使面间距等标准化的情况相比,正极活性物质层21B变得较不可能膨胀和收缩且由此较不可能从正极集电体21A脱离。而且,正极活性物质层21B的导电性增加,且抑制了电解液的分解反应。因此,可以提高充放电特性。

[0110] [2. 第二二次电池(锂离子二次电池:层压膜型)]

[0111] 应注意,根据本实施方式的二次电池可适用于除了圆筒型之外的其他类型的二次电池。图4和图5分别示出了第二二次电池的分解透视构造和沿线V-V截取的图4中所示的卷绕电极体30的横截面构造。在下文中,将根据需要参考在上文已经描述的圆筒型的部件要素对层压膜型的部件要素进行描述。

[0112] 该二次电池是与第一二次电池一样的锂离子二次电池。如图4中所示,将卷绕电极体30容纳在膜状外部构件40的内部。将卷绕电极体30与正极引线31和负极引线32连接。

[0113] 例如,正极引线31和负极引线32可以在相同方向上从外部构件40的内部引出至外部。例如,正极引线31可以由金属材料如铝构成,且负极引线32可以由金属材料如铜、镍和不锈钢构成。这些材料可具有例如薄板或网的形状。

[0114] 所述外部构件40可以是其中例如依次堆叠熔合层、金属层和表面保护层的层压膜。在所述层压膜中,例如,以使得熔合层与卷绕电极体30相对的方式,诸如通过熔融结合和粘合剂将两片膜的熔合层中的外边缘相互粘附在一起。例如,所述熔合层可以为聚合物膜如聚乙烯和聚丙烯。例如,所述金属层可以为金属箔如铝箔。例如,所述表面保护层可以为聚合物膜如尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0115] 特别地,对于外部构件40,其中依次堆叠聚乙烯膜、铝箔和尼龙膜的铝层压膜是优选的。然而,可以使用具有其他层压结构的层压膜、聚合膜如聚丙烯、或金属膜来代替铝层压膜。

[0116] 将用于防止空气的侵入的接触膜41插入到外部构件40与正极引线31之间以及外部构件40与负极引线32之间。该接触膜41由对于正极引线31和负极引线32具有紧密粘附性能的材料构成。例如,这种材料可以为聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯。

[0117] 在卷绕电极体30中,利用其间的隔膜35和电解质层36对正极33和负极34进行层压并卷绕,并且通过保护带37来保护其最外周部,如图3和图5中所示。在正极33中,例如,将正极活性物质层33B设置在正极集电体33A的两面上,其具有与正极集电体21A和正极活性物质层21B相似的构造。在负极34中,例如,将负极活性物质层34B设置在负极集电体34A的两面上,其具有与负极集电体22A和负极活性物质层22B相似的构造。另外,隔膜35具有与隔膜23相似的构造。

[0118] 电解质层36是其中通过高分子化合物保持电解液的电解质层,且所述电解质层36可以根据需要包含其他材料如各种添加剂。所述电解质层36是所谓的凝胶状,其优选之处在于,可以获得高离子传导率(例如,在室温下为 $1\text{mS}/\text{cm}$ 以上)且防止了电解液的液体泄漏。

[0119] 例如,所述高分子化合物可以为下列聚合物材料中的一种或两种以上。聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷和聚氟乙烯。聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯和聚碳酸酯。偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。特别地,聚偏氟乙烯或偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物是优选的,因为它们电化学稳定的。

[0120] 电解液具有与第一二次电池中的电解液相似的组成。然而,凝胶状电解质层36中的溶剂是广义的概念,其不但包括液体形式的溶剂而且还包括能够离解电解质盐的具有离子传导性的溶剂。因此,在使用具有离子传导性的高分子化合物的情况下,作为溶剂,还包含所述高分子化合物。

[0121] 应注意,可以原样使用电解液来代替其中通过高分子化合物保持电解液的凝胶状电解质层36。在这种情况下,将电解液浸渍在隔膜35中。

[0122] 在该二次电池中,例如,在充电时,由正极33放出锂离子且通过电解质层36将锂离子吸藏在负极34中。另一方面,例如,在放电时,由负极34放出锂离子且通过电解质层36将锂离子吸藏在正极33中。

[0123] 设置有凝胶状电解质层36的二次电池可以通过例如下述三种程序来制造。

[0124] 在第一种制造方法中,首先,通过与正极21和负极22相似的程序来制造正极33和负极34。更具体地,在正极集电体33A上形成正极活性物质层33B以制造正极33,并在负极集电体34A上形成负极活性物质层34B以制造负极34。随后,制备了包含电解液、高分子化合物和溶剂的前体溶液并将该前体溶液涂布在正极33和负极34上,随后将溶剂蒸发以形成凝胶状电解质层36。随后,将正极引线31连接至正极集电体33A,并将负极引线32连接至负极集电体34A。随后,利用其间的隔膜35,将利用电解质层36形成的正极33和负极34进行层压并卷绕,然后,将保护带37粘附至其最外周,由此制造卷绕电极体30。最后,将卷绕电极体30夹在两片膜状外部构件40之间,然后诸如通过热熔融结合将所述外部构件40的外边缘相互粘合以密封卷绕电极体30。此时,将接触膜41插入到正极引线31与外部构件40之间和负极引线32与外部构件40之间。由此,完成了图4和图5中所示的二次电池。

[0125] 在第二种制造方法中,首先,将正极引线31连接至正极33,并将负极引线32连接至

负极34。随后,利用其间的隔膜35对正极33和负极34进行层压并卷绕,然后,将保护带37粘附至其最外周以制造作为卷绕电极体30的前体的卷绕体。然后,将所述卷绕体夹在两片膜状外部构件40之间,随后诸如通过热熔融结合将除了一边上的外周边缘之外的其剩余外周边缘相互粘合,从而将卷绕体容纳在袋状外部构件40内部。随后,制备包含电解液、作为高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂以及根据需要的其他材料如聚合抑制剂的电解质组合物以将其注入到袋状外部构件40的内部,随后诸如通过热熔融结合将所述外部构件40的开口密封。最后,对所述单体进行热聚合以提供高分子化合物,由此形成凝胶状电解质层36。由此,完成了二次电池。

[0126] 在第三种制造方法中,首先,与第二种制造方法中相同地形成卷绕体以将其容纳在袋状外部构件40的内部,不同之处在于,使用将高分子化合物涂布在其两面上的隔膜35。待涂布在隔膜35上的高分子化合物可以为例如具有偏二氟乙烯作为成分的聚合物(诸如均聚物、共聚物和多元共聚物),且更具体地,可以为诸如:聚偏氟乙烯;具有偏二氟乙烯和六氟丙烯作为成分的二元共聚物;以及具有偏二氟乙烯、六氟丙烯和三氟氯乙烯作为成分的三元共聚物。应注意,除了上述具有偏二氟乙烯作为成分的聚合物之外,所述高分子化合物还可以包含其他一种或两种以上高分子化合物。于是,制备了电解液以将其注入到外部构件40的内部,然后,诸如通过热熔融结合将外部构件40的开口密封。最后,在对其施加重物的同时对外部构件40进行加热以通过高分子化合物将隔膜35紧密粘附至正极33和负极34。由此,将电解液浸渍在高分子化合物中,并使所述高分子化合物凝胶化以形成电解质层36。由此,完成了二次电池。

[0127] 在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,更加抑制了电池膨胀。另外,与第二种制造方法相比,作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等几乎不残留在电解质层36中。由此,很好地控制了高分子化合物的形成步骤。因此,可以在正极33与电解质层36之间、在负极34与电解质层36之间以及在隔膜35与电解质层36之间获得充分的紧密粘附性能。

[0128] 根据第二二次电池,正极活性物质层33B具有与正极活性物质层21B相似的构造。因此,可以以与第一二次电池相似的原因提高充放电特性。

[0129] [3. 第三二次电池(锂金属二次电池)]

[0130] 应注意,根据本实施方式的二次电池适用于其中负极22的容量通过锂金属的析出和溶解来表示的锂金属二次电池。第三二次电池具有与第一二次电池相似的构造且通过与其相似的程序制造,不同之处在于,通过锂金属来构造负极活性物质层22B。

[0131] 该二次电池使用锂金属作为负极活性物质以由此使得可以实现高能量密度。从组装时可以已经存在负极活性物质层22B。然而,负极活性物质层在组装时可以不存在且可以通过在充电时析出的锂金属形成。另外,负极活性物质层22B还可以用作集电体以消除负极集电体22A。

[0132] 在该二次电池中,例如,在充电时,锂离子由正极21放出且通过浸渍在隔膜23中的电解液而作为锂金属析出在负极集电体22A的表面上。另一方面,例如,在放电时,锂金属作为锂离子而由负极活性物质层22B溶出,其通过浸渍在隔膜23中的电解液而被吸藏在正极21中。

[0133] 根据第三二次电池,正极活性物质层33B也具有与正极活性物质层21B相似的构造。因此,可以以与第一二次电池相似的原因提高充放电特性。当然,第三二次电池并不限

于针对第一二次电池所描述的圆筒型,且可以适用于针对第二二次电池所描述的层压膜型。

[0134] 实施例

[0135] 然后,将详细地描述本发明的实施例。

[0136] (实验例1-1至1-20)

[0137] 通过下述程序制造了图6中所示的硬币型锂金属二次电池。该二次电池是其中通过隔膜53和垫圈56来嵌塞在其中容纳正极51的外壳54和在其中容纳负极52的外罩(exterior cup)55的二次电池。

[0138] 首先,制造正极51。起初,将碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、氧化锰( $\text{MnO}_2$ )和氧化镍( $\text{NiO}$ )称重,使得它们具有预定的摩尔比,然后使用球磨机将它们混合。然后,在 $800^\circ\text{C}$ 的温度下在大气下将混合物焙烧10小时,之后进行冷却。然后,使用球磨机将所述混合物再次混合,随后在 $700^\circ\text{C}$ 的温度下在大气下将其焙烧10小时,从而获得锂镍锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )作为高压运行正极材料。然后,将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、作为正极导电剂的乙炔黑(无定形碳材料)和黑铅(结晶性碳材料)以及作为正极粘结剂的聚偏氟乙烯混合以提供正极混合物。在这种情况下,如表1至表5中所示设定无定形碳材料和结晶性碳材料的面间距、比表面积和含量。作为结晶性碳材料的黑铅通过如下获得:在 $1000^\circ\text{C}$ 至 $2800^\circ\text{C}$ 的温度下对作为原料的石油沥青进行焙烧,并改变其焙烧温度以控制面间距。关于正极活性物质、正极导电剂和正极粘结剂的混合比率(质量比率),正极粘结剂的比率为2.5质量百分数且恒定,并且剩余的比率由正极活性物质和正极导电剂分配。即,正极活性物质的比率是从总数中减去正极导电剂和正极粘结剂的比率的剩余比率。然后,将正极混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中以提供糊状正极混合物浆料。然后,将所述正极混合物浆料涂布在由铝箔( $15\mu\text{m}$ 厚)构成的正极集电体51A上,随后使用辊压机进行压缩成形以形成正极活性物质层51B。最后,将用正极活性物质层51B形成的正极集电体51A冲孔成具有15mm直径的小球(片, pellet)。

[0139] 然后,作为溶剂,将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)混合,然后,将作为电解质盐的六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶解以制备电解液。在这种情况下,溶剂的混合比(质量比)为EC:DMC=1:1,且所述电解质盐对所述溶剂的含量为 $1\text{mol/kg}$ 。

[0140] 最后,利用其间的由微孔聚丙烯膜( $20\mu\text{m}$ 厚)构成的隔膜53对正极51和负极52(小球状锂金属板)进行层压,随后将所得物容纳在外壳54中。然后,将电解液浸渍在隔膜53中,随后通过垫圈56覆盖并嵌塞外罩55。由此,完成了硬币型二次电池。

[0141] 对根据实验例1-1至1-20的二次电池进行充放电特性(容量保持率)的检验。由此获得了表1至表5中所示的结果。

[0142] 在确定容量保持率时,在 $45^\circ\text{C}$ 的气氛下进行两次充放电循环以测量放电容量,随后在相同气氛下重复充放电直至循环总数达到50次循环以测量放电容量。根据该结果,计算了容量保持率( $\%$ )=(在第50次循环中的放电容量/在第二次循环中的放电容量) $\times 100$ 。在这种情况下,以 $0.3\text{mA}$ 的电流进行充电直至电压达到 $4.95\text{V}$ ,并在相同的电压下继续进行充电直至电流达到 $0.03\text{mA}$ (恒流恒压充电),随后以 $0.3\text{mA}$ 的电流进行恒流放电直至电压达到 $3\text{V}$ 。

[0143] 表1



[0144] 正极活性物质:LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0145]

表 1	无定形碳材料		结晶性碳材料			容量保持率 (%)
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	面间距 (nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	
实验例 1-1	40	2.5	0.340	2	2.5	53
实验例 1-2	50					65
实验例 1-3	80					68
实验例 1-4	100					60
实验例 1-5	120					48

[0146] 表2

[0147] 正极活性物质:LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0148]

表 2	无定形碳材料		结晶性碳材料			容量保持率 (%)
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	面间距 (nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	
实验例 1-6	80	0.3	0.340	2	2.5	51
实验例 1-7		0.5				64
实验例 1-3		2.5				68
实验例 1-8		5				61
实验例 1-9		6				52

[0149] 表3

[0150] 正极活性物质:LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0151]

表 3	无定形碳材料		结晶性碳材料			容量保持率 (%)
	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	含量(质量%)	面间距(nm)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	含量(质量%)	
实验例 1-10	80	2.5	0.340	0.5	2.5	54
实验例 1-11				1		62
实验例 1-3				2		68
实验例 1-12				5		60
实验例 1-13				7		49

[0152] 表4

[0153] 正极活性物质:LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0154]

表 4	无定形碳材料		结晶性碳材料			容量保持率 (%)
	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	含量(质量%)	面间距(nm)	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	含量(质量%)	
实验例 1-14	80	2.5	0.340	2	0.3	54
实验例 1-15					0.5	61
实验例 1-3					2.5	68
实验例 1-16					5	60
实验例 1-17					6	50

[0155] 表5

[0156] 正极活性物质:LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0157]

表 5	无定形碳材料		结晶性碳材料			容量保持率(%)
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	面间距 (nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	
实验 例 1-18	80	2.5	0.336	2	2.5	53
实验 例 1-3			0.340			68
实验 例 1-19			0.343			60
实验 例 1-20			0.344			54

[0158] 在其中将LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>用作正极活性物质的情况下,优化了无定形碳材料的比表面积和含量以及结晶性碳材料的面间距、比表面积和含量,由此增加了容量保持率。优化的范围如下:对于无定形碳材料,比表面积=50m<sup>2</sup>/g至100m<sup>2</sup>/g且含量=0.5质量%至5质量%。另外,对于结晶性碳材料,面间距=0.340nm至0.343nm,比表面积=1m<sup>2</sup>/g至5m<sup>2</sup>/g,且含量=0.5质量%至5质量%。

[0159] (实验例2-1至2-4)

[0160] 进行与实验例1-1至1-20相似的程序,不同之处在于,将锂铬锰复合氧化物(LiCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>)或锂钴磷酸盐化合物(LiCoPO<sub>4</sub>)用于正极活性物质。在这些情况下,如表6和表7中所示设置无定形碳材料和结晶性碳材料的面间距、比表面积和含量。在获得LiCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>中,将氢氧化锂(LiOH)、MnO<sub>2</sub>和氧化铬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合。另一方面,在获得LiCoPO<sub>4</sub>中,将Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、氧化钴(CoO)和磷酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)混合。不同于此的程序与其中获得LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>的情况相似。

[0161] 对根据实验例2-1至2-4的二次电池进行充放电特性的检验(初始效率)。由此获得了表6和表7中所示的结果。

[0162] 在确定初始效率中,在25℃的气氛下进行充电以测量充电容量,随后在相同气氛下进行放电以测量放电容量。根据该结果,计算了初始效率(%)=(放电容量/充电容量)×100。在这种情况下,以0.3mA的电流进行充电直至电压达到5.1V,并在相同的电压下继续进行充电直至电流达到0.03mA(恒流恒压充电),随后以0.3mA的电流进行恒流放电直至电压达到3V。

[0163] 表6

[0164] 正极活性物质:LiCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

[0165]

表 6	无定形碳材料		结晶性碳材料			初始效率 (%)
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	面间距 (nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	
实验例 2-1	80	2.5	0.336	2	2.5	53
实验例 2-2			0.340			65

[0166] 表7

[0167] 正极活性物质:LiCoPO<sub>4</sub>

[0168]

表 7	无定形碳材料		结晶性碳材料			初始效率 (%)
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	面间距(nm)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	含量 (质量%)	
实验例 2-3	80	2.5	0.336	2	2.5	58
实验例 2-4			0.340			70

[0169] 在其中将LiCr<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>或LiCoPO<sub>4</sub>用作正极活性物质的情况中,也获得了与使用LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>的情况相似的结果。

[0170] 从上述表1至表7中的结果确认了,在将高压运行正极材料用作正极活性物质的情况下,当作为正极导电剂的无定形碳材料和结晶性碳材料的面间距、比表面积和含量在标准化范围内时,提高了充放电特性。

[0171] 应注意,为了简化实验例的内容,在上述实施例中描述了将锂金属用于负极的情况(锂金属二次电池)。然而,在其中将材料如碳材料和金属材料用于负极活性物质(锂离子二次电池)的情况中,也应获得相似的结果。这是因为,在本发明中,在正极构造的条件中存在特征(正极活性物质的种类,以及正极导电剂的种类和性能),且基于所述特征实现了本发明的运行(操作)和效果。因此,在其中使用碳材料或金属材料的情况下,与使用锂金属的情况相比,诸如容量保持率的绝对值可以变化,但是应必然实现由此提高充放电特性的本发明效果。

[0172] 尽管参考所述实施方式和实施例在上文中描述了本发明,但是本发明不限于所述实施方式和实施例中所述的模式,而是可以以各种方式进行修改。例如,负极的容量可包括源自锂离子的吸藏和放出的容量以及源自锂金属的析出和溶解的容量,且可以由所述容量的总和表示。在这种情况下,将能够吸藏和放出锂离子的负极材料用于负极活性物质,并将负极材料的可充电容量设定为小于正极的放电容量。

[0173] 另外,电池的结构可以为诸如角型和纽扣型,且电池装置的结构可以为诸如层压结构。

[0174] 另外,电极反应物质的元素可以为另一种1族元素如钠(Na)和钾(K),可以为2族元素如镁和钙,或者可以为其他轻金属如铝。本发明的效果应该在不依赖于电极反应物质的

元素种类的情况下实现。因此,即使当改变其种类时,也可以实现相似的效果。

[0175] 另外,尽管关于从根据实施例的结果得到的标准化范围已经对无定形碳材料的面间距进行了描述,但是其描述不完全否定面间距可能在上述范围外的可能性。即,上述标准化范围基本上是在实现本发明效果中特别优选的范围。因此,面间距可以在特定程度上偏离上述范围,只要实现了本发明的效果即可。这对于无定形碳材料和结晶性碳材料的比表面积和含量同样如此。

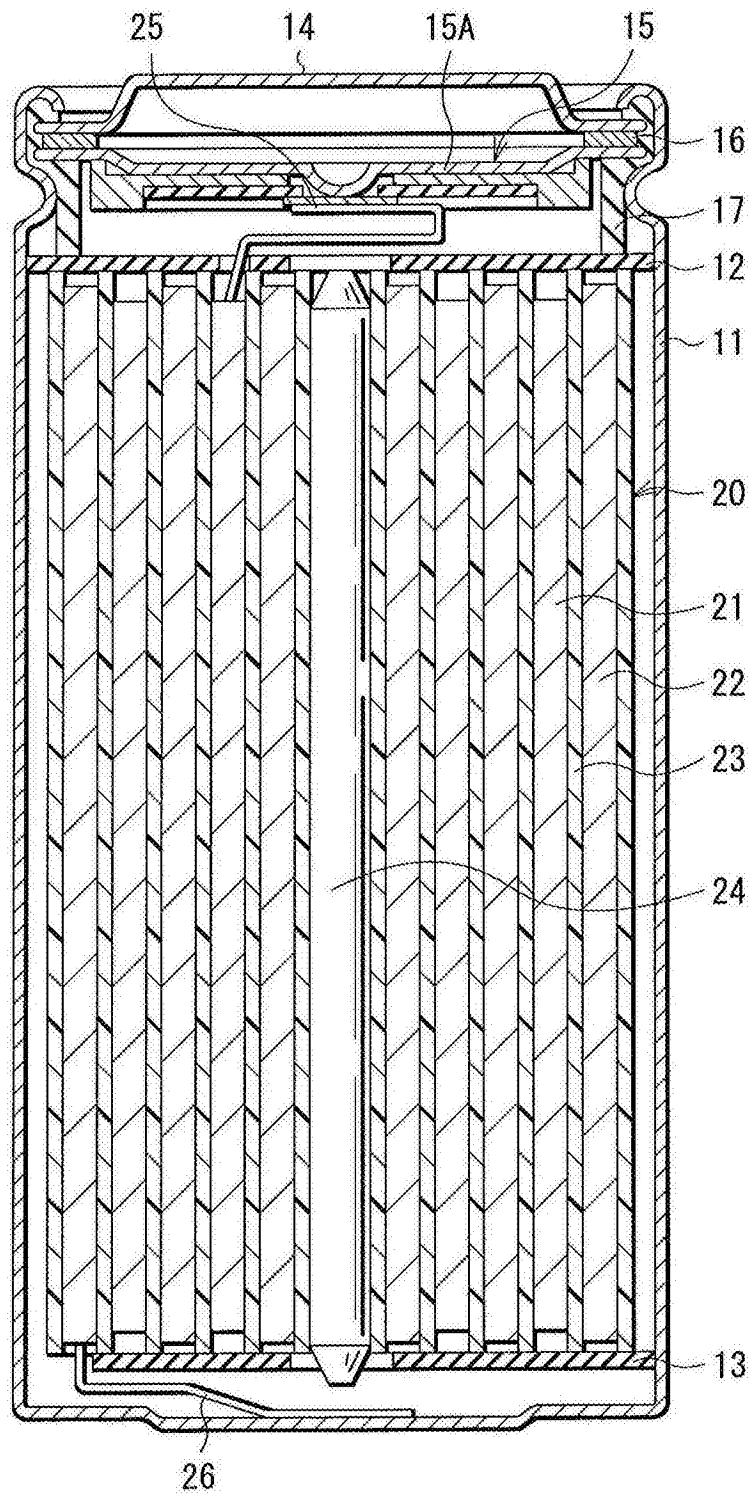


图1

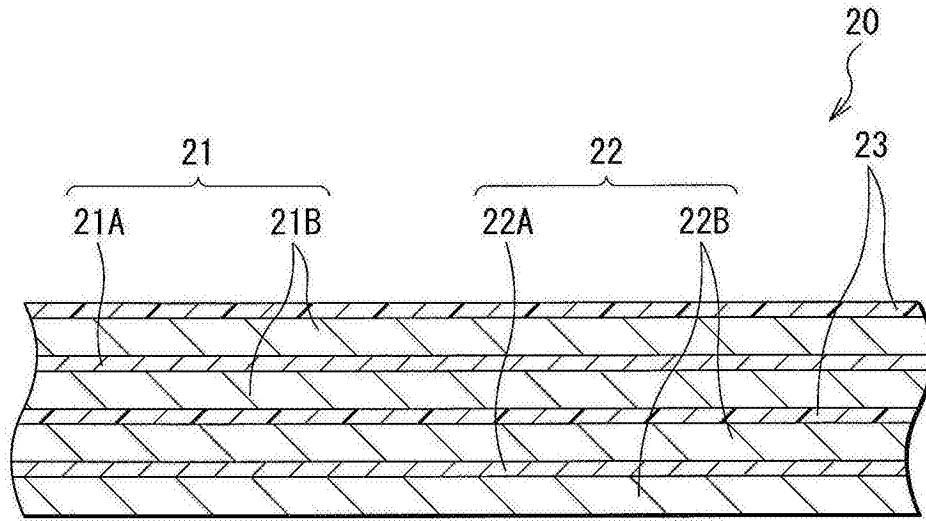


图2

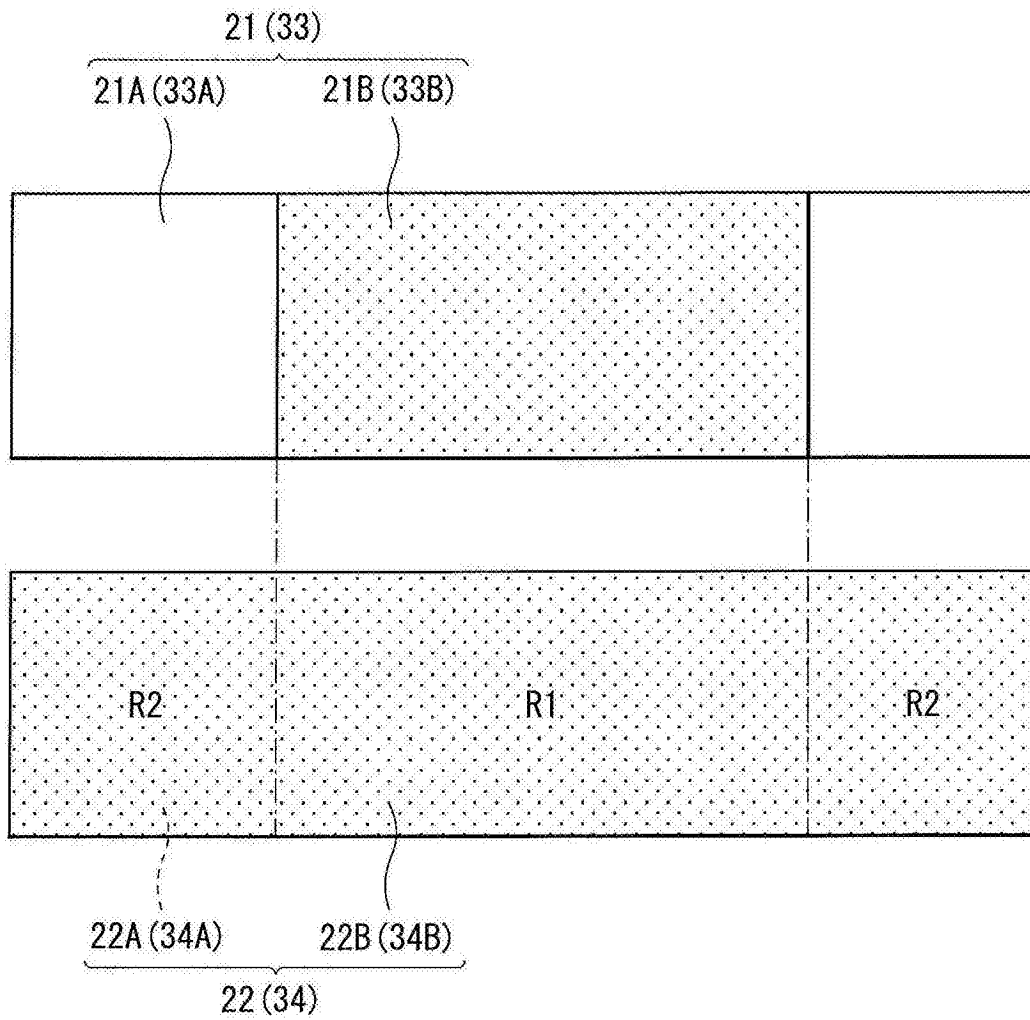


图3

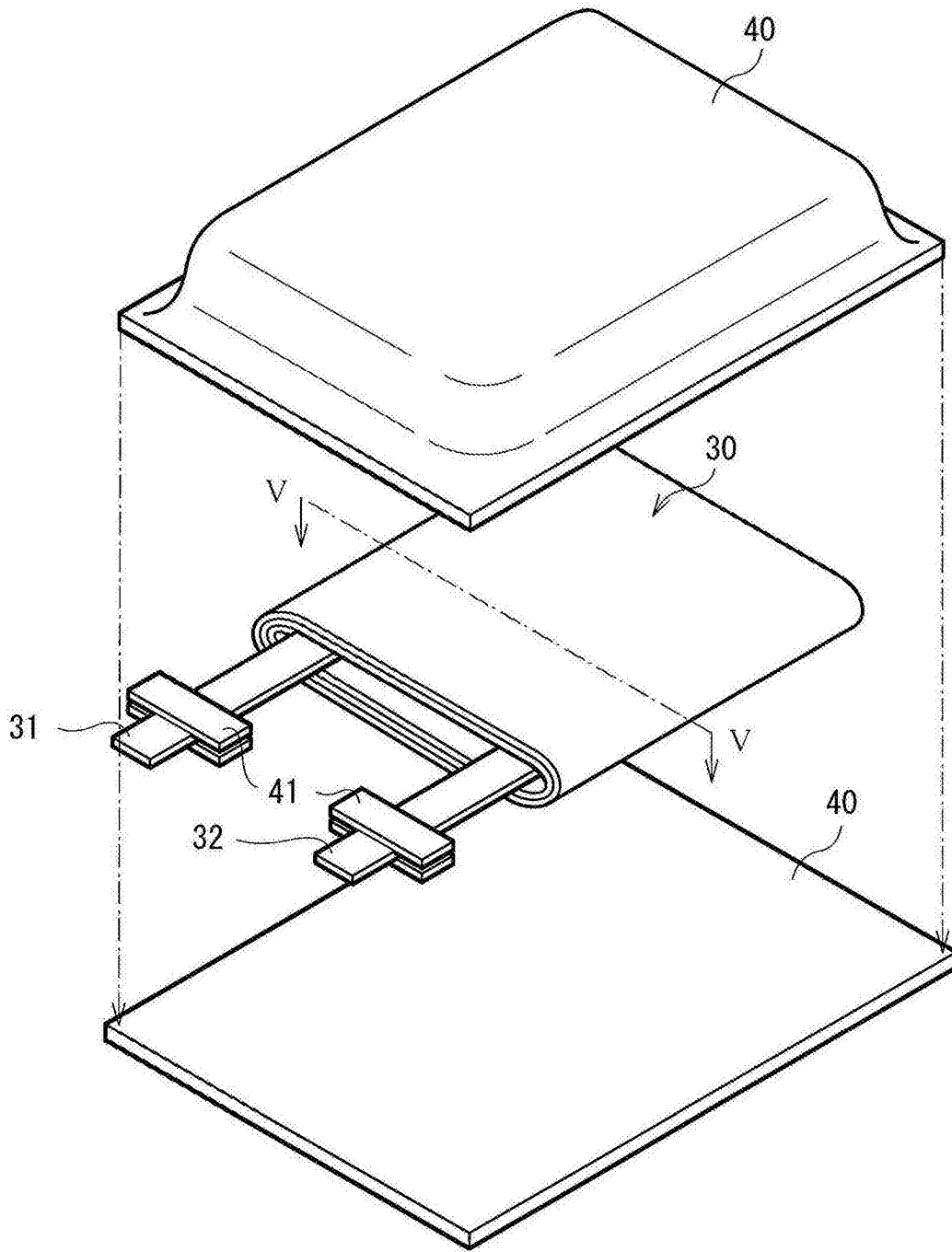


图4



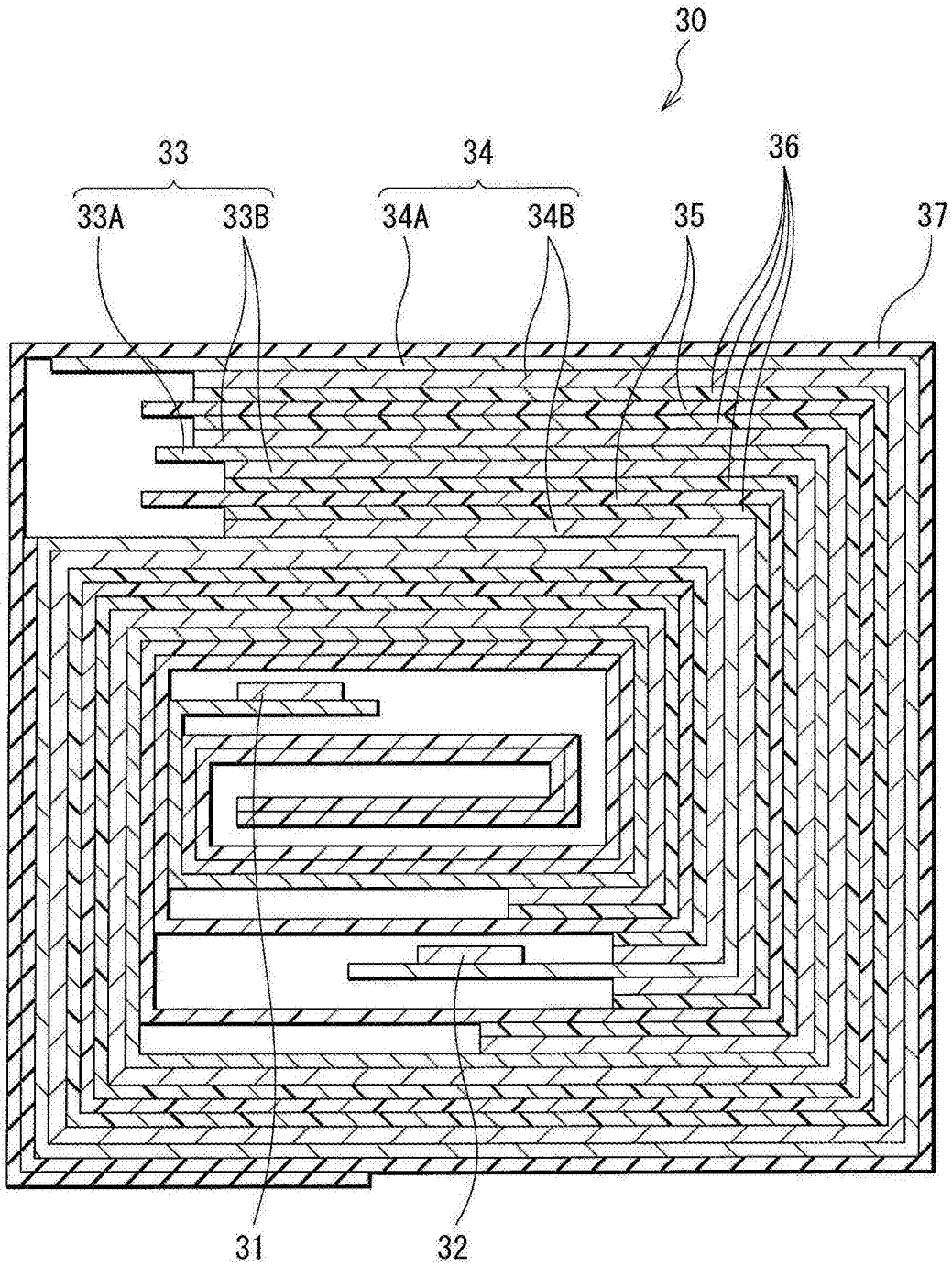


图5

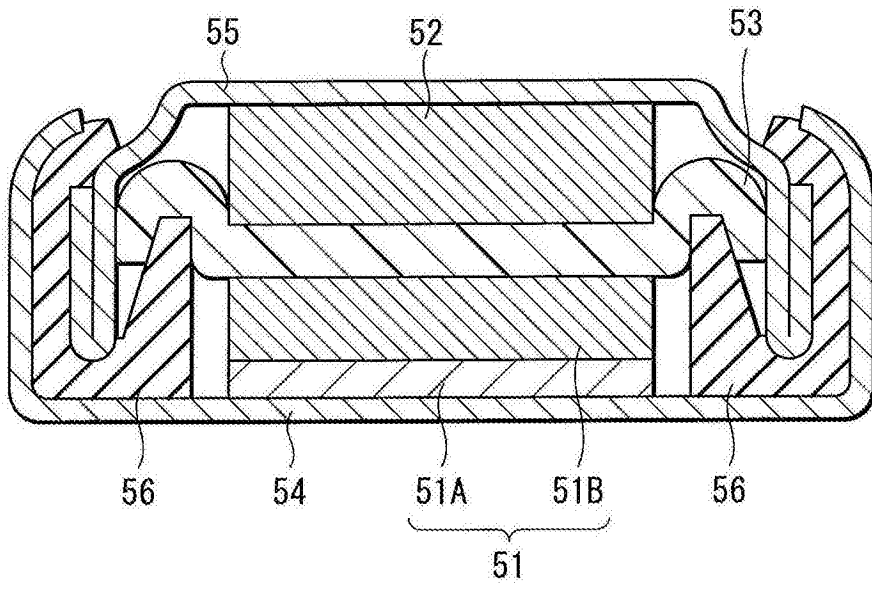


图6