



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101515641 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200910009564. 0

(22) 申请日 2009. 02. 20

(30) 优先权数据

2008-040112 2008. 02. 21 JP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 胁田真也 冈江功弥

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/38 (2006. 01)

H01M 4/58 (2006. 01)

H01M 10/36 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1322386 A, 2001. 11. 14, 全文.

CN 1692522 A, 2005. 11. 02, 说明书摘要、权利要求 1.

US 6566011 B1, 2003. 05. 20, 说明书第 4 栏

第 30-39 行, 第 6 栏第 21-30 行、第 7 栏第 1-3 行, 第 12 栏第 20-34 行, 权利要求 1, 15.

CN 1549363 A, 2004. 11. 24, 全文.

US 6566011 B1, 2003. 05. 20, 说明书第 4 栏第 30-39 行, 第 6 栏第 21-30 行、第 7 栏第 1-3 行, 第 12 栏第 20-34 行, 权利要求 1, 15.

审查员 赵慧

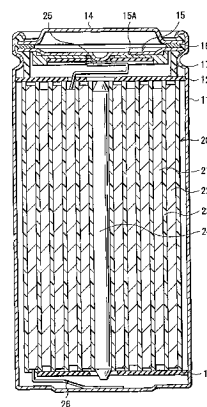
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 9 页

(54) 发明名称

负极以及二次电池

(57) 摘要

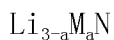
本文提供了一种负极以及二次电池。该二次电池能够提供高能量密度和优异的循环特性。该二次电池包括正极、负极以及电解液。该负极具有包含碳材料和含锂化合物 ($\text{Li}_{3-a}\text{M}_a\text{N}$) 作为负极活性物质的负极活性物质层。M 是一种以上过渡金属元素。a 是满足 $0 < a \leq 0.8$ 的数值。含锂化合物的平均颗粒直径为 $1 \mu\text{m}$ 以下。



1. 一种负极,具有包含碳材料和由化学式 1 表示的含锂化合物作为负极活性物质的负极活性物质层,其中,

所述含锂化合物的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下,

化学式 1



其中 M 是一种以上过渡金属元素,并且 a 是满足 $0 < a \leq 0.8$ 的数值,

其中,在所述负极活性物质中所述含锂化合物的含量按质量计小于等于 15%。

2. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述负极活性物质层包含聚偏二氟乙烯。

3. 根据权利要求 1 所述的负极,其中,所述碳材料包含石墨,所述石墨在 X 射线衍射中在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 处于 $0.3350\text{nm} \sim 0.3363\text{nm}$ 的范围内。

4. 一种二次电池,包括:

正极;

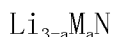
负极;以及

电解液,

其中,所述负极具有包含碳材料和由化学式 1 表示的含锂化合物作为负极活性物质的负极活性物质层,

其中,所述含锂化合物的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下,

化学式 1



其中 M 是一种以上过渡金属元素,并且 a 是满足 $0 < a \leq 0.8$ 的数值,

其中,在所述负极活性物质中所述含锂化合物的含量按质量计小于等于 15%。

5. 根据权利要求 4 所述的二次电池,其中,所述负极活性物质层包含聚偏二氟乙烯。

6. 根据权利要求 4 所述的二次电池,其中,所述碳材料包含石墨,所述石墨在 X 射线衍射中在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 在 $0.3350\text{nm} \sim 0.3363\text{nm}$ 的范围内。

负极以及二次电池

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本发明包含于 2008 年 2 月 21 日向日本专利局提交的日本专利申请 JP 2008-040112 涉及的主题,将其全部内容结合于此作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种使用碳材料作为负极活性物质的负极以及二次电池。

背景技术

[0004] 近年来,诸如移动电话、PDA(个人数字助理)和笔记本式计算机的便携式电子装置的尺寸和重量已被迅速降低。作为它们的一部分,已强烈要求作为用于便携式电子装置的电源的电池尤其是二次电池的能量密度的提高。

[0005] 作为用于提供高能量密度的二次电池,例如,众所周知,使用锂(Li)作为电极反应物的二次电池。特别地,使用能够使锂嵌入负极和使锂从负极脱嵌的碳材料的锂离子二次电池已被广泛和实际使用。然而,在将碳材料用于负极的锂离子二次电池中,技术已经被开发至接近理论容量的水平(程度)。因此,作为用于进一步改善能量密度的方法,例如,已考虑增加活性物质层的厚度,由此增大电池内的活性物质层的比例并降低集电体和隔膜的比例,如在日本未审查专利申请公开号 9-204936 中描述的。

发明内容

[0006] 然而,在没有改变电池容积而增加活性物质层的厚度的情况下,集电体的面积相对减小。因此,存在这样的缺点,即在充电时对负极的电流密度增大,并且在负极中锂离子的扩散和锂离子的电化学接收不能赶上这样的增加的电流密度,从而金属锂容易沉积。这样,沉积在负极中的金属锂容易失去活性。结果,循环特性被显著降低。因此,很难增加活性物质层的厚度。

[0007] 考虑到上述问题,在本发明中,期望提供一种具有优异的放电容量以及优异的充电和放电效率的负极。此外,在本发明中,期望提供一种能够提供高能量密度和优异的循环特性的二次电池。

[0008] 根据本发明的实施方式,提供了一种具有包含碳材料和由化学式 1 表示的含锂化合物作为负极活性物质的负极活性物质层的负极。含锂化合物的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下。根据本发明的实施方式,提供了一种包括本发明的实施方式的负极、正极以及电解液的二次电池。

[0009] 化学式 1

[0010] $\text{Li}_{3-a}\text{M}_a\text{N}$

[0011] 在该式中, M 是一种以上过渡金属元素,并且 a 是满足 $0 < a \leq 0.8$ 的数值。

[0012] 在本发明的实施方式的负极和二次电池中,包含其中平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下的含锂化合物作为负极活性物质。因此,改善了锂离子的扩散特性和接收特性。此外,通过

增加负极活性物质层的厚度,可以获得更高的能量密度。

[0013] 根据本发明的实施方式的负极,负极活性物质层包含碳材料和其中平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下并由化学式 1 表示的含锂化合物作为负极活性物质。因此,能够获得更高的电池容量以及更高的充电和放电效率。此外,根据包括这样的负极的本发明的实施方式的二次电池,能够获得更高的电池容量和优异的循环特性。

[0014] 根据以下的描述,本发明其他的和进一步的目的、特征以及优点将变得更完整。

附图说明

[0015] 图 1 是示出了根据本发明的实施方式的第一种二次电池的结构的剖视图;

[0016] 图 2 是示出了在图 1 所示的第一种二次电池中的螺旋卷绕电极体的放大部分的剖视图;

[0017] 图 3 是示出了根据本发明的实施方式的第二种二次电池的结构的分解透视图;

[0018] 图 4 是示出了沿图 3 所示的螺旋卷绕电极体的沿线 IV-IV 的结构的剖视图;

[0019] 图 5 是示出了图 4 所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的剖视图;

[0020] 图 6 是根据本发明的实施方式的第三种二次电池的结构的剖视图;

[0021] 图 7 是示出了用于本发明的实施例中的测试电池 (test cell) 的结构的剖视图;

[0022] 图 8 是示出了在本发明的实施例中含锂化合物的平均颗粒直径与容量保持率之间的关系的关系的特性图;

[0023] 图 9 是示出了在本发明的实施例 MCMB 的晶格间距 d_{002} 与初始充电和放电效率 / 放电容量之间的关系的关系的特性图;

[0024] 图 10 是示出了在本发明的实施例 MCMB 的晶格间距 d_{002} 与容量保持率 / 电池容量之间的关系的关系的特性图;

[0025] 图 11 是示出了在本发明的实施例中的在负极活性物质中的含锂化合物的含量与初始充电和放电效率 / 放电容量之间的关系的关系的特性图;以及

[0026] 图 12 是示出了在本发明的实施例中的在负极活性物质中的含锂化合物的含有率与容量保持率 / 电池容量之间的关系的关系的特性图。

具体实施方式

[0027] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的实施方式。

[0028] 第一种电池

[0029] 图 1 示出了根据本发明的实施方式的第一种二次电池的剖面结构。该二次电池是锂离子二次电池,其中负极容量基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱嵌来表示。该二次电池是所谓的圆柱型电池,并且在近似中空圆柱体形状的电池壳 11 的内部具有其中带状正极 21 和带状负极 22 经由之间的隔膜 23 螺旋卷绕的螺旋卷绕电极体 20。电池壳 11 由例如镀镍 (Ni) 的铁 (Fe) 制成。电池壳 11 的一端封闭,而其另一端是敞开的。在电池壳 11 的内部,一对绝缘板 12 和 13 分别布置成垂直于螺旋卷绕周面,以便将螺旋卷绕电极体 20 夹在绝缘板 12 和 13 之间。

[0030] 在电池壳 11 的开口端,电池盖 14 以及设置在电池盖 14 内侧的安全阀机构 15 和 PTC (正温度系数) 装置 16 经由垫圈 17 嵌塞而进行连接。电池壳 11 的内部从而是密封的。

电池盖 14 由例如与电池壳 11 相同的材料制成。安全阀机构 15 经由之间的 PTC 装置 16 电连接至电池盖 14。如果电池的内部压力由于内部短路、外部加热等而变成某一水平或更高时,盘状板 15A 弹起,以切断电池盖 14 和螺旋卷绕电极体 20 之间的电连接。当温度升高时,PTC 装置 16 通过增大电阻值而限制电流,以防止发生由大电流引起的异常热发生。垫圈 17 例如由绝缘材料制成,并且其表面涂覆有沥青。

[0031] 例如,中心销 24 插入到螺旋卷绕电极体 20 的中心。将由铝 (Al) 等制成的正极引线 25 连接至螺旋卷绕电极体 20 的正极 21。将由镍等制成的负极引线 26 连接至负极 22。正极引线 25 通过焊接至安全阀机构 15 而电连接至电池盖 14。负极引线 26 焊接并电连接至电池壳 11。

[0032] 图 2 示出了图 1 所示的螺旋卷绕电极体 20 的放大部分。正极 21 具有例如这样的结构,其中,正极活性物质层 21B 设置在正极集电体 21A 的两个面上。尽管未图示说明,但是正极活性物质层 21B 可以仅设置在正极集电体 21A 的一个面上。正极集电体 21A 例如由金属箔如铝箔、镍箔以及不锈钢箔制成。

[0033] 正极活性物质层 21B 包含例如作为正极活性物质的一种以上的能够嵌入和脱嵌作为电极反应物的锂的正极材料。作为这样的正极材料,例如,包括氧化锂、硫化锂、含锂的层间化合物,或含锂化合物如磷酸锂化合物。特别地,包含锂和过渡金属元素的复合氧化物或者包含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物是优选的。尤其是,包含钴 (Co)、镍、锰 (Mn)、铁、铝、钒 (V) 和钛 (Ti) 中的至少一种作为过渡金属元素的化合物是优选的。其化学式通过例如 Li_xMIO_2 或 Li_yMIPO_4 表示。在式中,MI 和 MII 包含一种以上过渡金属元素。 x 和 y 的值根据电池的充电和放电状态而变化,并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

[0034] 作为包含锂和过渡金属元素的复合氧化物的具体实例,包括锂-钴复合氧化物 (Li_xCoO_2)、锂-镍复合氧化物 (Li_xNiO_2)、锂-镍-钴复合氧化物 [$\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-z)}\text{Co}_z\text{O}_2 (z < 1)$]、锂-镍-钴-锰复合氧化物 [$\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2 (v+w < 1)$]、具有尖晶石结构的锂-锰复合氧化物 (LiMn_2O_4) 等。作为包含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物的具体实例,例如包括锂-铁磷酸盐化合物 (LiFePO_4)、锂-铁-锰磷酸盐化合物 [$\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4 (u < 1)$] 等。

[0035] 作为能够嵌入和脱嵌锂的正极材料,进一步包括其他金属化合物或高分子材料。作为其他金属化合物,例如,包括氧化物如氧化钛、氧化钒和二氧化锰;以及二硫化物如二硫化钛和二硫化钼。作为高分子材料,例如,包括聚苯胺、聚噻吩等。

[0036] 如果有必要,正极活性物质层 21B 可以包含导电剂或粘结剂。作为导电剂,例如,包括碳材料如石墨、炭黑和柯琴黑 (ketjen black)。可以单独使用其中的一种,或者通过混合使用它们中的两种以上。而且,除了碳材料外,还可以使用金属材料、导电高分子材料等,只要该材料具有导电性。作为粘结剂,例如,包括合成橡胶如丁苯橡胶、氟化橡胶和乙烯丙烯二烯橡胶,或高分子材料如聚偏二氟乙烯。可以单独使用其中的一种,或者通过混合使用它们中的两种以上。

[0037] 负极 22 具有例如这样的结构,其中负极活性物质层 22B 设置在负极集电体 22A 的两个面上。尽管未图示说明,但是负极活性物质层 22B 可以仅设置在负极集电体 22A 的一个面上。负极集电体 22A 例如由金属箔如铜箔、镍箔和不锈钢箔制成。

[0038] 负极活性物质层 22B 包含作为负极活性物质的,一种以上作为能够嵌入和脱嵌作

为电极反应物的锂的负极材料的碳材料。如果有必要,负极活性物质层 22B 可以进一步包含粘结剂,例如类似于正极活性物质层 21B。尤其是,作为粘结剂,期望包含聚偏二氟乙烯,因为由此显示出高的锂迁移性,并且获得了优异的循环特性。作为碳材料,例如,包括石墨、非石墨化碳、石墨化碳等。这样的碳材料是优选的,由于在充电和放电时产生的晶体结构的变化极小,因此可以获得更高的充电和放电容量,并且从而可以获得有利的充电和放电循环特性。尤其是,优选石墨,因为石墨具有大的电化学当量并且能够提供高能量密度。作为石墨,天然石墨和人造石墨均是优选的。

[0039] 在石墨中,在 X-射线衍射中在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 优选在 0.3350nm ~ 0.3363nm 的范围内,因为由此能够获得更高的能量密度。晶格间距 d_{002} 可通过例如使用 CuK α 射线作为 X-射线并使用高纯硅作为标准物质的 X-射线衍射方法进行测量 (“Carbon fiber,” Sugio Otani, pp. 733-742(1986), Kindai hensyu)。

[0040] 负极活性物质层 22B 进一步包含作为负极活性物质的由化学式 1 表示的含锂化合物。当负极活性物质层 22B 包含这样的含锂化合物时,能够补偿由属于碳材料的不可逆容量引起的容量降低部分。

[0041] 化学式 1

[0042] $\text{Li}_{3-a}\text{M}_a\text{N}$

[0043] 在该式中, M 是一种以上过渡金属元素,并且 a 是满足 $0 < a \leq 0.8$ 的数值。

[0044] 此处的不可逆容量是指在嵌入到碳材料的锂离子中,保持嵌入在碳材料中并在下一次放电过程中不会脱嵌,由此无助于电池反应的锂离子的容量。由于碳材料具有不可逆容量,因此在充电时从正极活性物质供应到负极活性物质的锂离子的一部分在随后的放电中并不能返回到正极活性物质。因此,包含化学式 1 的含锂化合物补偿了不可逆容量,并且能最大限度地利用属于碳材料的固有的大的理论容量。

[0045] 化学式 1 的含锂化合物中的平均颗粒直径期望为 $1\mu\text{m}$ 以下。如果颗粒直径过大,则不能获得负极活性物质中的足够的导电性,并且引起负荷特性的降低和循环特性的降低。平均颗粒直径是指当测量颗粒直径分布时,累积颗粒的数目相对于颗粒的全部数目为 50% 的颗粒直径。

[0046] 此外,尤其是,化学式 1 的含锂化合物中的过渡金属元素 M 优选为钴 (Co)。从而,可以获得稳定的结构,因此能够获得优异的循环特性。此外,在负极活性物质中化学式 1 的含锂化合物的含有率优选为按质量计 25% 以下。如果含有率过高,则在负极 22 中存在过量的锂。因此,在负极 22 中存在无助于锂离子移动至正极 21 的失活物质,导致电池容量的降低。

[0047] 隔膜 23 将正极 21 与负极 22 分开,防止由于两个电极的接触引起的电流短路,并使锂离子通过。隔膜 23 由例如由合成树脂 (如聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯) 制成的多孔材料,或者陶瓷多孔材料制成。隔膜 23 也可以具有多层多孔膜结构,其中混合或层压了两种以上前述多孔材料。特别地,优选聚烯烃多孔膜,因为这样的膜具有优异的短路防止效果,并且由于切断效应而能够改善电池安全性。尤其是,聚乙烯优选作为构成隔膜 23 的材料,因为聚乙烯在 $100^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 的范围内提供切断效应,并且具有优异的电化学稳定性。而且,聚丙烯也是优选的。此外,只要可以确保化学稳定性,还可以使用通过与聚乙烯或聚丙烯共聚合或共混而形成的树脂。

[0048] 电解液浸渍在隔膜 23 中。电解液包含例如溶剂和电解质盐。

[0049] 作为溶剂,例如,可以包括室温熔融盐如碳酸亚乙酯、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、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、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、N-甲基噁唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、二甲亚砜、磷酸三甲酯、亚硫酸亚乙酯以及双三氟甲基磺酰亚胺基三甲基己基铵 (bistrifluoromethylsulfonylimidotrimethylhexyl ammonium)。可以单独使用上述溶剂中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。特别地,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯中的至少一种是优选的,由于由此能够获得优异的电池容量、优异的循环特性以及优异的存储特性。在这种情况下,尤其是,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,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混合物是优选的。从而,可以改善电解质盐的离解性能和离子迁移率,因而可以获得更高的效果。

[0050] 作为电解质盐,例如,包括锂盐如六氟磷酸锂 (LiPF_6)、双(五氟乙基磺酰基)亚胺锂 [$\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$]、高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、三氟甲基磺酸锂 (LiSO_3CF_3)、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂 [$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$]、三(三氟甲基磺酰基)甲基锂 [$\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$]、氯化锂 (LiCl) 和溴化锂 (LiBr)。可以单独使用电解质盐中的一种,或可以通过混合使用它们中的两种以上。特别地,优选包含六氟磷酸锂 (LiPF_6)。

[0051] 相对于溶剂,电解质盐的含量优选在 $0.3\text{mol/kg} \sim 3.0\text{mol/kg}$ 的范围内。如果该含量在上述范围外,则离子传导性显著降低,因此存在不能充分获得容量特性等的可能性。

[0052] 例如,可以如下来制造二次电池。

[0053] 首先,通过在正极集电体 21A 上形成正极活性物质层 21B 而形成正极 21。将正极活性物质、导电剂和粘结剂混合以制备正极混合物,将其分散在溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中以获得糊状正极混合物浆料。随后,用该正极混合物浆料涂覆正极集电体 21A,并使溶剂干燥。之后,将所得物通过辊压机等压制成型,以形成正极活性物质层 21B。此外,正极活性物质层 21B 可以通过将正极混合物粘到正极集电体 21A 上而形成。

[0054] 此外,以与正极 21 相同的方式,通过在负极集电体 22A 上形成负极活性物质层 22B 而形成负极 22。将作为负极活性物质的如石墨的碳材料和化学式 1 的含锂化合物以及如聚偏二氟乙烯的粘结剂混合以制备负极混合物,将其分散在溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中,以获得糊状负极混合物浆料。随后,用该负极混合物浆料涂覆负极集电体 22A,并使溶剂干燥。之后,将所得物通过辊压机等压制成型,以形成负极活性物质层 22B。因此,形成了负极 22。此外,负极活性物质层 22B 可以通过将负极混合物粘到负极集电体 22A 上而形成。

[0055] 接着,将正极引线 25 借助于焊接等方式连接至正极集电体 21A,并将负极引线 26 借助于焊接等方式连接至负极集电体 22A。之后,将正极 21 和负极 22 经由之间的隔膜 23 进行螺旋卷绕。将正极引线 25 的端部焊接至安全阀机构 15;而将负极引线 26 的端部焊接至电池壳 11。将螺旋卷绕的正极 21 和螺旋卷绕的负极 22 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间,并容纳在电池壳 11 中。在将正极 21 和负极 22 容纳在电池壳 11 中之后,将电解液注入到电池壳 11 中并浸渍在隔膜 23 中。之后,在电池壳 11 的开口端,电池盖 14、安全阀机构 15

和 PTC 装置 16 通过经由垫圈 17 嵌塞而固定。从而完成了图 1 所示的二次电池。

[0056] 在该二次电池中,当充电时,例如,锂离子从正极活性物质层 21B 脱嵌并经过电解液而嵌入负极活性物质层 22B 中。当放电时,例如,锂离子从负极活性物质层 22B 脱嵌,并经过电解液而嵌入正极活性物质层 21B 中。此时,碳材料具有不可逆容量,因此充电时从正极活性物质供应到负极活性物质的锂离子的一部分在随后的放电中并不能返回到正极活性物质。然而,在本实施方式中,在负极活性物质层 22B 中包含化学式 1 的含锂化合物。因此,可以补偿由于属于碳材料的不可逆容量引起的容量下降部分。在这种情况下,由于化学式 1 的含锂化合物中的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下,因此可以获得在负极 22 中的足够的导电性。

[0057] 如上所述,根据本实施方式,由于在负极活性物质层 22B 中包含作为负极活性物质的碳材料和化学式 1 的含锂化合物,因此能够最大限度地利用属于碳材料的固有的大的理论容量,能够获得更高的能量密度,并且也能够获得有利的循环特性。尤其是,由于化学式 1 的含锂化合物中的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下,因此能够改善锂离子在负极 22 中的分散和接收特性,并且可以获得更优异的循环特性。此外,作为包含在负极活性物质层 22B 中的碳材料,可以使用在 X-射线衍射中的 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 在 $0.3350\text{nm} \sim 0.3363\text{nm}$ 的石墨。从而,在锂离子在负极 22 中的分散和接收特性得到改善的情况下,能够进一步改善能量密度。此外,由于化学式 1 的含锂化合物在负极活性物质中的含量为按质量计 25% 以下,因此负极 22 中的锂被利用而没有浪费,这对电池容量的进一步改善是有利的。

[0058] 第二种电池

[0059] 图 3 示出了第二种二次电池的分解透视结构。在该电池中,将其上连接有正极引线 31 和负极引线 32 的螺旋卷绕电极体 30 容纳在膜封装件 40 内。使用膜封装件 40 的电池结构称为层压膜型。

[0060] 正极引线 31 和负极引线 32 例如分别从封装件 40 的里面至外面以相同的方向引出。正极引线 31 由例如金属材料如铝制成。负极引线 32 由例如金属材料如铜、镍以及不锈钢制成。构成正极引线 31 和负极引线 32 的各自金属材料为薄板状或网孔状。

[0061] 封装件 40 由矩形铝层压膜制成,其中,例如可以将尼龙膜、铝箔以及聚乙烯膜以该次序粘结在一起。在封装件 40 中,例如使聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体 30 彼此相对,并且各自的外缘部通过熔合或粘合剂彼此接触。将用于防止外部空气进入的粘合膜 41 插入到封装件 40 和正极引线 31、负极引线 32 之间。粘合膜 41 由对正极引线 31 和负极引线 32 具有接触特性的材料,例如聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯以及改性聚丙烯制成。

[0062] 封装件 40 可以由具有其它结构的层压膜、由聚丙烯等制成的聚合物膜、或金属膜代替上述三层铝层压膜制成。

[0063] 图 4 示出了沿图 3 所示的螺旋卷绕电极体 30 的沿线 IV-IV 的截面结构。在螺旋卷绕电极体 30 中,正极 33 和负极 34 与之间的隔膜 35 和电解质 36 一起层叠,然后螺旋卷绕。其最外周部由保护带 37 保护。虽然图 4 示出了简化的螺旋卷绕电极体 30,但是螺旋卷绕电极体 30 实际上具有扁平(椭圆形)截面。

[0064] 图 5 示出了图 4 所示的螺旋卷绕电极体 30 的放大部分。在正极 33 中,正极活性物质层 33B 设置在正极集电体 33A 的两个面上。负极 34 具有例如类似于图 1 所示的负极的结构,即其中负极活性物质层 34B 设置在负极集电体 34A 的两个面上的结构。正极集电

体 33A、正极活性物质层 33B、负极集电体 34A、负极活性物质层 34B、以及隔膜 35 的结构分别类似于上述第一种电池中的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B、以及隔膜 23 的结构。

[0065] 电解质 36 是所谓的含有电解液和保持电解液的高分子化合物的凝胶电解质。凝胶电解质是优选的,因为由此能够获得高的离子传导性(例如,在室温下为 1mS/cm 以上),并且由此能够防止电池的泄漏。

[0066] 作为高分子化合物,例如,包括醚类高分子化合物如聚环氧乙烷和包含聚环氧乙烷的交联体,酯类高分子化合物如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯类高分子化合物,或偏二氟乙烯的聚合物如聚偏二氟乙烯以及偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。尤其是,根据氧化还原稳定性,优选使用氟化高分子化合物如偏二氟乙烯的聚合物等。电解液中高分子化合物的添加量根据之间的相容性进行变化,但是例如优选在按质量计 $5\% \sim 50\%$ 的范围内。此外,在这样的高分子化合物中,例如,期望数均分子量在 $5.0 \times 10^5 \sim 7.0 \times 10^5$ 的范围内,或者重均分子量在 $2.1 \times 10^5 \sim 3.1 \times 10^5$ 的范围内,并且特性粘度在 $0.17(\text{dm}^3/\text{g}) \sim 0.21(\text{dm}^3/\text{g})$ 的范围内。

[0067] 电解液的组成类似于上述第一种电池中电解液的组成。然而,在这种情况下,溶剂是指很宽的概念,不仅包括液体溶剂而且包括能够离解电解质盐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,高分子化合物也包括在溶剂中。

[0068] 代替其中电解液由高分子化合物保持的电解质 36,可以直接使用电解液。在这种情况下,电解液浸渍到隔膜 35 中。

[0069] 例如,通过以下三种类型的制造方法来制造二次电池。

[0070] 在第一种制造方法中,首先,通过类似于第一种电池的制造方法的步骤,通过在正极集电体 33A 的两个面上形成正极活性物质层 33B 而形成正极 33。此外,通过类似于第一种电池的制造方法的步骤,通过在负极集电体 34A 的两个面上形成负极活性物质层 34B 而形成负极 34。

[0071] 随后,制备包含电解液、高分子化合物以及溶剂的前体溶液。在用该前体溶液涂敷正极 33 和负极 34 之后,使溶剂挥发以形成凝胶电解质 36。随后,将正极引线 31 和负极引线 32 分别连接至正极集电体 33A 和负极集电体 34A。接着,将设置有电解质 36 的正极 33 和负极 34 与两者之间的隔膜 35 一起层叠以获得层压体。之后,将该层压体沿纵向方向上螺旋卷绕,将保护带 37 粘附至其最外周部以形成螺旋卷绕电极体 30。随后,例如,在将螺旋卷绕电极体 30 夹在两片膜封装件 40 之间后,通过热熔合等方式连接封装件 40 的外缘部,以封入螺旋卷绕电极体 30。此时,将粘合膜 41 插入到正极引线 31、负极引线 32 和封装件 40 之间。从而,完成了图 3 至图 5 所示的二次电池。

[0072] 在第二种制造方法中,首先,将正极引线 31 和负极引线 32 分别连接至正极 33 和负极 34。之后,将正极 33 和负极 34 与它们之间的隔膜 35 一起层叠并螺旋卷绕。将保护带 37 粘附至其最外周部,从而形成作为螺旋卷绕电极体 30 的前体的螺旋卷绕体。随后,在将螺旋卷绕体夹在两片膜封装件 40 之间后,将除了一边之外的最外周部通过热熔合等方式进行粘合以获得袋状,并且将螺旋卷绕体容纳在袋状封装件 40 内。随后,制备含有电解液、作为用于高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂、以及如果有必要其它材料如聚合抑制剂的用于电解质的组成物质,将其注入到袋状封装件 40 内。之后,将封装件 40 的开口通过

热熔合等方式密封。最后,使单体热聚合以获得高分子化合物。从而,形成凝胶电解质 36。因此,完成了该二次电池。

[0073] 在第三种制造方法中,除了使用两面均用高分子化合物涂覆的隔膜 35 之外,以与上述第一种制造方法相同的方式形成螺旋卷绕体并容纳在袋状封装件 40 中。作为涂覆隔膜 35 的高分子化合物,例如,可以包括含偏二氟乙烯作为组分的聚合物,即,均聚物、共聚物、多元共聚物等。具体地说,可以包括聚偏二氟乙烯;含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物;含偏二氟乙烯、六氟丙烯以及三氟氯乙烯作为组分的三元共聚物等。作为高分子化合物,除了含有偏二氟乙烯作为组分的上述聚合物外,还可以使用其他一种以上高分子化合物。随后,制备电解液并注入到封装件 40 中。之后,通过热熔合等方式密封封装件 40 的开口。最后,加热所得物,同时将重物施加至封装件 40,并且使隔膜 35 通过之间的高分子化合物与正极 33 和负极 34 接触。从而,使电解液浸渍到高分子化合物中,并且使高分子化合物胶凝化以形成电解质 36。因此,完成了该二次电池。在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,可以改善溶胀特性。此外,在第三种制造方法中,与第二种制造方法相比,作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等几乎不会残留在电解质 36 中,并且形成高分子化合物的步骤被很好地控制。因此,在正极 33/ 负极 34/ 隔膜 35 与电解质 36 之间可以获得足够的接触特性。

[0074] 在该二次电池中,以与第一种电池相同的方式,锂离子在正极 33 和负极 34 之间嵌入和脱嵌。即,当充电时,例如,锂离子从正极 33 中脱嵌,并通过电解质 36 嵌入到负极 34 中。同时,当放电时,锂离子从负极 34 中脱嵌,并通过电解质 36 嵌入到正极 33 中。

[0075] 二次电池的作用和效果以及制造二次电池的方法类似于上述第一种电池的那些。

[0076] 第三电池

[0077] 图 6 示出了第三种二次电池的截面结构。在该二次电池中,正极 51 粘附至封装壳 54,而负极 52 容纳在封装盖 55 中,将所得物与之间浸渍有电解液的隔膜 53 一起层叠,并将所得的层压体通过垫圈 56 嵌塞。使用封装壳 54 和封装盖 55 的电池结构是所谓的硬币型。

[0078] 正极 51 具有其中正极活性物质层 51B 设置在正极集电体 51A 的一个面上的结构。负极 52 具有其中负极活性物质层 52B 设置在负极集电体 52A 的一个面上的结构。正极集电体 51A、正极活性物质层 51B、负极集电体 52A、负极活性物质层 52B 以及隔膜 53 的结构分别类似于在上述第一种电池中的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极活性物质层 22B 以及隔膜 23 的那些结构。

[0079] 在该二次电池中,以与第一种电池相同的方式,使锂离子在正极 51 和负极 52 之间嵌入和脱嵌。即,当充电时,例如,锂离子从正极 51 中脱嵌,并通过电解液嵌入到负极 52 中。同时,当放电时,锂离子从负极 52 中脱嵌,并通过电解液嵌入到正极 51 中。

[0080] 硬币型二次电池的作用和效果以及制造硬币型二次电池的方法类似于上述第一种二次电池的那些。

[0081] 实施例

[0082] 将给出本发明的具体实施例的详细描述。

[0083] 实施例 1-1

[0084] 首先,如下形成锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 粉末。具体地说,例如,使商业上可获得的试剂氮化锂 (Li_3N) 粉末和商业上可获得的试剂金属钴粉末以给定的化学计量比混合,

并对获得的混合物进行压制成形。之后,将所得物在氮气氛下在 700℃下烧制 5 小时,从而获得了含锂复合氮化物的烧结体。对于该烧结体,通过 X 射线衍射法检测晶体结构。结果,证实了,其几乎全部是六方晶系 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 。粉碎所获得的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的烧结体以获得平均颗粒直径为 1 μm 的粉末。

[0085] 接着,形成包含上述锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 和碳材料作为活性物质的电极。具体地说,首先,将按质量计 95% 的通过以 1 : 99 的重量比混合上述平均颗粒直径为 1 μm 的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 粉末和作为碳材料的平均颗粒直径为 25 μm 的中间相小球体粉末的球晶石墨化物质 (MCMB) 而获得的混合物与按质量计 5% 的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯进行混合。然后,将所得的混合物分散在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中以获得混合物浆料。在用作碳材料的 MCMB 粉末中,通过 X 射线衍射计算的在 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 为 0.3356nm。接着,用该混合物浆料均匀地涂敷由 15 μm 厚的铜箔制成的集电体,使其干燥。对所得物进行压制成型使得体积密度变成 1.80g/cm³ 以形成活性物质层。从而,获得了电极。

[0086] 接着,借助于该电极,形成了具有图 7 所示的结构直径为 20mm、厚度为 1.6mm 的硬币型测试电池。在该测试电池中,使用上述以直径为 16mm 的圆片 (pellet) 获得的电极作为测试电极 61,将测试电极 61 容纳在封装壳 62 中,对电极 63 粘结至封装盖 64,并且所得产品通过之间的浸渍有电解液的隔膜 65 一起层叠,然后所得的层压体通过垫圈 66 嵌塞。即,在测试电极 61 中,含锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 和 MCMB 的活性物质层 61B 设置在由铜箔制成的集电体 61A 上,并且活性物质层 61B 布置成通过之间的隔膜 65 与对电极 63 相对。在该种情况下,作为对电极 63,可以使用锂金属。作为隔膜 65,可以使用聚乙烯多孔膜。作为电解液,可以使用其中将作为电解质盐的 LiPF_6 混合在通过以 50 : 30 : 17 : 3 的质量比混合碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸亚丙酯 (PC) 以及碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 获得的混合溶剂中的溶液。对于混合溶剂, LiPF_6 的含量设置为 1.0mol/kg。

[0087] 形成包括图 1 所示的负极 22 和正极 21 的圆柱形二次电池。如下形成负极 22。用按照与用于上述电极的相同的方式获得的混合物浆料均匀地涂敷由 15 μm 厚的带状铜箔制成的负极集电体 22A 的两个面,使其干燥。通过辊压机等对所得物进行压制成型,使得体积密度变成 1.80g/cm³ 以形成负极活性物质层 22B,并且将负极引线 26 连接至负极集电体 22A 的一端。负极活性物质层 22B 的一个面的厚度为 80 μm 。

[0088] 如下形成正极 21。具体地说,首先,将碳酸锂 (Li_2CO_3) 和碳酸钴 (CoCO_3) 以 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ 的摩尔比进行混合。将混合物在 900℃的空气中烧制 5 小时。从而,获得锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)。当通过 X 射线衍射法分析获得的 LiCoO_2 时,获得的峰与在粉末衍射标准联合委员会 (Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS)) 文档中登记的 LiCoO_2 的峰完全一致。接着,将该锂钴复合氧化物粉碎成粉末 (其中通过激光衍射法获得的累积 50% 颗粒直径为 15 μm) 作为正极活性物质。

[0089] 随后,将按质量计 95% 的该锂钴复合氧化物粉末和按质量计 5% 的碳酸锂粉末 (Li_2CO_3) 混合。将按质量计 94% 的所得混合物、按质量计 3% 的作为导电剂的柯琴黑以及按质量计 3% 的作为粘结剂的聚偏二氟乙烯混合。并将所得的混合物分散在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中,以获得正极混合物浆料。接着,用该正极混合物浆料均匀地涂覆由 20 μm 厚的带状铝箔制成的正极集电体 21A 的两个面,并干燥。之后,通过辊压机对所得物

进行压制成型以形成正极活性物质层 21B。从而,形成正极 21。正极活性物质层 21B 的一个面的厚度为 $80\ \mu\text{m}$, 并且体积密度为 $3.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。之后,将由铝制成的正极引线 25 连接至正极集电体 21A 的一端。此时,二次电池形成为其中负极 22 的容量基于锂的嵌入和脱嵌来表达的锂离子二次电池。即,分别调整正极活性物质层 21B 和负极活性物质层 22B 的各自厚度,使得即使当完全充电时锂并不在负极 22 上析出。

[0090] 在分别形成正极 21 和负极 22 之后,将正极 21 和负极 22 经由之间的由 $20\ \mu\text{m}$ 厚的微孔聚乙烯拉伸膜制成的隔膜 23 进行层压。然后,负极 22、隔膜 23、正极 21 以及隔膜 23 以该次序进行层压。将所得的层压体螺旋卷绕多次,以形成果冻卷 (jelly roll) 型的螺旋卷绕电极体 20。接着,将该螺旋卷绕电极体 20 夹在一对绝缘板 12 和 13 之间,将负极引线 26 焊接至电池壳 11,将正极引线 25 焊接至安全阀机构 15,并将螺旋卷绕电极体 20 容纳在电池壳 11 中。随后,通过减压法等将电解液注入到电池壳 11 中,并浸渍到隔膜 23 中。之后,将电池盖 14 通过经由垫圈 17 嵌塞而固定至电池壳 11。从而,制得外径为 18mm、高度为 65mm 的圆柱形二次电池。

[0091] 作为电解液,使用通过将作为电解质盐的 LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸亚丙酯 (PC) 以及碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 以 50 : 30 : 17 : 3 的质量比的混合溶剂中获得的溶液。对于混合溶剂, LiPF_6 的含量设置为 $1.0\text{mol}/\text{kg}$ 。

[0092] 实施例 1-2 至 1-4

[0093] 以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: (负极) 活性物质层中的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的平均颗粒直径分别如在下面的表 1 中所示的进行变化。

[0094] 此外,作为比较例 1-1 和 1-2,以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: (负极) 活性物质层中的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的平均颗粒直径分别如在下面的表 1 中所示的进行变化。此外,作为比较例 1-3,以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: 在 (负极) 活性物质层中并不包含含锂化合物。

[0095] 对于如上形成的各个实施例和各个比较例的测试电池 (图 7), 检测了放电容量 (mA/g) 以及初始充电和放电效率。其具体步骤如下。首先,对于测试电池,以 1C 的恒定电流实施恒电流充电直至对锂的平衡电位达到 0V。此外,以 0V 的恒定电压实施恒电压充电直至从开始恒电流充电的总时间达到四小时。之后,以 1C 的恒定电流实施放电直至对锂的平衡电位达到 1.5V, 并且测量了通过从测试电极 61 的质量减去铜箔集电体和粘结剂的质量获得的结果的每单位重量的放电容量 (mAh/g)。1C 是在 1 小时内理论容量完全放电的电流值。如上计算的放电容量是基于平衡电位, 因此放电容量反映了构成测试电极 61 的活性物质层的材料的固有的特性。本文中的充电是指与活性物质层 61B 的锂嵌入反应。

[0096] 此外,如下获得初始充电和放电效率。以 1C 的恒电流实施恒电流充电直至电池电压达到 0V。之后,以 0V 的恒定电压实施恒电压充电直至从开始恒电流充电的总时间达到 4 小时。随后,以 1C 的恒定电流实施恒电流放电直至电池电压达到 1.5V。然后,获得初始放电容量对初始充电容量的保持率, 即, (初始放电容量 / 初始充电容量) $\times 100(\%)$ 作为初始充电和放电效率。获得的放电容量 (mAh/g) 以及初始充电和放电效率的结果示于表 1 中。

[0097] 对于各个实施例和各个比较例的二次电池（图 1），实施充电和放电，并检测了电池容量和循环特性（容量保持率）。以 1C 的恒定电流实施充电直至电池电压达到 4.2V，然后以 4.2V 的恒定电压实施充电直至总充电时间达到 4 小时。以 1C 的恒定电流实施放电直至电池电压达到 2.5V。电池容量为初始放电容量（第一次循环时的放电容量）。循环特性（容量保持率）是第 100 次循环时的放电容量与初始放电容量（第一次循环时的放电容量）的比率，即，（在第 100 次循环的放电容量 /（在第 1 次循环的放电容量）× 100（%）。电池容量和循环特性（容量保持率）的结果示于表 1 中。图 8 示出了锂钴复合氮化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）的平均颗粒直径与循环特性（容量保持率）之间的关系。

[0098] 表 1

[0099] 碳材料：中间相小球体的球晶石墨化物质（MCMB）

[0100] 含锂化合物： $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

[0101] 粘结剂：PVdF

[0102]

	MCMB 晶格间距 d_{002} (μm)	含锂化合物		放电容量 (mAh/g)	初始充电和放电效率 (%)	电池容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		平均颗粒直径 (μm)	含有率 (质量%)				
比较例 1	0.3356	5.0	1.0	367	88.6	2176	50.5
比较例 2	0.3356	2.0	1.0	367	88.5	2175	68.2
实施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
实施例 1-2	0.3356	0.8	1.0	367	88.4	2176	86.6
实施例 1-3	0.3356	0.5	1.0	367	88.3	2176	89.4
实施例 1-4	0.3356	0.2	1.0	367	88.0	2175	90.3
比较例 1-3	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5

[0103] 如表 1 所示，在实施例 1-1 至 1-4 中，与不包含含锂化合物的比较例 1-3 相比，对于测试电池中的放电容量以及初始充电和放电效率；二次电池中的放电容量和容量保持率的所有项目，均获得了优异的值。此外，在实施例 1-1 至 1-4 中，与包含具有更高平均颗粒直径的锂钴复合氮化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）的比较例 1-1 和 1-2 相比，获得了更高的容量保持率，同时几乎等于比较例 1-1 和 1-2 的电池容量被保持，如图 8 所示。在图 8 中，白色方块表示实施例，而黑色方块表示比较例。根据结果，证实了，在其中包含平均颗粒直径为 $1.0\mu\text{m}$ 以下的锂钴复合氮化物（ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ）作为（负极）活性物质的情况下，获得了优异的电池特性。

[0104] 实施例 2-1 至 2-6

[0105] 以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池（图 7）和二次电池（图 1），不同之处在于：用于（负极）活性物质层的作为碳材料的 MCMB 粉末中 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 分别如在下表的表 2 中所示的进行变化。

[0106] 作为比较例 2-1 至 2-6，以与实施例 2-1 至 2-6 相同的方式制造测试电池（图 7）和二次电池（图 1），不同之处在于：在（负极）活性物质层中并不包含含锂材料。

[0107] 对于实施例 2-1 至 2-6 以及比较例 2-1 至 2-6 的测试电池（图 7）和二次电池（图 1），以与实施例 1-1 相同的方式，检测了放电容量、初始充电和放电效率、电池容量以及容

量保持率的各个项目。结果连同实施例 1-1 和比较例 1-1 的结果示于表 2、图 9 以及图 10 中。图 9 示出了碳材料 (MCMB) 的 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 与初始充电和放电效率 / 放电容量之间的关系。图 10 示出了碳材料 (MCMB) 的 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 与容量保持率 / 电池容量之间的关系。

[0108] 表 2

[0109] 碳材料 : 中间相小球体的球晶石墨化物质 (MCMB)

[0110] 含锂化合物 : $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

[0111] 粘结剂 : PVdF

[0112]

	MCMB 晶格间距 d_{002} (μm)	含锂化合物		放电容量 (mAh/g)	初始充电和放电效率 (%)	电池容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		平均颗粒直径 (μm)	含有率 (质量 %)				
实施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
实施例 2-1	0.3357	1.0	1.0	364	89.6	2186	85.1
实施例 2-2	0.3359	1.0	1.0	358	91.5	2200	85.5
实施例 2-3	0.3361	1.0	1.0	352	93.3	2208	86.3
实施例 2-4	0.3363	1.0	1.0	345	95.1	2213	87.9
实施例 2-5	0.3365	1.0	1.0	339	97.0	2177	88.5
实施例 2-6	0.3367	1.0	1.0	332	97.0	2159	89.8
比较例 1-1	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5
比较例 2-1	0.3357	-	-	360	87.9	2152	74.2
比较例 2-2	0.3359	-	-	354	89.7	2164	76.9
比较例 2-3	0.3361	-	-	347	91.5	2171	80.2
比较例 2-4	0.3363	-	-	340	93.2	2177	82.4
比较例 2-5	0.3365	-	-	334	95.0	2185	88.1
比较例 2-6	0.3367	-	-	327	95.0	2164	89.2

[0113] 如表 2 所示, 根据在实施例 2-1 至 2-6 与比较例 2-1 至 2-6 之间的比较, 在其中 MCMB 粉末具有相同的晶格间距 d_{002} 的情况下, 当包含含锂化合物作为 (负极) 活性物质时, 可以改善测试电池中的放电容量以及初始充电和放电效率; 以及二次电池中的容量保持率。此外, 存在晶格间距 d_{002} 增大, 则放电容量降低, 而晶格间距 d_{002} 增大, 则充电和放电效率、电池容量以及容量保持率增高的趋势, 如图 9 和图 10 所示。然而, 如实施例 2-6 和 2-7 所示, 当晶格间距 d_{002} 超过 0.3363nm 时, 初始充电和放电效率过高。因此, 在这种情况下, 无助于充电和放电的锂离子保留在测试电极 61 (负极 22) 中, 结果, 电池容量由于电池内的无用活性物质占据的部分而降低。

[0114] 实施例 3-1 至 3-8

[0115] 以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: 存在于 (负极) 活性物质中的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的含有率 (质量 %) 分别如下面的表 3 中所示的进行变化。

[0116] 对于实施例 3-1 至 3-8 的测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 以与实施例 1-1 相同的方式, 检测了放电容量、初始充电和放电效率、电池容量以及容量保持率的各个项目。

结果连同实施例 1-1 和比较例 1-1 的结果示于表 3、图 11 以及图 12 中。图 11 示出了（负极）活性物质中的 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的含量与初始充电和放电效率 / 电池容量之间的关系。图 12 示出了（负极）活性物质中的 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的含有率与容量保持率 / 电池容量之间的关系。

[0117] 表 3

[0118] 碳材料：中间相小球体的球晶石墨化物质 (MCMB)

[0119] 含锂化合物： $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

[0120] 粘结剂：PVdF

[0121]

	MCMB 晶格间距 d_{002} (μm)	含锂化合物		放电容量 (mAh/g)	初始充电和放电效率 (%)	电池容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		平均颗粒直径 (μm)	含有率 (质量%)				
比较例 1-1	0.3356	-	-	363	86.8	2141	73.5
实施例 1-1	0.3356	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
实施例 3-1	0.3356	1.0	3.0	376	91.9	2246	86.1
实施例 3-2	0.3356	1.0	5.0	385	95.4	2306	88.2
实施例 3-3	0.3356	1.0	10.0	407	104.7	2271	88.8
实施例 3-4	0.3356	1.0	15.0	429	114.7	2238	84.0
实施例 3-5	0.3356	1.0	20.0	450	125.6	2198	79.5
实施例 3-6	0.3356	1.0	25.0	472	137.4	2159	78.2
实施例 3-7	0.3356	1.0	27.5	481	142.4	2137	74.5
实施例 3-8	0.3356	1.0	30.0	494	150.3	2115	74.0

[0122] 如表 3 所示,在实施例 3-1 ~ 3-8 的测试电池中,可以发现,与比较例 1-1 相比,显示出了更高的放电容量和更高的初始充电和放电效率。此外,可以发现,存在于（负极）活性物质中的锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的含有率越高,则放电容量和初始充电和放电效率越高,如图 11 所示。此外,可以发现,在其中锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 的含有率在按质量计 5% ~ 10% 的范围内,二次电池中的电池容量和容量保持率最大,并且在其中含有率大于上述范围的情况下,二次电池中的电池容量和容量保持率降低,如图 12 所示。电池容量被降低,这是因为无用的活性物质由于过高的初始充电和放电效率而占据电池的內部。由于锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 过量存在,容量保持率降低,（负极）活性物质中的导电性降低,并且锂离子的扩散特性和接收特性降低。

[0123] 实施例 4-1

[0124] 以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池（图 7）和二次电池（图 1），不同之处在于：使用丁苯橡胶（SBR）代替作为粘结剂用于（负极）活性物质层的聚偏二氟乙烯。此外,作为他的比较例 4-1,以与实施例 4-1 相同的方式制造测试电池（图 7）和二次电池（图 1），不同之处在于：在（负极）活性物质层中并不包含含锂化合物。

[0125] 对于实施例 4-1 和比较例 4-1 的测试电池（图 7）和二次电池（图 1），以与实施例 1-1 相同的方式,检测了放电容量、初始充电和放电效率、电池容量以及容量保持率的各个项目。结果连同实施例 1-1 和比较例 1-1 的结果示于表 4 中。

[0126] 表 4

[0127] 碳材料：中间相小球体的球晶石墨化物质 (MCMB)

[0128] MCMB 晶格间距 d_{002} : 0.3356nm

[0129] 含锂化合物： $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

[0130]

	粘结剂	含锂化合物		放电容量 (mAh/g)	初始充电和放电效率 (%)	电池容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		平均颗粒直径 (μm)	含有率 (质量 %)				
实施例 1-1	PVdF	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
实施例 4-1	SBR	1.0	1.0	367	96.8	2118	58.7
比较例 1-1	PVdF	-	-	363	86.8	2141	73.5
比较例 4-1	SBR	-	-	363	95.0	2126	52.8

[0131] 如表 4 所示, 在使用丁苯橡胶 (SBR) 作为粘结剂的实施例 4-1 中, 与不包含含锂化合物的比较例 4-1 相比, 对于测试电池中的放电容量以及初始充电和放电效率; 以及二次电池中的电池容量和容量保持率的所有项目, 也获得了优异的值。然而, 在实施例 4-1 中, 尤其是, 容量保持率显示出比实施例 1-1 较低的值。其原因可能是如下。即, 由于电解液的溶剂对于丁苯橡胶的溶胀特性低于电解液的溶剂对于聚偏二氟乙烯的溶胀特性, 所以锂离子的渗透性差。

[0132] 实施例 5-2 和 5-2

[0133] 以与实施例 1-1 相同的方式制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: 使用天然石墨 (实施例 5-1) 或人造石墨 (实施例 5-2) 代替 MCMB 而作为用于 (负极) 活性物质层的碳材料。此外, 作为他们的比较例 5-1 和 5-2, 以与实施例 5-1 和 5-2 相同的方式分别制造测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 不同之处在于: 在 (负极) 活性物质层中并不包含含锂化合物。

[0134] 对于实施例 5-1 和 5-2 以及比较例 5-1 和 5-2 的测试电池 (图 7) 和二次电池 (图 1), 以与实施例 1-1 相同的方式, 检测了放电容量、初始充电和放电效率、电池容量以及容量保持率的各个项目。结果连同实施例 1-1 和比较例 1-1 的结果示于表 5 中。

[0135] 表 5

[0136] MCMB 晶格间距 d_{002} : 0.3356nm

[0137] 含锂化合物： $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$

[0138] 粘结剂: PVdF

[0139]

	碳材料	含锂化合物		放电容量 (mAh/g)	初始充电和放电效率 (%)	电池容量 (mAh)	容量保持率 (%)
		平均颗粒直径 (μm)	含有率 (质量%)				
实施例 1-1	MCMB	1.0	1.0	367	88.5	2176	84.6
实施例 5-1	天然石墨	1.0	1.0	368	88.6	2180	80.8
实施例 5-2	人造石墨	1.0	1.0	367	88.3	2175	82.9
比较例 1-1	MCMB	-	-	363	86.8	2141	73.5
比较例 5-1	天然石墨	-	-	364	86.4	2145	70.1
比较例 5-2	人造石墨	-	-	363	86.5	2140	71.7

[0140] 如表 5 所示,在其中使用天然石墨或人造石墨的情况下,存在类似于使用 MCMB 的实施例 1-1 中的趋势。

[0141] 根据上述结果,证实了,在其中一起使用各种碳材料和如 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的含锂化合物作为(负极)活性物质的情况下,能够确保高能量密度和优异的循环特性。证实了,在其中含锂化合物的平均颗粒直径为 $1\mu\text{m}$ 以下,(负极)活性物质中的含锂化合物的含有率为按质量计 25% 以下,碳材料的 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} 在 $0.3350\text{nm} \sim 0.3363\text{nm}$ 的范围内,以及使用聚偏二氟乙烯作为(负极)活性物质的粘结剂的情况下,获得了特别优异的性能。

[0142] 在上述实施例中,已经给出了使用锂钴复合氮化物 ($\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$) 作为含锂化合物的情况的描述。同时,当使用如其中锂 (Li) 和钴 (Co) 的组成比不同于上述组成比的 $\text{Li}_{2.9}\text{M}_{0.1}\text{N}$ 和 $\text{Li}_{2.2}\text{M}_{0.8}\text{N}$ 的其他锂钴复合氮化物时,获得了类似的趋势。此外,在其中过渡金属元素 M 是除了钴 (Co) 之外的元素,如铁 (Fe) 和镍 (Ni) 的情况下,也获得了类似的趋势。

[0143] 已经参照实施方式和实施例描述了本发明。然而,本发明并不限于这些实施方式和实施例,并且可以进行各种改变。例如,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了使用锂作为电极反应物的电池的描述。然而,本发明可应用于使用其他碱金属如钠 (Na) 和钾 (K)、以及碱土金属如镁和钙 (Ca),或其他轻金属如铝的情况。在这种情况下,根据电极反应物选择能够嵌入和脱嵌电极反应物等的正极活性物质。

[0144] 此外,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了包括具有圆柱形或扁平(椭圆形)螺旋卷绕结构的电池元件的二次电池和硬币型二次电池的具体实例的描述。然而,本发明可类似地应用于包括具有多边形螺旋卷绕结构的电池元件的二次电池,具有其中折叠了正极和负极的结构 of 二次电池,或包括具有其他结构如其中层叠了多个正极和多个负极的结构 of 二次电池。此外,本发明可类似地应用于具有其他封装形状的二次电池如方型二次电池。

[0145] 此外,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了使用液体电解液作为电解质的情况的描述。然而,可以使用其中电解液由诸如高分子化合物的保持体保持的凝胶电解质。作为这样的高分子化合物,例如,可以包括聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、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、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯或聚碳酸酯。尤其是,根据电化学稳定性,优选聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯或聚环氧乙烷。高分子化合物与电解液的比率取决于其相容性,但是,通常优选加入相当于电解液的按质量计 5% ~ 50% 的高分子化合物。

[0146] 此外,在上述实施方式和上述实施例中,例如,对于包含在本发明的二次电池的负极活性物质中的含锂化合物的含有率以及由 X 射线衍射计算的碳材料的 C 轴方向上的晶格间距 d_{002} ,已经描述了从实施例的结果获得的适当范围。然而,这样的描述并不完全排除各参数可能处于上述范围之外的可能性。即,上述适当范围是用于获得本发明效果的特别优选的范围。因此,只要可以获得本发明的效果,各参数在某种程度上均可以在上述范围之外。

[0147] 本领域的普通技术人员应当理解,可以根据设计要求和其它因素进行各种变更、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。

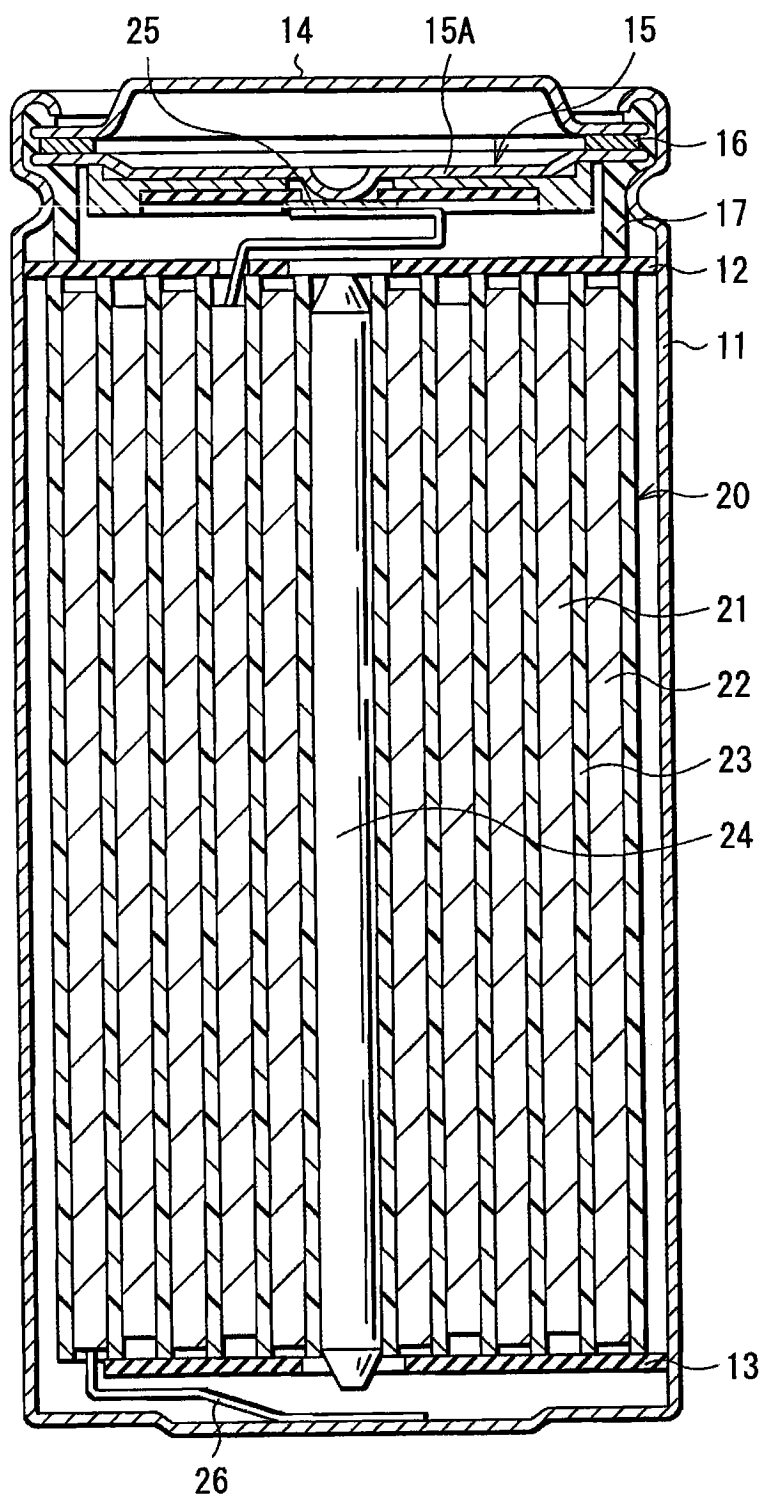


图 1

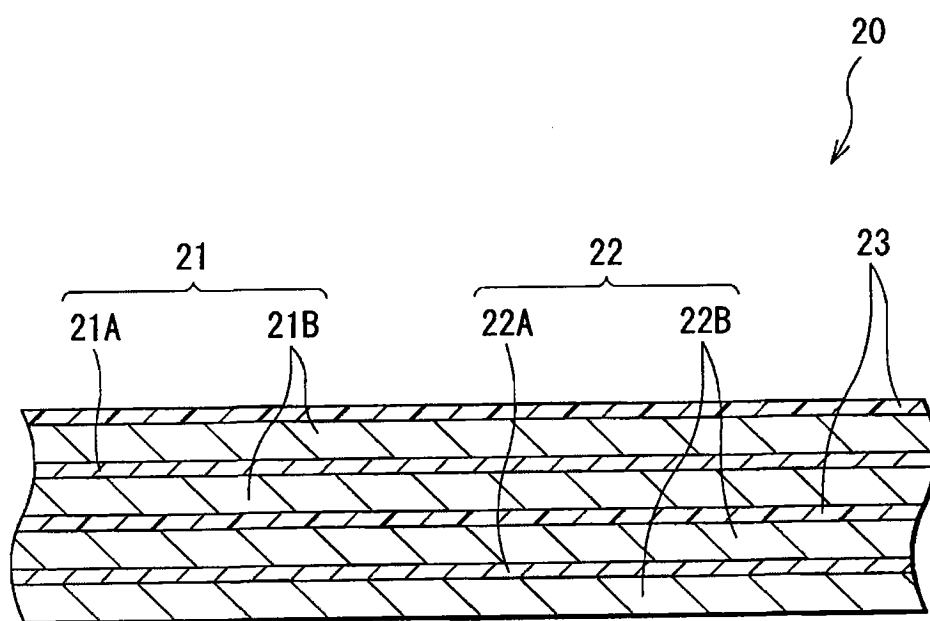


图 2

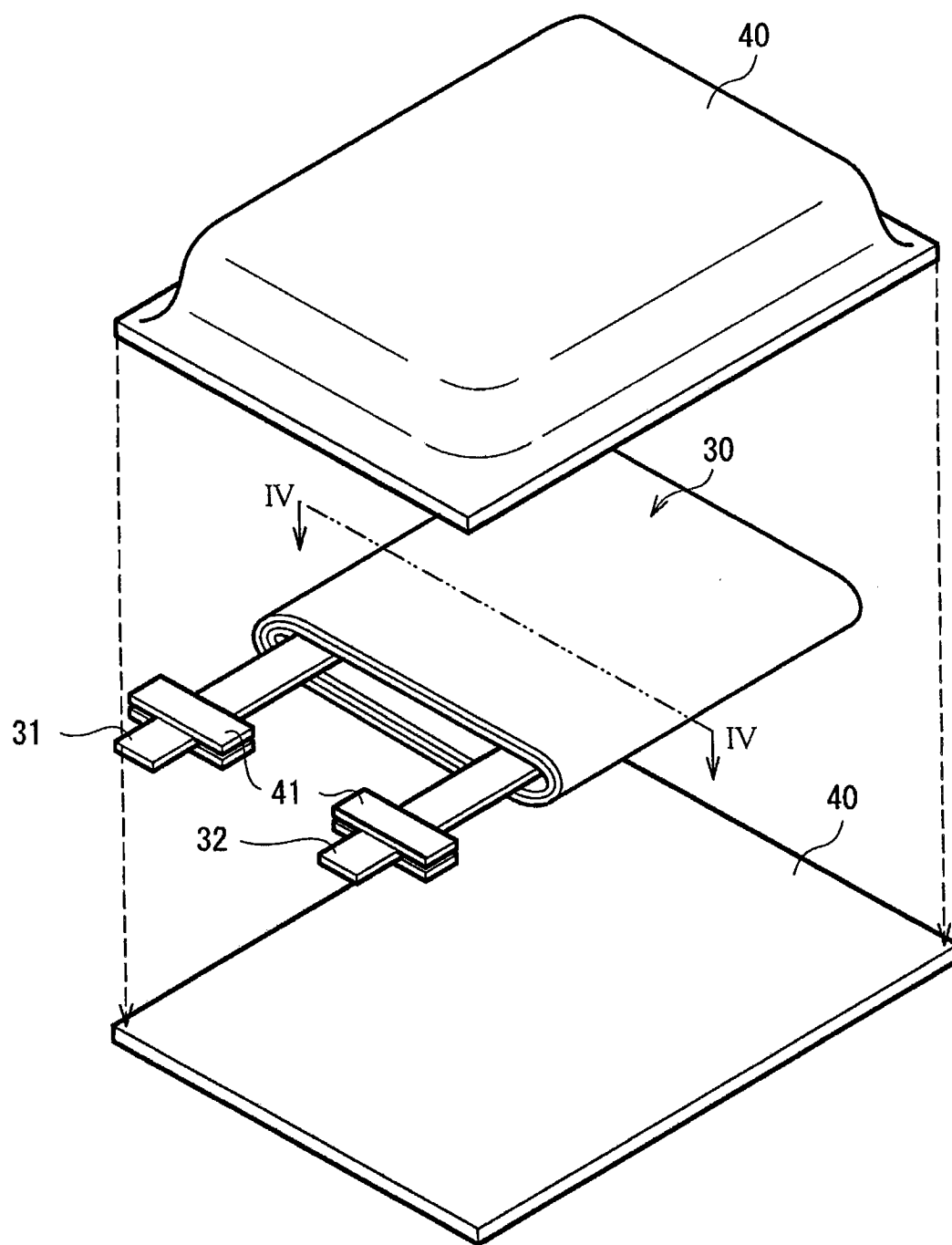


图 3

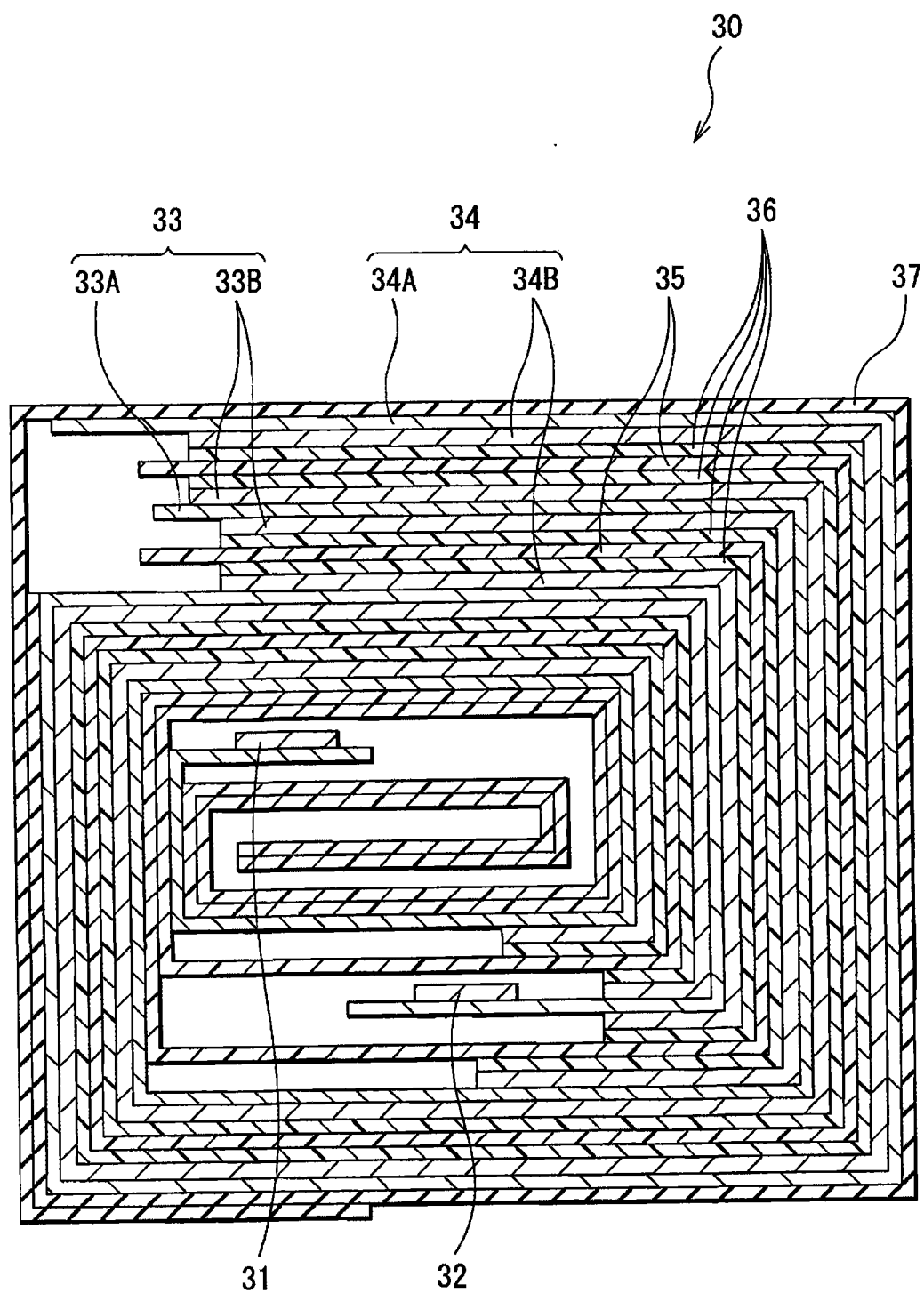


图 4

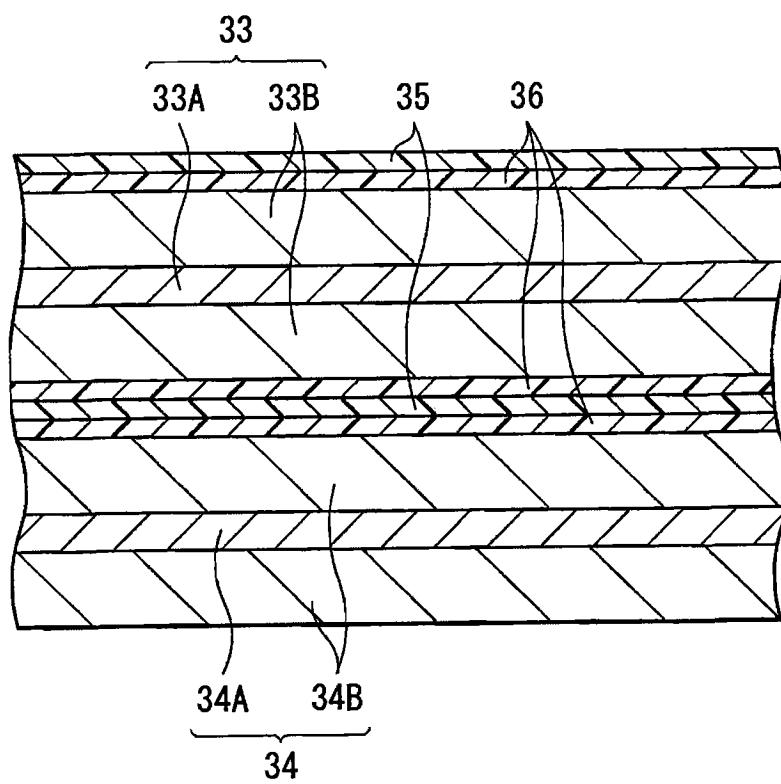


图 5

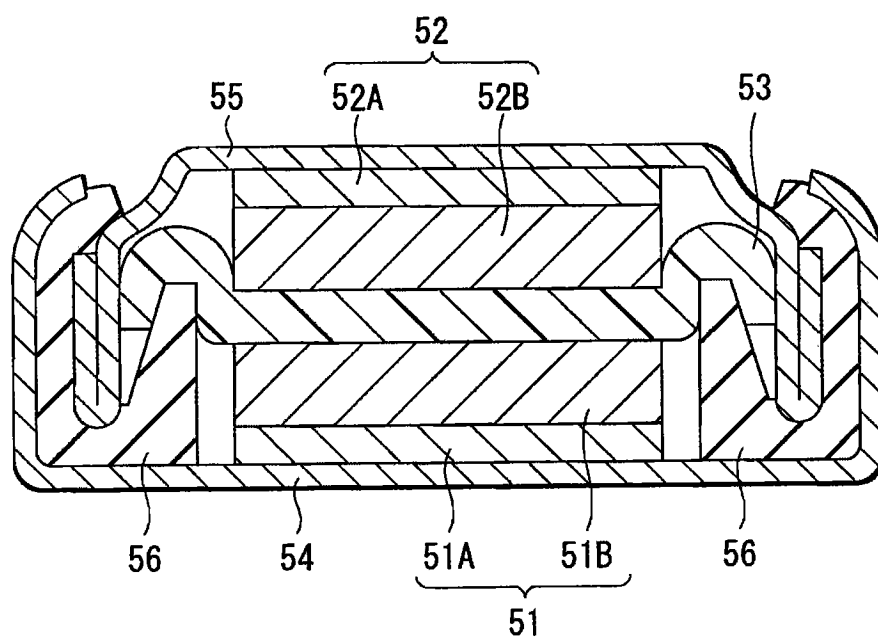


图 6

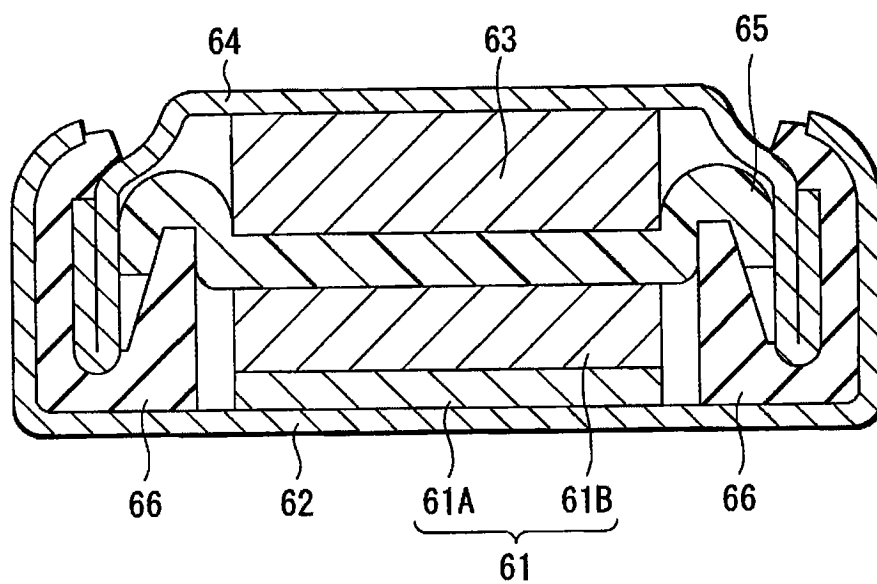


图 7

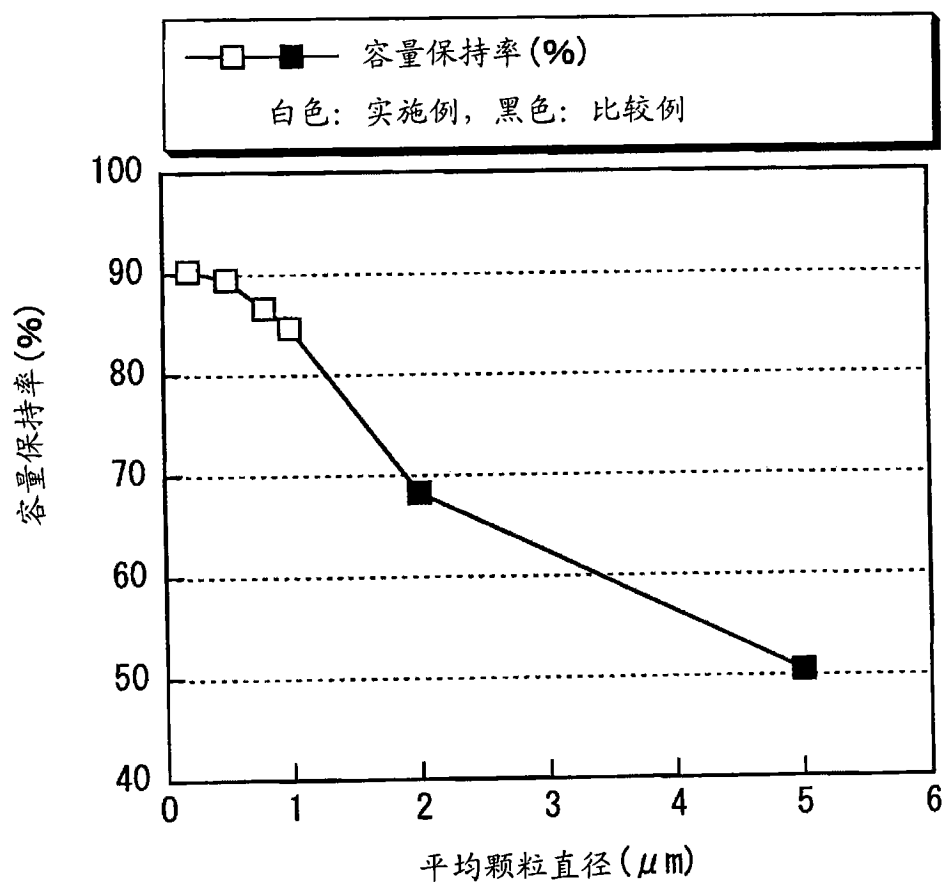


图 8

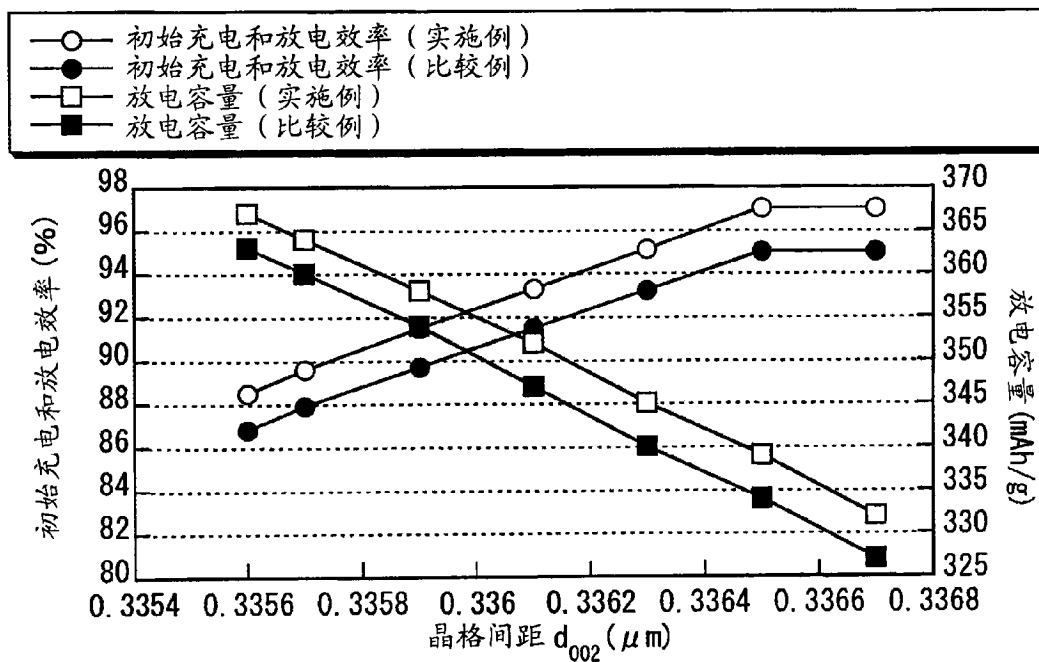


图 9

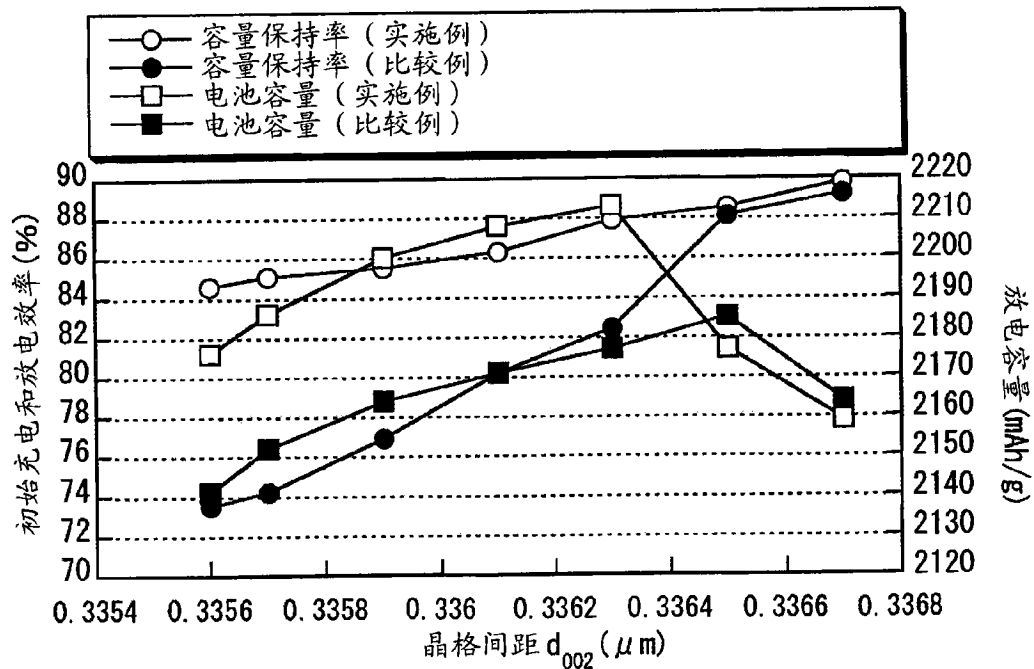


图 10

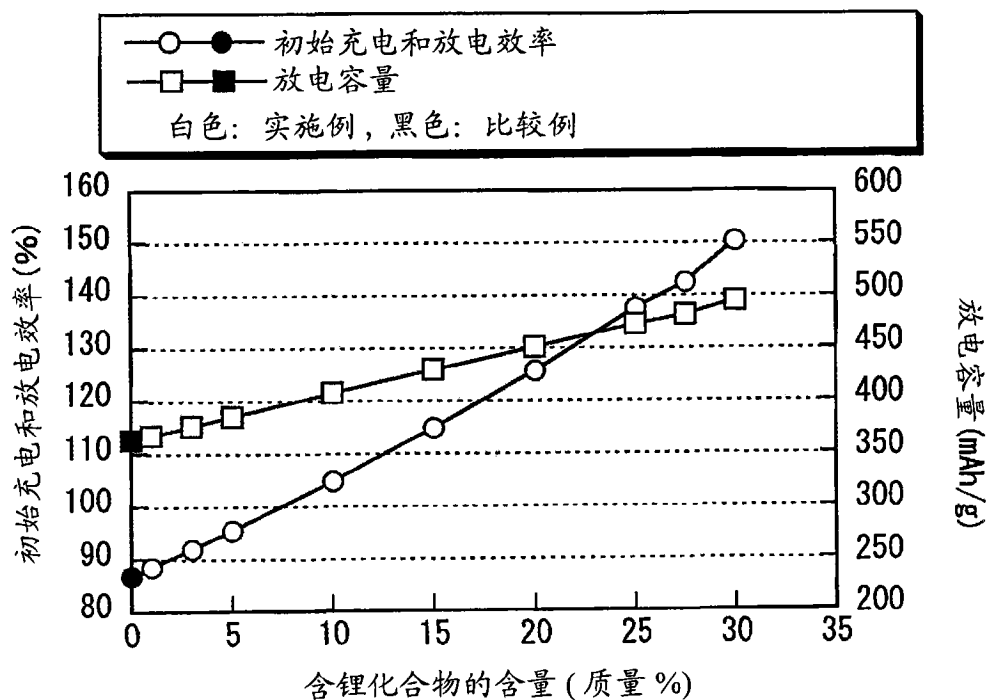


图 11

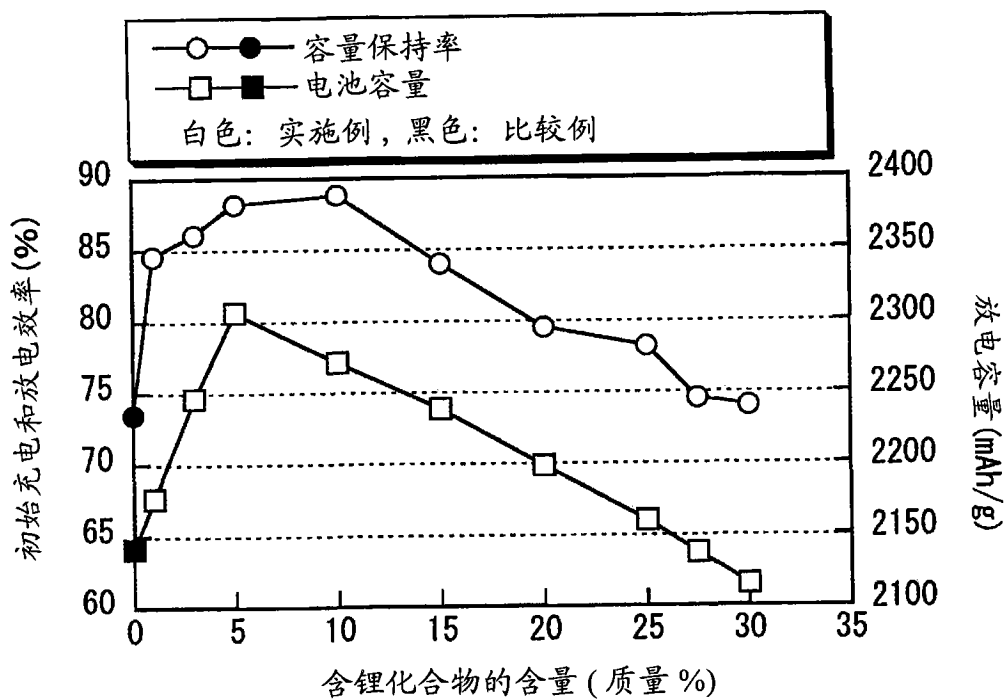


图 12