



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103367709 B

(45)授权公告日 2016.12.28

(21)申请号 201310095260.7

(22)申请日 2013.03.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103367709 A

(43)申请公布日 2013.10.23

(30)优先权数据  
2012-082195 2012.03.30 JP

(73)专利权人 索尼公司  
地址 日本东京

(72)发明人 松井贵昭 增子彩 松下忠史  
石井武彦

(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 余刚 张英

(51)Int.Cl.

H01M 4/133(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

C01B 31/04(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 1906780 A,2007.01.31,

CN 1906780 A,2007.01.31,

US 2007/0178376 A1,2007.08.02,

CN 102067363 A,2011.05.18,

JP 2011-243567 A,2011.12.01,

WO 2009/104681 A1,2009.08.27,

审查员 刘沛

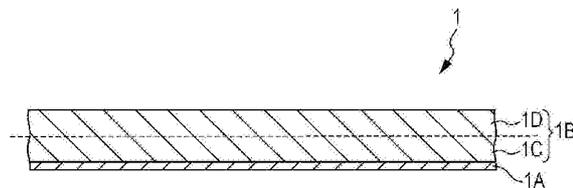
权利要求书2页 说明书25页 附图11页

(54)发明名称

电池、用于电池的负极、电池组、电子装置以及电动车辆

(57)摘要

本发明提供了电池、用于电池的负极、电池组、电子装置以及电动车辆。所述电池包括：正极；负极，其中在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层；以及电解质。负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为50μm以上且100 μm以下，并且在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的所述层的厚度的1/2的负极活性物质层中，表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A为100以上且500以下。



1. 一种电池,包括:

正极;

负极,其中在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层;以及

电解质,

其中所述负极集电体的每一个表面的所述负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且

在从所述负极集电体直到在所述负极活性物质层的表面方向中所述负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的所述负极活性物质层中,表示为通过X射线衍射法测量的碳002面的峰值强度比碳110面的峰值强度的比率的取向度A为100以上且500以下,

其中取向度B比所述取向度A的比率为1.5以上且2.0以下,其中在整个负极活性物质层中,所述取向度B表示为通过X射线衍射法测量的碳002面的峰值强度比碳110面的峰值强度的比率。

2. 根据权利要求1所述的电池,其中,在整个负极活性物质层中,所述取向度B为150以上且1000以下。

3. 根据权利要求1所述的电池,其中,在从所述负极集电体直到在所述负极活性物质层的表面方向中的层厚度的 $1/2$ 的所述负极活性物质层中,表示为孔体积B[m $l/g$ ]比孔体积A[m $l/g$ ]的比率的孔体积比率为1.4以上且3.4以下,所述孔体积A[m $l/g$ ]在通过压汞仪测量的孔径的 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下的范围内,并且所述孔体积B[m $l/g$ ]在所述孔径的 $0.4\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。

4. 根据权利要求1所述的电池,其中,所述负极活性物质层的体积密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

5. 根据权利要求1所述的电池,其中,所述负极活性物质层中包含的粘结剂是丁苯橡胶。

6. 根据权利要求1所述的电池,其中,所述负极活性物质还包含难石墨化碳。

7. 一种用于电池的负极,其中,在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层,

所述负极集电体的每一个表面的所述负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且

在从所述负极集电体直到在所述负极活性物质层的表面方向中所述负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的所述负极活性物质层中,表示为通过X射线衍射法测量的碳002面的峰值强度比碳110面的峰值强度的比率的取向度A为100以上且500以下,

其中取向度B比所述取向度A的比率为1.5以上且2.0以下,其中在整个负极活性物质层中,所述取向度B表示为通过X射线衍射法测量的碳002面的峰值强度比碳110面的峰值强度的比率。

8. 一种电池组,包括:

根据权利要求1所述的电池;

控制所述电池的控制单元;以及

容纳所述电池的外部主体。

9. 一种电子装置,包括根据权利要求1所述的电池,并且从所述电池接收电力供应。
10. 一种电动车辆,包括:  
根据权利要求1所述的电池;  
转换装置,从所述电池接收电力供应由此将接收的电力转换成车辆的驱动力;以及  
控制装置,基于关于所述电池的信息进行用于车辆控制的信息处理。
11. 一种电力存储装置,包括根据权利要求1所述的电池,并且将电力供应至与所述电池连接的电子装置。
12. 根据权利要求11所述的电力存储装置,还包括:  
电力信息控制装置,用于经由网络将信号传输至另一装置并且从另一装置接收信号,  
其中,基于由所述电力信息控制装置接收的信息进行所述电池的充电和放电控制。
13. 一种电力系统,从根据权利要求1所述的电池接收电力供应,或者将电力从发电装置或电力网供应至所述电池。

## 电池、用于电池的负极、电池组、电子装置以及机动车辆

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池和用于电池的负极。此外，本发明涉及使用电池的电池组、电子装置、机动车辆、电力存储装置和电力系统。

### 背景技术

[0002] 近年来，随着诸如移动电话、摄像机、膝上型个人计算机等的便携式电子信息装置的普及，已经实现了这些装置的高性能、小型化和重量降低。作为装置的电源，使用了一次性原电池或可再利用的二次电池，但是对非水电解质电池，尤其是锂离子二次电池的需求增加，这是因为其性能、尺寸、重量、成本等的良好的整体平衡。此外，随着逐步实现了这样的装置的另外的高性能、小型化等，甚至关于非水电解质电池诸如锂离子二次电池期望新的高能量密度。

[0003] 在由锂离子二次电池表示的二次电池中，石墨材料被广泛用作负极活性物质，并且因为需要高容量，在石墨材料中，可以使用具有大理论容量的天然石墨或具有与天然石墨相同形式的人造石墨。

[0004] 在日本未审查专利申请公开号8-180869中，在使用纤维状碳作为负极活性物质时，描述了一种使用电极来解决由于显著高的取向性而引起的结构各向异性强，并且由于取决于方向嵌入的不同可能性而引起的容量并不增加的缺陷的方法。具体地，描述了其中可以使用碳质材料来提供二次电池的电极的方法，所述碳质材料具有不大于5mm的平均长度并且可由具有 $70\% \leq P \leq 85\%$ 的取向度P和通过X射线衍射的 $13\text{\AA} \leq L_c \leq 20\text{\AA}$ 的结晶厚度 $L_c$ 的碳本体(carbon body)获得。因此，可以实现具有高容量的二次电池。

[0005] 在日本未审查专利申请公开号2006-286427中，描述了一种用于非水电解质二次电池的电极板，其包括在集电体的至少一个表面上的两个或更多个电极活性物质层和一个或多个导电层，并且具有通过交替层压电极活性物质层和导电层而构造的能够进行充电和放电的层压结构。在用于非水电解质二次电池的电极板中，每个导电层是具有空隙的离子可透过多孔物质，并且与集电体直接导电(导通)或者通过其他导电层与集电体间接导电(导通)。因此，每单位面积电极的活性物质的量可能增加，而不会降低输出特性，并且电极板的重量能量密度和体积能量密度可能会提高。因此，可以降低集电体和隔膜的数量，由此降低材料成本。

[0006] 在日本未审查专利申请公开号2003-68301中，描述了一种使用包括负极混合物层的负极以便解决当使用鳞片状石墨颗粒时电池的负荷特性劣化的问题的方法，所述负极混合物层包含平均圆度为至少0.93的石墨颗粒作为负极活性物质和其他石墨颗粒。描述了一种提供具有优异的负荷特性的非水电解质二次电池的方法，其中通过负极混合物层的X射线衍射获得的石墨颗粒的取向度为至少0.001。

[0007] 此外，在日本未审查专利申请公开号2009-238584中，描述了一种使用碳颗粒的负极，所述碳颗粒具有0.6至0.9的颗粒截面的圆度、通过X射线衍射测量获得的 $3.38\text{\AA}$ 以下的石墨晶体的层间距离 $d(002)$ 、以及 $500\text{\AA}$ 以上的在C轴方向上的结晶尺寸 $L_c(002)$ 。在日

本未审查专利申请公开号2009-238584中,描述了一种在负极中使用碳颗粒从而获得高容量和优异的循环特性的电池的方法,在该碳颗粒中,通过X射线衍射测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率为600以下。

### 发明内容

[0008] 然而,在相关技术的负极中,除了鳞片状天然石墨会易于在电极的纵向方向上取向的问题以外,在循环中随时间变化负极的稳定性仍然不足,因此有必要实现电极的长寿命。尤其是,当负极活性物质层的厚度比相关技术中的厚度更厚以便实现电极的高容量时,循环特性可能会更显著劣化。关于这些问题,在上述专利文献中披露的技术中,稳定性依然保持不足。

[0009] 根据本发明的实施方式,提供了一种电池,包括:正极;负极,其中在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层;以及电解质,其中负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中,表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A为100以上且500以下。

[0010] 根据本发明的另一个实施方式,提供了一种用于电池的负极,其中在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层,负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中,表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A为100以上且500以下。

[0011] 根据本发明的又一个实施方式,提供了一种包括上述电池的电池组、电子装置、机动车辆、电力存储装置(electricity storage apparatus)和电力系统。

[0012] 在本发明中,在其中负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下的负极中,在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中包含天然石墨的碳材料的取向度可以被用作预定值。因此,可以确保电池反应性易于劣化的内部负极活性物质层中的导电性。

[0013] 根据本发明,可以获得具有高循环特性的电池和在循环中随着时间变化具有高稳定性的用于电池的负极。此外,可以获得具有包括高循环特性的电池的电池组、电子装置、机动车辆、电力存储装置和电力系统。

### 附图说明

[0014] 图1是示出了根据本发明第一实施方式的负极的第一构造例的截面图;

[0015] 图2A和2B是示出了根据本发明第一实施方式的负极的负极活性物质层的X射线衍射的测量结果的图;

[0016] 图3是示出了根据本发明第二实施方式的孔体积相对于通过利用压汞仪(mercury porosimeter)测量负极的负极活性物质层而获得的孔径的图;

[0017] 图4是示出了根据本发明第二实施方式的圆柱形电池的第一构造例的截面图;

[0018] 图5是示出了根据本发明第二实施方式的圆柱形电池的电极层压结构的第一构造例的截面图；

[0019] 图6是示出了根据本发明第三实施方式的薄型电池的第一构造例的分解透视图；

[0020] 图7是示出了根据本发明第三实施方式的薄型电池的第一构造例的截面图；

[0021] 图8A至8C是示出了根据本发明第三实施方式的薄型电池的其他构造例的分解透视图；

[0022] 图9是示出了根据本发明第四实施方式的硬币型电池的第一构造例的截面图；

[0023] 图10是示出了根据本发明第五实施方式的电池组的电路构造例的框图；

[0024] 图11是示出了根据本发明第六实施方式的用于房屋的电力存储系统的实例的示意图；

[0025] 图12是示出了根据本发明第六实施方式的采用串联混合动力系统的混合车辆的构造的实例的示意图；以及

[0026] 图13A和13B是示出了根据本发明的实施方式的负极活性物质层的XRD测量方法的说明图。

## 具体实施方式

[0027] 在下文中,将描述本发明的优选实施方式(下文中,称作“实施方式”)。此外,将如下进行描述。

[0028] 1. 第一实施方式(本发明的负极的实例)

[0029] 2. 第二实施方式(使用本发明的负极的圆柱形电池的实例)

[0030] 3. 第三实施方式(使用本发明的负极的薄型电池的实例)

[0031] 4. 第四实施方式(使用本发明的负极的硬币型电池的实例)

[0032] 5. 第五实施方式(使用本发明的电池的电池组的实例)

[0033] 6. 第六实施方式(使用本发明的电池的电力存储系统等的实例)

[0034] 1. 第一实施方式

[0035] 在第一实施方式中,将描述本发明的用于电池的负极。

[0036] (1-1)用于电池的负极的构造

[0037] 作为本发明的用于电池的负极的负极1具有其中负极活性物质层1B设置在具有一对彼此面对的表面的负极集电体1A的一个表面或两个表面上的结构。负极集电体1A由诸如(Cu)箔等的金属箔制成。负极1可以连接至负极集电体1A。

[0038] 负极活性物质层1B可以被构造成包括能够嵌入和脱嵌锂的一种或两种以上负极材料作为负极活性物质,并且本发明的负极活性物质包含天然石墨。

[0039] 负极活性物质层1B可以被构造成包含例如负极活性物质以及如果需要的粘结剂和导电材料。作为粘结剂,可以使用树脂材料如聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈(PAN)、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)等,以及选自主要由这些树脂材料组成的共聚物中的至少一种。作为导电材料,例如,可以使用碳材料如炭黑或纤维状碳。

[0040] 能够与天然石墨一起可用作负极活性物质、并且能够嵌入和脱嵌锂的的负极材料的实例包括碳材料如难石墨化碳、易石墨化碳、石墨、热解碳、焦炭、玻璃化碳、有机高分子化合物烧结材料、碳纤维和活性炭。在它们之中,焦炭的实例包括沥青焦炭、针状焦炭、和石

油焦炭。如本文提及的有机高分子化合物烧结材料是通过在适当的温度下将如酚醛树脂和呋喃树脂的高分子材料进行烧结通过碳化而获得的材料,并且其一部分被分类为难石墨化碳或易石墨化碳。这样的碳材料是优选的,因为在充放电时产生的晶体结构的变化非常小,可获得高充放电容量,并且可获得满意的循环特性。而且,难石墨化碳是优选的,因为可获得优异的循环特性。而且,具有低充放电电位的材料,特别是具有接近于锂金属的充放电电位的材料是优选的,因为可以易于实现电池的高能量密度。

[0041] 能够嵌入和脱嵌锂并且能够与天然石墨一起使用的负极材料的实例还包括能够嵌入和脱嵌锂并且包含选自由金属元素和半金属元素构成的组中的至少一种成员作为构成元素的材料。这是因为通过使用这种材料,可获得高能量密度。特别是,这样的材料与天然石墨的联合使用是更优选的,因为不仅可以获得高能量密度,而且还可以获得优异的循环特性。这种负极材料可以是金属元素或半金属元素的单质、合金或化合物。并且,负极材料可以是在其至少部分中具有这样的相中的一种或两种以上的电极材料。此外,在本发明中,合金包括除了由两种以上金属元素构成的合金之外的包含至少一种金属元素和至少一种半金属元素的合金。而且,负极材料可以包括非金属元素。其结构的实例包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、和其中的两种以上共存的结构。

[0042] 构成这种负极材料的金属元素或半金属元素的实例包括例如镁(Mg)、硼(B)、铝(Al)、钛(Ti)、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)和铂(Pt)。它们可以是结晶的或非晶态的。

[0043] 其中,包含属于短周期型周期表的4B族的金属元素或半金属元素作为构成元素的材料是优选的,以及包含硅(Si)和锡(Sn)中的至少一种作为构成元素的材料特别优选作为这种负极材料。这是因为硅(Si)和锡(Sn)具有大的嵌入和脱嵌锂的能力,并且可获得高能量密度。作为具有硅(Si)和锡(Sn)中的至少一种的负极材料,例如,可以给出硅的单质、合金、和化合物,锡(Sn)的单质、合金、和化合物,或至少具有它们中的一种或两种以上相的一部分的材料。

[0044] 锡(Sn)的合金的实例包括包含选自由硅(Si)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)和铬(Cr)组成的组中的至少一种成员作为除了锡(Sn)的第二构成元素的合金。硅(Si)的合金的实例包括包含选自由锡(Sn)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)和铬(Cr)组成的组中的至少一种成员作为除了硅(Si)的第二构成元素的合金。

[0045] 锡(Sn)的化合物或硅(Si)的化合物的实例包括包含氧(O)或碳(C)的化合物,并且除了锡(Sn)或硅(Si)之外,这些化合物还可以包含上述第二构成元素。

[0046] 其中,包含锡(Sn)、钴(Co)和碳(C)作为构成元素并且碳的含量为9.9质量%以上且不大于29.7质量%且钴(Co)相对于锡(Sn)和钴(Co)的总和的比例为30质量%以上且不大于70质量%的含SnCoC材料优选作为这种负极材料。这是因为在上述组成范围内,不仅可以获得高能量密度,而且还可以获得优异的循环特性。

[0047] 如果需要,这种含SnCoC材料还可以包含其他构成元素。作为这样的其他构成元素,例如,硅(Si)、铁(Fe)、镍(Ni)、铬(Cr)、铟(In)、铌(Nb)、锗(Ge)、钛(Ti)、钼(Mo)、铝(Al)、磷(P)、镓(Ga)、或铋(Bi)是优选的,并且可以包含这些元素中的两种以上。这是因为

可以进一步提高容量或循环特性。

[0048] 此外,该含SnCoC材料具有包含锡(Sn)、钴(Co)、和碳(C)的相,并且优选该相具有低结晶性或非晶态结构。此外,在该含SnCoC材料中,优选的是,作为构成元素的金属元素或半金属元素的至少一部分与作为其他构成元素的碳(C)结合。这是因为虽然可以认为由于锡(Sn)等的凝聚或结晶而引起循环特性的降低,但是当碳(C)与其他元素结合时,可以抑制这种凝聚或结晶。

[0049] 用于检查元素的结合状态的测量方法的实例包括X射线光电子能谱法(XPS)。在该XPS中,就石墨而言,在使得在84.0eV获得金(Au)原子的4f轨道(Au4f)峰的能量校正装置中,碳的1s轨道(C1s)峰出现在284.5eV。并且,就表面污染碳而言,碳的1s轨道(C1s)峰出现在284.8eV。相反,在碳元素的电荷密度高的情况下,例如,当碳与金属元素或半金属元素结合时,C1s的峰出现在小于284.5eV的区域中。即,当关于含SnCoC材料获得的C1s的复合波的峰出现在小于284.5eV的区域中时,含SnCoC材料中包含的至少部分碳与作为其它构成元素的金属元素或半金属元素结合。

[0050] 此外,在XPS测量中,例如,C1s的峰用于校正光谱能量轴。通常,由于表面污染碳存在于表面上,所以表面污染碳的C1s峰固定在284.8eV,并且该峰用作能量基准。在XPS测量中,由于获得作为包括表面污染碳的峰和含SnCoC材料中碳的峰形式的C1s的峰波形,因此通过使用例如商购软件程序进行分析,使表面污染碳的峰和含SnCoC材料中碳的峰彼此分离。在波形的分析中,存在于最低结合能量侧上的主峰的位置用作能量基准(284.8eV)。

[0051] 能够嵌入和脱嵌锂的负极材料的实例可以包括其他金属化合物或聚合物材料。其他金属化合物的实例可以包括氧化物如钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、或钒氧化物( $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ )、硫化物如硫化镍(NiS)或二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )、或锂氮化物如氮化锂( $\text{Li}_3\text{N}$ )。聚合物材料的实例可以包括聚乙炔、聚苯胺或聚吡咯。

[0052] 在本发明中,关于在图1所示的负极集电体1A上形成的负极活性物质层1B,负极活性物质层1B的厚度可以在50 $\mu\text{m}$ 以上至100 $\mu\text{m}$ 以下的范围内。因此,可以增加电池容量并且改善电池中的负极活性物质层1B的体积比率,由此改善体积效率。

[0053] 此外,在图1中,示出了其中负极活性物质层1B仅形成在负极集电体1A的一个表面上的负极1的实例,但是本发明的构造不限于此。本发明的构造可以包括其中负极活性物质层1B形成在负极集电体1A的两个表面上的负极1。在这种情况下,上述厚度范围可以适用于在负极集电体1A的一个表面上形成的负极活性物质层1B的厚度。

[0054] 在该实例中,在从负极集电体1A直到在负极活性物质层1B的表面方向中的负极活性物质层1B的厚度的1/2的负极活性物质层(适当地称作“内层1C”)中,包含作为负极材料的天然石墨的碳材料不应当过度取向于负极的纵向方向。这防止了与负极集电体1A接触的内层1C的导电性的劣化,以便防止负极集电体1A与负极活性物质层1B之间的导电性的劣化。碳材料不过度取向于负极的纵向方向,因此碳材料的边缘面易于在负极集电体1A的方向和在设置成使得面向负极1的正极(未示出)的方向上取向。结果,从边缘面的锂离子的嵌入/脱嵌顺利地进行,可以抑制电池的容量保持因子(capacity maintenance factor)的降低。此外,诸如天然石墨的碳材料被适当地取向,因此在通过负极22从正极接收锂离子之后在负极活性物质层1B中合适地进行锂扩散。

[0055] 具体地,在内层1C中,通过X射线衍射(XRD)法测量的表示为碳002面(垂直于石墨

层的面的)的峰值强度与碳110面(平行于通过由碳原子形成网络结构以扁平形状扩展的石墨层的面的)的峰值强度的比率(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A可以为100以上且500以下。

[0056] 此外,上述取向度A可以由通过以下测量条件在X射线衍射装置中测量的碳110面的峰值强度和碳002面的峰值强度而获得。

[0057] [测量条件]

[0058] 靶:Cu

[0059] X-射线输出:40kV,100mA

[0060] 测量范围: $2\theta=20^\circ$ 至 $80^\circ$

[0061] 步长角(步进角,step angle): $0.02^\circ$

[0062] 每一个步长的计数时间:3.0秒

[0063] 由于当不同于上述范围的取向度A小时,在负极1的厚度方向上包含天然石墨的碳材料的取向度A的倾斜(sloop)小,因此在通过负极22从正极接收锂离子之后在负极活性物质层1B中锂扩散变慢,因此可能降低循环特性的寿命。在负极1的表面上接收锂离子之后,锂离子在负极集电体1A的方向上(在负极活性物质层1B的厚度方向上)移动,但是当取向度A小于1.5时,从负极1的表面在负极活性物质层1B的内层1C中的取向度不存在差异,并且锂离子的扩散不能顺利进行。

[0064] 同时,当不同于上述范围的取向度A较大时,伴随在负极活性物质层1B的内层12C中的取向度A的增加,从正极的锂的扩散距离增加,从而使循环特性劣化。

[0065] 此外,除了上述构造之外,在整个负极活性物质层1B中,优选的是,通过X射线衍射法测量的表示为碳002面的峰值强度与碳110面的峰值强度的比率(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度B为150以上且1000以下。

[0066] 此外,假设上述取向度B由通过与取向度A相同的测量条件测得的碳110面的峰值强度和碳002面的峰值强度获得。另外,图2A和2B是示出了本发明的负极活性物质层1B的XRD测量结果的实例的曲线图。图2A是示出了在上述测量范围内的测量结果的图,并且图2B是上述测量范围的 $2\theta=70^\circ$ 至 $80^\circ$ 范围的测量结果的放大图。作为在图2A和2B的曲线图中所示的负极活性物质层1B的XRD测量结果,碳002面的峰值强度为360000,碳110面的峰值强度为4000,并且背底为3500。因此,通过去除背底获得的(碳002面的峰值强度)/(碳110面的峰值强度)为 $(360000-3500)/(4000-3500)=713$ ,并且取向度A被计算为713。

[0067] 取向度B大于取向度A。这意味着负极活性物质层1B包括内层1C和处于比内层1C更大崩塌的状态的表面层1D,并且整个负极活性物质层1B的取向度B大于内层1C的取向度A。通过将取向度B设定在上述范围内,在负极1的表面层12D和内层12C中以取向度形成斜率,并且在负极1的表面上接收的锂离子易于通过负极活性物质层1B的内层1C从负极1的表面扩散。

[0068] 此外,优选的是,取向度B与取向度A的比率(取向度B/取向度A)为1.5以上且2.0以下。适当地调整负极活性物质层1B的内层1C和表面层1D的取向度比率,因此,负极活性物质层1B内的锂离子可以更适当地扩散。

[0069] 而且,在内层1C中,优选的是,作为孔体积A[m<sup>l</sup>/g]和孔体积B[m<sup>l</sup>/g]的比率(孔体积B/孔体积A)的孔体积比率为1.4以上且3.4以下,所述孔体积A[m<sup>l</sup>/g]在当通过压汞仪测

量内层1C时可获得的孔径的 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下的范围内,并且孔体积B[m $l/g$ ]在其 $0.4\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。图3是示出了通过压汞仪测量的孔体积相对于负极活性物质层1B的孔径的曲线图。此处,孔体积A是主要在诸如天然石墨等的碳材料中的孔的体积,并且孔体积B是在主要碳材料和粘结剂之间形成的空隙的体积。

[0070] 当孔体积B太大时,负极活性物质层1B内的负极活性物质等之间的空隙较大,并且包含负极活性物质的颗粒的导电通路显著减少,因此循环性能会显著劣化。

[0071] 在本发明中,优选的是,适当地调节主要由诸如天然石墨等的碳材料中的孔的体积构成的孔体积A和主要由在碳材料等之间形成的空隙的体积构成的孔体积B之间的平衡。当上述孔体积比率在上述范围内时,与其中孔体积B/孔体积A在超过3.4的范围内的情况相比,负极活性物质层1B中的空隙减少,并且显著改善了包含颗粒的导电通路,因此可以显著改善循环特性。同时,当上述孔体积比率在上述范围内时,与孔体积B/孔体积A在小于1.4的范围内的情况相比,很难发生由作为负极活性物质的碳材料的颗粒的物理裂开或空隙太小引起的离子扩散的劣化,因此,可以显著抑制伴随此的循环特性的劣化。

[0072] 此外,上述孔体积比率(孔体积B/孔体积A)随着负极活性物质层1B的体积密度的降低而增加,并且随着负极活性物质层1B的体积密度的增加而降低。另一方面,当形成下面将描述的负极活性物质层1B时通过调整压制条件等,可以仅有意地改变孔体积比率,同时使得负极活性物质层1B的体积密度相同。

[0073] 此外,优选的是,负极活性物质层1B的体积密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。当体积密度小时,在上述范围之外,体积能量密度降低,同时取向度A和取向度B偏离优选范围。此外,当体积密度大时,在上述范围之外,负极活性物质层1B的崩塌性能大,并且循环特性劣化。

[0074] 此外,负极活性物质层1B的体积密度以及取向度A和取向度B具有相关性。即,负极活性物质层1B处于伴随体积密度的增加而崩塌的状态,因此取向度A和取向度B倾向于易于增加。然而,通过调节当形成负极活性物质层1B时的压制条件或者通过选择将负极活性物质层1B分成多个层的方法,可以形成尽管具有相同的体积密度但具有不同的取向度A和取向度B的负极活性物质层1B。

[0075] 1-2用于电池的负极的制造方法

[0076] [负极的制造方法]

[0077] 通过将负极混合物和粘结剂进行混合来调节负极混合物,并且通过将该负极混合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮等的溶剂中来制备糊状负极混合物浆料。接着,通过利用刮刀或棒式涂布机将该负极混合物浆料涂布到负极集电体1A上,使溶剂干燥,并且通过利用辊压机等进行压缩成型来形成负极活性物质层1B,从而制造负极1。

[0078] 在该实例中,负极活性物质层1B可以形成为使得具有至少上述厚度和取向度A。此外,优选的是,负极活性物质层1B可以被制成使得具有取向度B、取向度比率(取向度B/取向度A)、和孔体积比率(孔体积B/孔体积A)。具体地,通过如下在形成负极活性物质层1B时调整压制条件,可以改变取向度、孔体积等。

[0079] 在压制时,相应地随着压制速度减慢,负极活性物质层1B的表面层1D的崩塌程度更小,因此可以将负极活性物质层1B的取向度B控制为低。同时,当压制速度以与表面层1D相同的方式降低时,负极活性物质层1B的内层1C中的取向度A可以控制为小,但是负极活性

物质层1B的表面层1D的取向度A的降低比率会更大。因此,与整个负极活性物质层1B的取向度B的降低相比,可以将负极活性物质层1B的内层1C中的取向度A的降低控制为更小。

[0080] 以相同的方式,当使压制压力更小时,可以将负极活性物质层1B的取向度B控制为小。此外,负极活性物质层1B的表面层1D的取向度A的降低比率大于负极活性物质层1B的内层1C中的取向度A的降低比率。因此,与整个负极活性物质层1B的取向度B的降低相比,可以将负极活性物质层1B的内层1C中的取向度A的降低控制为更小。

[0081] 此外,可以通过诸如使其中形成了负极混合物浆料的涂布膜的负极集电体1A在一对辊之间通过的方法来进行压制,但是辊之间的间隙可以通过负极混合物浆料的涂布膜的厚度来改变,因此对取向度的影响小。然而,当辊之间的间隙相对于负极混合物浆料的涂布膜的厚度显著小时,通过压制形成的负极活性物质层1B的表面层1D的取向度B较大,特别是,最外表面部分的崩塌程度会增加。

[0082] 此外,可以进行代替一次的进行压制操作多次的多阶段压制(multi-stage press)。当进行多阶段压制时,最多五次可以是最优选的。当压制的次数至多为5次时,可以适当地控制负极活性物质层1B的内层1C的取向度A和整个负极活性物质层1B的取向度B的比率,而没有引起天然石墨的开裂等。具体地,通过在上述的压制次数内增加压制的次数,即,当压制的次数为5或接近5时,可以降低负极活性物质层1B的每一内层1C中和整个负极活性物质层1B中的碳材料的取向度的差异。同时,当压制的次数超过5时,由于负极活性物质层1B的表面的天然石墨的开裂而使循环特性劣化。

[0083] 此外,通过其中通过重复负极混合物浆料的涂布、干燥和压缩工艺多次来形成负极活性物质层1B的方法,可以改变内层1C与表面层1D之间的取向度、孔体积等。在这种情况下,当通过重复所述工艺多次来形成负极活性物质层1B时,可以一起进行压制条件的调节。

## [0084] 2. 第二实施方式

[0085] 在本发明的第二实施方式中,将描述使用根据第一实施方式的负极的圆柱形电池。

### [0086] 2-1圆柱形电池的构造

#### [0087] [圆柱形电池的结构]

[0088] 图4是示出了根据第二实施方式的圆柱形电池10的构造例的截面图。该圆柱形电池10是能够进行充电和放电的锂离子二次电池。该圆柱形电池10在基本中空圆柱形电池壳11内包括本发明的卷绕电极体20,在该卷绕电极体20中,带状正极21和负极22与未示出的液体电解质(在下文中,适当地称作电解液)一起通过隔膜23进行卷绕。

[0089] 电池壳11例如由镀镍的铁构成,并且其一端封闭,其中另一端打开。在电池壳11的内部,一对绝缘板12a和12b分别垂直于卷绕周面设置以便将卷绕电极体20夹在其间。

[0090] 电池壳11的材料实例可以包括铁(Fe)、镍(Ni)、不锈钢(SUS)、铝(Al)、钛(Ti)等。为了防止由于伴随圆柱形电池10的充电和放电的电化学电解质引起的腐蚀,可以在电池壳11上进行例如镍涂层的镀覆。在电池壳11的开口端,作为正极引线板的电池盖13、设置在电池盖13内部的安全阀机构和热敏电阻元件(PTC元件:正温度系数元件)17通过经由用于密封绝缘的垫圈18嵌塞而安装。

[0091] 电池盖13由例如与电池壳11相同的材料构成,并且设置用于排出在电池的内部产生的气体的开口。在安全阀机构中,顺序层压安全阀14、台式保持器15、和中断台(cutoff

desk)16。安全阀14的突出部14a通过设置成使得覆盖设置在中断台16的中心部分中的孔16a的子台(sub desk)19而与从卷绕电极体20引出的正极引线25连接。安全阀14和正极引线25通过子台19而彼此连接,因此正极引线25可以防止当安全阀14翻转时从孔16a中拉出。此外,安全阀机构通过热敏电阻元件17而电连接至电池盖13。

[0092] 在该安全阀机构中,当由于电池的內部短路、来自电池外部的加热等而使圆柱形电池10的内压力达到固定值以上时,安全阀14翻转,由此可以切断突出部14a、电池盖13与卷绕电极体20之间的电连接。即,当安全阀14翻转时,正极引线25可以通过中断台16来推进,因此可以中断安全阀14与正极引线25的连接。台式保持器15由绝缘材料制成,并且当安全阀14翻转时,使安全阀14和中断台16绝缘。

[0093] 此外,当电池的内压力由于在电池内部另外产生的气体而进一步增加时,安全阀14的一部分破裂,从而使得气体能够排出至电池盖13。

[0094] 此外,例如,在中断台16的孔16a的外围设置多个脱气孔(未示出),因此,当由卷绕电极体20产生气体时,气体可以有效地排出至电池盖13。

[0095] 当温度升高时,热敏电阻元件17的电阻值增加,并且通过断开电池盖13和卷绕电极体20之间的电连接来中断电流,从而防止由于过多的电流引起的异常生热。垫圈18由例如绝缘材料制成,并且在垫圈18的表面上涂布沥青。

[0096] 容纳在圆柱形电池10中的卷绕电极体20在中心销24的周围卷绕。在卷绕电极体20中,通过隔膜23来顺序层压正极21和负极22,并且在纵向方向上卷绕卷绕电极体20。将正极引线25连接至正极21,并且将负极引线26连接至负极22。如上所述,正极引线25焊接至安全阀14使得与电池盖13电连接,并且负极引线26焊接至电池壳11使得电连接至电池壳11。

[0097] 图5是图4所示的卷绕电极体20的一部分的放大图。在下文中,将详细地描述正极21、负极22、和隔膜23。

[0098] [正极]

[0099] 获得正极21使得包含正极活性物质的正极活性物质层21B形成在正极集电体21A的两个表面上。作为正极集电体21A,可以使用金属箔诸如铝(Al)箔、镍(Ni)箔、或不锈钢(SUS)箔。

[0100] 正极活性物质21B例如被构造成包含正极活性物质、导电剂和粘结剂。作为正极活性物质,包含能够嵌入和脱嵌锂的正极材料中的任何一种或两种以上作为正极活性物质,并且如果期望可以包含其他材料诸如粘结剂和导电剂。

[0101] 作为能够嵌入和脱嵌锂的正极材料,含锂化合物诸如锂氧化物、锂磷酸盐和锂硫化物,以及包含锂的层间化合物(夹层化合物)是合适的。可以使用它们中的两种或更多种的混合物。为了提高能量密度,包含锂、过渡金属元素和氧(O)的含锂化合物是优选的。这种含锂化合物的实例包括在(化学式I)中示出的具有橄榄石型结构的锂复合磷酸盐和在(化学式II)中示出的具有层状岩盐结构的锂复合氧化物。作为含锂化合物,那些包含选自自由钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)以及铁(Fe)组成的组中的至少一种成员作为过渡金属元素的化合物是更优选的。这种含锂化合物的实例包括在(化学式III)中示出的具有橄榄石型结构的锂复合磷酸盐,在(化学式IV、V和VI)中示出的具有层状岩盐型结构的锂复合氧化物、在(化学式VII)中示出的具有尖晶石型结构的锂复合氧化物等。其具体实例包括  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{CoO}_2$  ( $a \cong 1$ )、 $\text{Li}_b\text{NiO}_2$  ( $b \cong 1$ )、 $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$  ( $c1 \cong 1, 0 <$

$c2<1$ )、 $\text{Li}_d\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $d \geq 1$ )、和  $\text{Li}_e\text{F}_e\text{PO}_4$  ( $e \geq 1$ )。

[0102] [化学式I]

[0103]  $\text{Li}_a\text{M}_1\text{bPO}_4$

[0104] (在该式中,  $\text{M}_1$ 表示选自由第2族至15族的元素组成的组中的至少一种成员;并且 $a$ 和 $b$ 分别是落在 $0 \leq a \leq 2.0$ 和 $0.5 \leq b \leq 2.0$ 范围内的值。)

[0105] [化学式II]

[0106]  $\text{Li}_c\text{Ni}_{(1-d-e)}\text{Mn}_d\text{M}_2\text{eO}_{(1-f)}\text{X}_g$

[0107] (在式中,  $\text{M}_2$ 表示选自由第2族至15族的除镍(Ni)和锰(Mn)外的元素组成的组中的至少一种成员;  $\text{X}$ 表示选自由除氧(O)之外的第16族元素和第17族的组成的组中的至少一种成员;并且 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 和 $g$ 分别是落在 $0 \leq c \leq 1.5$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、 $0 \leq e \leq 1.0$ 、 $-0.10 \leq f \leq 0.20$ 、和 $0 \leq g \leq 0.2$ 范围内的值)

[0108] [化学式III]

[0109]  $\text{Li}_h\text{M}_3\text{PO}_4$

[0110] (在该式中,  $\text{M}_3$ 表示选自由钴(Co)、锰(Mn)、铁(Fe)、镍(Ni)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钒(V)、铌(Nb)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、钙(Ca)、锶(Sr)、钨(W)和锆(Zr)组成的组中的至少一种成员;  $h$ 是落在 $0.9 \leq h \leq 1.1$ 范围内的值; 锂的组成根据充放电的状态而变化, 并且 $z$ 的值表示完全放电状态下的值)

[0111] [化学式IV]

[0112]  $\text{Li}_i\text{Mn}_{(1-j-k)}\text{Ni}_j\text{M}_4\text{kO}_{(1-m)}\text{F}_n$

[0113] (在式中,  $\text{M}_4$ 表示选自由钴(Co)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)组成的组中的至少一种成员;  $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 、和 $n$ 分别是落在 $0.8 \leq i \leq 1.2$ 、 $0 < j < 0.5$ 、 $0 \leq k \leq 0.5$ 、 $j+k < 1$ 、 $-0.1 \leq m \leq 0.2$ 、和 $0 \leq n \leq 0.1$ 范围内的值; 锂的组成根据充放电的状态而变化, 并且 $i$ 的值表示完全放电状态下的值)

[0114] [化学式V]

[0115]  $\text{Li}_o\text{Ni}_{(1-p)}\text{M}_5\text{pO}_{(1-q)}\text{F}_r$

[0116] (在该式中,  $\text{M}_5$ 表示选自由钴(Co)、锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)组成的组中的至少一种成员;  $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、和 $r$ 分别是落在 $0.8 \leq o \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq p \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq q \leq 0.2$ 、和 $0 \leq r \leq 0.1$ 范围内的值; 锂的组成根据充放电的状态而变化, 并且 $o$ 的值表示完全放电状态下的值)

[0117] [化学式VI]

[0118]  $\text{Li}_s\text{Co}_{(1-t)}\text{M}_6\text{tO}_{(1-u)}\text{F}_v$

[0119] (在该式中,  $\text{M}_6$ 表示选自由镍(Ni)、锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)组成的组中的至少一种成员;  $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、和 $v$ 分别是落在 $0.8 \leq s \leq 1.2$ 、 $0 \leq t < 0.5$ 、 $-0.1 \leq u \leq 0.2$ 、和 $0 \leq v \leq 0.1$ 范围内的值; 锂的组成根据充放电的状态而变化, 并且 $s$ 的值表示完全放电状态下的值)

[0120] [化学式VII]

[0121]  $\text{Li}_w\text{Mn}_{(1-x)}\text{M}_7\text{xO}_y\text{F}_z$

[0122] (在该式中,  $\text{M}_7$ 表示选自由钴(Co)、镍(Ni)、镁(Mg)、铝(Al)、硼(B)、钛(Ti)、钒(V)、

铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、钼(Mo)、锡(Sn)、钙(Ca)、锶(Sr)和钨(W)组成的组中的至少一种成员；w、x、y、和z分别是落在 $0.9 \leq w \leq 1.1$ 、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq y \leq 4.1$ 、和 $0 \leq g \leq 0.1$ 范围内的值；锂的组成根据充放电的状态而变化，并且w的值表示完全放电状态下的值)

[0123] 当使用在(化学式I和III)中示出的具有橄榄石型结构的锂复合磷酸盐作为正极活性物质时，优选的是，(化学式I)的M1和(化学式III)的M3可以包含铁(Fe)，并且铁(Fe)的量增加可能是优选的。

[0124] 而且，从可获得更高的电极填充性能和循环特性的观点来看，锂可以作为通过用由其他含锂化合物或碳材料中的任何一种构成的细颗粒来涂布由上述含锂化合物中的任何一种构成的核心颗粒的表面而获得的复合颗粒而形成。

[0125] 此外，能够嵌入和脱嵌锂离子的正极材料的实例包括氧化物、二硫化物、硫属元素化合物和导电聚合物。氧化物的实例包括氧化钒( $V_2O_5$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )、以及二氧化锰( $MnO_2$ )。二硫化物的实例包括二硫化铁( $FeS_2$ )、二硫化钛( $TiS_2$ )和二硫化钼( $MoS_2$ )。硫属元素化合物是特别优选的层状化合物和尖晶石型化合物，并且其实例包括二硒化铌( $NbSe_2$ )。导电聚合物的实例包括硫磺、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔和聚吡咯。不用说，正极材料可以是除了上面描述之外的其他材料。并且，上述系列的正极材料可以任意组合并且以它们中的两种或更多种的混合物使用。

[0126] 优选的是，在通过使用氮气( $N_2$ )作为吸附气体的情况的Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法进行的测量中，正极活性物质的比表面积在 $0.05m^2/g$ 以上且 $2.0m^2/g$ 以下，并且优选 $0.2m^2/g$ 以上且 $0.7m^2/g$ 以下的范围内。在这种情况下，可以更有效地获得充电和放电容量。

[0127] 并且，导电剂的实例包括碳材料诸如炭黑和石墨。作为粘结剂，使用选自由树脂材料如聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈(PAN)、丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)以及主要由这种树脂材料构成的共聚物组成的组中的至少一种成员。

[0128] 正极21包括通过点焊接或超声波焊接连接至正极集电体21A的一端的正极引线25。正极引线25优选是金属箔或网目状，但是甚至可以不是金属，只要其是电化学和化学稳定的，从而实现导电(electric conduction)。作为正极引线25的材料，例如，可以使用铝(Al)、镍(Ni)等。

[0129] [负极]

[0130] 负极22具有例如其中负极活性物质层22B设置在负电极集电体22A的一个表面或两个表面上的结构，并且被设置成使得负极活性物质层22B和正极活性物质层21B彼此相对。由负极集电体22A和负极活性物质层22B构成的负极22的构造与根据第一实施方式的由负极集电体1A和负极活性物质层1B构成的负极1的构造相同。

[0131] [隔膜]

[0132] 隔膜23将正极21与负极22彼此分开，并且用电解液浸渍以允许锂离子通过其中，同时防止由于两个电极的接触而引起的电流短路的发生。隔膜23例如由诸如聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)的聚烯烃树脂制成的多孔膜或无纺布构成，并且可以具有其中层压了这样的多孔膜中的两种以上的结构。由聚烯烃制成的多孔膜是优选的，因为其在防止短路的发生的效果方面是优异的，并且能够设法提高由于断开效应引起的电池的安全性。

[0133] 隔膜23可以使用除了聚烯烃树脂之外的氟化树脂诸如聚偏氟乙烯(PVdF)或聚四

氟乙烯(PTFE),并且可以由其中混合有这些材料的多孔膜制成。此外,聚四氟乙烯(PTFE)或聚偏氟乙烯(PVdF)可以涂布或者沉积在由聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)制成的多孔膜的表面上。当在多孔膜的表面上形成由聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVdF)制成的多孔膜时,可以使用其中混合了无机颗粒诸如氧化铝( $Al_2O_3$ )或氧化硅( $SiO_2$ )的多孔膜。

[0134] [电解液]

[0135] 电解液包含电解质盐和用于溶解该电解质盐的溶剂。

[0136] 例如,电解质盐包含轻金属化合物诸如锂盐中的一种或两种以上。锂盐的实例包括六氟磷酸锂( $LiPF_6$ )、四氟硼酸锂( $LiBF_4$ )、高氯酸锂( $LiClO_4$ )、六氟砷酸锂( $LiAsF_6$ )、四苯基硼酸锂( $LiB(C_6H_5)_4$ )、甲烷磺酸锂( $LiCH_3SO_3$ )、三氟甲烷磺酸锂( $LiCF_3SO_3$ )、四氯铝酸锂( $LiAlCl_4$ )、六氟硅酸二锂( $Li_2SiF_6$ )、氯化锂( $LiCl$ )和溴化锂( $LiBr$ )。其中,选自由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂组成的组中的至少一种是优选的,并且六氟磷酸锂是更优选的。

[0137] 溶剂的实例包括内酯类溶剂(lactone-based solvent)诸如 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯或 $\epsilon$ -己内酯,碳酸酯类溶剂诸如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯,醚类溶剂诸如1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃或2-甲基四氢呋喃,腈类溶剂诸如乙腈,环丁酮类溶剂,磷酸,磷酸酯溶剂,或吡咯烷酮。在这些溶剂中,可以单独使用任何一种,或者可以使用其中的两种或更多种的混合物。

[0138] 作为溶剂,优选使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合物,并且其中环状碳酸酯或链状碳酸酯的一部分或所有氢被氟化的化合物是更优选的。作为氟化的化合物,优选使用碳酸氟代亚乙基酯(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮:FEC)或碳酸二氟亚乙基酯(4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮:DFEC)。这是因为甚至当使用包含诸如硅(Si)、锡(Sn)、或锗(Ge)的化合物作为负极活性物质的负极22时,也可以改善充电和放电循环特性。其中,作为溶剂,优选使用碳酸二氟亚乙基酯。因为实现了优异的循环特性的改善。

[0139] 此外,电解液可以是保持在高分子化合物上的非水电解质。保持电解液的高分子化合物可以为吸收溶剂的半固态或固态,并且高分子化合物的实例可以包括氟类高分子化合物诸如包含例如聚偏氟乙烯(PVdF)或偏二氟乙烯(VdF)和六氟丙烯(HFP)作为重复单元的共聚物,醚类高分子化合物诸如聚环氧乙烷(PEO)或包含聚环氧乙烷(PEO)的交联体,以及包含聚丙烯腈(PAN)、聚环氧丙烷(PPO)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为重复单元的高分子化合物。在这些高分子化合物中,可以单独使用任何一种,或者可以使用它们中的两种或更多种的混合物。

[0140] 尤其是,从氧化还原稳定性的观点来看,氟类高分子化合物是优选的,并且在氟类高分子化合物中,包含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的共聚物是优选的。此外,这种共聚物可以包含不饱和二元酸单酯诸如马来酸单甲酯(MMM)、卤代乙烯诸如三氟氯乙烯(PCTFE)、不饱和化合物的环状碳酸酯诸如碳酸亚乙烯酯(VC)、含环氧基团的丙烯酸乙烯基单体等作为组分。这是因为可以获得更高的特性。

[0141] 2-2圆柱形电池的制造方法

[0142] [正极的制造方法]

[0143] 通过使正极活性物质、导电材料和粘结剂混合来调整正极混合物,并且通过将正

极混合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮等的溶剂中来制备糊状正极混合物浆料。接着,通过利用刮刀或棒式涂布机将该正极混合物浆料涂布到正极集电体21A上,使溶剂干燥,并且通过利用辊压机等进行压缩成型来形成正极活性物质层21B,从而制造了正极21。

[0144] [负极的制造方法]

[0145] 通过在第一实施方式中描述的制造方法来制造负极22。

[0146] [电解液的制备]

[0147] 通过将预定量的电解质盐溶解在溶剂中来制备电解液。

[0148] [圆柱形电池的组装]

[0149] 通过焊接等将负极引线26连接至负极集电体22A,同时通过焊接等将正极引线25连接至正极集电体21A。接着,经由本发明的隔膜23来卷绕正极21和负极22从而形成卷绕电极体20。

[0150] 接着,将正极引线26的远端焊接至电池壳11,同时将正极引线25的远端焊接至安全阀机构。接着,在夹在一对绝缘板12a和12b之间的同时将卷绕电极体20的卷绕面容纳在电池壳11的内部。

[0151] 在将卷绕电极体20容纳在电池壳11中之后,将电解液注入到电池壳11中,使得浸渍到隔膜23中。随后,在电池壳11的开口端,通过经由垫圈18嵌塞而固定由电池盖13和安全阀14构成的安全阀机构和热敏电阻元件17。因此,制造了图4中所示的本发明的圆柱形电池10。

[0152] 在圆柱形电池10中,当进行充电时,锂离子从例如正极活性物质层21B中放出,并且经由浸渍在隔膜23中的电解液嵌入到负极活性物质层22B中。此外,当进行放电时,锂离子从例如负极活性物质层22B中放出,并且经由浸渍在隔膜23中的电解液嵌入到正极活性物质层21B中。

[0153] <效果>

[0154] 在使用本发明的负极22的圆柱形电池10中,可以获得优异的循环特性。

[0155] 3. 第三实施方式

[0156] 在第三实施方式中,将描述使用根据第一实施方式的负极的薄型电池。

[0157] 3-1薄型电池的构造

[0158] 图6是示出了根据第三实施方式的薄型电池42的构造的图。该薄型电池42是所谓的层压膜型,并且将其上连接了正极引线31和负极引线32的卷绕电极体30容纳在由层压膜等构成的膜状外包装构件40中。

[0159] 正极引线31和负极引线32各自例如在相同方向上从密封的外包装构件40的内部朝向其外部引出。正极引线31和负极引线32各自由金属材料诸如铝(Al)、铜(Cu)、镍(Ni)、或不锈钢(SUS)构成,并且形成薄板状或网络状。

[0160] 外包装构件40例如由层压膜构成,其中在金属层的两个表面上形成树脂层。在该层压膜中,在暴露于电池的外部的金属层的表面上形成外部树脂层,并且在与发电元件诸如卷绕电极体30相对的电池的内表面上形成内部树脂层。

[0161] 金属层在防止水分、氧气和光的进入以保护内容物方面承担最重要的角色,并且从轻量、延伸率、成本、和加工容易的观点来看,铝(Al)是最频繁使用的。外部树脂层具有美丽的外观、韧性、柔性等,并且使用了诸如尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的树脂材料。

内部树脂层是通过热或超声波来熔化并且相互熔合的部分。因此,聚烯烃树脂是适当的,并且经常使用流延聚丙烯(CPP)。如果期望,可以在金属层与外部树脂层或内部树脂层之间设置粘合层。

[0162] 在外包装构件40中,例如,设置有通过深拉(deep drawing)由内部树脂层侧朝向外部树脂层的方向形成的用于容纳卷绕电极体30的凹陷(凹进,recess),并且内部树脂层设置成与卷绕电极体30相对。使外包装构件40的相对的内部树脂层通过熔合等在凹陷的外边缘中彼此紧密接触。用于增强包装构件40的内部树脂层与各自由金属材料构成的正极引线31或负极引线32之间的粘着性的接触膜41设置在外包装构件40与正极引线31或负极引线32之间。接触膜41由对金属材料具有高粘着性的树脂材料构成,并且由例如聚烯烃树脂诸如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、和通过改性这样的材料获得的改性聚乙烯或改性聚丙烯构成。

[0163] 此外,代替其中金属层由铝(A1)构成的上述铝层压膜,外包装构件40可以由具有其他结构的层压膜、聚合物膜诸如聚丙烯、或金属膜构成。

[0164] 图7示出了图6所示的沿VII-VII线的卷绕电极体30的截面结构。卷绕电极体30通过经由隔膜35和非水电解质36层压并卷绕正极33和负极34来制备,并且作为场合要求其最外周部由保护带37保护。

[0165] [正极]

[0166] 正极33具有其中正极活性物质层33B设置在正极集电体33A的一个表面或两个表面上的结构。由正极集电体33A和正极活性物质层33B构成的正极33的构造与上述第二实施方式的由正极集电体21A和正极活性物质层21B构成的正极21的构造相同。

[0167] [负极]

[0168] 负极34具有其中负极活性物质层34B设置在负极集电体34A的一个表面或两个表面上的结构,并且负极活性物质层34B和正极活性物质层33B设置成彼此相对。由负极集电体34A和负极活性物质层34B构成的负极34的构造与上述第一实施方式中的由负极集电体1A和负极活性物质层1B构成的负极1的构造相同。

[0169] [隔膜]

[0170] 隔膜35与根据上述第二实施方式的隔膜23相同。

[0171] [非水电解质]

[0172] 非水电解质36是包含电解液和作为用于保持电解液的保持体的高分子化合物的电解质层,并且通过吸收高分子化合物的溶剂而处于半固体状态或固体状态。非水电解质是优选的,因此不仅可以获得高离子传导性,而且还可以防止电池的液体泄漏的发生。此外,在根据第三实施方式的薄型电池42中,可以使用与根据第二实施方式相同的电解液来代替非水电解质36。

[0173] 3-2薄型电池的制造方法

[0174] 该薄型电池42可以例如以下列方式来制造。

[0175] [正极和负极的制造方法]

[0176] 正极33和负极34可以通过与根据第二实施方式相同的方法来制造。

[0177] [薄型电池的组装]

[0178] 在正极33和负极34的每个表面上涂布包含电解液、高分子化合物和混合溶剂的前

体溶液,然后使混合溶剂挥发以形成非水电解质36。之后,通过焊接将正极引线31安装在正极集电体33A的端部中,并且还通过焊接将负极引线32安装在负极集电体34A的端部中。

[0179] 随后,将各自设置有非水电解质36的正极33和负极34经由隔膜35进行层压以形成层压体,然后在其纵向方向上卷绕该层压体,并且可以将保护带37粘附至最外周部以形成卷绕电极体30。最后,例如,将卷绕电极体30夹在外包装构件40之间,并且通过热熔合等使外包装构件40的外边缘彼此致密接触,从而密封卷绕电极体30。此时,接触膜41插入到正极引线31和负极引线32中的每一个与外包装构件40之间。据此,完成了图6和图7中所示的薄型电池42。

[0180] 该薄型电池42也可以以下列方式来制造。首先,如上所述,制造正极33和负极34,将正极引线31和负极引线32分别连接至正极33和负极34,然后经由隔膜35对正极33和负极34进行层压从而卷绕。然后,将保护带37粘附至最外周部从而形成卷绕电极体30。接着,将卷绕电极体30插入到外包装构件40之间,以使得通过热熔合将除了一边之外的其外周部形成成为袋状,然后容纳在外包装构件40中。随后,制备包含电解液、作为高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂以及可选地其他材料如聚合抑制剂的用于电解质的组合物,并将其注入到外包装构件40的内部中。

[0181] 在将用于电解质的组合物注入到外包装构件40的内部中之后,通过热熔合在真空气氛中对外包装构件40的开口进行密闭密封。接着,使用通过加热聚合的单体作为高分子化合物从而形成凝胶形式的非水电解质36,因此可以组装图6和图7中所示的薄型电池42。

[0182] 此外,当在薄型电池42中使用电解液代替非水电解质36时,经由隔膜35对正极33和负极34进行层压使得被卷绕,并且将保护带37粘附至其最外周部,从而形成卷绕电极体30。接着,将卷绕电极体30插入到外包装构件40之间,以使得能够通过热熔合将除了一边之外的其外周部形成成为袋状,然后容纳在外包装构件40中。随后,将电解液注入到外包装构件40中,并且通过热熔合在真空气氛中对外包装构件40的开口进行密闭密封,从而组装了薄型电池42。

[0183] 3-3薄型电池的另一个实例

[0184] 在第三实施方式中,已经描述了其中卷绕电极体30被外部地包装在外包装构件40中的薄型电池42,但是如图8A至8C中所示,可以使用层压电极体50代替卷绕电极体30。图8A是容纳层压电极体50的薄型电池42的外部示图。图8B是示出了其中层压电极体50容纳在外包装构件40中的状态的分解透视图。图8C是示出了来自图8A中所示的薄型电池42的底面的外观的外部视图。

[0185] 作为层压电极体50,可以使用其中矩形正极53和负极54经由隔膜55层压并通过固定构件56固定的层压电极体50。与正极53连接的正极引线51和与负极54连接的负极引线52从层压电极体50中引出,并且将接触膜41设置在正极引线51和负极引线52中的每一个与外包装构件40之间。

[0186] 此外,非水电解质层(未示出)的制造方法、电解液的注入方法、和外包装构件40的热熔合方法与在3-2中描述的相同。

[0187] <效果>

[0188] 在第三实施方式中,可以获得与第二实施方式相同的效果。

[0189] 4. 第四实施方式

[0190] 在第四实施方式中,将描述使用根据第一实施方式的负极的硬币型电池60。

[0191] 4-1硬币型电池的构造

[0192] 图9是示出了根据第四实施方式的硬币型电池60的构造例的截面图。

[0193] [正极]

[0194] 正极61具有其中正极活性物质层61B设置在正极集电体61A的一个表面上的结构,并且形成成为冲压成具有预定尺寸的盘状的片状(pellet shape)。由正极集电体61A和正极活性物质层61B构成的正极61的构造与根据上述第二实施方式的由正极集电体21A和正极活性物质层21B构成的正极21的构造相同。

[0195] [负极]

[0196] 负极62具有其中负极活性物质层62B设置在负极集电体62A的一个表面上的构造,并且形成成为冲压成具有预定尺寸的盘状的片状。负极活性物质62B设置成使得与正极活性物质层61B相对。由负极集电体62A和负极活性物质层62B构成的负极62的构造与根据上述第一实施方式的由负极集电体1A和负极活性物质层1B构成的负极1的构造相同。

[0197] [隔膜]

[0198] 隔膜63具有与根据上述第二实施方式的隔膜23相同的构造,并且形成成为冲压成具有预定尺寸的盘状的片状。

[0199] 此外,浸渍在隔膜63中的电解液的组成与在第一硬币型电池60中的电解液的组成相同。

[0200] 4-2硬币型电池的制造方法

[0201] 硬币型电池60可以以这种的方式进行制造,即,将负极62容纳在外包装杯65中,同时将正极61连接至外包装壳64,经由用电解液浸渍的隔膜63对正极61和负极62进行层压,然后经由垫圈嵌塞它们。

[0202] <效果>

[0203] 在第四实施方式中,可以获得与第二实施方式相同的效果。

[0204] 5. 第五实施方式

[0205] 在第五实施方式中,将描述其中制备了使用本发明的电解质的电池(圆柱形电池10、薄型电池42、或硬币型电池60)的电池组。

[0206] 图10是示出了在本发明的电池(圆柱形电池10、薄型电池42、或硬币型电池60)应用于电池组100的情况下的电路构造的实例的框图。该电池组100包括组装电池101、外包装、具有充电控制开关102a和放电控制开关103a的开关单元(switch unit)104、电流保护电阻器107、温度检测装置108和控制单元110。

[0207] 电池组100包括正极端子121和负极端子122,并且在充电时,正极端子121和负极端子122分别连接至电池充电器的正极端子和负极端子,由此进行充电。并且,在使用电子设备时,正极端子121和负极端子122分别连接至电子设备的正极端子和负极端子,由此进行放电。

[0208] 在组装电池101中,多个电池101a串联和/或并联连接。该电池101a是根据本发明的电池。此外,在图10中,虽然示出了六个电池101a彼此连接,两个并联且三个串联(2P3S)的情况,但是除此之外,可以采用任意连接方法诸如n个并联和m个串联(n和m中的每一个是整数)。

[0209] 开关单元104包括充电控制开关102a和二极管102b以及还包括放电控制开关103a和二极管103b,并由控制单元110控制。相对于在从正极端子121到组装电池101的方向上流动的充电电流,二极管102b具有反向极性,且相对于在从负极端子122到组装电池101的方向上流动的放电电流,二极管102b具有正向极性。相对于充电电流,二极管103b具有正向极性,且相对于放电电流,二极管103b具有反向极性。附带地,在该实例中,虽然开关单元104设置在“+”上,但是其还可以设置在“-”侧上。

[0210] 在电池电压变成过充电检测电压的情况下,将充电控制开关102a关闭并以使得充电电流不流动到组装电池101的电流通路内的方式通过控制单元110来控制。在将充电控制开关102a关闭之后,仅可以通过二极管102b进行放电。并且,在充电时大电流流动的情况下,将充电控制开关102a关闭,并以使得阻断流动到组装电池101的电流通路内的充电电流的方式通过控制单元110来控制。

[0211] 在电池电压变成过放电检测电压的情况下,将放电控制开关103a关闭并以使得放电电流不流动到组装电池101的电流通路内的方式通过控制单元110来控制。在将放电控制开关103a关闭之后,仅可以通过二极管103b进行充电。并且,在放电时大电流流动的情况下,将放电控制开关103a关闭,并以使得阻断流动到组装电池101的电流通路内的放电电流的方式通过控制单元110来控制。

[0212] 温度检测装置108是例如热敏电阻器并设置在组装电池101附近,并且其测量组装电池101的温度,并将测得的温度供应至控制单元110。电压检测单元111测量组装电池101的电压和构成组装电池101的各个电池101a的电压,并且对该测量的电压进行A/D转换,并且将转换的电压供应至控制单元110。电流测量单元113通过使用电流检测电阻器107测量电流并将该测得的电流供应至控制单元110。

[0213] 开关控制单元114基于分别从电压检测单元111和电流测量单元113输入的电压和电流来控制开关单元104的充电控制开关102a和放电控制开关103a。当电池101a的任意一个的电压变成不大于过充电检测电压或过放电检测电压时,或者当大电流突然流动时,开关控制单元114将控制信号发送至开关单元104,从而防止过充电或过放电或过电流充放电的发生。

[0214] 作为充电和放电开关,可以使用诸如MOSFET等的半导体开关。在该情况下,MOSFET的寄生二极管起二极管102b和103b的作用。在将P-通道型FET用作充电和放电开关的情况下,开关控制单元114分别对充电控制开关102a和放电控制开关103a的各自栅极供应控制信号D0和C0。在P-通道型的情况下,充电控制开关102a和放电控制开关103a通过比预定值低或大于源极电位的栅极电位开启。即,在正常充电和放电操作中,在使控制信号C0和D0成为低水平的同时,将充电控制开关102a和放电控制开关103a转到打开(ON)状态。

[0215] 然后,例如,在过充电或过放电的情况下,在使控制信号C0和D0成为高水平的同时,将充电控制开关102a和放电控制开关103a转到关闭(OFF)状态。

[0216] 存储器117由RAM或ROM构成,并且例如由作为非易失性存储器的可擦可编程只读存储器(EPROM)等构成。所述存储器117预先存储由控制单元110计算的数值、在制造过程阶段测得的处于初始状态的各个电池101a的电池内部电阻值等。并且,可以适当地实现改写。而且,通过使存储器117存储电池101a的完全充电容量,存储器117能够与控制单元110一起计算例如剩余容量。

[0217] 在温度检测单元118中,使用温度检测装置108测量温度,从而在异常生热时进行充电和放电控制或在计算剩余容量中进行校准。

[0218] 6.第六实施方式

[0219] 在第六实施方式中,描述了安装有根据第二至第四实施方式的每个电池和根据第五实施方式的电池组100的装置如电子装置,机动车辆和电力存储装置等。第二和第五实施方式中描述的电池和电池组100可以用于将电力供应至装置如电子装置,机动车辆和电力存储装置等。

[0220] 电子装置的实例包括膝上型个人计算机、PDA(个人数字助理)、移动电话、无绳电话听筒、录像机、数字照相机、电子书、电子字典、音乐播放器、收音机、头戴受话器、游戏机、导航系统、存储卡、起搏器、助听器、电动工具、电动剃须刀、冰箱、空调、电视、立体声系统、热水器、微波炉、洗碟机、洗衣机、干燥器、照明设备、玩具、医疗器械、机器人、路调器和信号灯。

[0221] 并且,机动车辆的实例包括铁路车辆、高尔夫球车、移动踏板车和电车(包括混合动力车),并且上述电池和电池组可以用作用于这些机动车辆的驱动电源或辅助电源。

[0222] 电力存储装置的实例包括用于包括房屋的建筑物或者发电设施的电力存储的电源。

[0223] 在上述应用例中,下面描述使用应用了根据本发明的电池的电力存储装置的电力存储系统的具体实例。

[0224] 该电力存储系统的实例包括以下构造。第一电力存储系统是其中通过用于由可再生能源进行发电的发电装置对电力存储装置进行充电的电力存储系统。第二电力存储系统是具有电力存储装置并对待连接至电力存储装置的电子装置供应电力的电力存储系统。第三电力存储系统是从电力存储装置接收电力的供应的电子设备。这些电力存储系统以与外部电力供应网络合作而作为用于设法有效地供应电力的系统实现。

[0225] 此外,第四电力存储系统是机动车辆,其具有接收来自电力存储装置的电力供应并将其转化为车辆的驱动力的转换装置以及基于关于电力存储装置的信息进行关于车辆控制的信息处理的控制装置。第五电力存储系统是包括用于经由网络相对于其他装置传输并接收信号的电力信息传输和接收单元并基于所述传输和接收单元所接收的信息而进行前述电力存储装置的充电和放电的电力系统。第六电力存储系统是从前述电力存储装置接收电力的供应或者由发电装置或电力网对电力存储装置供应电力的电力系统。下面对电力存储系统进行描述。

[0226] 6-1作为应用例的用于房屋的电力存储系统

[0227] 通过参考图11来描述其中使用根据本发明的电池的电力存储装置应用于家用电力存储系统的实例。例如,在用于房屋201的电力存储系统200中,通过电力网209、信息网络212、智能计量器207、功率集线器208等将电力从集中电力系统202(包括热发电机202a、核发电机202b、水力发电机202c等)供应至电力存储装置203。作为电力存储装置203,可以将根据本发明的上述电池或电池组应用于电力存储装置203。同时,将电力从独立的电源如家用发电装置204供应至电力存储装置203。存储由电力存储装置203供应的电力。使用电力存储装置203来供应待在房屋201中使用的电力。不仅可以用于房屋201而且还可以用于建筑物。

[0228] 所述房屋201设置有家用发电装置204、电力消耗装置205、电力存储装置203、用于控制各种装置的控制装置210、智能计量器207和用于获得信息各种传感器211。通过电力网209和信息网络212将各自的装置相互连接。作为家用发电装置204,利用太阳能电池、燃料电池等,且将产生的电力供应至电力消耗装置205和/或电力存储装置203。所述电力消耗装置205包括冰箱205a、空调设备205b、电视接收机205c、浴室205d等。此外,所述电力消耗装置205包括电动车辆206。所述电动车辆206是电车206a、混合动力车206b和电动摩托206c。

[0229] 将根据本发明的电池应用于电力存储装置203。根据本发明的电池可以例如由上述锂离子二次电池构成。智能计量器207设置有测量工业电力的用量并将测得的用量发送至电力公司的功能。电力网209可以与直流电力供应、交流电力供应和非接触电力供应中的任何一种或多种结合。

[0230] 各种传感器211的实例包括人敏感传感器、照度传感器、目标检测传感器、电力消耗传感器、振动传感器、接触传感器、温度传感器和红外线传感器。将通过各种传感器211获得的信息发送至控制装置210。根据来自传感器211的信息,可以掌握气候状况、人的状况等,并使得可自动控制电力消耗装置205,从而使得能量消耗最小化。此外,控制装置210能够通过网络将关于房屋201的信息发送至外部电力公司等。

[0231] 通过功率集线器208来进行处理如电力线的分支和直流-交流转换。与控制装置210连接的信息网络212的通信系统的实例包括包括使用通信接口如通用异步接收机器-发送机(UART)的方法以及使用根据无线电通信标准的传感器网络如蓝牙、ZigBee和Wi-Fi的方法。蓝牙系统应用于多媒介通信,从而使得能够实现一对多连接的通信。ZigBee使用电气与电子工程师协会(IEEE)802.15.4的物理层。IEEE 802.15.4是称作个人区域网络(PAN)或无线个人区域网络(WPAN)的无线短距离区域网络标准的名称。

[0232] 将控制装置210连接至外部服务器213。可以通过房屋201、电力公司和服务器供应商中的任何一个来对该服务器213进行控制。服务器213发送和接收的信息的实例包括电力消耗信息、生活模式信息、电费、气候信息、自然灾害信息和电力交易。虽然家用电力消耗装置205(例如,电视接收机)可以传输和接收这样的信息,但是外部装置(例如移动电话等)也可以传输和接收信息。这些的信息可以显示在具有显示功能的装置例如电视接收机、移动电话、个人数字助理(PDA)等上。

[0233] 用于控制各自部分的控制装置210由中央处理单元(CPU)、随机存取存储器(RAM)、只读存储器(ROM)等构成,且在本实例中,控制装置210容纳在电力存储装置203中。控制装置210通过信息网络212与电力存储装置203、家用发电装置204、电力消耗装置205、各种传感器211和服务器213连接,并且例如具有用于调节工业电力的用量和发电量的功能。附带地,此外,控制装置210还可以包括在电力市场中进行电力交易的功能。

[0234] 如上所述,在电力存储装置203中不仅可以存储其电力来自热发电机202a、核发电机202b、水力发电机202c等的集中电力系统202的产生的电力,而且还可以存储家用发电装置204(通过光伏发电和风力发电)的产生的电力。结果,即使当家用发电装置204所产生的电力变化时,也可以进行控制使得待输出的电力的量恒定,或者仅实现必要量的放电。例如,也可以采用这样的利用方式,使得将由光伏发电获得的电力存储在电力存储装置203中,而将夜晚期间价格便宜的深夜电力存储在电力存储装置203中,并且由电力存储装置

203存储的电力在价格昂贵的白天时区放出并利用。

[0235] 附带地,在该实例中,虽然已经描述了其中控制装置210容纳在电力存储装置203内的实例,但是控制装置210可以容纳在智能计量器207内,或者可以将其单独构造。此外,可以将电力存储系统200用于公寓楼中的多个住宅或者用于多个独立式房屋的住宅。

[0236] 6-2作为应用例的车辆中的电力存储系统

[0237] 通过参考图12来描述其中本发明应用于用于车辆的电力存储系统的实例。图12示意性示出了采用应用了本发明的串联混合动力系统的混合动力车辆的构造的实例。所述串联混合动力系统是使用由通过发动机驱动的发电机产生的电力或通过上述电力存储在电池中而获得的电力,通过电力驱动力转换装置运行的车辆。

[0238] 该混合动力车辆300安装有发动机301、发电机302、电力驱动力转换装置303、驱动轮304a、驱动轮304b、轮305a、轮305b、电池308、车辆控制装置309、各种传感器310和充电口311。将根据本发明的上述电池和电池组应用于电池308。

[0239] 所述混合动力车辆300使用电力驱动力转换装置303作为电源而运行。电力驱动力转换装置303的实例是电动机。电力驱动力转换装置303由电池308的电力致动,且将该电力驱动力转换装置303的扭矩传递至驱动轮304a和304b。附带地,可以通过在必要场所使用直流-交流(DC-AC)转换或反向转换(AC-DC转换)来将交流电动机或直流电动机中的任意一种应用于电力驱动力转换装置303。各种传感器310通过车辆控制装置309控制发动机的速度,或者控制为示出的节流阀的开口(节流阀开口)。各种传感器310包括速度传感器、加速度传感器和发动机速度传感器。

[0240] 发动机301的扭矩传递至发电机302,并可以将通过所述扭矩在发电机302产生的电力存储在电池308中。

[0241] 当由于未示出的制动机构而使混合动力车辆300减慢时,将减慢时的阻力作为扭矩添加至电力驱动力转换装置303,且将由使用由所述扭矩引起的电力驱动力转换装置303产生的再生电力存储在电池308中。

[0242] 当将电池308连接至混合动力车辆300的外部电源时,其通过作为输入端口的充电端口311从外部电源接收电力的供应,并且还可以存储接收的电力。

[0243] 虽然忽略了说明,但是可以包括基于关于电池的信息来进行关于车辆控制的信息处理的信息处理装置。这种信息处理装置的实例包括基于关于电池寿命的信息来显示剩余电池寿命的信息处理装置。

[0244] 此外,如上所述,描述了使用由通过发动机驱动的发电机产生的电力或通过上述电力存储在电池中而获得的电力,以发动机运行的串联混合动力车辆作为实例。然而,可以有效地将本发明应用于使用发动机和电动机的输出作为驱动源的并联混合动力车辆,其通过适当转换包括仅利用发动机运行、仅利用电动机运行以及利用发动机和电动机两者运行的三种系统而使用。此外,可以将本技术有效地应用于仅利用驱动电动机而不使用发动机而驱动的所谓的电动车辆。

[0245] 实施例

[0246] 下面参照以下实施例详细地描述本发明。此外,本发明的构造不限于以下实施例。

[0247] 实施例1

[0248] [正极的制造]

[0249] 将90.8质量份的作为正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ )、4.2质量份的作为导电剂的石墨、5质量份的作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)混合以制备正极混合物。随后,将该正极混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的溶剂中以制备糊状正极混合物浆料。接着,将该正极混合物浆料均匀地涂布在由具有 $15\mu\text{m}$ 厚度的带状铝(Al)箔制备的正极集电体的一个表面上,然后干燥。接着,通过辊压机对所得物进行压缩成型以制造具有 $60\mu\text{m}$ 厚度和 $3.25\text{g}/\text{cm}^3$ 体积密度的正极活性物质层。最后,将形成正极活性物质层正极集电体冲压成具有预定尺寸的盘状以形成片状(薄板状, pellet-like)正极。

[0250] [负极的制造]

[0251] 将95质量份的作为负极活性物质的颗粒状天然石墨粉末、5质量份的作为粘结剂的丁苯橡胶(SBR)混合以制备负极混合物。将该负极混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以制备糊状负极混合物浆料。接着,将该负极混合物浆料均匀地涂布在由具有 $15\mu\text{m}$ 厚度的铜(Cu)箔制成的负极集电体的一个表面上,然后干燥。接着,通过辊压机对所得物进行压缩成型以制造具有 $50\mu\text{m}$ 厚度和 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 体积密度的负极活性物质层。

[0252] 在该情况中,通过在由辊压机进行压缩成型时准备压制条件(速度、压力、间隙、频率)来形成其取向度、孔体积等为以下数值的负极活性物质层。具体地,在X射线衍射装置(由Rigaku公司制造,RINT2000)中,当以下列条件进行XRD测量时,取向度A为100,整个负极活性物质层的取向度B为140,并且在从负极集电体直到负极活性物质层的表面方向中的负极活性物质层的厚度的1/2的负极活性物质层(负极活性物质层的内层)中,取向度A和B的比率(取向度B/取向度A)为1.40。

[0253] 此外,如图13A所示,取向度B是通过整个负极活性物质层的XRD测量获得的其碳002面与碳110面的峰值比率(负极活性物质的碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)。此外,当测量上述取向度A时,负极通过树脂来硬化,并且进行抛光直到负极活性物质层具有1/2的层厚度。接着,如图13B所示,暴露负极活性物质层的内层,并且通过以相同的方式进行XRD测量来获得峰值强度比率。

[0254] [测量条件]

[0255] 靶:Cu

[0256] X-射线输出:40kV,100mA

[0257] 测量范围: $2\theta=20^\circ$ 至 $80^\circ$

[0258] 步长角(step angle): $0.02^\circ$

[0259] 每一步长的计数时间:3.0秒

[0260] 此外,在负极活性物质层中,孔体积A[m $^3$ /g]和孔体积B[m $^3$ /g]的孔体积比率(孔体积B/孔体积A)为1.35,所述孔体积A[m $^3$ /g]在通过压汞仪(由Shimadzu公司制造,Autopore IV9500)测量的孔径的 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下的范围内,并且孔体积B[m $^3$ /g]在孔径的 $0.4\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。

[0261] 最后,形成负极活性物质层的负极集电体冲压成具有预定尺寸的盘状以形成片状负极。

[0262] [电解液的制备]

[0263] 使用了其中碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、和碳酸二甲酯(DMC)以2:2:6的体

积比率混合作为电解液的混合溶剂,并且使用了作为电解质盐的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)。电解液中六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的浓度为1mol/dm<sup>3</sup>。

[0264] [隔膜]

[0265] 作为隔膜,使用了具有23μm厚度的由聚乙烯制成的多孔膜。

[0266] [测试电池的制造]

[0267] 通过隔膜来层压制造的片状正极和负极,使得正极活性物质层和负极活性物质层彼此相对,并且将其容纳在外部包装杯和外部包装壳中从而通过垫圈嵌塞。因此,制备了具有20mm直径和1.6mm高度的由硬币型电池构成的测试电池。

[0268] 实施例2至实施例18、比较例1至比较例7、以及参考例1至参考例3

[0269] 在实施例2至18、比较例1至7、和参考例1至3中,通过调整压制条件如表1中所示来设定负极活性物质层的厚度、体积密度、负极活性物质层的内层中的取向度A、整个负极活性物质层的取向度B、取向度A和取向度B的比率(取向度B/取向度A)、孔体积比率(孔体积B/孔体积A)。此外,根据负极活性物质层的厚度来适当地调整正极活性物质层的厚度。除了这些之外,以与实施例1相同的方式来制造由硬币型电池构成的测试电池。

[0270] 此外,通过如下所示调整压制条件,可以改变取向度A和取向度B。

[0271] 在压制时,随着压制速度变慢,负极活性物质层的塌陷性能变得更小,由此将整个负极活性物质层的取向度控制为低。以相同的方式,由于压制压力更小,因此可以将负极活性物质层的取向度控制为低。此外,当相对于负极的厚度进行压制的一对辊之间的间隙为显著小区域时,负极活性物质层的表面的塌陷性能较大,因此,最外表面部分的取向度变得特别大。此外,可以执行进行压制操作多次而不是一次的多阶段压制。由于压制次数更少,负极活性物质层的塌陷性能更小,因此可以将负极活性物质层的取向度控制为低。

[0272] 结合上述压制条件使得取向度A和取向度B被调整为表1中所示的数值。此外,在该情况下,取向度比率(取向度B/取向度A)、孔体积比率(孔体积B/孔体积A)、和体积密度还被调整为表1中所示的数值。

[0273] [测试电池的评价:充电和放电循环特性]

[0274] 在23℃的气氛中在1C倍率的条件下使每个实施例、每个比较例和每个参考例的测试电池经受恒流充电直到电池电压达到4.2V,然后切换至4.2V的恒电压充电,并且恒电压充电终止于当总充电时间达到2.5小时的时间点。之后,在5C倍率的条件下使测试电池经受恒电流放电直到电池电压达到2.5V,并且此时测量放电容量用作首次放电容量。

[0275] 通过在上述条件下重复充电和放电100次循环,在第100次循环测量放电容量。随后,通过以下公式来计算第100次循环时的容量保持率。

[0276] 容量保持率[%]=(第100次循环时的放电容量/首次放电容量)×100

[0277] 评价结果示于下面的表1。

[0278] [表1]

[0279]

	负极活性物质层						容量保持率[%]
	层厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	在从集电体直到在活性物质层的表面方向中的层厚度的1/2的活性物质层中的取向度 A	活性物质层中的取向度 B	取向度比率(取向度 B/取向度 A)	孔体积比率(孔体积 B/孔体积 A)	体积密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	
实施例 1	50	100	140	1.40	1.35	1.65	93.8
实施例 2	50	100	150	1.50	1.35	1.65	94.3
实施例 3	50	100	140	1.40	2.10	1.65	95.2
实施例 4	50	101	152	1.50	3.39	1.40	98.5
实施例 5	50	115	186	1.62	3.25	1.50	98.7
实施例 6	50	130	245	1.88	3.02	1.65	98.3
实施例 7	55	100	160	1.60	3.40	1.40	98.8
实施例 8	55	125	190	1.52	3.12	1.50	98.4
实施例 9	55	140	260	1.86	2.96	1.65	99.0
实施例 10	70	110	203	1.85	3.11	1.40	97.6
实施例 11	70	261	500	1.92	2.56	1.50	97.8
实施例 12	70	462	902	1.95	1.85	1.65	96.1
实施例 13	100	120	235	1.96	3.01	1.40	96.5
实施例 14	100	385	678	1.76	2.08	1.50	96.2
实施例 15	100	499	998	2.00	1.41	1.65	92.0
实施例 16	100	500	1050	2.10	1.35	1.65	93.0
实施例 17	100	500	1000	2.00	1.35	1.65	95.0
实施例 18	100	500	1050	2.10	2.00	1.65	94.9
比较例 1	50	95	150	1.57	2.10	1.65	89.9
比较例 2	70	850	1000	1.18	2.85	1.50	79.8
比较例 3	100	586	1050	1.79	1.39	1.66	85.6
比较例 4	100	75	148	1.97	3.56	1.39	86.7
比较例 5	100	895	1000	1.12	1.56	1.50	80.1
比较例 6	105	499	998	2.00	1.41	1.65	88.5
比较例 7	105	499	1010	2.02	3.50	1.65	89.5
参考例 1	40	130	150	1.15	2.10	1.65	95.3
参考例 2	40	125	140	1.12	2.10	1.65	96.8
参考例 3	40	122	140	1.15	2.05	1.65	95.0

[0280] 如由参考例1至3显然的是,负极活性物质层的厚度为 $40\mu\text{m}$ ,负极活性物质层的取向度小,并且很少可能发生由负极活性物质层的内层或表面层引起的取向度的变化。此外,即使负极活性物质层的取向度比率小诸如为1.5以下时,也不会发生容量保持率的降低。

[0281] 关于此,如由实施例1至18和比较例1至7显然的是,当与现有技术相比,为了增加电池容量的容量使负极活性物质层的厚度变得较厚如为 $50\mu\text{m}$ 以上时,通过调制负极活性物质层的取向度等来改善容量保持率。

[0282] 尤其是,在其中负极活性物质层的内层中的取向度A为100以上且500以下的各个实施例的情况下,发现,容量保持率倾向于被改善。这认为是由于可获得优异的电池反应性

同时负极集电体附近的负极活性物质层没有显著塌陷。

[0283] 在其中取向度A在上述范围内,并且整个负极活性物质层的取向度B在150以上且1000以下的范围内的实施例2、实施例4至15和实施例17中的每一个的情况下,获得了更高的容量保持率。此外,在其中孔体积比率在1.4以上且3.4以下的范围内的每个实施例4至15的情况下,获得了显著高的容量保持率。

[0284] 如上所述,通过适当调整负极活性物质层的取向度、孔体积比率等,改善了电池特性。

[0285] 此外,本发明可以具有以下构造。

[0286] [1]一种电池,包括:正极;负极,其中在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层;以及电解质,其中负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中,表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A为100以上且500以下。

[0287] [2]根据[1]的电池,其中在整个负极活性物质层中,表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面与碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度B为150以上且1000以下。

[0288] [3]根据[1]或[2]的电池,其中作为取向度A和取向度B的比率的(取向度B/取向度A)为1.5以上且2.0以下。

[0289] [4]根据[1]至[3]中的任意一个的电池,其中,在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的层厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中,表示为作为孔体积A[m $l/g$ ]和孔体积B[m $l/g$ ]的比率的(孔体积B/孔体积A)的孔体积比率为1.4以上且3.4以下,所述孔体积A[m $l/g$ ]在通过压汞仪测量的孔径的 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下的范围内,并且所述孔体积B[m $l/g$ ]在其 $0.4\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内。

[0290] [5]根据[1]至[4]中的任意一个的电池,其中负极活性物质层的体积密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0291] [6]根据[1]的电池,其中负极活性物质层中包含的粘结剂是丁苯橡胶。

[0292] [7]一种用于电池的负极,其中,在负极集电体的至少一个表面上形成包含含有天然石墨的负极活性物质的负极活性物质层,负极集电体的每一个表面的负极活性物质层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,并且在从负极集电体直到在负极活性物质层的表面方向中的负极活性物质层的厚度的 $1/2$ 的负极活性物质层中,表示为作为通过X射线衍射法测量的碳002面和碳110面的峰值强度比率的(碳002面的峰值强度/碳110面的峰值强度)的取向度A为100以上且500以下。

[0293] [8]一种电池组,包括:根据[1]的电池;控制所述电池的控制单元;以及容纳所述电池的外部主体。

[0294] [9]一种电子装置,包括根据[1]的电池,并且从所述电池接收电力供应。

[0295] [10]一种机动车辆,包括:根据[1]的电池;转换装置,从所述电池接收电力供应由此将接收的电力转换成车辆的驱动力;和控制装置,基于关于所述电池的信息进行用于车辆控制的信息处理。

[0296] [11]一种电力存储装置,包括根据[1]的电池,并且将电力供应至与所述电池连接的电子装置。

[0297] [12]根据[11]的电力存储装置,其中设置用于经由网络将信号传输至另一装置并且从另一装置接收信号的电力信息控制装置,并且基于由所述电力信息控制装置接收的信息进行所述电池的充电和放电控制。

[0298] [13]一种电力系统,从根据[1]的电池接收电力供应,或者将电力从发电装置或电力网供应至所述电池。

[0299] 本发明包含与在2012年3月30日向日本专利局提交的日本优先权专利申请JP 2012-082195中所披露的有关的主旨,将其全部内容并入本文作为参考。

[0300] 本领域普通技术人员应当理解,根据设计要求和其它因素,可以进行各种变更、组合、子组合以及改变,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。

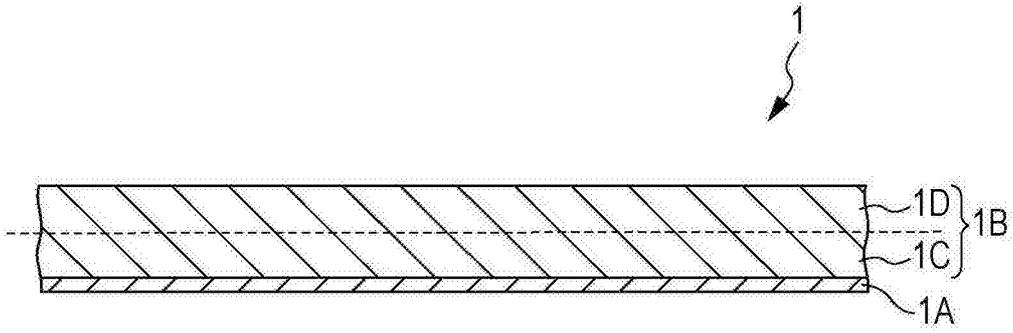


图1

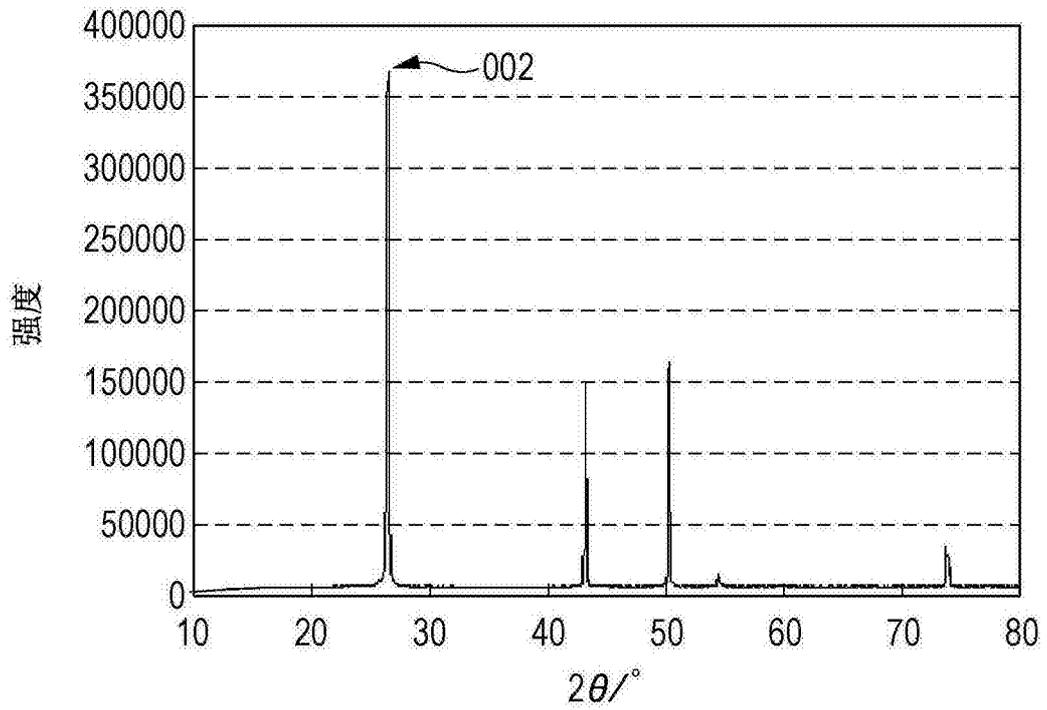


图2A

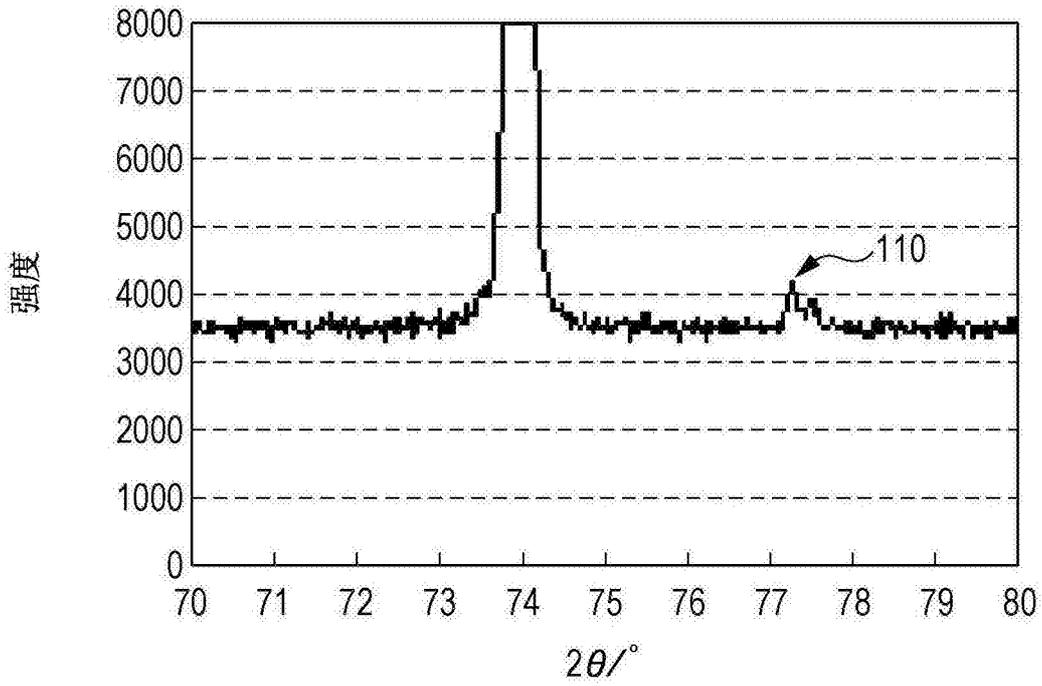


图2B

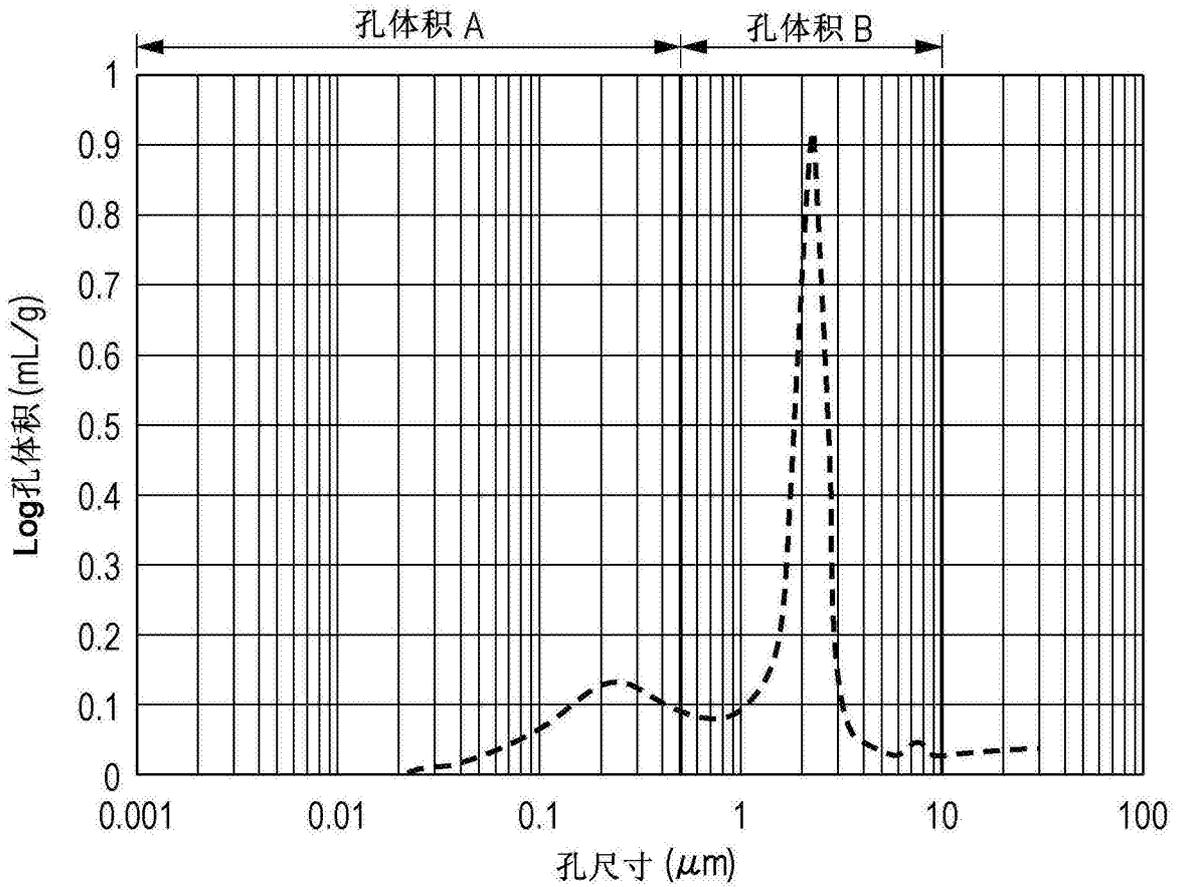


图3

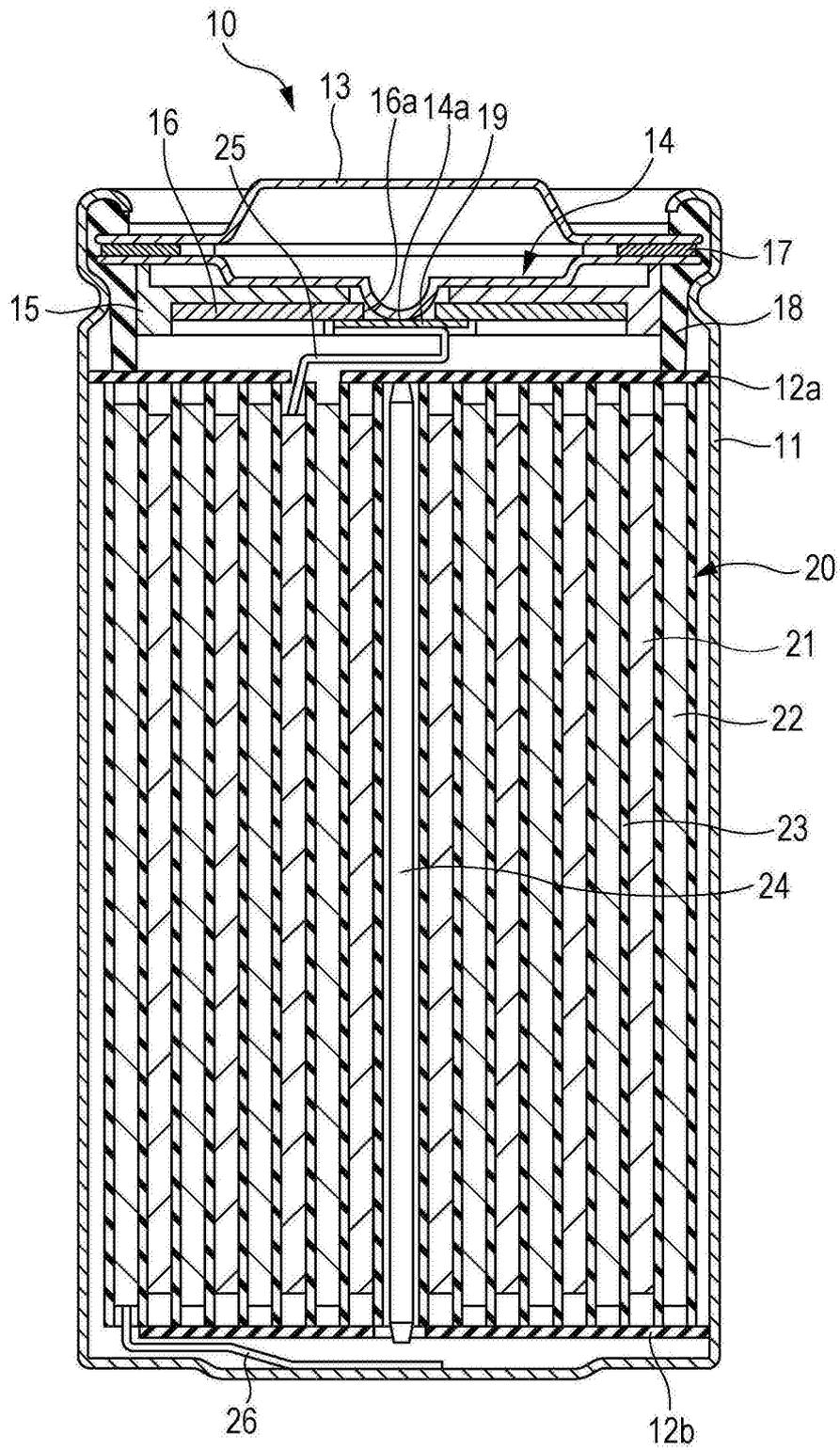


图4

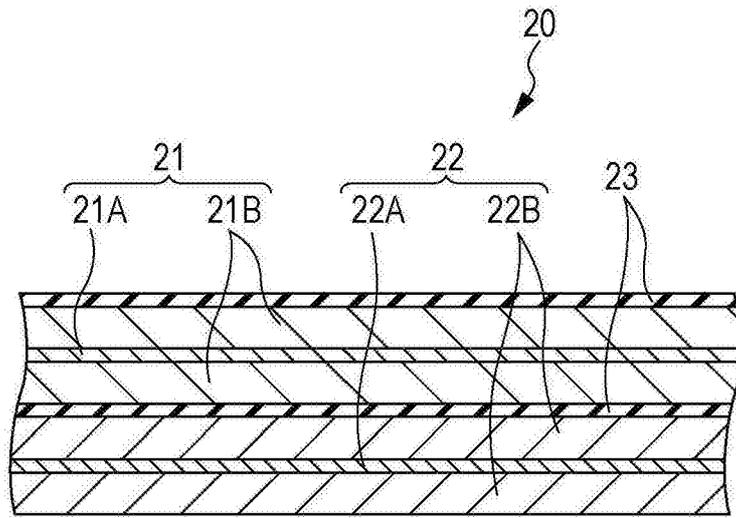


图5

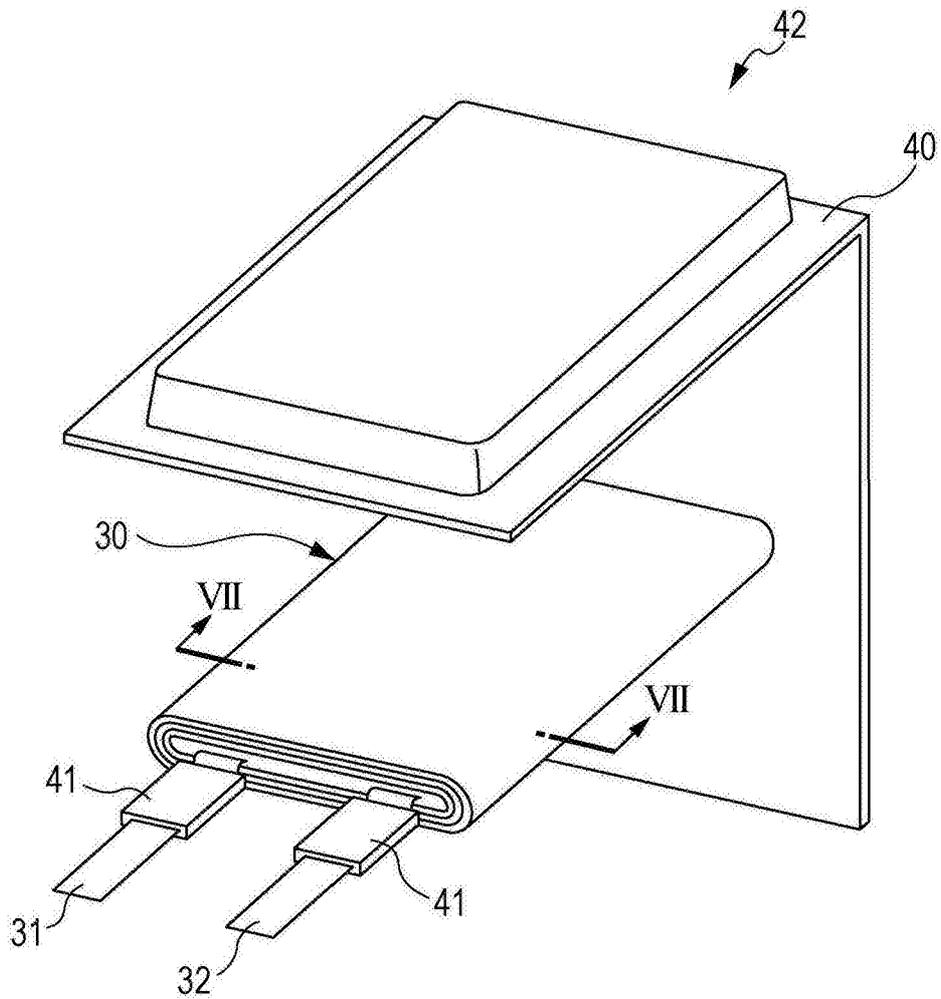


图6

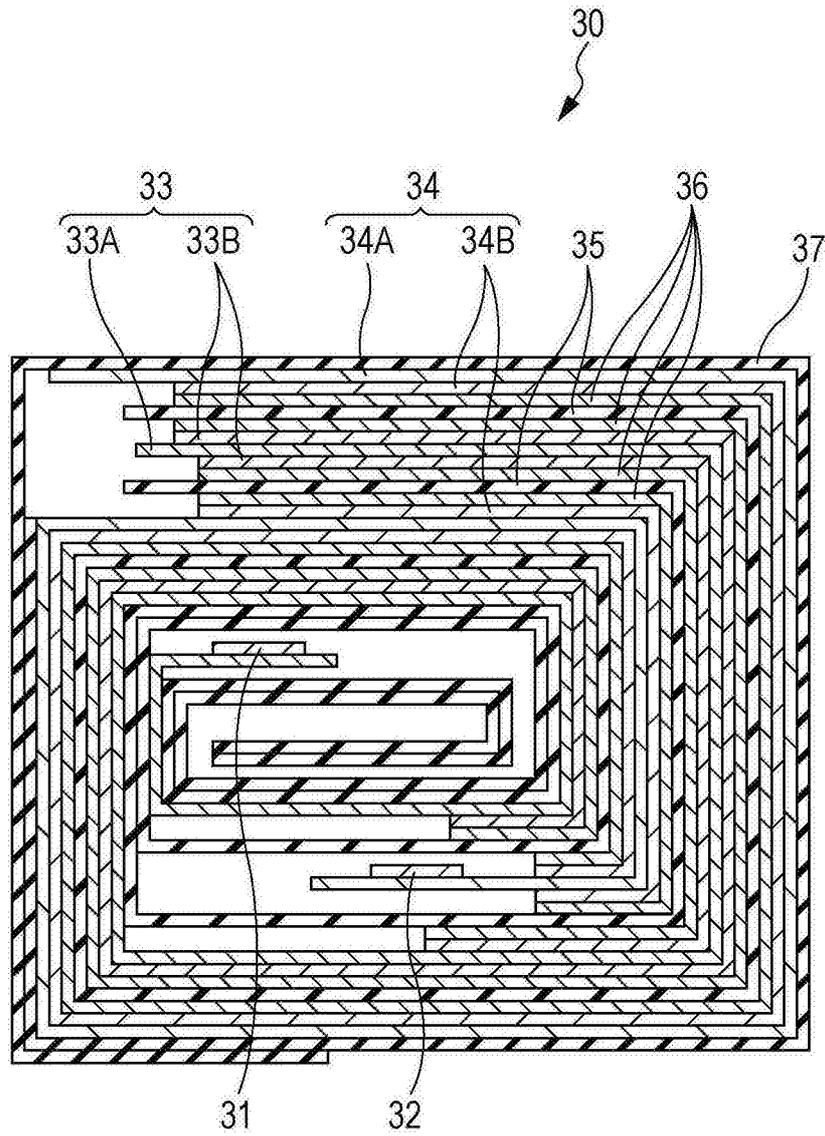


图7

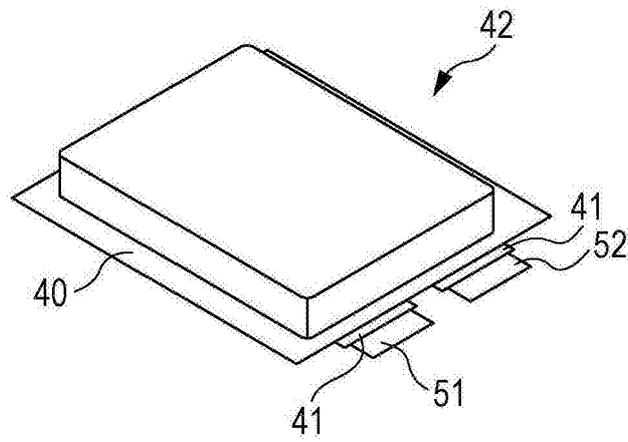


图8A

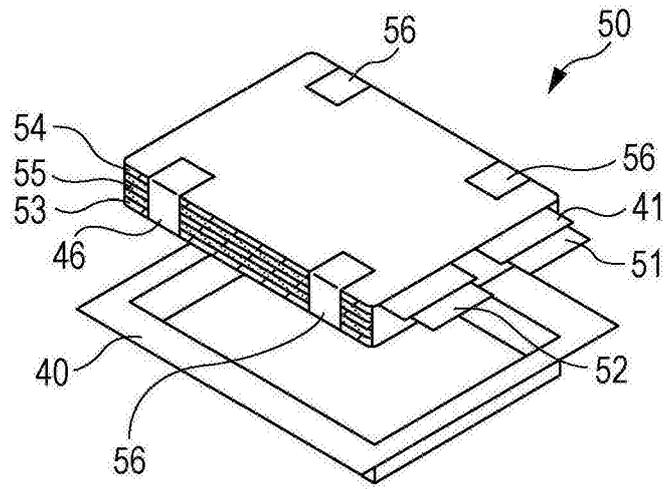


图8B

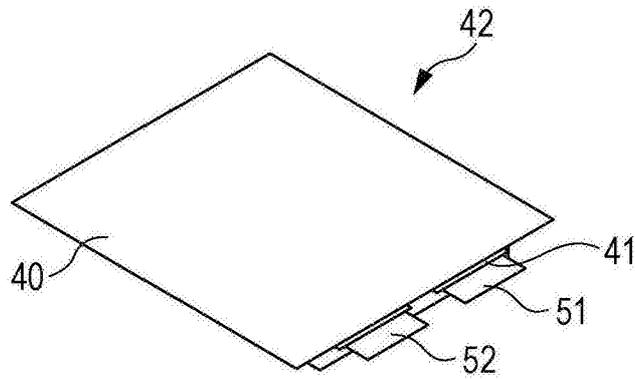


图8C

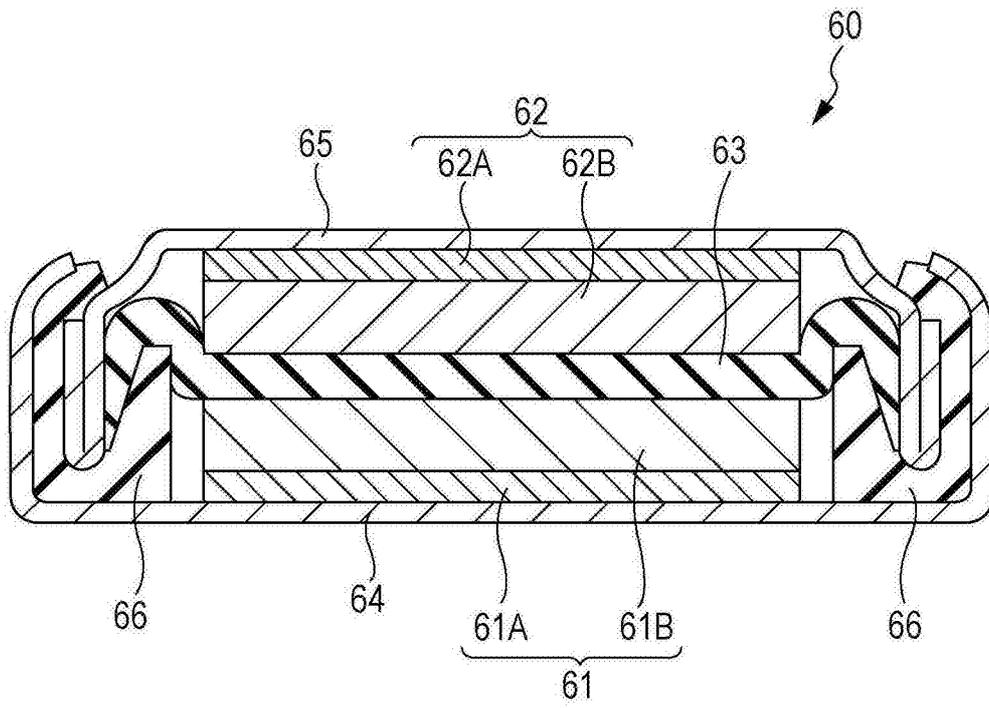


图9

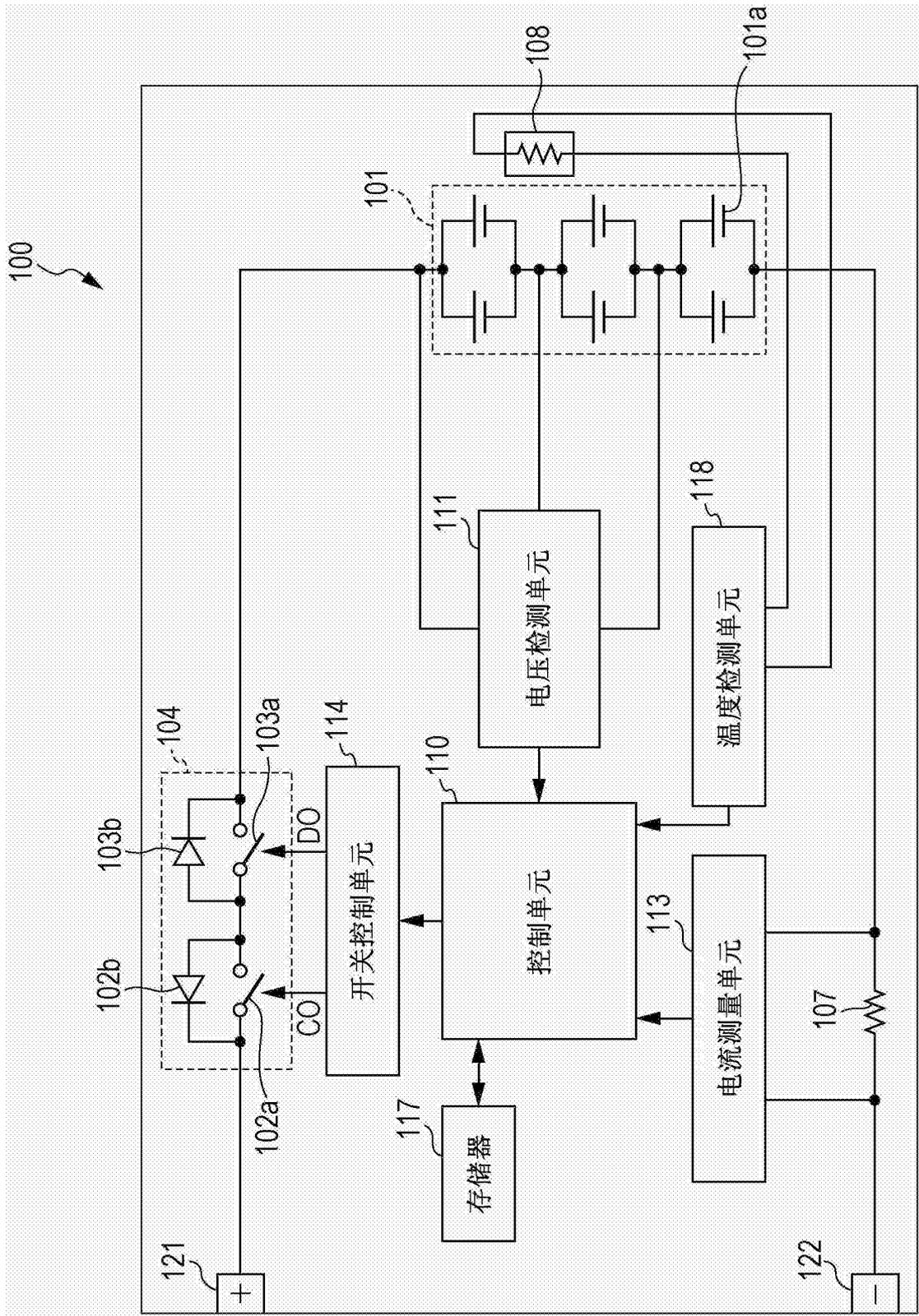


图10

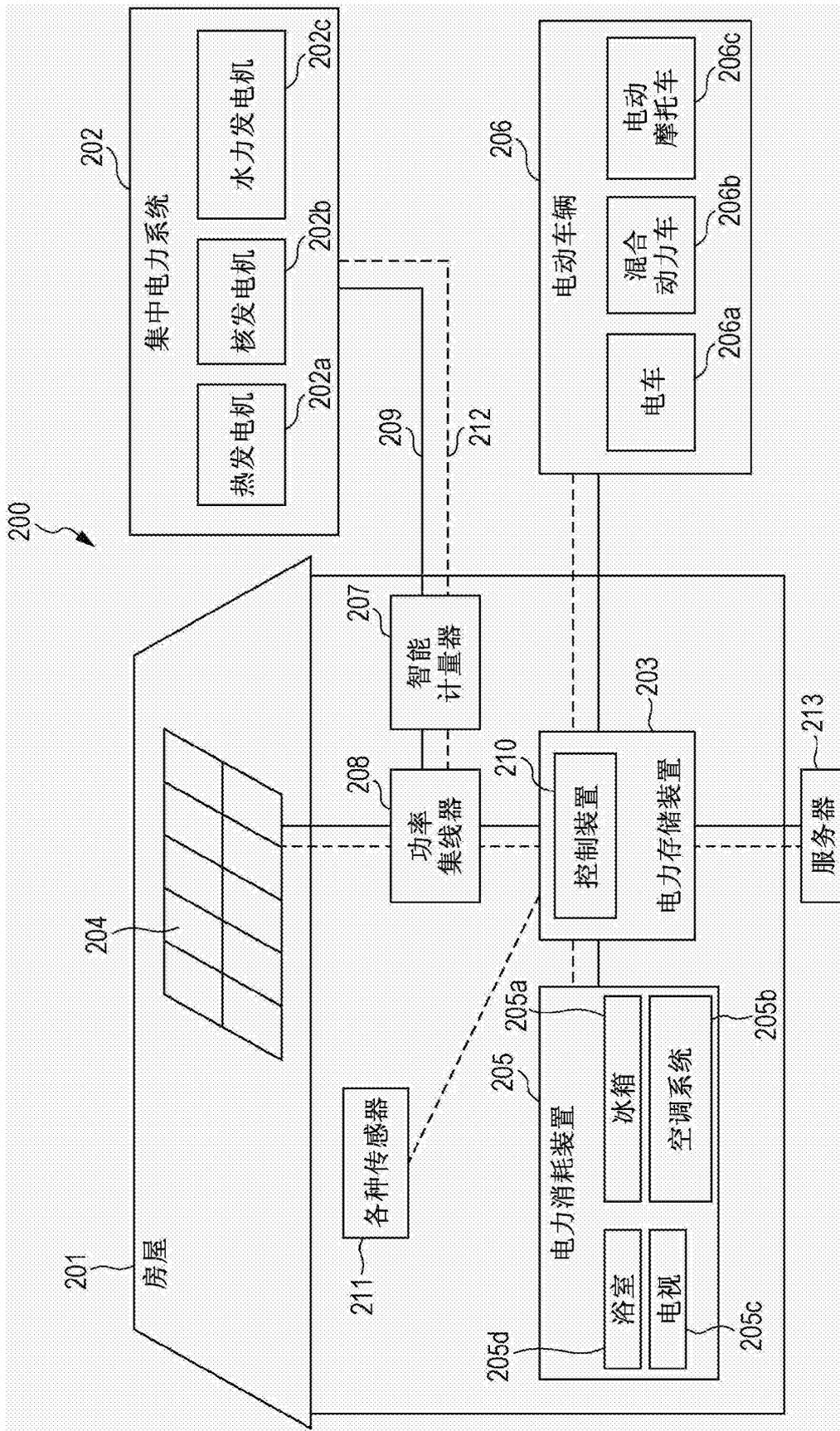


图11

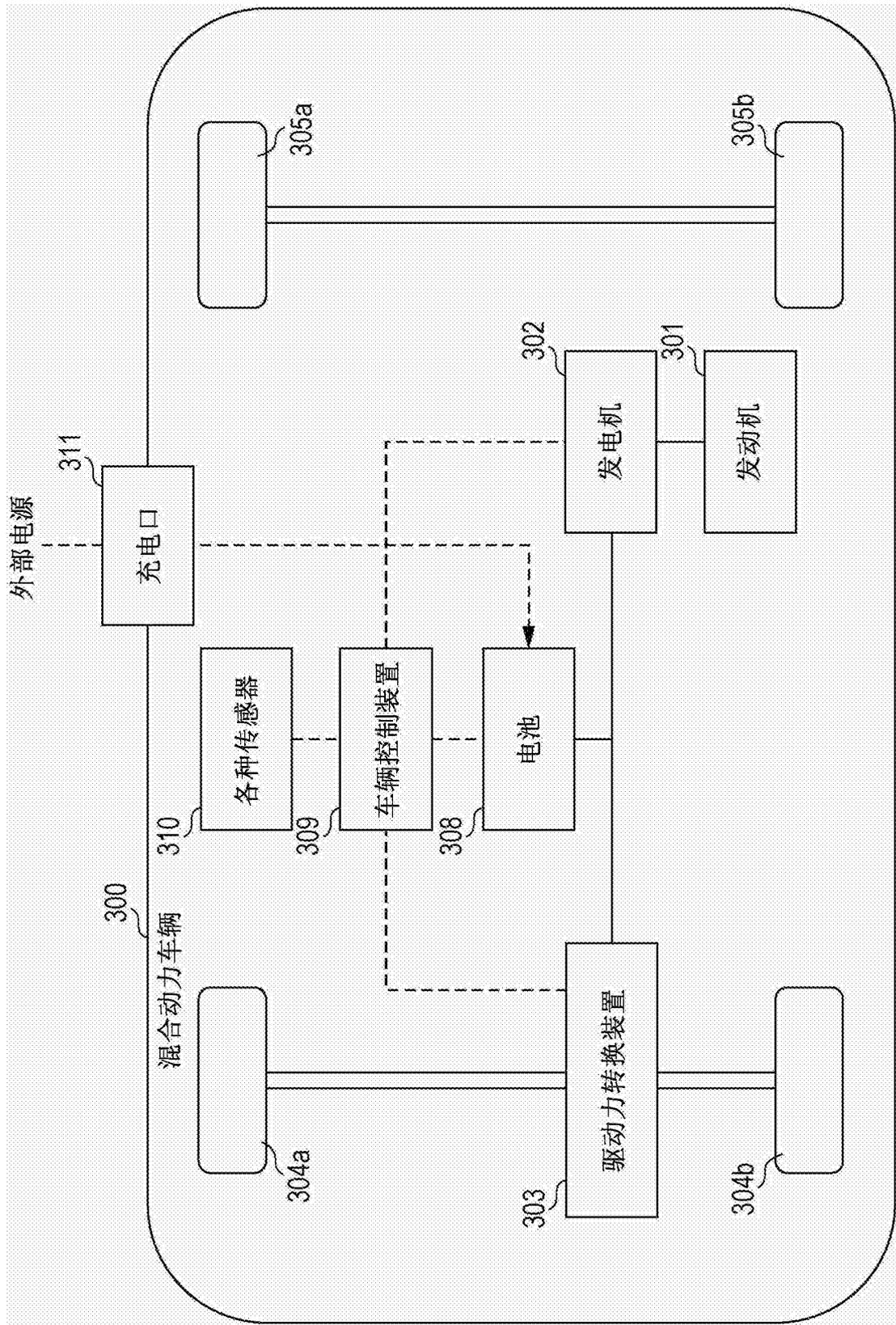


图12

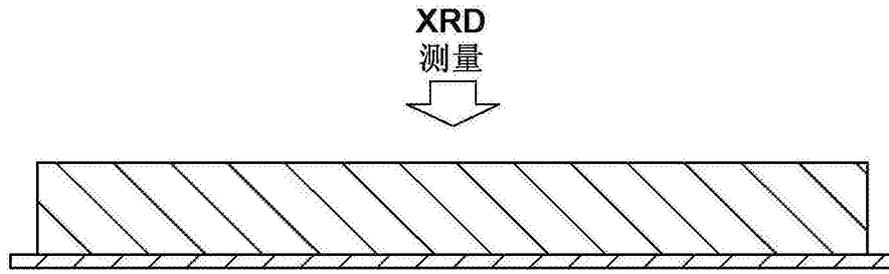


图13A

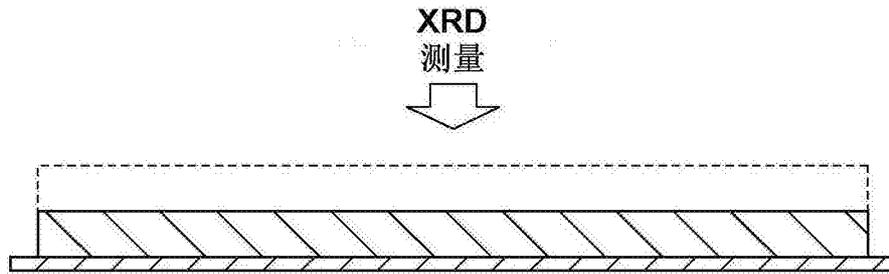


图13B