

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800799.1

[45] 授权公告日 2006年12月27日

[11] 授权公告号 CN 1292502C

[22] 申请日 2003.6.18 [21] 申请号 03800799.1

[30] 优先权

[32] 2002.6.20 [33] JP [31] 180197/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007702 2003.6.18

[87] 国际公布 WO2004/001880 日 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.5

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山本鉴 狩野严太郎 明石宽之

审查员 刘 颖

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

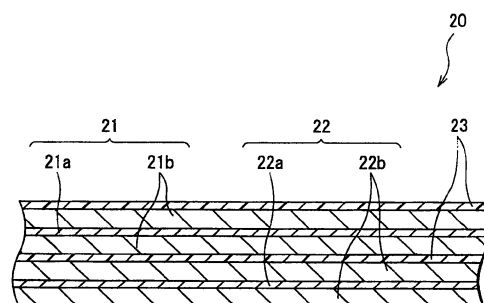
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 5 页

[54] 发明名称

电极及使用它的电池

[57] 摘要

本发明提供了一种电极，以及一种具有优良的充-放电循环特性并能够获得更高的能量密度的电池。该电池包括螺旋盘绕的电极体(20)，所述电极体(20)含有与中间的隔板(23)螺旋盘绕在一起的阴极(21)和阳极(22)。充电期间，锂金属沉淀在阳极(22)之上，因此阳极(22)的容量由通过锂的嵌入和脱出的容量分量与通过锂金属的沉淀和溶解的容量分量之和表示。阳极(22)包括具有粉末状的阳极活性物质的混合物层(22b)，且混合物层(22b)具有液体吸附特性，当在 23℃ 将 $1 \mu \text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴在混合物层(22b)上时，混合物层(22b)与碳酸异丙酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小。因此，混合物层(22b)可用电解液迅速而均匀地浸透，所以锂金属均匀地沉淀在整个混合物层(22b)上。



1. 一种阳极, 包括:

含有阳极活性物质粉末的混合物层,

其中该混合物层具有液体吸附特性, 当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴在该混合物层上时, 该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小, 而且, 所述阳极活性物质具有 14GPa 或以上的体积弹性模量, 或者所述阳极活性物质在其表面的至少一部分具有体积弹性模量为 14GPa 或以上的涂层。

2. 一种阳极, 包括:

含有阳极活性物质粉末的混合物层,

其中该混合物层具有液体吸附特性, 当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴在该混合物层上时, 该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小, 而且, 所述阳极活性物质的至少一部分具有贯穿粉末的通孔, 且具有通孔的阳极活性物质在混合物层中的含量为 50wt%或以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 的阳极, 其中

所述阳极活性物质的阴影的平均圆形度为 0.7 或以上。

4. 根据权利要求 1 或 2 的阳极, 其中所述阳极活性物质包括石墨。

5. 根据权利要求 1 或 2 的阳极, 其中所述混合物层的体积密度为 1.5~2.2 g/cm^3 。

6. 一种电池, 包括:

阴极;

阳极; 及

电解液,

其中所述阳极包括:

含有阳极活性物质粉末的混合物层, 其中该混合物层具有液体吸附特性, 当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴在该混合物层上时, 该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小, 而且, 所述阳极活性物质具有 14GPa 或以上的体积弹性模量, 或者所述阳极活性物质在其表面的至少一部分具有体积弹性模量为 14GPa 或以上的涂层。

7. 一种电池，包括：

阴极；

阳极；及

电解液，

其中所述阳极包括：

含有阳极活性物质粉末的混合物层，其中该混合物层具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{m}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴在该混合物层上时，该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小，而且，所述阳极活性物质的至少一部分具有贯穿粉末的通孔，且具有通孔的阳极活性物质在混合物层中的含量为 50wt%或以上。

8. 根据权利要求 6 或 7 的电池，其中

所述阳极活性物质的阴影的平均圆形度为 0.7 或以上。

9. 根据权利要求 6 或 7 的电池，其中

所述阳极的容量由通过轻金属的嵌入和脱出的容量分量与通过轻金属的沉淀和溶解的容量分量之和表示，及

所述阳极的混合物层具有液体吸附特性。

10. 根据权利要求 6 或 7 的电池，其中所述阳极活性物质包括石墨。

11. 根据权利要求 9 的电池，其中所述轻金属包括选自下列中的一种：
锂、钠、钾、镁、钙和铝。

电极及使用它的电池

技术领域

本发明涉及一种包含阴极，阳极和电解液的电池，以及在该电池中使用的电极。

背景技术

近年来，人们强烈追求减小以蜂窝电话，PDAs(个人数字助手)或膝上型计算机为典范的便携式电子设备的尺寸和重量，并且作为减小的部分，强烈要求提高电池的能量密度，特别是提高作为设备电源的二次电池的能量密度。

能够获得高能量密度的二次电池的一个例子是使用能够嵌入和脱出锂(Li)的材料如用于阳极的碳材料的锂离子二次电池。设计锂离子二次电池以使嵌入到阳极材料中的锂总是呈离子态，所以能量密度高度依赖于能够嵌入到阳极材料中的锂离子的数量。因此，在锂离子二次电池中，可以预期，当锂嵌入量增加时，能量密度可以得到进一步的提高。然而，作为目前被认为是能够最有效地嵌入和脱出锂离子的材料，石墨的嵌入量按电量计的理论极限为 372mAh/g，而且通过积极的开发，石墨的嵌入量近来已经接近了这个极限。

能够获得高能量密度的二次电池的另一个例子是使用锂金属作为阳极且仅利用锂金属的沉淀和溶解反应作为阳极反应的锂二次电池。在锂二次电池中，锂金属的理论电化学当量高达 2054mAh/cm³，这比锂离子二次电池中使用的石墨的当量大 2.5 倍，因此可以预期，锂二次电池能够获得比锂离子二次电池更高的能量密度。大量研究人员进行了以使锂二次电池实用化为目标的研发(例如，由 Jean-Paul Gabano 编辑的《锂电池》，学术出版社，1983，伦敦，纽约)。

然而，锂二次电池具有一个问题，当重复充-放电循环时，其放电容量发生了巨大的下降，因此很难使锂二次电池实用化。因为锂二次电池在阳极中使用锂金属的沉淀-溶解反应，就发生了容量的下降。根据充放电，由于

相应于在阴极和阳极之间转移的锂离子的容量的总数，阳极体积大大地增加或减少，这样大大地改变了阳极的体积，因此可逆地进行锂金属晶体的溶解反应和再结晶反应是困难的。此外，锂二次电池达到的能量密度越高，阳极体积改变的越大，并且容量下降越显著。而且，据认为，沉淀锂的脱落或者因为锂与电解液形成涂层而导致的沉淀锂的损失是容量下降的原因。

因此，本发明的申请者研制了一种新型二次电池，在电池中阳极的容量包括由于锂的嵌入和脱出的容量分量和由于锂的沉淀和溶解的容量分量，并且由它们的总和表示(参考国际公开号 WO 01/22519 A1)。在二次电池中，能够嵌入和脱出锂的碳材料用于阳极，并且在充电期间将锂沉淀在碳材料的表面。该二次电池在获得更高的能量密度的同时，有望提高充-放电循环特性。

然而，二次电池与锂二次电池一样均是利用锂的沉淀-溶解反应，因此二次电池具有这样的问题：当重复充-放电循环时，与锂离子二次电池相比，放电容量发生了更大的下降。为了克服这个问题，据认为在整个阳极上均匀地沉淀锂是很重要的。为了这个目的，需要设计阳极的结构。

在常规的锂离子二次电池中，已经报道了大量的用于提高特性的结构设计。例如，在日本未经审查的专利申请文件号 Hei 10-270016 中，报道了通过在电极表面上形成连续的浅槽而在电极的表面提高液体吸附速度的方法，以及在日本未经审查的专利申请文件号 Hei 10-97863 中，报道了通过调整电极的孔隙率而提高电极的液体吸附速度的方法。

然而，在日本未经审查的专利申请文件号 Hei 10-270016 公开的方法中，能够提高电极表面的液体吸附速度，但是很难在整个电极中提高液体吸附速度，因此很难获得足够的特性。此外，在日本未经审查的专利申请文件号 Hei 10-97863 公开的方法中，能够提高电极表面的液体吸附速度，但是牺牲了电极的体积密度，这样很难获得高的能量密度。

鉴于前述原因，本发明的目标是提供既具有优良充-放电循环特性，又能够获得更高能量密度的电极和电池。

发明内容

本发明的电极包括：含有粉末状的电极活性物质的混合物层，其中该混合物层具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴到该混合物层上时，该混合物层与碳酸异丙酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10

度或更小。

本发明的电池包括：阴极；阳极；及电解液，其中至少阴极或阳极之一包括：含有粉末状的电极活性物质的混合物层，其中该混合物层具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴到该混合物层上时，该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小。

在本发明的电极和电池中，电极的混合物层具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙烯酯滴到该混合物层上时，该混合物层与碳酸异丙烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小，所以电解液迅速均匀地浸透该混合物层。因此，能够获得良好的充-放电循环特性及更高的能量密度。

附图说明

图 1 是根据本发明实施方案的二次电池的剖视图；

图 2 是图 1 所示二次电池中部分螺旋盘绕电极体的放大剖视图；

图 3 是用于描述阳极与碳酸异丙烯酯液滴形成接触角的示意图；

图 4 是说明本发明实施例 1-1 到 1-6 中，在阳极的混合物层中体积密度与液体吸附时间之间的关系图；

图 5 是说明本发明实施例 1-7 到 1-12 中，在阳极的混合物层中体积密度与液体吸附时间之间的关系图；及

图 6 是说明本发明实施例 1-13 到 1-18 中，在阳极的混合物层中体积密度与液体吸附时间之间的关系图。

具体实施方式

参考附图，下面将更详细地描述本发明的优选实施方案。

图 1 示出了本发明实施方案中二次电池的剖视图。该二次电池是所谓的圆筒型，并包含螺旋盘绕的电极体 20，所述电极体 20 在基本上中空的圆筒形电池壳 11 之中，其包括条形阴极 21 和条形阳极 22，所述阴极 21 和阳极 22 是与在它们中间的隔板螺旋盘绕在一起的。电池壳 11，例如，可由镀镍的铁制成。电池壳 11 的一个端部是封闭的，它的另一个端部是开口的。将电解液注入到电池壳 11 中，使电解液浸透隔板 23。而且，放置一对绝缘板 12 和 13 以使在垂直于螺旋盘绕的外围表面的方向，螺旋盘绕的电极体 20

夹在它们中间。

在电池壳 11 敞开的端部，利用垫圈 17 进行填实，以安装电池盖 14 及放置在电池盖 14 里面的安全阀装置 15 和 PTC 设备 16(正温度系数设备)，并将电池壳 11 的内部密封。电池盖 14，例如，可由与电池壳 11 同样的材料制成。通过 PTC 设备 16，安全阀装置 15 是电连接到电池盖 14 上的，并且由于内部短路或外部施加热量，当电池中的内压增加到高于一个确定的程度时，圆板(disk plate)15a 按下，以便断开电池盖 14 和螺旋盘绕的电极体 20 之间的电连接。当温度上升时，利用电阻的增加，PTC 设备 16 限制电流，因此导致防止了由大电流引起的不正常的热量产生。PCT 设备 16，例如，可由钛酸钡半导体陶瓷制成。垫圈 17，例如，可由绝缘材料制成，并且其表面涂布有沥青。

螺旋盘绕的电极体 20，例如，盘绕在中心销 24 周围。将由铝(Al)等制成的阴极引线 25 连接到螺旋盘绕的电极体 20 的阴极 21 上，并将由镍等制成的阳极引线 26 连接到阳极 22 上。将阴极引线 25 焊接到安全阀装置 15 上，以使其电连接到电池盖 14，焊接阳极引线 26 并电连接到电池壳 11 上。

图 2 是图 1 所示螺旋盘绕电极体 20 的局部放大图。例如，阴极 21 具有混合物层 21b 布置在集电体 21a 两侧的结构，其中所述集电体 21a 具有一对彼此相对的表面。另外，虽然没有示出，但是混合物层 21b 可以仅布置在集电体 21a 的一侧。举例来说，集电体 21a 可由厚度约为 5-50 μm 的金属箔如铝箔，镍箔或不锈钢箔制成。混合物层 21b，例如，具有 80-250 μm 的厚度并包括作为电极活性物质的阴极活性物质。此外，当在集电体 21a 的两面配置混合物层 21b 时，混合物层 21b 的厚度意为它们的总厚度。

混合物层 21b 需要包含的锂含量等于在稳态下(例如，重复约 5 次充-放电循环后)，每克阳极活性物质有 280mAh 或以上的充-放电容量，稍后将描述之，及更优选包含的锂含量等于每克阳极活性物质有 350mAh 或以上的充-放电容量。因此，含有锂的化合物如氧化锂，硫化锂或含有锂的嵌入化合物作为阴极活性物质是合适的，并且可以使用包含选自它们的两种或多种的混合物。更明确地，为了获得更高的能量密度，优选由通式 Li_xMO_2 所表示的锂复合氧化物或含有锂的嵌入化合物。式中，M 为一种或多种过渡金属，更具体地，优选 M 为选自钴(Co)，锰(Mn)，铁，铝，钒(V)和钛(Ti)中的至少一种。x 的值取决于电池的充-放电状态，并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 的范围。

另外,优选具有尖晶石晶体结构的 LiMn_2O_4 , 具有橄榄石晶体结构的 LiFePO_4 等, 因为能够获得更高的能量密度。

没有必要一定要从阴极活性物质中提供锂, 锂也可以如此提供, 例如, 可通过将锂金属等结合(bonding)到阳极 22 上, 以将锂离子加到电池中。换言之, 电池系统中可以包含的锂含量等于每克阳极活性物质 280mAh 或以上的充-放电容量。通过测量电池的放电容量, 可以确定电池系统中的锂含量。

通过下列步骤可制备上面的阴极活性物质。例如, 在将含锂的碳酸盐, 硝酸盐, 氧化物或氢氧化物, 及含过渡金属的碳酸盐, 硝酸盐, 氧化物或氢氧化物混合使之具有所需成分之后, 粉碎该混合物, 并在 $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ 的温度下和氧气氛中煅烧粉碎的混合物, 即可制得阴极材料。

举例来说, 混合物层 21b 包含电导体, 如果必要, 还可以进一步包含粘合剂。电导体的例子包括碳材料如石墨, 碳黑和 ketjen 黑, 并且使用一种或选自它们的两种或多种的混合物。除了碳材料之外, 可以使用任何电导材料如金属材料或导电高分子材料。粘合剂的例子包括合成橡胶如苯乙烯-丁二烯橡胶, 氟橡胶或三元乙丙橡胶, 或高分子材料如聚偏二氟乙烯, 并且使用一种或含有选自它们的两种或多种的混合物。

象阴极 21 一样, 阳极 22, 例如, 具有这样的结构: 该结构中, 在具有一对互相相对的表面的集电体 22a 的两面配置混合物层 22b。虽然没有示出, 混合物层 22b 可配置在集电体 22a 的仅仅一面上。集电体 22a, 例如, 可由具有优越的电化学稳定性, 导电性和机械强度的金属箔如铜箔, 镍箔或不锈钢箔制成。

混合物层 22b 包括作为粉末状电极活性物质的阳极活性物质, 如果必要, 例如, 并可以进一步包括与包含在混合物层 21b 中一样的粘合剂。混合物层 22b, 例如, 具有 $60\text{-}250\mu\text{m}$ 的厚度。当在集电体 22a 的两面配置混合物层 22b 时, 混合物层 22b 的厚度意为它们的总厚度。

作为粉末状的阳极活性物质, 引用能够嵌入和脱出作为轻金属的锂的阳极材料。此描述中, 轻金属的嵌入和脱出意为在不损失它们的离子性的前提下, 轻金属是电化学地嵌入和脱出的。它不仅仅包括插入的锂金属以完全的离子态存在的情况, 而且包括插入的锂金属以不完全的离子态存在的情况。这些情况, 例如, 包括由轻金属离子的电化学插入而进入到石墨中的嵌入。此外, 也可以包括轻金属进入到包含金属间化合物的合金中的嵌入, 或通过

形成合金的轻金属的嵌入。

作为能够嵌入和脱出锂的阳极材料，例如，可使用碳材料如石墨，非石墨化的碳或石墨化的碳。因为在充电和放电期间发生的晶体结构的变化极小，优选这些碳材料，所以能够获得更高的充-放电容量和优良的充-放电循环特性。此外，更优选石墨，因其电化学当量大，且能获得更高的能量密度。

例如，优选具有真密度为 2.10g/cm^3 或以上的石墨，更优选具有真密度为 2.18g/cm^3 或以上的石墨。为了获得这样的真密度，要求(002)面的 c-轴结晶厚度(crystalline thickness)为 14.0 纳米或以上。而且，优选(002)面的间距小于 0.340 纳米，更优选在 0.335-0.337 纳米。

石墨可以是天然石墨或人造石墨。例如，通过下列步骤可以获得人造石墨。碳化有机材料，并且对该碳化的有机材料实施高温热处理，然后粉碎并分选该有机材料以便获得人造石墨。按如下步骤实施高温热处理。例如，如果必要，在惰性气体如氮(N_2)的气流中，在 $300\text{-}700^\circ\text{C}$ 碳化有机材料，然后以每分钟 $1\text{-}100^\circ\text{C}$ 的速度将温度升到 $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ ，保持该温度 0-30 小时以煅烧有机材料，然后将有机材料加热到 2000°C 或以上，优选 2500°C 或以上，并将该温度保持足够的时间。

作为有机材料，可以使用煤或沥青作为原料。沥青的例子包括可以通过蒸馏(真空蒸馏，常压蒸馏或蒸汽蒸馏)，热缩聚，萃取，及化学缩聚焦油(可以通过高温热裂解煤焦油、乙烯焦油、原油等而得到)和沥青等而得到的材料；碳化木材，聚氯乙烯树脂，聚乙酸乙烯酯，聚丁酸乙烯酯，或 3,5-二甲酚树脂期间而产生的材料。碳化期间，这些煤和沥青最高在 400°C 左右以液态形式存在，并且通过使煤和沥青保持在该温度下，使芳香环发生稠合和多环化，所以芳环以堆垛排列的方式排列。之后，固体碳前体即半焦炭在约 500°C 或以上的温度下形成(液相碳化方法)。

而且，作为有机材料，可以使用稠合的多环碳氢化合物如萘，菲，蒽，苯并菲，芘，二萘嵌苯，戊芬或并五苯，它们的衍生物(例如，上面化合物的羧酸，羧酸酐，羧酸亚胺)，或它们的混合物。此外，可以使用稠合的杂环化合物如茚，吲哚，异吲哚，喹啉，异喹啉，2,3 二氮杂萘，吡啶，吡啶，吩嗪和菲啶，它们的衍生物，或它们的混合物。

另外，在碳化和煅烧之前或之后，或在石墨化之前的温度上升期间可以实施粉碎。这些情况下，最后加热粉末状的材料以进行石墨化。然而，为了

获得具有更高的堆积密度和更高的断裂强度的石墨粉，优选在材料模压之后，加热模压的材料，然后粉碎并分选石墨化的模压体。

例如，为了形成石墨化的模压体，在把作为填料的焦炭，作为模塑剂(molding agent)或烧结剂的粘合剂沥青混合并模压之后，重复数次下面的步骤：在 1000°C 或更低的低温下加热模压体的焙烧步骤，用熔融的粘合剂沥青浸渍焙烧体的步骤，然后在高温下加热该焙烧体。通过上面的热处理过程，用来浸渍焙烧体的粘合剂沥青碳化，以使其石墨化。这种情况下，填料(焦炭)和粘合剂沥青作为材料使用，这样它们作为多晶被石墨化，并且在热处理期间，包含在材料中的硫与氮作为气体产生，因此，在气体的路径中形成的孔很少。因此，有以下优点：由于有孔，锂的嵌入和脱出能更容易地进行，并且工业生产过程效率更高。此外，作为模压体的材料，可以使用具有可塑性和烧结性的填料。这种情况下，不需要粘合剂沥青。

优选这样的非石墨化的碳：其(002)面的间距为 0.37 纳米或以上且真密度小于 1.07g/cm³，并且在空气中，在 700°C 或以上，差热分析(DTA)中不显示放热峰。

这样的非石墨化的碳，例如，可以通过约在 1200°C 加热有机材料，粉碎并分选该材料而获得。通过下列步骤实施热处理。如果必要，在 300-700°C 碳化该材料(固相碳化过程)之后，以每分钟 1-100°C 的速度升高温度到 900-1300°C，保持该温度 0-30 分钟。碳化之前或之后，或在温度上升期间可以实施粉碎。

由于有机材料作为原材料，例如，可以使用糠醇或糠醛的聚合物或共聚物，或呋喃树脂或任何其他树脂，所述呋喃树脂为含有其大分子的共聚物。而且，也可使用共轭树脂如酚醛树脂，丙烯酸树脂，卤化乙烯树脂，聚酰亚胺树脂，聚酰胺酰亚胺树脂，聚酰胺树脂，聚乙炔或聚对苯，纤维素或它们的衍生物，咖啡豆，竹子，含有脱乙酰壳多糖的甲壳类，各种利用细菌的生物-纤维素。此外，可以使用这样的化合物：在该化合物中，将包含氧(O)的功能团引入到石油沥青中，例如，使氢和碳之间的原子数比 H/C 为 0.6-0.8(即氧交联化合物)。

优选化合物中的氧含量为 3%或以上，更优选 5%或以上(参考日本未审查专利申请文件号 hei 3-252053)。氧含量对碳材料的晶体结构有影响，并且当含量为上面的值或以上时，能够提高非石墨化的碳的物理性能，因此能够

提高阳极 22 的容量。而且，能够获得石油沥青，例如，可通过焦油，沥青等的蒸馏(真空蒸馏，常压蒸馏或蒸汽蒸馏)，热缩聚，萃取，及化学缩聚获得，所述焦油是通过在高温热裂解煤焦油，乙烯焦油或原油获得的。此外，作为形成氧交联的一种方法，例如，可以使用下列方法：湿法，溶液如硝酸，硫酸，次氯酸或它们的混合物与石油沥青反应；干法，氧化气体如空气或氧与石油沥青反应；或固体试剂如硫，硝酸铵，过硫酸铵或氯化铁与石油沥青反应的方法。

作为原材料的有机材料并不限于这些，可以使用由氧交联方法等，通过固相碳化能够变成非石墨化的碳的任何其他的有机材料。

作为非石墨化的碳，除了由上面的作为原材料的有机材料形成的非石墨化的碳之外，优选日本未经审查的专利申请文件号 hei 3-137010 中公开的含有主要组分为磷，氧和碳的化合物，因为显示了上述的物理性能参数。

作为能够嵌入和脱出锂的阳极材料，引用了能够与锂形成合金的金属元素或准金属元素，或金属元素或准金属元素的合金，或金属元素或准金属元素的化合物。优选它们是因为能够获得更高的能量密度，并且更优选与碳材料一起使用它们，因为能够获得更高的能量密度和优良的循环特性。该描述中，合金意味着不仅仅是包含两种或多种金属元素的合金，而且是包含一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的合金。作为合金的组成，引用了固体溶液，低共熔物(低共熔混合物)，金属间化合物或选自它们的两种或多种共存物。

这样的金属元素或准金属元素的例子包括锡(Sn)，铅(Pb)，铝，铟(In)，硅(Si)，锌(Zn)，锑(Sb)，铋(Bi)，镉(Cd)，镁(Mg)，硼(B)，镓(Ga)，锗(Ge)，砷(As)，银(Ag)，锆(Zr)，钇(Y)和铪(Hf)。作为它们的合金或化合物，例如，引用化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 或化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ 表示的合金或化合物。在这些化学式中，Ma 表示选自能够与锂形成合金或化合物的金属元素和准金属元素中的至少一种，Mb 表示选自除了锂和 Ma 之外的金属元素和准金属元素中的至少一种，Mc 表示选自非金属元素中的至少一种，以及 Md 表示选自除了 Ma 之外的金属元素和准金属元素中的至少一种。此外，s, t, u, p, q 和 r 的值分别为 $s > 0$, $t \geq 0$, $u \geq 0$, $p > 0$, $q > 0$, $r \geq 0$ 。

其中，优选选自元素周期表短格式(short form)中 4B 族的金属元素或准金属元素，或者它们的合金或化合物，更优选硅或锡，或者它们的合金或化

合物。它们可以具有结晶结构或无定形结构。

这样的合金或化合物的具体的例子包括 LiAl, AlSb, CuMgSb, SiB₄, SiB₆, Mg₂Si, Mg₂Sn, Ni₂Si, TiSi₂, MoSi₂, CoSi₂, NiSi₂, CaSi₂, CrSi₂, Cu₅Si, FeSi₂, MnSi₂, NbSi₂, TaSi₂, VSi₂, WSi₂, ZnSi₂, SiC, Si₃N₄, Si₂N₂O, SiO_v(0<v≤2), SnO_w(0<w≤2), SnSiO₃, LiSiO, LiSnO 等。

作为能够嵌入和脱出锂的阳极材料,引用了其他的金属化合物或高分子材料。作为金属化合物,引用了氧化物如氧化铁,氧化钨和氧化钼, LiN₃ 等,以及作为高分子材料,引用了聚乙炔,聚苯胺,聚吡咯等。

在这些阳极活性物质中,特别地优选使用在其中锂离子的嵌入反应为活性的阳极活性物质,且更优选使用具有充-放电电位相对接近锂金属的阳极活性物质。

而且,在二次电池中,充电期间,锂金属在阳极 22 上的沉淀在开路电压(即电池电压)低于过充电电压这一点上开始。换言之,开路电压低于过充电电压的状态下,锂金属被沉淀到阳极 22 上,这样阳极 22 的容量是由通过锂的嵌入和脱出的容量分量和通过锂金属的沉淀和溶解的容量分量之和表示的。因此,在二次电池中,能够嵌入和脱出锂的阳极材料以及锂金属都具有作为阳极活性物质的功能,并且当沉淀锂金属时,能够嵌入和脱出锂的阳极材料是基础材料。

过充电电压意为当电池过充电时的开路电压,并且是指例如高于日本蓄电池工业公司(日本电池协会)起草的准则之一“锂二次电池的安全评价准则”中所描述并规定的“满充(fully charged)”电池的开路电压的电压。换言之,过充电电压是指比充电之后的开路电压更高的电压,所述充电采用下述方法:测定每个电池的标称容量时使用的充电方法,标准充电方法,或推荐的充电方法。更明确地,例如,以 4.2V 的开路电压将二次电池满充,锂金属就沉淀在阳极材料表面上,所述阳极材料在 0-4.2V 的开路电压范围的一部分能够嵌入和脱出锂。

因此,在二次电池中,由于下列原因,能够获得更高的能量密度,能够提高循环特性和高速充电特性。二次电池等同于常规的锂二次电池,所述锂二次电池使用锂金属或锂合金用于阳极,在某种意义上锂金属是沉淀在阳极 22 上的。然而,在二次电池中,锂金属是沉淀在能够嵌入和脱出锂的阳极材料上,因此可认为该二次电池具有下列优点。

首先，在常规的锂二次电池中，很难均匀地沉淀锂金属，这导致循环特性降低；然而，能够嵌入和脱出锂的阳极材料通常具有巨大的表面积，因此在二次电池中，能够均匀地沉淀锂金属。其次，在常规的锂二次电池中，根据锂金属的沉淀和溶解，体积的变化很大，这也导致了循环特性的降低；然而，在二次电池中，锂金属沉淀在能够嵌入和脱出锂的阳极材料的颗粒之间的间隙中，因此体积的变化很小。第三，在常规的锂二次电池中，沉淀和溶解的锂金属的数量越大，上面的问题变得越大；然而，在二次电池中，通过能够嵌入和脱出锂的阳极材料，锂的嵌入和脱出有助于充-放电容量，因此尽管有大的电池容量，沉淀和溶解的锂金属的数量却很小。第四，当常规的二次电池快速充电时，锂金属更不均匀地沉淀，因此循环特性进一步降低。然而，在二次电池中，在初充电时，锂嵌入到能够嵌入和脱出锂的阳极材料中，因此该二次电池能够快速充电。

为了更有效地获得这些优点，例如，优选在开路电压变成过充电电压之前的最大电压时，沉淀在阳极 22 上的锂金属的最大容量比能够嵌入和脱出锂的阳极材料的充电容量大 0.05-3.0 倍。当沉淀的锂金属的数量太大时，就会出现与发生在常规锂二次电池中同样的问题，并且当数量太小时，不能充分地增加充-放电容量。而且，例如，能够嵌入和脱出锂的阳极材料的放电容量优选为 150mAh/g 或以上。嵌入和脱出锂的能力越大，沉淀的锂金属的数量相对变得越小。另外，阳极材料的充电容量是当用恒流恒压方法对电池充电直到达到 0V 时的电量决定的，所述电池具有由作为阳极活性物质的阳极材料制成的阳极，作为对电极的锂金属。例如，阳极材料的放电容量是当用恒流方法随后对电池放电 10 小时或更长直到达到 2.5V 时的电量决定的。

而且，在二次电池中，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴到阳极 22 的混合物层 22b 上时，混合物层 22b 具有液体吸附特性，混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P(参考图 3)形成的接触角 θ 在 100 秒内变成 10 度或更小。在二次电池中，锂的沉淀-溶解反应仅在有电解液的地方的一部分，及在锂沉淀的地方的一部分进行，所述锂沉淀-溶解反应取决于用电解液浸透混合物层 22b 的速度，因此，电解液迅速而均匀地浸透了具有这样结构的混合物层 22b，从而能够均匀地沉淀锂金属。换言之，可认为能够阻止不均匀地沉淀锂金属，由于能够阻止沉淀的锂和电解液之间的反应，因此减少了沉淀的锂或锂的损失。

作为迅速而均匀地用电解液浸透混合物层 22b 的一种方法,可考虑增加孔隙率,但是当增加孔隙率时,体积密度减少,因此很难获得高的能量密度。而且,据认为用电解液浸透混合物层 22b 的速度不是与电极中的所有的气隙成比例,并取决于气隙的分布。例如,尽管事实是每个气隙很小,当气隙在整个电极上均匀且连续分布时,能够用电解液迅速地浸透混合物层 22b。另一方面,尽管事实是每个气隙的体积是大的,当气隙不平坦且断续分布时,很难用电解液迅速地浸透混合物层 22b。因此,在实施方案中,如上所述定义了混合物层 22b 的液体吸附特性,这样即使体积密度增加,也能够用电解液迅速而均匀地浸透混合物层 22b。为了获得足够的能量密度,混合物层 22b 的体积密度优选为 1.5g/cm^3 或以上,更优选 1.65g/cm^3 , 最优选 1.75g/cm^3 。当使用碳材料作为阳极活性物质时,作为碳材料的石墨的理论真密度为 2.265g/cm^3 , 因此混合物层 22b 的体积密度实际上为 2.2g/cm^3 或更小。

为了使混合物层 22b 获得上面的液体吸附特性,要求在阳极活性物质中形成的气隙尺寸减小且均匀分布。为此目的,优选粉末状的阳极活性物质为球形以使在混合物层 22b 中能够最大地密堆积阳极活性物质。更明确地,在混合物层 22b 中,阳极活性物质的阴影的圆形度的平均值(即平均圆形度)优选为 0.7 或以上。

将阴影的面积与下述区域的面积之间的比定义圆形度:所述区域是当把具有面积等于阴影面积(称圆的直径为有效直径)的圆的圆心放在阴影的中心时,与阴影重叠的区域,并由数学式 1 表示。

(数学式 1)

$$\text{圆形度} = A/S$$

式中, A 表示区域的面积,所述区域是当把具有面积等于阴影面积的圆的圆心放在阴影的中心时,与阴影重叠的区域,以及 S 表示阴影面积。

此外,有效直径由数学式 2 表示。

(数学式 2)

$$\text{有效直径} = 2/(S/\Pi)^{1/2}$$

式中, Π 为圆周率。

球形阳极活性物质的例子包括:通过从沥青基体分离在液相碳化过程中产生的中间相小球而形成的中间相微球,通过碳化高分子量树脂的球形聚合物而形成的材料,通过模压球形的焦油或沥青并氧化它,然后碳化它而形成

的材料。而且，也可以使用通过使非球形的碳颗粒成为粒状而在二次颗粒水平上将它们形成球形所形成的材料。为了使这些颗粒成为粒状，例如，可以使用湿法或干法，所述湿法是，使用包含溶剂或粒化辅助剂的液体搅拌并滚压颗粒以使成粒状，所述干法是，不使用任何添加剂滚压颗粒以使成粒状。此外，也可使用通过粉碎非球形碳颗粒使它们形成球形而形成的材料。

为了使混合物层 22b 具有上面的液体吸附特性，作为粉末状阳极活性物质，优选包括具有抗粉碎且能在不减少气隙的前提下把气隙保持在颗粒之间的材料。作为这样的阳极活性物质，优选具有体积弹性模量为 14GPa 或以上的材料。此外，在其表面的一部分上，阳极活性物质可以具有体积弹性模量为 14GPa 或以上的涂层，以使整个阳极活性物质具有 14GPa 或以上的平均体积弹性模量。

具有 14GPa 或以上的体积弹性模量的阳极活性物质包括无定形碳如类金刚石碳，非石墨化的碳，锡(Sn)和锌(Zn)。作为具有 14GPa 或以上的体积弹性模量的涂层的材料，为了不减少能量密度，更优选具有由锂的嵌入和脱出表示的容量的材料，但并不限制于此。除了上述材料，例如，可以使用各种过渡金属如铜和镍，各种过渡金属化合物如氧化铝(Al_2O_3)以及二氧化钛(TiO_2)。作为将材料涂布于阳极活性物质表面上的方法，可以使用任何周知的方法。例如，材料可以在形成浆液的同时加入，或在干或湿支撑之后可以烧结，或可以使用气相沉积，CVD(化学气相沉积)等，所述形成浆液将在后面描述。

而且，为了使混合物层 22b 具有上面的液体吸附特性，作为粉末状的阳极活性物质，优选包括具有穿过粉末的细孔以使用电解液浸透材料的材料。在混合物层 22b 中具有通孔的阳极活性物质的含量优选为 50wt%或以上，因为能够充分保障电解液穿透的路径。

此外，作为形成细通孔的方法，例如，可以使用众所周知的方法如粒化法，或这样一种方法：加入能够被去除的材料如在碳化的热处理期间可被蒸发掉并脱附的沥青，然后去除。例如，在粒化法的情况下，可以使用湿法或干法，所述湿法是，使用包含溶剂或粒化辅助剂的液体搅拌并滚压颗粒以使成粒状，所述干法是，不使用任何添加剂滚压颗粒以使成粒状。

隔板 23，例如，可由合成树脂多孔膜如聚四氟乙烯，聚丙烯或聚乙烯，或陶瓷多孔膜制成，并且隔板 23 可以具有这样的结构：在其中有两种或多

种被层压的多孔膜。它们当中，优选使用聚烯烃制成的多孔膜，因为利用该多孔膜，可以有效地防止短路，并且利用关闭效应可以提高电池的安全性。更明确地，聚乙烯在 100-160°C 范围内能够获得关闭效应，并且在电化学稳定性方面是优良的，因此优选使用聚乙烯作为隔板 23 的材料。而且，也优选使用聚丙烯，也能使用通过与聚乙烯或聚丙烯共聚或混合的其他的具有化学稳定性的树脂。

例如，通过下列步骤获得聚烯烃制成的多孔膜。在将熔融的聚烯烃复合物与液体形式的熔融低挥发性溶剂捏和而形成均匀地含有高浓度的聚烯烃复合物的溶液之后，通过压出板(die)将溶液挤出，并冷却以形成凝胶状的板，然后将凝胶状的板拉伸而获得多孔膜。

作为低挥发溶剂，例如，可以使用低挥发的脂肪族溶剂如壬烷，癸烷，萘烷，对二甲苯，十一烷或液体石蜡，或者环状碳氢化合物。当聚烯烃复合物与低挥发溶剂的总比率为 100wt%时，聚烯烃复合物与低挥发溶剂的组成比优选为 10-80wt%的聚烯烃复合物，更优选为 15-70wt%的聚烯烃复合物。当聚烯烃复合物的组成比太小时，形成期间，压出板出口处的膨胀或颈缩(neck-in)变大，因此很难形成板。另一方面，当聚烯烃复合物的组成比太大时，很难制备均匀的溶液。

当通过压出板将含有高浓度的聚烯烃复合物的溶液挤出时，在压片机头(sheet die)的情况下，例如，优选 0.1-5mm 的空隙。而且优选挤出温度在 140-250°C 范围内，且挤出速度在 2-30cm/分钟 的范围内。

将该溶液冷却到至少凝胶化温度或更低。作为冷却方法，可以使用直接使溶液与冷却空气，冷却水，或其他任何冷却介质接触的方法，使溶液与利用冷却介质等的滚动冷却的方法。而且，在冷却之前或冷却期间，可以以 1-10 的提拉比(pulling ratio)提拉从压出板挤出的含有高浓度的聚烯烃复合物的溶液，优选提拉比为 1-5。不优选以太大的提拉比提拉该溶液，因为颈缩变大，并且在拉伸时倾向于发生断裂。

例如，优选将凝胶状的板加热，然后通过扩幅机(tenter)过程，滚压过程，轧制过程，或它们的组合将板双轴(biaxially)拉伸。当时，或者使用在所有方向上同时拉伸，或者使用顺次拉伸，但是优选同时二次拉伸。优选拉伸温度等于或低于这样的温度：高于聚烯烃复合物的熔点 10°C 的温度，更优选结晶分散(crystal dispersion)温度或以上但小于熔点。不优选太高的拉伸温度，

因为由于树脂的熔化，不能得到通过拉伸的有效的分子链取向，并且当拉伸温度太低时，树脂的软化不充分，因此在拉伸期间倾向于发生凝胶状的板的断裂，这样不能以高的放大比拉伸该凝胶状的板。

拉伸该凝胶状的板之后，优选使用挥发性溶剂清洗该拉伸膜以去除残余的低挥发性溶剂。清洗之后，利用加热或吹风干燥该拉伸膜以使清洗溶剂挥发。作为清洗溶剂，例如，可使用易挥发的材料，即碳氢化合物如戊烷，己烷或庚烷；氯化碳氢化合物如氯化甲烷或四氯化碳；碳氟化合物如三氟乙烷；醚如二乙醚或二氧杂环己烷。选择的清洗溶剂取决于所使用的低挥发性溶剂，并且使用选自清洗溶剂的一种或它们的混合物。可以使用浸入挥发性溶剂中萃取的方法，喷洒挥发性溶剂的方法，或它们的组合用于清洗。进行清洗直到拉伸膜中的残余的低挥发性溶剂相对于 100 质量份的聚烯烃复合物，变成小于 1 质量份。

用来浸透隔板 23 的电解液包括液体溶剂，例如，非水溶剂如有机溶剂等；及锂盐，其为溶于非水溶剂中的电解质盐。液体非水溶剂，例如，是由非水化合物制成的且在 25°C 具有 10.0mPa·s 或更小的固有粘度。可以使用其中溶有电解质盐状态的且具有 10.0mPa·s 或更小的固有粘度的非水溶剂。在混合多种溶剂形成溶剂的情况下，在化合物混合的状态下溶剂可以具有 10.0mPa·s 或更小的固有粘度。作为这样的非水溶剂，优选主要使用具有相对高的介电常数的高介电溶剂，且进一步可以使用包含多种具有低粘度的溶剂的混合物。

高介电溶剂的例子包括碳酸亚乙酯，碳酸异丙烯酯，碳酸亚丁酯，碳酸亚乙烯酯，环丁砜， γ -丁内酯及各种戊内酯，且可以使一种或选自它们的两种或多种的混合物。

具有低粘度的溶剂的例子包括对称的链状碳酸酯如碳酸二乙酯和碳酸二甲酯，不对称的链状碳酸酯如碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯，羧酸酯如丙酸甲酯和丙酸乙酯，磷酸酯如磷酸三甲酯和磷酸三乙酯，且可以使用一种或含有选自它们的两种的混合物。

而且，除了上面的溶剂之外，优选使用碳酸亚乙烯酯，碳酸三氟异丙烯酯，1,2-二甲氧基乙烷，1,2-二乙氧基甲烷，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，4-甲基-1,3-二氧戊环，环丁砜，甲基环丁砜，2,4-二氟茴香醚，2,6-二氟茴香醚等，因为能够提高电池特性。它们在非水溶剂中的含量优选为 40vol%或更

低,更优选 40vol%或更低。

锂盐的例子包括 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiCl 和 LiBr , 且可以使用一种或含有选自它们的两种或多种的混合物。当使用含有两种或多种的混合物时,优选使用 LiPF_6 作为主要成分,因为 LiPF_6 具有高的电导率和优良的氧化稳定性。

溶剂中锂盐的含量(浓度)优选在 0.5-3.0mol/kg 范围内。当含量超出该范围时,由于离子电导率的极度下降,可能出现不能获得充分的电池特性的情况。

作为电解液的替代物,可以使用这样的电解液,其中由高分子量化合物或无机化合物制成的保留体(retaining body)保留在电解液中。该电解液的成分(即溶剂和电解质盐)如上所述。高分子量化合物的例子包括聚丙烯腈,聚偏二氟乙烯,聚偏二氟乙烯与聚六氟丙烯的共聚物,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,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,苯乙烯-丁二烯橡胶,腈-丁二烯橡胶,聚苯乙烯和聚碳酸酯。明确地,在电化学稳定性方面,优选使用具有聚丙烯腈,聚偏二氟乙烯,聚六氟丙烯或聚环氧乙烷结构的高分子量化合物。加入到电解液中的高分子量化合物的用量可以变化,取决于它们之间的相容性,然而,通常,优选加入的高分子量化合物的量等于电解液的 5-50wt%。

例如,通过下列步骤能够制备二次电池。

首先,例如,将阴极活性物质,电导体,以及粘合剂混合制备阴极混合物,将此阴极混合物分散于溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中制备糊状阴极混合物浆液。在将阴极混合物浆液施于集电体 21a 之后,干燥溶剂,通过用滚压机等的压模法形成混合物层 21b,以便形成阴极 21。

其次,例如,将能够嵌入和脱出锂的阳极材料与粘合剂混合制备阳极混合物,然后将该阳极混合物分散于溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中制备糊状阳极混合物浆液。在将阳极混合物浆液施于集电体 22a 之后,干燥溶剂,通过用滚压机等的压模法形成混合物层 22b,以便形成阳极 22。当时,调整能够嵌入和脱出锂的阳极材料的圆形度,体积弹性模量,通孔的存在及缺乏等以控制混合物层 22b 的液体吸附特性。

然后，利用焊接等将阴极接线 25 附到集电体 21a 上，并利用焊接等将阳极接线 26 附到集电体 22a 上。之后，例如，螺旋盘绕中间包含有隔板 23 的阴极 21 与阳极 22 的层压材料，并将阴极引线 25 的端部焊接到安全阀装置 15 上，将阳极引线 26 的端部焊接到电池壳 11 上。然后，将含有夹在一对绝缘板 12 和 13 之间的阴极 21 和阳极 22 的螺旋盘绕的层压材料装在电池壳 11 中。将含有阴极 21 和阳极 22 的螺旋盘绕的层压材料装在电池壳 11 中之后，把电解液注入到电池壳 11 中，电解液就浸透了隔板 23。之后，通过用垫圈 17 进行填实，把电池盖 14，安全阀装置 15 和 PTC 设备 16 固定在电池壳 11 开口的端部。因此，形成了图 1 所示的二次电池。

该二次电池按如下工作。

在该二次电池中，当实施充电时，通过浸透于隔板 23 的电解液，锂离子从混合物层 21b 中脱出，并嵌入到包含于混合物层 21b 中的能够嵌入和脱出锂的阳极材料中。当充电进一步继续时，在开路电压低于过充电电压的状态下，充电容量超过了能够嵌入和脱出锂的阳极材料的充电容量，然后锂金属开始沉淀在能够嵌入和脱出锂的阳极材料的表面上。之后，直到充电完成，锂金属在阳极 22 上继续沉淀。

下一步，当实施放电时，首先，沉淀在阳极 22 上的锂金属被作为离子洗提，并通过浸透于隔板 23 的电解液嵌入到混合物层 21b 中。当放电进一步继续时，在混合物层 22b 中嵌入到能够嵌入和脱出锂的阳极材料中的锂离子脱出，并通过电解液嵌入到混合物层 21b 中。因此，在该二次电池中，能够获得常规的锂二次电池和锂离子二次电池的特性，即，更高的能量密度和优良的充-放电循环特性。

特别地，在实施方案中，阳极 22 的混合物层 22b 具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴下时，混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P 形成的接触角 θ 在 100 秒内变成 10 度或更小，这样电解液迅速而均匀地浸透了混合物层 22b。因此，锂金属均匀地沉淀在整个混合物层 22b 上。所以，能够阻止归因于锂金属的不均匀沉淀的沉淀的锂的下降或归因于沉淀的锂与电解液之间的反应的锂的损失。

如此，在实施方案中，混合物层 22b 具有液体吸附特性，当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴下时，混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P 形成的接触角 θ 在 100 秒内变成 10 度或更小，这样电解液迅速而均匀地浸透了混合

物层 22b。从而锂金属能够均匀地沉淀在整个混合物层 22b 上。因此，在保持高的能量密度的同时，能够获得优良的充-放电循环特性。

因此，该电池有助于减小以蜂窝电话，PDA 或膝上型计算机为典范的便携式电子设备的尺寸和重量。

而且，在实施方案中，阳极活性物质的阴影的圆形度为 0.7 或以上，使用了具有体积弹性模量为 14GPa 或以上的阳极活性物质或至少表面的一部分中有体积弹性模量为 14GPa 或以上的涂层的阳极活性物质，或在混合物层 22b 中具有通孔的阳极活性物质的含量为 50wt% 或以上，这样能够容易地获得实施方案中的阳极 22。

此外，在实施方案中，作为实施例描述这样的电池：在其中，阳极 22 的容量是由通过锂的嵌入和脱出的容量分量和通过锂的沉淀和溶解的容量分量之和表示的。但是根据实施方案的阳极 22 能够应用于具有任何其他结构的二次电池中。

作为具有其他结构的二次电池，例如，引用了所谓的锂离子二次电池，其中的阳极容量是由锂的嵌入和脱出的容量分量表示的。例如，与阴极活性物质相比，除了能够嵌入和脱出锂的阳极材料的用量相对较大之外，锂离子二次电池具有与上述的二次电池同样的结构，因此在充电期间，在阳极上锂金属不参与。

在锂离子二次电池中，要求将锂离子嵌入到阳极中，然后在固体中分散离子直到锂离子二次电池满充，因此用电解液浸透阳极 22 的速度不限制于阳极的反应部分，除非速度是不切实际地慢。然而，当能够用电解液迅速而均匀地浸透混合物层时，电极反应能够充分地进行。因此，也在锂二次电池中，当电极的混合物层具有液体吸附特性时，即当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴到混合物层上时，混合物层与碳酸异丙酯液滴形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小，在保持高的能量密度的同时，能够提高电池性能如充-放电循环特性。

接着，下面将详细描述本发明的具体的例子。

(实施例 1-1 到 1-18)

首先，将 90wt% 的粉末状的能够嵌入和脱出锂的阳极材料作为阳极活性物质以及 10wt% 的聚偏二氟乙烯作为粘合剂混合形成阳极混合物。当时，作

为能够嵌入和脱出锂的阳极材料，在实施例 1-1 到 1-6 中，使用了在锂的嵌入反应中具有电化当量为 512mAh/cm^3 ，以及体积弹性模量为 11.0GPa 的人造石墨，并且阴影的平均圆形成度在实施例 1-1 到 1-4 中为 0.75，在实施例 1-5 与 1-6 中为 0.65。人造石墨按如下获得。通过捏合并硬化填料与沥青粘合剂而形成模压体，所述填料为石墨化的焦炭颗粒材料，然后在 3000°C 石墨化该模压体获得人造石墨。而且，在实施例 1-7 到 1-10 中，使用了作为全部粉末的具有体积弹性模量为 14.5GPa 且阴影的平均圆形成度为 0.60 的天然石墨。通过用糠醇树脂涂布具有弹性模量为 13.5GPa 且在锂的嵌入反应中电化当量为 576mAh/cm^3 的天然石墨的表面获得天然石墨，然后在 1000°C 烧结该天然石墨。此外，在实施例 1-11 和 1-12 中，使用了具有弹性模量为 13.5GPa ，阴影的平均圆形成度为 0.60，在锂的嵌入反应中电化当量为 576mAh/cm^3 的天然石墨。另外，实施例 1-13 到 1-18，使用了含有通孔，阴影的平均圆形成度为 0.60 且体积弹性模量为 11.0GPa 的人造石墨与没有通孔，阴影的平均圆形成度为 0.60 且体积弹性模量为 11.0GPa 的人造石墨的混合物。通过增加比实施例 1-1 到 1-6 中更多的沥青粘合剂的用量以使有更大的细孔，因此使细孔穿过颗粒而形成有通孔的人造石墨。在混合物层 22b 中，具有通孔的粉末状的阳极活性物质的含量在实施例 1-13 到 1-16 中为 55wt%，在实施例 1-17 和 1-18 中为 45wt%。通过用电子显微镜观察颗粒表面的截面检验细孔的存在与缺乏。

下一步，将阳极混合物分散于作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中制备糊状阳极混合物浆液。在将阴极混合物浆液均匀地施于由 $15\mu\text{m}$ 厚度的条形铜箔制成的集电体 22a 的两面之后，并干燥。然后，通过以一定的压力压缩成型而形成混合物层 22b，以便形成总厚度为 $160\mu\text{m}$ 的阳极 22。当时，在实施例 1-1 到 1-8 中改变压力以改变混合物层 22b 的体积密度，如表 1 到 3 所示。

在实施例 1-1 到 1-18 的每一个的阳极 22 中，检验了混合物层 22b 的液体吸附特性。更明确地，用注射器抽取 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯，并滴到阳极 22 的混合物层 22b 上。然后，在 23°C 用秒表测量了直到混合物层 22 与碳酸异丙酯形成的接触角 θ 变成 10 度或更小时的时间，结果示于表 1 到 3 与图 4 到 6 中。

相对于实施例 1-1 到 1-6，除了能够嵌入和脱出锂的阳极材料的平均圆

形度或混合层的体积密度改变之外,对比例 1-1 和 1-2 的阳极是与实施例 1-1 到 1-6 中一样的情况形成的。相对于实施例 1-7 到 1-12,除了使用天然石墨并改变混合物层的体积密度之外,对比例 1-3 和 1-4 的阳极是与实施例 1-7 到 1-12 中一样的情况形成的,所述天然石墨中能够嵌入和脱出锂的阳极材料的体积弹性模量为 13.5GPa 且在锂的嵌入反应中的电化当量为 576mAh/cm³。此外,相对于实施例 1-13 到 1-18,除了具有通孔的粉末状的阳极活性物质的含量或混合物层 22b 的体积密度改变之外,对比例 1-5 和 1-6 的阳极是与实施例 1-13 到 1-18 中一样的情况形成的,在对比例 1-1 到 1-6 的阳极中,检测了液体吸附特性。获得的结果示于表 1 到 3 和图 4 和 6 中。

表 1 到 3 和图 4 到 6 中很明显,当体积密度为 1.6g/cm³或以上时,液体吸附特性急剧下降,但当粉末状的阳极活性物质的阴影的平均圆形度为 0.7 或以上时,当粉末状的阳极活性物质的体积弹性模量为 14GPa 或以上时,或当在混合物层 22b 中具有通孔的粉末状的阳极活性物质的含量为 50wt%或以上时,可以防止下降,并且即使体积密度为 1.8g/cm³或以上,在 23°C,直到阳极 22 与 1μm³的碳酸异丙酯形成的接触角θ变成 10 度或更小时的时间可在 100 秒内。

而且,使用实施例 1-1 到 1-18 与对比例 1-1 到 1-6 中的每一个阳极 22 形成锂离子二次电池,所述锂离子二次电池中阳极 22 的容量是由锂的嵌入和脱出的容量分量表示的。电池的形狀为圆筒形,如图 1 和 2 所示。

此时,通过下列步骤形成阴极 21。首先,以 Li₂CO₃:CoCO₃=0.5:1 的比例(摩尔比),将碳酸锂(Li₂CO₃)和碳酸钴(CoCO₃)混合,将该混合物在 900°C 煅烧 5 小时获得作为阴极材料的锂·钴复合氧化物。当测量所获得的锂·钴复合氧化物的 X-射线衍射时,衍射图精密地符合 JCPDS 文件中所列的 LiCoO₂ 的峰。其次,将锂·钴复合氧化物粉碎成 50%累积颗粒直径为 15μm 的粉末,形成阴极活性物质,所述 50%累积颗粒直径是利用激光衍射法获得的。

接着,将 95wt%的锂·钴复合氧化物粉末与 5wt%的碳酸锂粉末混合制备混合物,然后将 94wt%的该混合物,作为电导体的 3wt%的 ketjen 黑以及作为粘合剂的 3 wt%的聚偏二氟乙烯混合制备阴极混合物。制备阴极混合物之后,将阴极混合物分散于作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮之中制备糊状阴极混合物浆液。将阴极混合物均匀地施于由 20μm 厚的条形铝箔制成的集电体 21a 的两面,并干燥之后,利用滚压机,通过压模法形成混合物层 21b,以

便形成总厚度为 150 μm 的阴极 21。

通过在溶剂中溶解含量为 1.5mol/dm³ 的 LiPF₆ 形成所使用的电解液, 所述溶剂中, 碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯是等体积混合的。作为隔板 23, 使用了拉长的厚度为 27 μm 的微孔聚乙烯膜。螺旋盘绕的电极体 20 的外径近似为稍大于 13mm, 且电池的尺寸为直径 14mm, 高 65mm。

对电池进行充-放电测试确定额定放电容量, 额定能量密度及放电容量保持率。当时, 以 400mA 的恒流进行充电直到电池电压达到 4.2V, 然后以 4.2V 的恒压继续充电直到充电时间达到 4 小时。以 400mA 的恒流进行放电直到电池电压达到 2.75V。把第二次循环中的放电容量认作额定放电容量, 并由该值计算能量密度。用第 300 次循环中的放电容量比第二次循环中的放电容量的比率确定放电容量保持率, 即, (第 300 次循环中的放电容量)/(第二次循环中的放电容量) $\times 100$ 。在表 4 到 6 中, 一同示出了实施例 1-3, 1-4, 1-9, 1-10, 1-15 和 1-16 的结果与对比例 1-1 到 1-6 的结果。

表 4 到 6 中很明显, 在其中液体吸附时间为 100 秒或更小的实施例 1-3, 1-4, 1-9, 1-10, 1-15 和 1-16 中, 放电容量保持率能够象 78%或以上一样高, 并且即使增加了体积密度, 放电容量保持率几乎不下降。另一方面, 在其中液体吸附时间长于 100 秒的对比例 1-1 到 1-6 中, 放电容量保持率象 74%或更小那样低, 并且在对比例 1-3, 1-4, 1-5 和 1-6 中, 当增加体积密度时, 放电容量保持率剧烈下降。换言之, 发现当混合物层 22b 具有液体吸附特性时, 在保持高的电池容量和高的能量密度时, 能够提高充-放电循环特性, 所述液体吸附特性是当在 23 $^{\circ}\text{C}$ 将 1 μdm^3 的碳酸异丙酯滴在混合物层 22b 上时, 混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P 形成的接触角在 100 秒内变成 10 度或更小。

(实施例 2-1 到 2-6)

使用与实施例 1-3, 1-4, 1-9, 1-10, 1-15 和 1-16 以及对比例 1-1 到 1-6 的每一个同样的阳极 22 形成了这样的电池: 在其中阳极 22 的容量是由通过锂的嵌入和脱出的容量分量和通过锂的沉淀和溶解的容量分量之和表示的。除了阳极 22 的总厚度为 120 μm 之外, 该电池与实施例 1-3 的电池一样。

象在实施例 1-3 中的情况, 对实施例 2-1 到 2-6 和对比例 2-1 到 2-6 的二次电池进行充-放电测试确定额定放电容量, 额定能量密度及放电容量保持率。获得的结果示于表 7 到 9 中。

表 7 到 9 中很明显, 在其中液体吸附时间为 100 秒或更小的实施例 2-1 到 2-6 中, 放电容量保持率能够象 71%或以上一样高, 并且即使增加体积密度, 放电容量保持率几乎不下降。另一方面, 在其中液体吸附时间长于 100 秒的对比例 2-1 到 2-6 中, 放电容量保持率象 68%或更小那样低, 并且当增加体积密度时, 放电容量保持率剧烈下降。换言之, 发现在其中阳极 22 的容量是由通过锂的嵌入和脱出的容量分量与通过锂的沉淀和溶解的容量分量之和表示的电池中, 当混合物层 22b 具有液体吸附特性时, 在保持高的电池容量和高的能量密度时, 能够提高充-放电循环特性, 所述液体吸附特性是当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴在混合物层 22b 上时, 混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P 形成的接触角 θ 在 100 秒内变成 10 度或更小。

参考实施方案和实施例描述了本发明, 但是本发明并不限于上面的实施方案和实施例, 并可对其做各种修改。例如, 在上面的实施方案和上面的实施例中, 阳极 22 具有液体吸附特性, 当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴在阳极 22 的混合物层 22b 上时, 混合物层 22b 与碳酸异丙酯液滴 P 形成的接触角 θ 在 100 秒内变成 10 度或更小, 但是阴极 21 或阴极 21 与阳极 22 两者都可以具有上面的液体吸附特性。

而且, 在实施方案和实施例中, 描述了锂用作轻金属的情况; 然而, 本发明能够应用于下列的情况: 使用任何其他的碱金属如钠(Na)和钾(K), 碱土金属如镁和钙(Ca), 任何其他的轻金属如铝, 锂的合金或上述材料的合金的情况, 因此可以获得的相同的效果。这种情况下, 能够嵌入和脱出轻金属的阳极材料, 阴极活性物质, 非水溶剂, 电解质盐等的选择取决于轻金属。然而, 优选使用锂或含有锂的合金作为轻金属, 因为与目前实际使用的锂离子二次电池的电压相容性高。此外, 当使用含有锂的合金作为轻金属时, 能够与锂形成合金的材料可以存在于电解液或阳极中以便在沉淀期间形成合金。

进一步, 在实施方案和实施例中, 描述了具有螺旋盘绕结构的圆筒形二次电池; 然而, 本发明可应用于具有螺旋盘绕结构的椭圆型或多边型二次电池中, 或具有这样结构的二次电池: 在其中阴极和阳极是以相似的方式折叠的或层压的。另外, 本发明可应用于币式, 扣式, 棱柱式等二次电池。此外, 本发明不仅可应用于二次电池, 而且可应用于原电池。

如上所述, 在本发明的电极或电池中, 混合物层具有液体吸附特性, 当在 23°C 将 $1\mu\text{dm}^3$ 的碳酸异丙酯滴在混合物层上时, 混合物层与碳酸异丙

烯酯液滴形成的接触角在 100 秒内为 10 度或更小，这样能够用电解液迅速而均匀地浸透混合物层。因此，在保持高能量密度时，能够获得优良的充-放电循环特性。

(表 1)

	平均圆形度	体积弹性模量 (GPa)	具有通孔的阳极活性物 质的含量(wt%)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附时间 (秒)
实施例 1-1	0.75	11.0	0	1.2	18
实施例 1-2	0.75	11.0	0	1.4	28
实施例 1-3	0.75	11.0	0	1.6	76
实施例 1-4	0.75	11.0	0	1.8	97
实施例 1-5	0.65	11.0	0	1.2	25
实施例 1-6	0.65	11.0	0	1.4	41
对比例 1-1	0.65	11.0	0	1.6	264
对比例 1-2	0.65	11.0	0	1.8	1151

(表 2)

	平均圆形度	体积弹性模量 (GPa)	具有通孔的阳极活性物 质的含量(wt%)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附时间 (秒)
实施例 1-7	0.60	14.5	0	1.2	19
实施例 1-8	0.60	14.5	0	1.4	31
实施例 1-9	0.60	14.5	0	1.6	53
实施例 1-10	0.60	14.5	0	1.8	91
实施例 1-11	0.60	13.5	0	1.2	28
实施例 1-12	0.60	13.5	0	1.4	39
对比例 1-3	0.60	13.5	0	1.6	127
对比例 1-4	0.60	13.5	0	1.8	951

(表 3)

	平均圆形度	体积弹性模量 (GPa)	具有通孔的阳极活性物 质的含量(wt%)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附时间 (秒)
实施例 1-13	0.60	11.0	55	1.2	15
实施例 1-14	0.60	11.0	55	1.4	34
实施例 1-15	0.60	11.0	55	1.6	56
实施例 1-16	0.60	11.0	55	1.8	81
实施例 1-17	0.60	11.0	45	1.2	24
实施例 1-18	0.60	11.0	45	1.4	35
对比例 1-5	0.60	11.0	45	1.6	105
对比例 1-6	0.60	11.0	45	1.8	427

(表 4)

	阳极结构				额定放电 容量 (mAh)	额定能量 密度 (Wh/l)	放电容量 保持率 (%)
	平均圆 形度	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附 时间(秒)	总厚度 (μm)			
实施例 1-3	0.75	1.6	76	160	857.2	325.7	81
实施例 1-4	0.75	1.8	97	160	857.2	338.6	80
对比例 1-1	0.65	1.6	264	160	856.6	325.5	52
对比例 1-2	0.65	1.8	1151	160	856.6	338.4	54

(表 5)

	阳极结构				额定放电 容量 (mAh)	额定能量 密度 (Wh/l)	放电容量 保持率 (%)
	体积弹性 模量(GPa)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附 时间(秒)	总厚度 (μm)			
实施例 1-9	14.5	1.6	53	160	892.5	339.1	79
实施例 1-10	14.5	1.8	91	160	927.8	352.5	78
对比例 1-3	13.5	1.6	127	160	891.2	338.6	54
对比例 1-4	13.5	1.8	951	160	926.5	352.0	35

(表 6)

	阳极结构				额定放电 容量 (mAh)	额定能量 密度 (Wh/l)	放电容量 保持率 (%)
	具有通孔的阳极活性物质 的含量(wt%)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附 时间(秒)	总厚度 (μm)			
实施例 1-15	55.0	1.6	56	160	863.9	328.3	84
实施例 1-16	55.0	1.8	81	160	898.1	341.3	83
对比例 1-5	45.0	1.6	105	160	861.3	327.3	74
对比例 1-6	45.0	1.8	427	160	895.4	340.3	66

(表 7)

	阳极结构				额定放电 容量 (mAh)	额定能量 密度 (Wh/l)	放电容量 保持率 (%)
	平均圆 形度	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附 时间(秒)	总厚度 (μm)			
实施例 2-1	0.75	1.6	76	120	946.1	356.6	73
实施例 2-2	0.75	1.8	97	120	973.4	366.9	71
对比例 2-1	0.65	1.6	264	120	945.7	356.4	52
对比例 2-2	0.65	1.8	1151	120	973.0	366.7	34

(表 8)

	阳极结构				额定放电 容量 (mAh)	额定能量 密度 (Wh/l)	放电容量 保持率 (%)
	体积弹性 模量(GPa)	体积密度 (g/cm ³)	液体吸附 时间(秒)	总厚度 (μm)			
实施例 2-3	14.5	1.6	53	120	953.1	359.4	73
实施例 2-4	14.5	1.8	91	120	980.6	369.9	71
对比例 2-3	13.5	1.6	127	120	952.2	358.8	54
对比例 2-4	13.5	1.8	951	120	979.7	369.2	35

(表 9)

	阳极结构				额定放电	额定能量	放电容量
	具有通孔的阳极活性物质的含量(wt%)	体积密度(g/cm ³)	液体吸附时间(秒)	总厚度(μm)	容量(mAh)	密度(Wh/l)	保持率(%)
实施例 2-5	55.0	1.6	56	120	947.5	357.1	77
实施例 2-6	55.0	1.8	81	120	974.9	367.4	74
对比例 2-5	45.0	1.6	105	120	946.3	356.6	68
对比例 2-6	45.0	1.8	427	120	973.6	366.9	59

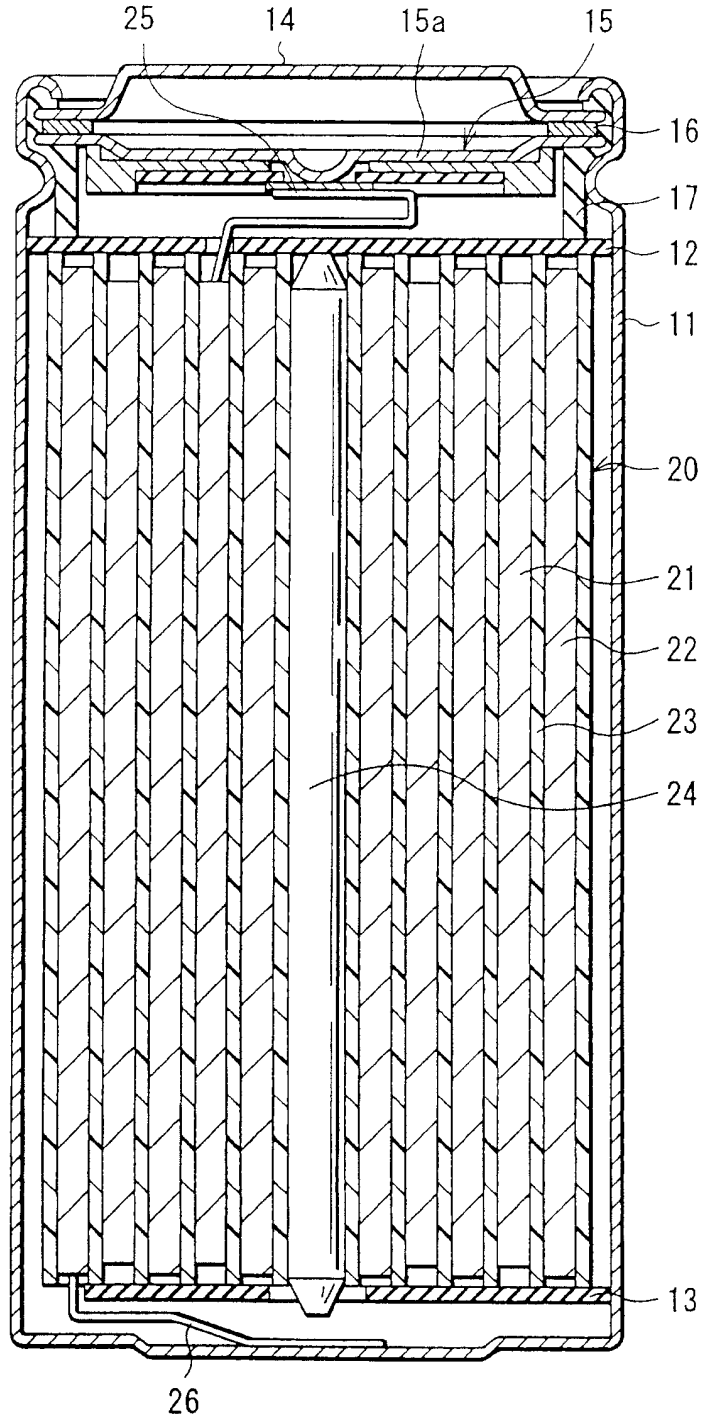


图1

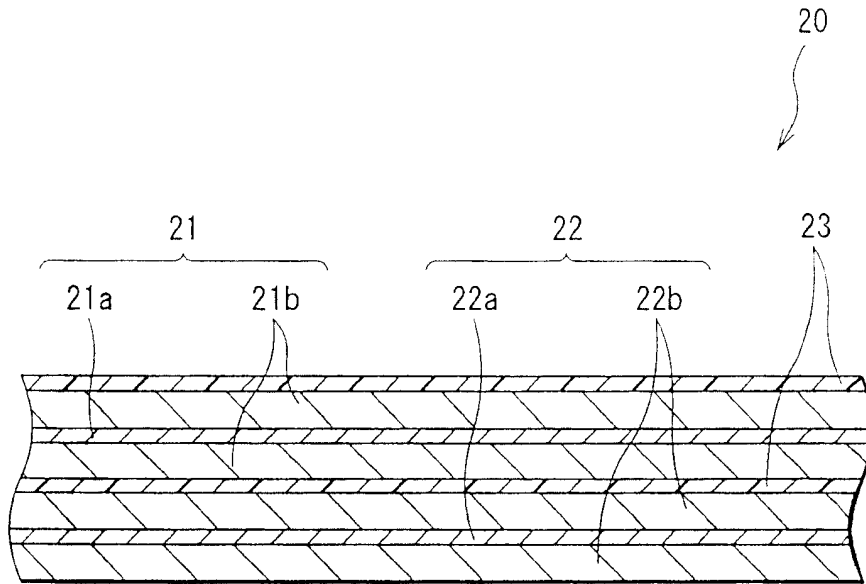


图2

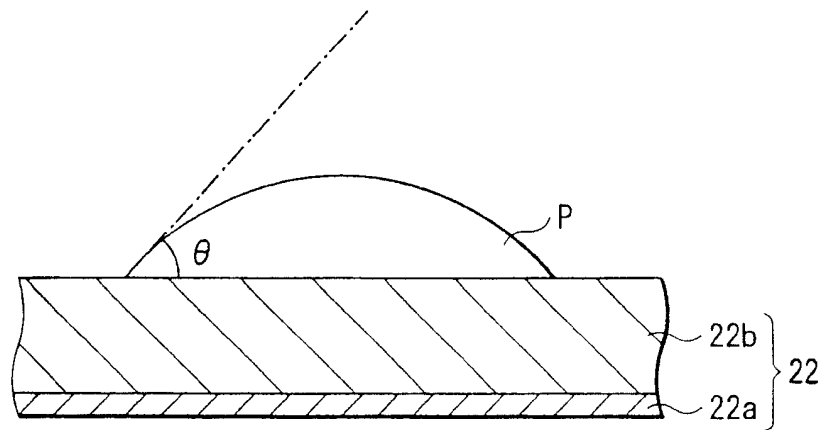


图3

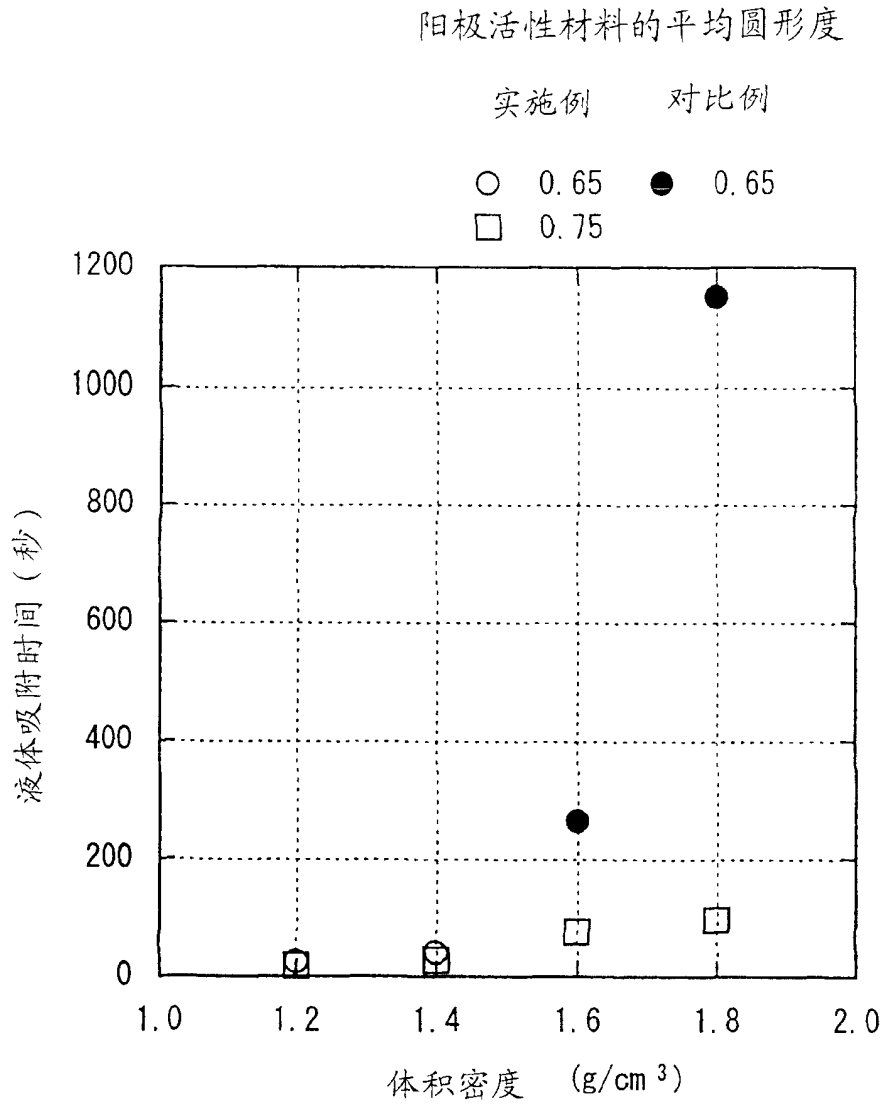


图4

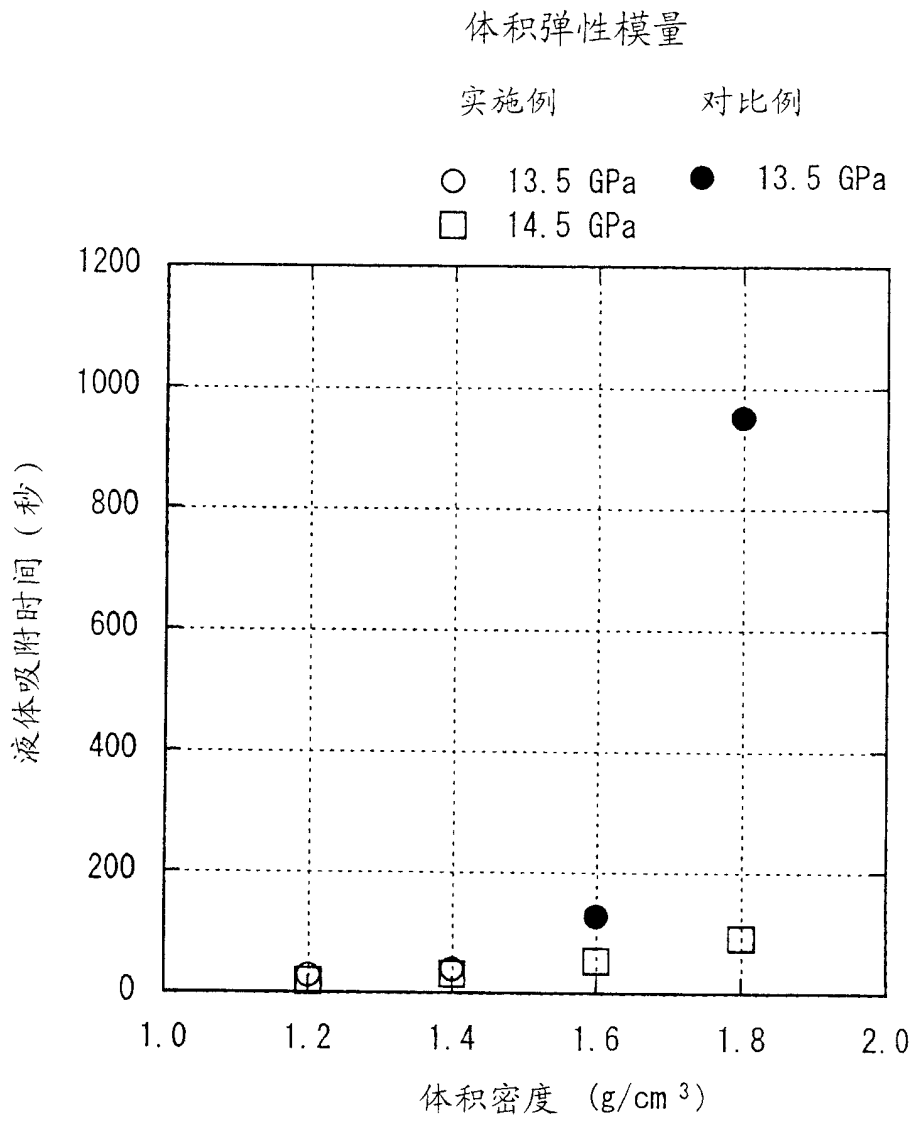


图5

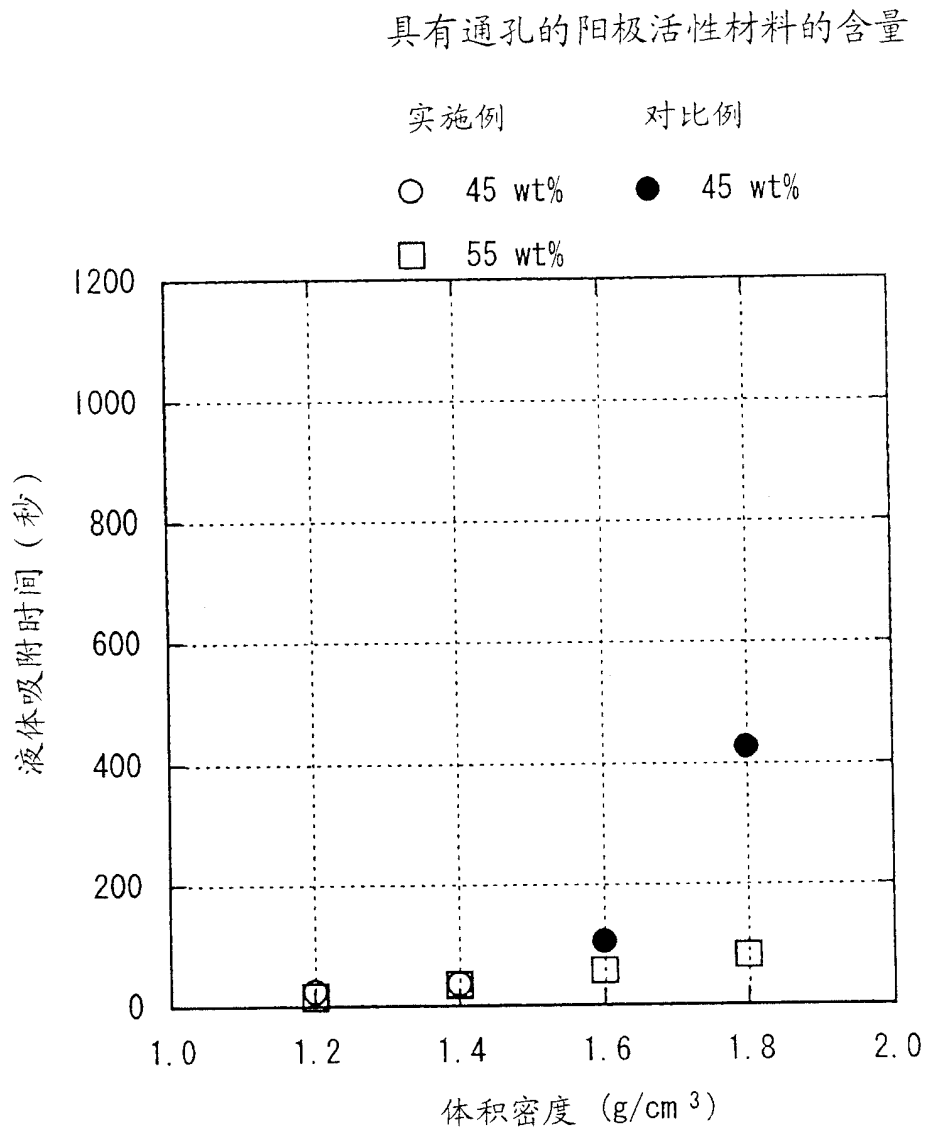


图6