



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104241680 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201410250828.2

(22)申请日 2014.06.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104241680 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

2013-125643 2013.06.14 JP

(73)专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72)发明人 松井贵昭 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 梁韬

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

(56)对比文件

JP H09320569 A, 1997.12.12,

WO 2011109815 A1, 2011.09.09,

JP 2013131298 A, 2013.07.04,

JP 2006278265 A, 2006.10.12,

JP H09320569 A, 1997.12.12,

CN 100340017 C, 2007.09.26,

CN 100426570 C, 2008.10.15,

CN 102969530 A, 2013.03.13,

审查员 周俊

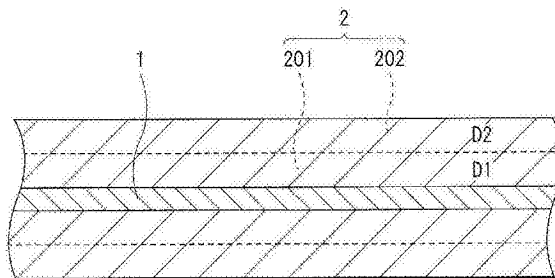
权利要求书7页 说明书31页 附图8页

(54)发明名称

电极、二次电池、电池组、电动车辆和电力存
储系统

(57)摘要

本发明涉及电极、二次电池、电池组、电动车辆和电力存储系统。该二次电池包括正极、负极和非水电解液。所述正极包括正极集电体,和设置在所述正极集电体上的正极活性物质层。所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒。当所述正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,所述正极活性物质颗粒在所述划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于所述正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。



1. 一种二次电池,包括:

正极;

负极;和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率F1/F2等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰,

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率F3/F4等于或大于0.35且等于或小于9,且

所述比率F1/F2与所述比率F3/F4的比率(F1/F2)/(F3/F4)等于或大于0.57且等于或小于0.79。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,当所述下层在厚度方向上在30MPa的压力下经受单轴压制处理时,通过测量所述下层中的粒径分布所检测出的最小峰的频率在所述单轴压制处理之前和之后的变化等于或大于1.1%且等于或小于15.8%。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的平均粒径在远离所述正极集电体的方向上逐渐减小。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极活性物质颗粒包括由下式(1)表示的一种或多种化合物,



其中,M是钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铝(Al)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、镁(Mg)和锆(Zr)中的一种或多种,且

a至d满足 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$,和 $0 < d < 3$ 。

5. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述正极活性物质层包括正极粘合剂。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述二次电池是锂二次电池。

7. 一种二次电池,包括:

正极;

负极;和

非水电解液，

所述正极包括：

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层，且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒，

其中，当在两个任意位置处将所述正极活性物质层划分为三层时，所述三层从所述正极集电体一侧开始依次为下层、中间层和上层，在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径，

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米，

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米，

其中，通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰，所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率F1/F2等于或大于0.2且等于或小于7，

通过测量在所述下层和所述中间层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第五峰和具有相对较小频率的第六峰，

所述第五峰的频率F5与所述第六峰的频率F6的比率F5/F6等于或大于0.27且等于或小于7.65，且

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布来检测出具有相对较大频率的第七峰和具有相对较小频率的第八峰，

所述第七峰的频率F7与所述第八峰的频率F8的比率F7/F8等于或大于0.47且等于或小于11.97。

8. 根据权利要求7所述的二次电池，其中，

在所述中间层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径，且

在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述中间层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径。

9. 根据权利要求7所述的二次电池，其中，当所述下层在厚度方向上在30MPa的压力下经受单轴压制处理时，通过测量所述下层中的粒径分布所检测出的最小峰的频率在所述单轴压制处理之前和之后的变化等于或大于1.1%且等于或小于15.8%。

10. 根据权利要求7所述的二次电池，其中，在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的平均粒径在远离所述正极集电体的方向上逐渐减小。

11. 根据权利要求7所述的二次电池，其中，所述正极活性物质颗粒包括由下式(1)表示的一种或多种化合物，



其中，M是钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铝(Al)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、镁(Mg)和锆(Zr)中的一种或多种，且

a至d满足 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$ ，和 $0 < d < 3$ 。

12. 根据权利要求7所述的二次电池，其中，所述正极活性物质层包括正极粘合剂。

13. 根据权利要求7所述的二次电池,其中,所述二次电池是锂二次电池。

14. 一种二次电池,包括:

正极;

负极;和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒,其中,

在所述正极活性物质层的厚度方向上所述正极活性物质颗粒的平均粒径的分布具有使所述正极活性物质颗粒的平均粒径在远离所述正极集电体的方向上逐渐减小的梯度,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰,

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9,且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2)/(F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

15. 一种电极,包括:

集电体;和

设置在所述集电体上的活性物质层,

所述活性物质层由单层构成并包括多个活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述活性物质层划分为两层时,所述两层从所述集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述活性物质颗粒的平均粒径,

所述活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述活性物质层中所述活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的

第三峰和具有相对较小频率的第四峰，

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9，且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2)/(F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

16. 一种电池组，包括：

二次电池；

控制部，被配置为控制所述二次电池的操作；和

切换部，被配置为根据所述控制部的指令切换所述二次电池的操作，

所述二次电池包括：

正极，

负极，和

非水电解液，

所述正极包括：

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层，且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒，其中，

其中，当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时，所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层，则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径，

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米，

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米，

其中，通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰，所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7，

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰，

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9，且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2)/(F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

17. 一种电动车辆，包括：

二次电池；

转换部，被配置为将从所述二次电池供应的电力转换为驱动力；

驱动部，被配置为根据所述驱动力来操作；和

控制部，被配置为控制所述二次电池的操作，

所述二次电池包括：

正极，

负极,和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率F1/F2等于或大于0.2且等于或小于7,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米。

18.一种电力存储系统,包括:

二次电池;

一个或多个电气装置,被配置为从所述二次电池供应电力;和

控制部,被配置为控制从所述二次电池到所述一个或多个电气装置的电力供应,

所述二次电池包括:

正极,

负极,和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体,和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰,

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9,且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2) / (F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

19. 一种电动工具,包括:

二次电池;和

可动部,被配置为从所述二次电池供应电力,

所述二次电池包括:

正极,

负极,和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰,

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9,且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2) / (F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

20. 一种电子设备,包括:

作为电力供应源的二次电池,

所述二次电池包括:

正极,

负极,和

非水电解液,

所述正极包括:

正极集电体、和

设置在所述正极集电体上的正极活性物质层,且

所述正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中,

其中,当在任意位置处将所述正极活性物质层划分为两层时,所述两层从所述正极集电体一侧开始依次为下层和上层,则在所述上层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径小于在所述下层中的所述正极活性物质颗粒的平均粒径,

所述正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

所述正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

其中,通过测量在所述正极活性物质层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第一峰和具有相对较小频率的第二峰,所述第一峰的频率F1与所述第二峰的频率F2的比率 $F1/F2$ 等于或大于0.2且等于或小于7,

通过测量在所述下层中所述正极活性物质颗粒的粒径分布而检测出具有相对较大频率的第三峰和具有相对较小频率的第四峰,

所述第三峰的频率F3与所述第四峰的频率F4的比率 $F3/F4$ 等于或大于0.35且等于或小于9,且

所述比率 $F1/F2$ 与所述比率 $F3/F4$ 的比率 $(F1/F2)/(F3/F4)$ 等于或大于0.57且等于或小于0.79。

电极、二次电池、电池组、电动车辆和电力存储系统

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求于2013年6月14日提交的日本在先专利申请JP2013-125643的权益,其中每个的全部内容都通过引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本技术涉及二次电池用电极,其包括集电体和活性物质层,和使用该二次电池用电极的二次电池。本技术还涉及使用该二次电池的电池组、电动车辆、电力储存系统、电动工具、和电子设备。

背景技术

[0004] 近年来,各种电子设备(诸如移动电话和个人数字助理(PDA))已被广泛使用,并且已经要求进一步减小电子设备的尺寸和重量并实现其较长寿命。因此,作为电子设备的电源,电池,特别是能够提供高能量密度的小的轻型二次电池已经被开发出来。

[0005] 近来,已经认为这样的二次电池不仅适用于电子设备,而且也适用于其它应用。这种其它应用的实例可包括电池组,其可装卸地安装在电子设备或类似装置、电动车辆(诸如电动汽车)、电力存储系统(诸如家用电力服务器)、电动工具(诸如电钻)上。

[0006] 已经提出了利用各种充电和放电原理以获得电池容量的二次电池。特别而言,利用嵌入和脱嵌电极反应物的二次电池已引起人们的重视,因为这种二次电池比铅电池、镍镉电池等提供更高的能量密度。

[0007] 二次电池包括正极/负极和电解液。正极包括设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层包括与充电和放电反应相关的正极活性物质。正极的配置给予二次电池的电池特性较大影响。因此,对正极的配置进行了不同考虑。

[0008] 具体而言,为了实现宽温度范围内的优异放电特性,在包括多层的正极混合物层中,活性物质粉末的比表面积在接近负极的方向上增加(例如,参见日本未审专利申请公开号2003-077482)。为了提高电池的耐久性,第一和第二活性物质层从活性物质层的表面按顺序层压在集电体的表面上,且允许第二活性材料的平均粒径小于第一活性材料的平均粒径(例如,参见日本未经审查专利申请公开号2006-210003)。为了实现优异循环特性,包括正极活性物质颗粒和粘合剂的两个正极混合物层层压且允许正极活性物质颗粒在上层中的比表面积小于正极活性物质颗粒在下层中的比表面积(例如,参见日本专利号3719312)。

发明内容

[0009] 已经在电子设备等中实现了更高的性能和更多的功能。据此,使用这样的电子设备等的频率和应用已经增加。因此,二次电池趋向于频繁充电和放电。因此,仍然有改进二次电池的电池特性的空间。

[0010] 理想的是提供能够实现优异电池特性的二次电池用电极、二次电池、电池组、电动车辆、电力储存系统、电动工具和电子设备。

[0011] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种电极,包括:集电体,和设置在集电体上的活性物质层。活性物质层由单层构成且包括多个活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0012] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种二次电池,其包括:正极;负极;和非水电解液。正极包括:正极集电体;和设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0013] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种电池组,其包括:二次电池;控制部,其被配置为控制二次电池的操作;和切换部,其被配置为根据控制部的指令切换二次电池的操作。二次电池包括正极,负极和非水电解液。正极包括正极集电体;和设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0014] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种电动车辆,其包括:二次电池;转换部,其被配置为将从二次电池供应的电力转换为驱动力;驱动部,其被配置为根据驱动力来操作;和控制部,其被配置为控制二次电池的操作。二次电池包括正极,负极和非水电解液。正极包括正极集电体;和设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在所述划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0015] 根据本技术的一个实施方式,提供一种电力存储系统,其包括:二次电池;一个或多个电气装置,其被配置为从二次电池供应电力;和控制部,其被配置为控制从二次电池到一个或多个电气装置的电力供应的控制。二次电池包括正极,负极和非水电解液。正极包括正极集电体;和设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0016] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种电动工具,其包括:二次电池;和可动部,其被配置为从二次电池供应电力。二次电池包括正极,负极和非水电解液。正极包括正极集电体;和设置在正极集电体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0017] 根据本技术的一个实施方式,提供了一种电子设备,其包括作为电力供应源的二次电池。二次电池包括正极,负极和非水电解液。正极包括正极集电体;和设置在正极集电

体上的正极活性物质层。正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒。当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。

[0018] 在这里,上述术语是指如下含义。“平均粒径”是指所谓的中值粒径(D50:μm)。表述“由单层构成”是指活性物质层在一个膜形成步骤中形成,因此,在该活性物质层中不存界面。术语“被划分(将…划分)”是指活性物质层仅在概念上被划分,这是由于活性物质层是如上所述的单层。因此,最上层和最下层均不是被物理分离的层(导致界面的实际层),但是在单层中被在概念上区分的层(不会导致界面的假想层)。然而,不用说,在检查在各区分层中的活性物质颗粒的平均粒径时需要分离单层的活性物质层。在这种情况下,对在物理上分离的每层(第一层和第二层)检查活性物质颗粒的平均粒径。

[0019] 根据本技术的实施方式的电极或二次电池,在单层的活性物质层中,活性物质颗粒在远离集电体的最上层中的平均粒径小于活性物质颗粒在靠近集电体的最下层中的平均粒径。因此,可以实现优异电池特性。根据本技术的实施方式的电池组、电动车辆、电力储存系统、电动工具和电子设备也可实现类似的效果。

[0020] 应理解,前面的一般描述和下面的详细描述是示例的,且旨在提供所要求保护的技术的进一步说明。

附图说明

[0021] 附图被包括在内以提供对本公开的进一步理解,并被并入且构成本说明书的一部分。附图示出实施方式,并与说明书一起用于说明本技术的原理。

[0022] 图1是示出用于根据本技术的实施方式的二次电池的电极的配置的截面图。

[0023] 图2是用于说明活性物质颗粒在活性物质层中的平均粒径的分布的截面图。

[0024] 图3是用于说明活性物质颗粒在活性物质层中的另一平均粒径的分布的截面图。

[0025] 图4是示出比较例中的二次电池用电极的配置的截面图。

[0026] 图5是示出使用用于根据本技术的实施方式的二次电池的电极的(圆柱型的)二次电池的配置的截面图。

[0027] 图6是示出图5中所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的截面图。

[0028] 图7是示出使用根据本技术的实施方式的二次电池用电极的另一二次电池(层压膜型)的配置的透视图。

[0029] 图8是沿图7中所示的螺旋卷绕电极体的线VIII-VIII截取的截面图。

[0030] 图9是示出二次电池的应用例(电池组)的配置的框图。

[0031] 图10是示出二次电池的应用例(电动车辆)的配置的框图。

[0032] 图11是示出二次电池的应用例(电力存储系统)的配置的框图。

[0033] 图12是示出二次电池的应用例(电动工具)的配置的框图。

具体实施方式

[0034] 将参考附图在下面详细地描述本技术的实施方式。描述将按照以下顺序给出。

[0035] 1. 二次电池用电极

[0036] 2. 二次电池

[0037] 2-1. 锂离子二次电池 (圆柱型)

[0038] 2-2. 锂离子二次电池 (层压膜型)

[0039] 2-3. 锂金属二次电池

[0040] 3. 二次电池的应用

[0041] 3-1. 电池组

[0042] 3-2. 电动车辆

[0043] 3-3. 电力存储系统

[0044] 3-4. 电动工具

[0045] [1. 二次电池用电极]

[0046] 首先, 将提供根据本技术的实施方式的二次电池用电极 (以下也简称为“电极”) 的描述。该电极可用作二次电池中的正极或负极。

[0047] [电极的一般配置]

[0048] 图1示出电极的截面配置。电极包括集电体1和活性物质层2。在本说明书中, 将提供电极用作正极的实例的情况的描述。

[0049] [集电体]

[0050] 集电体1可包括例如一种或多种导电材料。导电材料的类型没有特别限制。导电材料的实例可包括金属材料, 诸如铝 (Al)、镍 (Ni) 和不锈钢。应注意, 集电体1可由单层或多层构成。

[0051] [活性物质层]

[0052] 活性物质层2设置在集电体1上。活性物质层包括顶表面2X和底表面2Y。具体而言, 活性物质层2的底表面2Y与集电体1的表面接触。然而, 活性物质层2可仅设置在集电体1的一个表面上, 也可设置在其两个表面上。图1示出活性物质层2设置在集电体1的两个表面上的情况。

[0053] 活性物质层2由单层构成。表述“由单层构成”是指活性物质层2在一个膜形成步骤中形成, 因此, 后面描述的界面3X (参见图4) 不存在于活性物质层2中。

[0054] 为了检查活性物质层2是否由例如单层构成, 可使用各种显微镜中的一种来观察活性物质层2的截面, 然后, 可在 (观察图像中) 的观察结果中确定界面3X是否可观察。作为这样的显微镜, 可使用例如扫描电子显微镜 (SEM) 等。当活性物质层2在两个或多个膜形成步骤中形成时, 在相邻层之间观察到界面3X。因此, 可确认活性物质层2由多层构成。另一方面, 当活性物质层2在一个膜形成步骤中形成时, 观察不到界面3X。因此, 可确认活性物质层2由单层构成。应注意, 在观察图像中是否可观察到界面3X几乎不依赖于观察条件, 诸如放大率。因此, 可设置任何观察条件都, 只要可以以至少在厚度方向上可观察整个活性物质层2的放大率进行观察即可。上述“厚度方向”是指对应于活性物质层2的厚度的方向, 并且是图1中的上下方向。

[0055] 活性物质层2包括多个活性物质颗粒, 其能够嵌入和脱嵌电极反应物。活性物质颗粒包括一种或多种电极材料。活性物质颗粒在活性物质层2中的含量没有特别限制, 然而可以是例如从40重量%至99重量%。“电极反应物”是指与电极反应相关的物质。例如, 利用锂 (Li) 的嵌入和脱嵌获得电池容量的情况下的电极反应物可以是锂。

[0056] 然而,活性物质层2可进一步包括一种或多种其它材料。这样的其它材料的实例可包括粘合剂和导电体。

[0057] 电极材料可优选是含锂化合物,且可更优选是锂过渡金属复合氧化物,因为由此可获得高能量密度。“含锂化合物”是指包括作为构成元素的锂(Li)的化合物。“锂过渡金属复合氧化物”是指包括锂(Li)氧化物和作为构成元素的一种或多种过渡金属元素的氧化物,并具有层状盐型的结晶结构。过渡金属元素的类型没有特别限制。然而,特别而言,过渡金属元素可优选是钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、铁(Fe)等中的一种或多种,且可更优选是钴,因为由此可获得更高电压。

[0058] 锂过渡金属复合氧化物的组成没有特别限制,只要上述具体类型的构成元素(锂、过渡金属元素和氧)被包括在内即可,且确保是层状盐型的结晶结构。特别而言,锂过渡金属复合氧化物可优选地包括由以下式(1)表示的一种或多种化合物,因为由此可获得更高能量密度。

[0059]
$$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_d \cdots (1)$$

[0060] (M是钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铝(Al)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、镁(Mg)和锆(Zr)中的一种或多种,且a-d满足 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$ 和 $0 < d < 3$ 。)

[0061] 由式(1)表示的化合物是镍类锂过渡金属复合氧化物。如从“a”的值的范围可清楚地看到,这种化合物可以是所谓的“富锂($a > 1$)”化合物。如从“b”和“c”的值的范围可清楚地看到,上述化合物包括作为过渡金属元素的镍(Ni),但不一定包括除了镍之外的过渡金属元素(M)。应注意,M的类型没有特别限制,只要M是包括Co的上述元素等中的一种或多种即可。

[0062] 镍类锂过渡金属复合氧化物的具体实例可包括 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。镍类锂过渡金属复合氧化物可以是具有由式(1)表示的组成的其它化合物。

[0063] 应注意,活性物质颗粒可进一步包括一种或多种其它电极材料,只要活性物质颗粒包括上述含锂化合物作为电极材料即可。其它电极材料可优选是例如其它含锂化合物(除了对应于上述含锂化合物之外的含锂化合物),因为由此可实现高能量密度。

[0064] 具体而言,其它电极材料的实例可包括具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,和具有橄榄石型晶体结构的锂过渡金属磷酸盐化合物。具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物的具体实例可包括 LiMn_2O_4 ,或者可以是其它化合物。“锂过渡金属磷酸盐化合物”是指包括锂和一种或多种过渡金属元素作为构成元素的磷酸盐化合物。锂过渡金属磷酸盐化合物的具体实例可包括 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 和 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$,或者可以是其它化合物。

[0065] 除了上述材料以外,其它电极材料的实例可包括氧化物、二硫化物、硫属化物和导电聚合物中的一种或多种。氧化物的实例可包括二氧化钛、氧化钒和二氧化锰。二硫化物的实例可包括二硫化钛和硫化钼。硫属化物的实例可包括硒化铌。导电聚合物的实例可包括硫、聚苯胺和聚噻吩。不用说,其它电极材料可以是除了上述材料以外的材料。

[0066] 粘合剂的实例可包括合成橡胶和聚合物材料中的一种或多种。合成橡胶的实例可包括苯乙烯-丁二烯类橡胶、氟类橡胶和乙烯-丙烯-二烯。聚合物材料的实例可包括聚偏二氟乙烯和聚酰亚胺。粘合剂在活性物质层2中的含量没有特别限制,但可以是例如从0.1重

量%至30重量%。

[0067] 导电体的实例可包括碳材料等中的一种或多种。碳材料的实例可包括碳化物、炭黑、乙炔黑和科琴黑。应注意,正极导电体可以是其它材料,诸如金属材料 and 导电聚合物,只要该材料具有导电性即可。导电体在活性物质层2中的含量没有特别限制,但可以是例如从0.1重量%至30重量%。

[0068] 特别而言,活性物质层2可优选包括粘合剂。其中一个原因是,多个活性物质颗粒容易被固定在活性物质层2中,换言之,每个活性物质颗粒的位置很容易固定在活性物质层2中。相应地,将在后面描述的活性物质颗粒的平均粒径的分布很容易被保持或控制。

[0069] 应注意,诸如与活性物质层2相关的厚度(μm)和体积密度(g/cm^3)的条件没有特别限制。

[0070] [活性物质层中活性物质颗粒的平均粒径的分布]

[0071] 提供图2和图3用于说明活性物质颗粒的粒径在活性物质层2中的分布,且各自对应于与图1中的电极相应的电极的截面配置。图4示出比较例中的电极的截面配置。比较例中的电极的配置具有类似于本实施方式的电极(图1)的配置,不同之处在于电极包括由多层构成的活性物质层3,而不是由单层构成的活性物质层2。

[0072] 在根据本实施方式的电极中,活性物质颗粒的平均粒径在活性物质层2中的分布满足下面条件。

[0073] 活性物质层2包括多个活性物质颗粒。因此,多个活性物质颗粒被分散在由单层构成的活性物质层2中。然而,活性物质颗粒的平均粒径在活性物质层2中的分布在厚度方向上具有梯度。更具体而言,活性物质颗粒的平均粒径(μm) 在远离集电极1的区域中小于在靠近集电极1的区域中。“平均粒径”是指所谓的中间粒径(D50),且这在以下也适用。

[0074] 为了确认活性物质颗粒的平均粒径的分布具有例如上述梯度,厚度方向上的活性物质层2被划分为两层或更多层,且在活性物质层2的不同位置处测量活性物质颗粒的平均粒径,此后,可相互比较其测量结果。

[0075] 具体而言,例如,当活性物质层2在厚度方向上被划分为两层时,首先,使用卡普顿胶带(Kapton tape)等剥离活性物质层2的一部分(上层)。此后,包括在上层中的多个活性物质颗粒被取出且测量其平均粒径。随后,将活性物质层2的其余部分(下层)从集电极1剥离,然后,包括在下层中的多个活性物质颗粒被取出,且测量其平均粒径。最后,上层中的平均粒径与下层中的平均粒径比较。当上层中的平均粒径小于下层中的平均粒径时,活性物质颗粒的平均粒径的分布具有梯度。

[0076] 应注意,下层和上层中的每个的厚度没有特别限制。其中一个原因是,当活性物质颗粒的平均粒径的分布具有梯度时,独立于下层和上层的厚度,上层中的平均粒径小于下层中的平均粒径。当从例如活性物质层2剥离上层时,可使用例如浸渍有机溶剂(例如N-甲基-2-吡咯烷酮)的棉使上层溶解并去除,而不是使用卡普顿胶带将上层剥离去除。

[0077] 在这个实例中,从上层取出多个活性物质颗粒的过程可例如如下地进行。首先,将上层拾取到表面皿(watch glass)上。此后,所拾取的上层被溶解在有机溶剂中以制成浆料。有机溶剂的类型没有特别限制,但可以是例如N-甲基-2-吡咯烷酮等中的一种或多种。随后,可例如使用干燥机等加热浆料。其结果是,浆料中的有机溶剂挥发,因此,固体被留下。加热条件没有特别限制,但可以是例如 $90^{\circ}\text{C} \times 5$ 小时。随后,使用烧制炉在空气或在氧气

中烧制固体。因此,将包括在固体中的诸如粘合剂和导电体的材料燃烧去除。烧制条件没有特别限制,但可以是例如 $700^{\circ}\text{C} \times 10$ 分钟。此后,将烧制后的残余物质拾取在研钵中。此后,残余物被粉碎,由此,获得多个活性物质颗粒。

[0078] 不用说,从下层取出多个活性物质颗粒的过程类似于从上层取出多个活性物质颗粒的过程。

[0079] 应注意,活性物质层2并不限于划分为两层,也可被划分为三层或更多层。而且,当活性物质层2被划分为三层或更多层时,活性物质颗粒在最远离集电体1的层(最上层)中的平均粒径可与活性物质颗粒在最靠近集电体1层(最下层)中的平均粒径比较。当前者的平均粒径小于后者的平均粒径时,活性物质颗粒的平均粒径的分布具有梯度。

[0080] 如上所述,活性物质颗粒的平均粒径具有梯度。因此,活性物质颗粒的平均粒径根据厚度方向上的位置而不同。

[0081] 详细地说,如图2中所示,例如,活性物质层2可在厚度方向上被划分(在这个实例中,划分为两层)。因此,活性物质层2包括从集电体1按顺序的下层201(第一层)和上层202(第二层)。由于活性物质层2由如上所述的单层构成,所以措辞“被划分”是指活性物质层2仅是在概念上被划分的状态。因此,下层201和上层202不是被物理分离的两层(导致后面将要描述的界面3X的实际层),但是在概念上在单层2上区分的两层(不会引起界面3X的假设层)。然而,不言而喻,可能必要的是在下层201和上层202每个中检查活性物质颗粒的平均粒径时,将由单层构成的活性物质层2分为两层(下层201和上层202)。在这种情况下,对在物理上分离的两层(下层201和上层202)中的每个检查活性物质颗粒的平均粒径。

[0082] 尽管活性物质层2由单层构成,但是在以这样的方式概念上包括两层(下层201和上层202)的活性物质层2中,活性物质颗粒在上层202中的平均粒径D2小于活性物质颗粒在下层201中的平均粒径D1。

[0083] 在由单层构成的活性物质层2中活性物质颗粒的平均粒径的分布满足上述条件的原因如下。

[0084] 当活性物质颗粒的平均粒径D是均匀地大(例如 $D=D1$)时,相对于电解液的反应面积小。因此,在循环中(当重复进行充电过程和放电过程时)的电池容量的退化被抑制。然而,电极反应物的扩散速度慢。因此,在循环中电阻的增加加速。另一方面,当活性物质颗粒的平均粒径D是均匀地小(例如 $D=D2$)时,电极反应物的扩散速度快,且电极反应物在相对电极之间被顺利接收。因此,循环中的电阻的增加被抑制。然而,相对于电解液的反应面积大。因此,在循环中电池容量退化加速。相应地,当通过改变在由单层构成的活性物质层2中活性物质颗粒的平均粒径来调整电池容量和电阻时,导致一个提高而另一个降低的折衷关系。

[0085] 在此实例中,为了解决上述折衷关系,一种选择可以使用在图4中所示的比较例的电极。在形成活性物质层3的情况下,形成具有活性物质颗粒的相对较大平均粒径D的下层301($D=D1$),然后,具有活性物质颗粒的相对较小平均粒径D的上层302($D=D2$)独立地形成于下层301上。其结果是,高电池容量在循环中被保持下层301中,且循环中的电阻的增加在上层302被抑制。因此,很可能的是,该折衷关系得到解决。然而,在由多层配置的活性物质层3中,3X在下层301和上层302之间引起界面。因此,由于所谓的界面电阻(其也可被称为层间电阻或接触电阻)而使电阻增加。相应地,电阻在电极中整体上不会充分地降低。因此,该

折衷关系仍然存在。

[0086] 另一方面,在根据图2中所示的本实施方式的电极中,高电池容量被循环保持在活性物质层2的靠近集电体1的位置且具有活性物质颗粒的相对较大平均粒径D的部分(下层201)中。而且,具有高扩散速度的电极反应物存在于活性物质层2的远离集电体1的位置且具有活性物质颗粒的相对较小平均粒径D的部分(上层202)中的活性物质颗粒的表面。相应地,电极反应物在相对电极之间被顺利地接收。因此,电阻的增加被抑制。而且,在由单层构成的活性物质层2中不会引起上述界面3X。相应地,不会引起由于界面电阻引起的电阻的增加。因此,电极的电阻整体上被抑制为较低。相应地,上述折衷关系得到解决。其结果是,实现高电池容量,同时将电极的电阻整体上抑制为较低。

[0087] 应注意,当活性物质层2被划分为两层时,下层201和上层202的厚度没有特别限制。具体而言,下层201的厚度可与上层202的厚度相同或者可与其不同。其中一个原因是,只要在由单层构成的活性物质层2中活性物质颗粒的平均粒径的分布满足上述条件,类似的优点可独立于下层201和上层202的厚度之间的关系而实现。然而,可优选的是,活性物质层2被平均划分为两层以使下层201的厚度等于上层202的厚度,因为由此可获得更高效果。不言而喻的是,当活性物质层2被平均划分为两层时,下层201的厚度不必与上层202的厚度严格相同,由于测量误差等,厚度可在一定程度上彼此不同。

[0088] 特别而言,活性物质颗粒的平均粒径在活性物质层2中的分布可优选满足以下条件。

[0089] 详细地说,如图3中所示,活性物质层2例如可在厚度方向上被划分(在这个实例中,三层)。其结果是,活性物质层2包括从集电体1按顺序的下层203(第三层)、中间层204(第四层)和上层205(第五层)。措辞“被划分(为三层)”是指状态类似于上述“被划分(为两层)”的状态(活性物质层2的概念性划分)。

[0090] 以这样的方式,活性物质层2包括三个概念层(下层203、中间层204和上层205)。在这种情况下,尽管活性物质层2由单层构成,但是在上层205中的活性物质颗粒的平均粒径D5可优选小于在下层203中的活性物质颗粒的平均粒径D3。其中一个原因是,电池容量和电阻之间的上述折衷被适当地调整,因此,可获得较高效果。在这个实例中,着眼于三层中的仅两层(下层203和上层205)的一个原因是活性物质颗粒的平均粒径的差很可能在靠近顶表面2X的部分和靠近底表面2Y的部分之间是显而易见的。

[0091] 在这种情况下,在中间层204中的活性物质颗粒平均粒径D4可优选小于活性物质颗粒在下层203中的平均粒径D3,且活性物质颗粒在上层205中的平均粒径D5可优选小于活性物质颗粒在中间层204中的平均粒径D4。其中一个原因是,电池容量和电阻之间的平衡被适当地调整,因此可实现更高效果。

[0092] 特别而言,在活性物质层2中的活性物质颗粒的平均粒径D可优选在厚度方向的远离集电体1的方向上逐渐减小,因为由此可获得显著高的效果。

[0093] 应注意,当活性物质层2被划分为三层时,下层203、中间层204和上层205的厚度没有特别限制,如将活性物质层2划分为两层的情况。然而,特别而言,可优选的是,活性物质层2被平均划分为三层。在这种情况下,下层203、中间层204和上层205的厚度也可在一定程度上彼此不同。

[0094] 具有满足上述条件的在活性物质层2中的活性物质颗粒的平均粒径的电极通过形

成其中平均粒径D在整个层中是均匀的活性物质层2,然后再如下文所述地压缩活性物质层2而形成。在这种情况下,可在进行压缩处理的同时进行成型处理。通过压缩处理,多个活性物质颗粒的一部分被压碎。因此,压碎的活性物质颗粒的粒径小于压碎处理前的粒径。

[0095] 应注意,活性物质颗粒的颗粒强度没有特别限制。然而,颗粒强度可优选相对较软以便允许活性物质颗粒的平均粒径根据上述压缩处理很容易地改变并由此很以高精度地容易地控制平均粒径。

[0096] 具体而言,当活性物质层2被划分为例如两层时,下层201被从活性物质层2中取出,并进行使用辊压机在厚度方向上进行的单轴压制处理(在30MPa压力下)。通过测量下层201中的粒径分布所检测出的最小峰的频率(%)在压制处理之前和之后的变化(以下称为“频率变化 ΔF ”)没有特别限制,但可优选从0.9%至16.1%,且可更优选从1.1%至15.8%。其中一个原因是,在频率变化 ΔF 小于1.1%时,活性物质颗粒难以通过上述压缩处理压碎。另一个原因是,由于在频率变化 ΔF 大于15.8%时的压缩处理,活性物质颗粒被过度粉碎,因此活性物质层2很容易从集电极1上落下。

[0097] “频率变化 ΔF ”是表示活性物质颗粒的柔软性的指数。频率变化 ΔF 的值越大,活性物质颗粒越容易被压碎。“粒径分布”是指所谓的体积分布。这些含义同样适用于下文的描述。在粒径分布中,横轴指示粒径(μm)且纵轴指示频率(%)。在确定频率变化 ΔF 中,在压制处理之前测量下层201中的粒径分布,然后,确定在一个或多个峰中的具有最低频率的峰。随后,在压制处理之后测量下层201中的粒径分布,然后,以类似于压制处理之前的方式确定具有最低频率的峰。应注意,在确定最小峰的任何情况下,在仅检测出一个峰时,所检测到的峰被认为是最小峰。基于该结果,计算频率变化 $\Delta F(\%) = (\text{压制处理之后的最小峰的频率}) - (\text{压制处理之前的最小峰的频率})$ 。

[0098] 当活性物质层2被划分为例如三层时,由于类似于将活性物质层2划分为两层的情况的原因,下层203中的频率变化 ΔF 没有特别限制。然而,在下层203中的频率变化 ΔF 可优选在0.9%至16.1%,且可更优选从1.1%至15.8%。测量下层203中的频率变化 ΔF 的过程类似于其中活性物质层2被划分为两层的情况下的过程。

[0099] [与活性物质层的构成相关的其它条件]

[0100] 除了上述条件以外,活性物质层2的构成还可优选满足以下情况,因为电池容量和电阻之间的平衡可因此被适当地调节,因此可获得较高效果。

[0101] 当活性物质层2在厚度方向上被划分为两层时(参见图2),可优选满足下面五个条件(第一至第五条件)。

[0102] 作为第一条件,活性物质层2的厚度是从 $80\mu\text{m}$ 至 $180\mu\text{m}$ 。此“厚度”是指活性物质层2在集电极1的一个表面侧上的厚度。因此,当活性物质层2设置在集电极1的两个表面上时,“厚度”是指各个活性物质层2的厚度。

[0103] 作为第二条件,活性物质层2的体积密度是从 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过活性物质层2的重量(g)除以其体积(cm^3)来计算此体积密度。

[0104] 作为第三条件,测量在活性物质层2中活性物质颗粒的粒径分布。通过这种粒径分布测量,检测出两个峰。这两个峰是具有相对较大频率(%)的峰P1(第一峰)和具有相对较小频率(%)的峰P2(第二峰)。其中峰P1的频率是F1且峰P2的频率是F2,频率F1和F2之间的比率F1/F2是从0.2至7。

[0105] 作为第四条件,测量在下层201中的活性物质颗粒的粒径分布。通过这种粒径分布测量,检测出两个峰。这两个峰是具有相对较大频率(%)的峰P3(第三峰)和具有相对较小频率(%)的峰P4(第四峰)。其中峰P3的频率是F3且峰P4的频率是F4,频率F3和F4之间的比率F3/F4是从0.35至9。

[0106] 作为第五条件,上述比率F1/F2和上述比率F3/F4的比率 $(F1/F2) / (F3/F4)$ 是从0.57至0.79。

[0107] 或者,当活性物质层2在厚度方向上被划分为三层时(见图3),可优选满足下面五个条件(第六至第十条件)。

[0108] 第六至第八条件类似于上述第一至第三条件。

[0109] 作为第九条件,测量在下层203和中间层204中的活性物质颗粒的粒径分布。通过这些粒径分布测量,检测出两个峰。这两个峰是具有相对较大频率(%)的峰P5(第五峰)和具有相对较小频率(%)的峰P6(第六峰)。其中峰P5的频率是F5且峰P6的频率是F6,频率F5和F6之间的比率F5/F6是从0.27至7.65。

[0110] 作为第十条件,测量在下层203中的活性物质颗粒的粒径分布。通过这些粒径分布测量,检测出两个峰。这两个峰是具有相对较大频率(%)的峰P7(第七峰)和具有相对较小频率(%)的峰P8(第八峰)。其中峰P7的频率是F7且峰P8的频率是F8,频率F7和F8之间的比率F7/F8是从0.47至11.97。

[0111] 为了测量活性物质颗粒的上述粒径分布(体积分布),例如,可使用购自Shimadzu Corporation的纳米粒径分布测量装置SALD-2100。在测量中,例如,蒸馏水、离子交换水等中的一种或多种可用作溶剂。可例如在溶剂中分散活性物质颗粒之后将测量条件设置为如:超声波的强度=7;施加超声波的时间=5分钟;和透射率=从75%至90%。然而,测量条件(诸如超声波的强度)可适当地改变。当活性物质层2被划分为两层且检查在各自层中的活性物质颗粒的粒径分布,例如,活性物质层2的一部分可使用卡普顿胶带剥离去除,或活性物质层2的一部分可使用浸渍有机溶剂的棉布溶解去除。在这种情况下,为了准确地了解去除量,例如,活性物质层2的去除厚度或保留厚度可优选使用高度计等来确认

[0112] [制造电极的方法]

[0113] 可例如通过下面步骤制造电极。

[0114] 首先,多个活性物质颗粒与其它材料(诸如粘合剂和导电体)混合,由此,制成电极混合物。随后,将电极混合物分散在溶剂(诸如有机溶剂)中以获得糊状电极混合物浆料。随后,电极浆料被涂覆到集电极1的两个表,并干燥以形成活性物质层2。最后,使用辊压机等将活性物质层2压缩成型。诸如压缩处理时的压力等条件没有特别限制,只要该压力使多个活性物质颗粒的一部分被压碎即可。在这种情况下,可在加热的同时对活性物质层2压缩成型,或这种压缩成型处理可重复多次。

[0115] 该压缩处理可使多个活性物质颗粒的一部分被压碎。因此,压碎的活性物质颗粒的粒径小于压碎前的活性物质颗粒的粒径。进一步,通过压缩处理的压碎功能在靠近直接暴露于压缩处理的活性物质层2的顶表面2X处是最强的,且在远离顶部表面2X的附近的方向上逐渐减弱。相应地,多个活性物质颗粒被压碎,使得平均粒径从活性物质层2的顶表面2X朝向底表面2Y逐渐增加。因此,活性物质颗粒的平均粒径的分布在厚度方向上具有活性物质颗粒的平均粒径在远离集电极1的方向上逐渐减小的梯度。在这种情况下,能够通过调

节诸如压缩强度的条件控制活性物质颗粒的平均粒径的分布状态。由此,完成电极。

[0116] [电极的功能和效果]

[0117] 根据上述电极,当由单层构成的活性物质层2被划分为两层时,活性物质颗粒在上层202中的平均粒径D2小于活性物质颗粒在下层201中的平均粒径D1。在这种情况下,如上所述,在循环中高电池容量被保持和且在循环中电阻增加被抑制。进一步,不会引起由界面电阻引起的电阻增加。因此,电极的电阻整体上被抑制为低。相应地,上述折衷关系得到解决。因此,电极的电阻整体上被抑制为低。因此,可实现优异电池特性。

[0118] 特别而言,在由单层构成的活性物质层2被划分为三层的情况下,在上层205中的活性物质颗粒的平均粒径D5小于在下层203中的活性物质颗粒的平均粒径D3时,可获得更高效果。在这种情况下,在中间层204中的活性物质颗粒的平均粒径D4小于在下层203中的活性物质颗粒的平均粒径D3且在上层205中的活性物质颗粒的平均粒径D5小于在中间层204中的活性物质颗粒的平均粒径D4时,可实现更高效果。

[0119] 此外,当厚度方向上的活性物质颗粒的平均粒径的分布具有使活性物质颗粒的平均粒径在远离集电体1的方向上逐渐减小的梯度时,可实现非常高效果。

[0120] 此外,当活性物质层2包括粘合剂时,很容易满足与活性物质颗粒的平均粒径有关的上述条件。因此,可获得较高效果。此外,当频率变化 ΔF 满足上述条件时,平均粒径D1至D5很容易以高精度控制。此外,当在其中活性物质层2被划分为两层的情况下满足上述第一至第五条件或在其中活性物质层2被划分为三层的情况下满足上述第六至第十条件时,可实现更高效果。

[0121] [2.二次电池]

[0122] 接下来,将提供上述二次电池用电极的应用例的描述。例如二次电池用电极可用于如下二次电池。

[0123] [2-1.锂离子二次电池(圆柱型)]

[0124] 图5和图6每个都示出二次电池的截面配置。图6是图5中所示的螺旋卷绕电极体20的放大部分。在这个实例中,例如二次电池用电极被应用于正极21。

[0125] [二次电池的一般配置]

[0126] 在本实例中描述的二次电池是提供嵌入和脱嵌作为电极反应物的锂(锂离子)而获得的负极22的容量的锂二次电池(锂离子二次电池),并具有所谓的圆柱型电池结构。

[0127] 例如,二次电池可包含在基本中空圆柱形状的电池罐11内部的一对绝缘板12和13和螺旋卷绕电极体20。在螺旋卷绕电极体20中,例如,正极21和负极22可在它们之间层压隔膜23且可被螺旋卷绕。

[0128] 例如,电池罐11可具有中空结构,其中电池罐11的一端可封闭且电池罐11的另一端可开口。电池罐11可以由例如铁、铝、它们的合金中的一种或多种制成。电池罐11的表面可镀镍等。一对绝缘板12和13被布置为在它们之间夹持螺旋卷绕电极体20,并垂直地延伸到螺旋卷绕电极体20的螺旋卷绕的外周表面。

[0129] 在电池罐11的开口端处,电池盖14、安全阀机构15和正温度系数装置(PTC装置)16通过与垫圈17铆接(swage)而附接。因此,电池罐11被密封。电池盖14可由例如类似电池罐11的材料制成。安全阀机构15和PTC装置16设置在电池盖14内部。安全阀机构15通过PTC装置16电连接到电池盖14。在安全阀机构15中,在其中内部压力由于内部短路、外部加热等变

为一定水平或更高水平的情况下,盘板15A反转以切断电池盖14和螺旋卷绕电极体20之间的电连接。PTC装置16防止由大电流引起的异常发热。随着温度的升高,PTC装置16的电阻相应地增加。垫圈17可由例如绝缘材料制成。垫圈17的表面可涂有沥青。

[0130] 在螺旋卷绕电极体20的中心的空洞中,例如,可插入中心销24。然而,可不设置中心销24。例如,由导电材料(诸如铝)制成的正极引线25可连接到正极21。例如,由导电材料(诸如镍)制成的负极引线26可连接到负极22。例如,正极引线25可被焊接到安全阀机构15,且可电连接到电池盖14。例如,负极引线26可被焊接到电池罐11,且可电连接到电池罐11。

[0131] [正极]

[0132] 正极21的构成类似于上述二次电池用电极的构成。正极21包括正极集电体21A和正极集电体21A的一个或两个表面上的正极活性物质层21B。正极集电体21A和正极活性物质层21B的配置分别类似于集电体1和活性物质层2的配置。

[0133] [负极]

[0134] 负极22在负极集电体22A的一个或两个表面上具有负极活性物质层22B。

[0135] 负极集电体22A可由例如一种或多种导电材料(诸如铜(Cu)、镍和不锈钢)制成。负极集电体22A的表面可优选粗糙化。由此,由于所谓的锚定效应,负极活性物质层22B相对于负极集电体22A的粘合性提高。在这种情况下,最少相对负极活性物质层22B的区域中的负极集电体22A的表面被粗糙化就可以。粗糙化方法的实例可包括通过利用电解处理形成微粒的方法。电解处理是在电解槽中使用电解方法通过在负极集电体22A的表面上形成微粒而在负极集电体22A的表面上提供凹凸的方法。通过电解方法制造的铜箔通常称为“电解铜箔”。

[0136] 负极活性物质层22B包含能够嵌入和脱嵌锂离子作为负极活性材料的一种或多种负极材料。负极活性物质层22B可进一步包含一种或多种其它材料,诸如负极粘合剂和负极导电体。负极粘合剂和负极导电体的详细情况可例如类似于正极粘合剂和正极导电体。然而,负极材料的可充电容量可优选大于正极21的放电容量,以便防止锂金属在充电中间在负极22上无意地沉淀。即,能够嵌入和脱嵌锂离子的负极材料的电化学当量可优选大于正极21的电化学当量。

[0137] 负极材料的实例可包括一种或多种碳材料。在碳材料中,其晶体结构在嵌入和脱嵌锂时的变化非常小,因此,碳材料提供高能量密度和优异循环特性。进一步,碳材料也作为负极导电体。碳材料的实例可包括易石墨化碳、难石墨化碳和石墨。然而,难石墨化碳的(002)面的间距可优选等于或大于0.37nm,且石墨的(002)面的间距可优选等于或小于0.34nm。更具体而言,碳材料的实例可包括热解碳类、焦炭类、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物烧制体、活性炭和炭黑。焦炭的实例可包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦。通过在合适温度下烧制(碳化)高分子化合物(诸如酚醛树脂和呋喃树脂)获得有机高分子化合物烧制体。除此之外,碳材料可以是在等于或小于约1000摄氏度的温度下加热处理的低结晶碳或无定形碳。应注意,碳材料的形状可以是纤维形状、球形状、粒形状和鳞片形状中的任何一种。

[0138] 进一步,负极材料的实例可以是例如包含作为构成元素的一种或多种金属元素和类金属元素的材料(金属类材料),因为由此可获得高能量密度。这样的金属类材料可以是单质、合金和化合物,可以是其中两种或更多种,或者其部分或全部可具有一个或多个相。

“合金”包括包含一种或多种金属元素和一种或多种类金属元素的材料,除了由两种或多种金属元素构成的材料。进一步,“合金”可包含非金属元素。其结构的实例可包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、和其中两种或多种共存的结构。

[0139] 前述金属元素和前述类金属元素的实例可包括能够与锂形成合金的一种或多种金属元素和类金属元素。其具体实例可包括Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、Pd和Pt。特别而言, Si、Sn或两者都可以是优选的。其中一个原因是, Si和Sn具有嵌入和脱嵌锂离子的优异能力,并且因此提供高能量密度。

[0140] 包含作为构成元素的Si、Sn或两者的材料可以是Si的单质、合金和化合物中的任何一种,可以是Sn的单质、合金和化合物中的任何一种,可以是其中两种或多种,或者可在其部分或全部中具有一个或多个相的材料。应注意,“单质”仅仅是指一般的单质(少量杂质可包含在其中),而不一定指的是纯度100%的单质。

[0141] Si的合金可包含例如一种或多种元素,诸如除了Si以外的作为构成元素的Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb和Cr。Si的化合物可包含例如除Si以外的作为构成元素的C、O等中的任何一种或多种。应注意,例如Si的化合物可包含除Si以外的作为构成元素的用于Si的合金而描述的一种或多种元素。

[0142] Si的合金和Si的化合物的实例可包括SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、CaSi₂、CrSi₂、Cu₅Si、FeSi₂、MnSi₂、NbSi₂、TaSi₂、VSi₂、WSi₂、ZnSi₂、SiC、Si₃N₄、Si₂N₂O、SiO_v (0<v≤2) 和LiSiO。SiO_v中的v可以在0.2<v<1.4的范围内。

[0143] Sn的合金可包含例如一种或多种元素,诸如除了Sn以外的作为构成元素的Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb和Cr。Sn的化合物可包含例如一种或多种元素,诸如除了Sn以外的作为构成元素的C和O。应注意,Sn的化合物可包含例如除了Sn以外的作为构成元素的用于Sn的合金而描述的一种或多种元素。Sn的合金和Sn的化合物的实例可包括SnO_w (0<w≤2)、SnSiO₃、LiSnO和Mg₂Sn。

[0144] 进一步,作为包含作为构成元素的Sn的材料,例如可优选包含除了作为第一构成元素的Sn以外的第二构成元素和第三构成元素。第二构成元素的实例可包括一种或多种元素,诸如Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、Bi、和Si。第三构成元素的实例可包括一种或多种元素,诸如B、C、Al和P。在其中包含第二构成元素和第三构成元素的情况下,可获得高电池容量、优异的循环特性等。

[0145] 特别而言,可优选包含作为构成元素的Sn、Co和C的材料(含SnCoC的材料)。含SnCoC材料的组成可为例如如下的组成。即,C含量可以是9.9质量%到29.7质量%,且Sn和Co含量的比率(Co/(Sn+Co)) 可以是20质量%到70质量%,因为在这样的组成范围获得高能量密度。

[0146] 可优选的是,含SnCoC材料具有包含Sn、Co和C的相。这样的相可优选是低结晶性或无定形的。该相是能够与锂反应的反应相。由于反应相的存在,可获得优异特性。由相的XRD方法获得的衍射峰的半带宽在CuKα射线用作特定X射线且插入速度是1度/分钟的情况下基于2θ的衍射角优选等于或大于1度。因此,锂可被更顺利地嵌入和脱嵌,且降低了与电解液的反应性。应注意,在一些情况下,除了低结晶相或非晶相之外,含SnCoC材料包括包含各自构成元素的单质或一部分的相。

[0147] 由X-射线衍射获得的衍射峰是否对应于能够与锂反应的反应相很容易通过比较

与锂的电化学反应之前和之后的X-射线衍射图而确定。例如,如果与锂的电化学反应之后的衍射峰位置从与锂的电化学反应之前的衍射峰位置改变,则所获得的衍射峰对应于能够与锂反应的反应相。在这种情况下,例如,低结晶反应相或非晶反应相的衍射峰在 $2\theta=20$ 度至50度的范围内看到。这样的反应相可具有例如前述各构成元素,且其低结晶或无定形结构可能主要由于碳存在而引起。

[0148] 在含SnCoC材料中,作为构成元素的部分或全部C可优选键合到作为其它构成元素的金属元素或类金属元素,因为由此抑制了Sn等的凝聚或结晶。元素的键合状态可使用例如X-射线光电子能谱方法(XPS)检查。在市售的装置中,例如作为软X射线,可使用Al-K α 射线、Mg-K α 射线等。在其中部分或全部C键合到金属元素、类金属元素等的情况下,C的1s轨道(C1s)的合成波的峰出现在低于284.5eV的区域中。应注意,在装置中,进行能量校准使得Au原子的4f轨道(Au4f)的峰在84.0eV中获得。此时,一般而言,由于表面污染碳存在于材料表面上,所以表面污染碳的C1s的峰被认为284.8eV,这被用作能量标准。在XPS测量中,C1s的峰的波形被获得作为包括表面污染碳的峰和在含SnCoC材料中的碳的峰的形式。因此,例如,可使用市售的软件进行分析来彼此分离两个峰。在波形分析中,存在于最低束缚能侧的主峰的位置是能量标准(284.8eV)。

[0149] 应注意,含SnCoC材料不限于仅由作为构成元素的Sn、Co和C构成的材料(SnCoC)。即,含SnCoC材料还可包含例如除了Sn、Co和C之外的作为构成元素的Si、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、Ga、Bi等中的一种或多种。

[0150] 除了含SnCoC材料之外,包含作为构成元素的Sn、Co、Fe和C的材料(含SnCoFeC材料)也可以是优选的。含SnCoFeC材料的组成可以是任何组成。例如,在其中Fe含量被设置为较小的组成可以是如下的组成。即,C含量可从9.9质量%至29.7质量%,Fe含量可从0.3质量%至5.9质量%,且Sn和Co的含量的比率($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)可从30质量%至70质量%。进一步,其中Fe含量被设置为较大的组成是如下的组成。即,C含量可从11.9质量%至29.7质量%,Sn、Co和Fe的含量的比率($(\text{Co}+\text{Fe})/(\text{Sn}+\text{Co}+\text{Fe})$)从26.4质量%至48.5质量%,且Co和Fe的含量的比率($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$)从9.9质量%至79.5质量%。在这样的组成范围中,可获得高能量密度。含SnCoFeC材料的物理特性(诸如半带宽)类似于前述含SnCoC材料的物理特性。

[0151] 除此之外,负极材料可以是例如金属氧化物、高分子化合物等中的一种或多种。金属氧化物的实例可包括氧化铁、氧化钨和氧化钼。高分子化合物的实例可包括聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯。

[0152] 负极活性物质层22B可例如通过涂布法、气相沉积法、液相沉积法、喷雾法、烧制法(烧结法)等中的一种或多种形成。涂布法可以是这样的方法:例如,在颗粒(粉状)负极活性材料与负极粘合剂等混合之后,将混合物分散在溶剂(诸如有机溶剂)中,且负极集电体22A被涂布所得到物。气相沉积法的实例可包括物理沉积法和化学沉积法。更具体而言,其实例可包括真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、激光烧蚀法、热化学气相沉积法、化学气相沉积(CVD)法和等离子体化学气相沉积法。液相沉积法的实例可包括电镀法和无电镀法。喷雾法是其中熔融状态或半熔融状态下的负极活性材料被喷雾到负极集电体22A的方法。烧制法可以是例如以下方法:在通过涂布法使负极集电体22A涂有分散在溶剂中的混合物之后,在高于负极粘合剂等熔点的温度下进行热处理。烧制法的实例可包括气氛烧制法、反应烧制法和热压烧制法。

[0153] 在二次电池中,如上所述,为了防止锂金属在充电中间无意地沉淀在负极22上,能够嵌入和脱嵌锂离子的负极材料的电化学当量可优选大于正极的电化学当量。进一步,在其中满充电状态时的开路电压(即,电池电压)等于或大于4.25V的情况下,每单位质量锂离子的脱嵌量大于其中开路电压是4.20V的情况下的脱嵌量,即使使用相同正极活性物质也如此。因此,正极活性物质和负极活性材料的量可相应地调整。由此,可获得高能量密度。

[0154] [隔膜]

[0155] 隔膜23分隔正极21与负极22,并通过锂离子,同时防止由两个电极接触而产生电流短路。隔膜23可以是例如由合成树脂、陶瓷等制成的多孔膜。隔膜23可以是其中两种或更多种多孔膜层压的层压膜。合成树脂的实例可包括聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

[0156] 特别而言,隔膜23可包括例如设置在前述多孔性膜(基材层)的单个表面或两个表面上的高分子化合物层。其中一个原因是,由此,隔膜23相对于正极21和负极22的粘合性提高,因此,螺旋卷绕电极体20的偏斜被抑制。由此,电解液的分解反应被抑制,且基材层由其浸渍的电解液的液体泄漏被抑制。因此,即使充电和放电重复时,电阻也不太可能增加,且电池的膨胀被抑制。

[0157] 高分子化合物层可包含例如高分子材料,诸如聚偏二氟乙烯,因为这样的高分子材料具有优异的物理强度且是电化学稳定的。然而,高分子材料可以是除了聚偏二氟乙烯之外的高分子材料。在例如形成这样的高分子化合物层时,高分子化合物层可如下地形成。即,在制备其中高分子材料溶解在其中的溶液之后,基材层被涂布该溶液,且该溶液随后被干燥。可替代地,基材层可浸泡在溶液中,可随后被干燥。

[0158] [电解液]

[0159] 隔膜23浸渍有作为液体电解质的电解液。电解液包含溶剂和电解质盐,且可进一步包含任何一种或多种其它材料,诸如添加剂。

[0160] 溶剂包含一种或多种非水溶剂,诸如有机溶剂。非水溶剂的实例可包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、内酯、链羧酸的酯和腈,因为由此可获得优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。环状碳酸酯的实例可包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。链状碳酸酯的实例可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯。内酯的实例可包括 γ -丁内酯和 γ -戊内酯等。羧酸酯的实例可包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯和三甲基乙酸乙酯。腈的实例可包括乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈和3-甲氧基丙腈。

[0161] 除此之外,非水溶剂可以是例如1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯或二甲亚砜,因为由此可获得类似的优点。

[0162] 特别而言,碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的一种或多种可是优选的,因为由此可获得更加优异的电池容量、更加优异的循环特性、更加优异的保存特性等。在这种情况下,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,比介电常数(specific dielectric constant) $\epsilon \geq 30$) (诸如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯)和低粘度溶剂(例如,粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) (诸如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯)的组合可是更优选的。其中一个原因是,由此电解质盐的离解性和离子迁移率提高。

[0163] 特别而言,溶剂可包含不饱和环状碳酸酯、卤代碳酸酯、磺内酯(环状磺酸酯)、酸酐等中的一种或多种。其中一个原因是,在这种情况下,电解液的化学稳定性提高。不饱和环状碳酸酯是包括一个或多个不饱和键(碳碳双键)的环状碳酸酯。不饱和环状碳酸酯的实例可包括碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯和碳酸亚甲基亚乙酯(methyleneethylene carbonate)。卤代碳酸酯是具有作为构成元素的一个或多个卤素的环状碳酸酯或具有作为构成元素的一个或多个卤素的链状碳酸酯。环状卤代碳酸酯的实例可包括4-氟-1,3-二氧杂环戊环-2-酮和4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊环-2-酮。链状卤代碳酸酯的实例可包括碳酸氟甲酯甲酯、碳酸双(氟甲酯)和碳酸二氟甲酯甲酯。磺内酯的实例可包括丙烷磺内酯和丙烯磺内酯。酸酐的实例可包括琥珀酸酐、乙烷二磺酸酐和磺基苯甲酸酐。然而,溶剂不限于上述材料,且可以是其它材料。

[0164] 电解质盐可包含例如一种或多种盐,诸如锂盐。然而,电解质盐可包含例如除了锂盐之外的盐。除了锂盐之外的盐的实例可包括除了锂盐之外的轻金属盐。

[0165] 锂盐的实例可包括六氟磷酸锂(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($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)、甲磺酸锂(LiCH_3SO_3)、三氟甲磺酸锂(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)。因此,可获得优异的电池容量、优异的循环特性、优异的保存特性等。

[0166] 特别而言, LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiAsF_6 中的一个或多个可是优选的,且 LiPF_6 可是更优选的,因为内部电阻因此降低,因此,可获得更高效果。然而,电解质盐不限定于上述材料,且可以是其它材料。

[0167] 虽然电解质盐的含量没有特别限制,但是其含量相对于溶剂可优选从0.3mol/kg到3.0mol/kg,因为由此可获得高离子传导性。

[0168] [二次电池的操作]

[0169] 二次电池可例如如下地操作。在充电时,从正极21脱嵌的锂离子可通过电解液嵌入负极22。与此相反,在放电时,从负极22脱嵌的锂离子可通过电解液嵌入正极21。

[0170] [制造二次电池的方法]

[0171] 二次电池可例如通过下面的过程制造。

[0172] 首先,通过类似于上述二次电池用电极的过程的制作过程来制作正极21。具体而言,正极活性物质层21B形成于正极集电体21A的两个表面上,由此,制作了正极21。

[0173] 进一步,通过类似于上述正极21的过程来制作负极22。具体而言,负极活性材料与负极粘合剂、负极导电体等混合以制备负极混合物,其随后分散在溶剂(诸如有机溶剂)中以形成糊状负极混合物浆料。随后,将通过混合负极活性材料和其它材料(诸如负极粘合剂)获得的负极混合物分散在有机溶剂等中以形成糊状负极混合物浆料。随后,负极集电体22A的两个表面都涂布负极混合物浆料,其被干燥以形成负极活性物质层22B。此后,负极活性物质层22B被压缩成型。

[0174] 最后,使用正极21和负极22组装二次电池。正极引线25通过焊接方法等附接至正极集电体21A,且负极引线26通过焊接方法等附接至负极集电体22A。随后,将正极21和负极22与在它们之间的隔膜23层叠并螺旋地卷绕,且从而制造螺旋卷绕电极体20。此后,中心销24插入螺旋卷绕电极体的中心。随后,将螺旋卷绕电极体20夹持在一对绝缘板12和13之间,并包含在电池罐11中。在这种情况下,正极引线25的末端通过焊接方法等附接至安全阀机

构15,且负极引线26的末端通过焊接方法等附接至电池罐11。随后,其中电解质盐分散在溶剂中的电解液被注入到电池罐11中,隔膜23被电解液浸渍。随后,在电池罐11的开口端处,电池盖14、安全阀机构15和PTC装置16通过与垫圈17铆接而固定。

[0175] [二次电池的功能和效果]

[0176] 根据圆柱型的上述二次电池,正极21具有类似于上述的二次电池用电极的构成。因此,在正极21的电阻整体上被抑制为较低的同时,可实现高电池容量。因此,可实现优异电池性能。除此之外的功能和效果类似于二次电池用电极的那些。

[0177] [2-2. 锂离子二次电池(层压膜型)]

[0178] 图7示出另一个二次电池的透视配置。图8示出沿图7中所示的螺旋卷绕电极体30的线VIII-VIII截取的放大截面。然而,图7示出螺旋卷绕电极体30与两个外封装构件40分离的状态。在下面的描述中,将根据需要使用上述圆柱型二次电池的元件。

[0179] [二次电池的一般配置]

[0180] 这里所描述的二次电池是所谓的层压膜型锂离子二次电池。例如,螺旋卷绕电极体30可被包含在膜状外封装构件40中。在螺旋卷绕电极体30中,正极33和负极34在之间层压隔膜35和电解质层36并被螺旋卷绕。正极引线31附接到正极33且负极引线32附接到负极34。螺旋卷绕电极体30的最外周由保护带37保护。

[0181] 正极引线31和负极引线32可例如在相同方向上从外封装构件40的内部引出到外部。正极引线31可由一种或多种导电材料(诸如铝)制成,且负极引线32可由例如一种或多种导电材料(诸如铜、镍和不锈钢)制成。这些导电材料可以是例如薄板或网状的形状。

[0182] 外封装构件40可以是其中例如熔融粘结层、金属层和表面保护层按照这样的顺序层压的层压膜。外封装构件40可例如通过层叠两个层压膜使得熔融粘结层和螺旋卷绕电极体30彼此相对并随后熔融粘结各熔融粘结层的外边缘而获得。然而,两个层压膜可通过粘合剂等彼此粘合。熔融粘结层的实例可包括由聚乙烯、聚丙烯等制成的膜。金属层的实例可包括铝箔。表面保护层的实例可包括由尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯等制成的膜。

[0183] 特别而言,外封装构件40可优选是其中聚乙烯膜、铝箔和尼龙膜按照该顺序层压的铝层压膜。然而,外封装构件40可以是具有其它层压结构的层压膜、高分子膜(诸如聚丙烯)或金属膜。

[0184] 例如,用于防止外部空气侵入的粘合膜41可插入外封装构件40和正极引线41之间和外封装构件40和负极引线32之间。粘合膜41由具有相对于正极引线31和负极引线32的粘合性的材料制成。具有粘合特性的材料的实例可包括聚烯烃树脂。其更具体实例可包括聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯。

[0185] 正极33可在正极集电体33A的单个表面或两个表面上具有例如正极活性物质层33B。负极34可在负极集电体34A中的一个或两个表面上具有例如负极活性物质层34B。正极集电体33A、正极活性物质层33B、负极集电体34A和负极活性物质层34B的配置分别类似于正极集电体21A、正极活性物质层21B、负极集电体22A和负极活性物质层22B的配置。即,正极33具有类似于二次电池用电极的构成。隔膜35的构成类似于隔膜23的构成。

[0186] [电解质层]

[0187] 在电解质层36中,电解液由高分子化合物保持。电解质层36是所谓的凝胶电解质,因为由此可获得高离子传导性(诸如,室温下1mS/cm或更多)并防止电解液的液体泄漏。电

解质层36可进一步包含其它材料,诸如添加剂。

[0188] 高分子化合物包含任何一种或多种高分子材料。高分子材料的实例可包括聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚氟乙烯、聚醋酸乙烯、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。除此之外,高分子材料可以是例如偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。特别而言,聚偏二氟乙烯、或偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物可以是优选的,且聚偏二氟乙烯可以是更优选的,因为这样的高分子化合物是电化学稳定的。

[0189] 例如,电解液的组成可类似于圆柱型二次电池的电解液的组成。但是,在作为凝胶电解质的电解质层36中,电解液的溶剂是指广义概念,其不仅包括液体溶剂,而且也包括具有能够解离电解质盐的离子传导性的材料。因此,在其中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。

[0190] 应注意,电解液可被原样使用来代替凝胶电解质层36。在这种情况下,隔膜35浸渍有电解液。

[0191] [二次电池的操作]

[0192] 二次电池可例如如下地操作。在充电时,从正极33脱嵌的锂离子可通过电解质层36嵌入在负极34,相反,在放电时,从负极34脱嵌的锂离子通过电解质层36嵌入正极33。

[0193] [制造二次电池的方法]

[0194] 包括凝胶电解质层36的二次电池可例如通过下面三种类型的过程制造。

[0195] 在第一过程中,正极33和负极34通过类似于正极21和负极22的制作过程来制作。在这种情况下,正极33通过在正极集电体33A的两个表面上形成正极活性物质层33B制作且负极34通过在负极集电体34A的两个表面上形成负极活性物质层34B制作。随后,制备包含电解液、高分子化合物和诸如有机溶剂的溶剂的前体溶液。此后,正极33和负极34涂有前体溶液以形成凝胶电解质层36。随后,正极引线31通过焊接方法等附接到正极集电体33A,且负极引线32通过焊接方法等附接到负极集电体34A。随后,将正极33和负极34与在它们之间的隔膜35层叠并被螺旋卷绕以制作螺旋卷绕电极体30。此后,将保护带37粘附到其最外周。随后,在螺旋卷绕电极体30夹持在两片薄状外封装构件40之间后,外封装构件40的外边缘通过热熔融合方法等粘合以将螺旋卷绕电极体30封装到外封装构件40中。在这种情况下,粘合膜41被插入正极引线31和外封装构件40之间以及负极引线32和外封装构件40之间。

[0196] 在第二过程中,正极引线31附接到正极33,且负极引线32附接到负极34。随后,正极33和负极34与它们之间的隔膜35层叠并被螺旋卷绕以制作螺旋卷绕体,作为螺旋卷绕电极体30的前体。此后,保护带37粘附到其最外周。随后,在螺旋卷绕体夹持在两片膜状外封装构件40之间后,除了一侧之外的最外周通过热熔融合方法等粘合,且螺旋卷绕体被包含在袋状外封装构件40中。随后,在电解液中,作为高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂和其它材料(诸如聚合抑制剂)混合以制备用于电解质的组合物。随后,用于电解质的组合物被注入袋状外封装构件40中。此后,外封装构件40热熔融合方法等粘合密封。随后,单体被热聚合,从而形成高分子化合物。因此,高分子化合物浸渍有电解液,高分子化合物凝胶化,相应地,形成电解质层36。

[0197] 在第三过程中,以类似于前述第二过程的方式来制作螺旋卷绕体并将其包含在袋

状外封装构件40中,不同之处在于使用其两个表面涂有高分子化合物的隔膜35。涂覆隔膜35的高分子化合物的实例可包括:含有偏二氟乙烯作为组分的聚合物(均聚物、共聚物、或多组分共聚物)。均聚物的具体实例可包括聚偏二氟乙烯。共聚物的实例可包括包含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物。多组分共聚物的实例可包括包含偏二氟乙烯、六氟丙烯和三氟氯乙烯作为组分的三元共聚物。应注意,除了包含偏二氟乙烯作为组分的高分子之外,还可使用其它的一种或多种高分子化合物。随后,制备电解液并将其注入外封装构件40中。此后,外封装构件40的开口通过热熔融粘合方法等热密封。随后,将所得物加热,同时重量被施加到外封装构件40,且隔膜35被附接到正极33和负极34,并且它们之间具有高分子化合物。因此,高分子化合物浸渍电解液,高分子化合物凝胶化,相应地,形成电解质层36。

[0198] 在第三过程中,二次电池的膨胀比在第一过程中更加被抑制。此外,在第三过程中,与第二过程比较,作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等不太可能被留在电解质层36中。因此,高分子化合物的形成步骤可被有利地控制。因此,可在正极33、负极34和隔膜35与电解质层36之间获得足够粘合特性。

[0199] [二次电池的功能和效果]

[0200] 根据层压膜型二次电池,正极33具有类似于二次电池用电极的构成。因此,由于类似于圆柱型二次电池的原因,可实现优异的电池特性。其它功能和其它效果类似于圆柱型二次电池。

[0201] [2-3. 锂金属二次电池]

[0202] 这里描述的二次电池是其中负极22的容量通过锂金属的析出和溶解表示的锂二次电池(锂金属二次电池)。该二次电池具有类似于上述锂离子二次电池(圆柱型)的构成并通过类似于上述制造(圆柱型)锂离子二次电池的过程来制造,不同之处在于负极活性物质层22B由锂金属形成。

[0203] 在该二次电池中,锂金属用作负极活性材料。因此,可实现高能量密度。负极活性物质层22B可在组装时已经存在。可替代地,负极活性物质层22B可在组装时不存在,且可由在充电时析出的锂金属形成。可替代地,可通过利用负极活性物质层22B作为集电体而省略负极集电体22A。

[0204] 该二次电池可例如如下地操作。在充电时,当锂离子从正极21放出时,放出的锂离子通过电解液在负极集电体22A的表面上析出为锂金属。另一方面,在放电时,当锂金属被从负极活性物质层22B溶解到电解液中成为锂离子时,溶解的锂离子通过电解液被插入正极21中。

[0205] 根据该锂金属二次电池,正极21具有类似于二次电池用电极的构成。因此,优异的电池特性可基于类似于上述锂离子二次电池的原因而实现。除此之外的功能和效果类似于锂离子二次电池的情况下的功能和效果。应注意,这里所描述的锂金属二次电池不限于圆柱型,且可以是层压膜型。在这样的情况下也可实现类似效果。

[0206] [3. 二次电池的应用]

[0207] 接下来,将给出上述二次电池的应用的实例的描述。

[0208] 二次电池的应用没有特别限制,只要允许二次电池被应用于使用二次电池作为驱动电源的机器、装置、仪器、设备或系统(多个装置等的集体实体)等、用于电力存储的电力

存储源等即可。用作电源的二次电池可以是主电源(优先使用的电源),或者可以是辅助电源(取代主电源而使用或用于从主电源切换的电源)。在二次电池被用作辅助电源的情况下,主电源类型不限于二次电池。

[0209] 二次电池的应用的实例可包括电子设备(包括便携式电子设备),诸如视频摄像机、数码照相机、移动电话、笔记本型个人计算机、无绳电话、立体声耳机、便携式收音机、便携式电视和个人数字助理。其它实例可包括移动生活方式电器,诸如电动剃须刀;存储器装置,诸如备用电源和存储卡;电动工具,诸如电钻和电锯;用作笔记本型个人计算机等的可装卸的电源的电池组;医疗电子设备,诸如心脏起搏器和助听器;电动车辆,诸如电动汽车(包括混合动力汽车);和电力存储系统,诸如用于存储用于紧急情况等的电力的家用电池系统。不言而喻,可采用除前述应用之外的应用。

[0210] 特别而言,二次电池可有效应用于电池组、电动车辆、电力存储系统、电动工具、电子设备等。其中一个原因是,在这些应用中,由于需要优异的电池特性,所以可使用根据本技术的实施方式的二次电池有效地提高性能。应注意,电池组是使用二次电池的电源,并且是所谓的组装电池等。电动车辆是使用二次电池作为驱动电源工作(运行)的车辆。如上所述,电动车辆可以是包括除了二次电池之外的驱动源的汽车(诸如混合动力汽车)。电力存储系统是使用二次电池作为电力存储源的系统。例如,在家庭电力存储系统中,电力被存储在二次电池中作为电力存储源,因此,利用该电力使家电产品等变为可以使用。电动工具是可动部(诸如钻头)使用二次电池作为驱动电源移动的工具。电子设备是使用二次电池作为驱动电源(电力供应源)执行各种功能的设备。

[0211] 将具体给出二次电池的一些应用例的描述。应注意,下面说明的各应用例的配置仅仅是示例的,且可适当地改变。

[0212] [3-1. 电池组]

[0213] 图9示出电池组的块配置。例如,电池组可包括壳体60中的控制部61、电源62、切换部63、电流测量部64、温度检测部65、电压检测部66、切换控制单元67、存储器68、温度检测元件69、电流检测电阻70、正极端子71和负极端子72。壳体60可由塑料材料等制成。

[0214] 控制部61控制整个电池组的操作(包括电源62的使用状态),并且可包括例如中央处理单元(CPU)等。电源62包括一个或多个二次电池(未示出)。电源62可以是例如包括两个或多个二次电池的组装电池。这些二次电池的连接类型可以是串联类型,可以是并联类型或可以是它们的混合类型。作为一个实例,电源62可包括以双并联和三串联的方式连接的六个二次电池。

[0215] 切换部63根据控制部61的指令切换电源62的使用状态(电源62是否连接到外部装置)。切换部63可包括例如充电控制开关、放电控制开关、充电二极管、放电二极管等(未示出)。充电控制开关和放电控制开关每个都可以是例如使用金属氧化物半导体的半导体开关,诸如场效应晶体管(MOSFET)。

[0216] 电流测量部64使用电流检测电阻70测量电流,并将测量结果输出到控制部61。温度检测部65使用温度检测元件69测量温度,并将测量结果输出到控制部61。温度测量结果可用于例如控制部61在异常发热时控制充电和放电的情况或在控制部61在计算剩余容量时进行校正处理的情况。电压检测部66测量电源62中的二次电池的电压、对所测量的电压进行模数转换,并将结果供应至控制部61。

[0217] 切换控制部67根据从电流测量部64和电压检测部66输入的信号控制切换部63的操作。

[0218] 切换控制部67执行控制使得通过在其中例如电池电压达到过充电检测电压的情况下断开切换部63(充电控制开关)防止充电电流在电源62的电流通路中流动。由此,在电源62中,仅允许通过放电二极管来进行放电。应注意,例如,在其中大电流在充电时流动的情况下,切换控制部67阻挡充电电流。

[0219] 进一步,切换控制部67执行控制使得通过在其中例如电池电压达到过放电检测电压的情况下断开切换部63(放电控制开关)防止放电电流在电源62的电流通路中流动。由此,在电源62中,仅允许通过充电二极管来进行充电。例如,在其中大电流在放电时流动的情况下,切换控制部67阻挡放电电流。

[0220] 应注意,在二次电池中,例如,过充电检测电压可以是 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$,而过放电检测电压可以是 $2.4 \pm 0.1\text{V}$ 。

[0221] 存储器68可以是例如EEPROM,作为非易失性存储器等。存储器68可存储例如由控制部61计算的数值、在制造步骤中测量的二次电池的信息(诸如初始状态下的内部电阻)。应注意,在其中存储器68存储二次电池的满充电容量的情况下,允许控制部61掌握诸如剩余容量的信息。

[0222] 温度检测装置69测量电源62的温度,并将测量结果输出到控制部61。温度检测装置69可以是例如热敏电阻等。

[0223] 正极端子71和负极端子72是连接到使用电池组驱动的外部装置(诸如笔记本个人计算机)或用于为电池组充电的外部装置(诸如电池充电器)的端子。电源32通过正极端子71和负极端子72充电和放电。

[0224] [3-2.电动车辆]

[0225] 图10示出作为电动车辆的实例的混合动力汽车的块配置。例如,电动车辆可包括由金属制成的壳体73中的控制部74、发动机75、电源76、驱动电机77、差速器78、发电机79、变速器80、离合器81、逆变器82和83和各种传感器84。除此之外,电动车辆可包括例如连接到差速器78和变速器80的前驱动轴85和前轮86、后驱动轴87和后轮88。

[0226] 电动车辆可使用例如发动机75和电机77中的一个作为驱动源运行。发动机75是主要动力源且可以是例如汽油发动机。在其中发动机75用作动力源的情况下,发动机75的驱动力(转矩)可例如通过作为驱动部的差速器78、变速器80和离合器81被转移到前轮86或后轮88。发动机75的转矩也可转移到发电机79。使用转矩,发电机79产生交流电力。交流电力通过逆变器83被转换成直流电力,且转换的电力被存储在电源76中。与此相反,在其中作为转换部的电机77被用作电源的情况下,从电源76供应的电力(直流电力)通过逆变器82被转换成交流电力。电机77通过使用交流电力来驱动。通过转换电机77的电力获得的驱动力(转矩)可例如通过作为驱动部的差速器78、变速器80和离合器81被转移到前轮86或后轮88。

[0227] 应注意,可替代地,可采用下面的机构。在该机构中,在电动车辆的速度由未图示的制动机构降低时,减速时的阻力被转移到电机77作为转矩,且电机77通过转矩产生交流电力。可优选的是,该交流电力通过逆变器82被转换为直流电力,且直流再生电力被存储在电源76中。

[0228] 控制部74控制整个电动车辆的操作,且例如可包括CPU等。电源76包括一个或多个

二次电池(未示出)。可替代地,电源76可连接到外部电源,且电力可通过从外部电源接收电力而被储存。可使用各种传感器84以例如用于控制发动机75的转数或控制未图示的节气门的开度(节气门开度)。各种传感器84可包括例如速度传感器、加速度传感器、发动机频率传感器等。

[0229] 应注意,已经在上面给出了混合动力汽车作为电动车辆的描述。然而,电动车辆的实例可包括车辆(电动汽车),其在不使用发动机45的情况下仅使用电源76和电机77工作。

[0230] [3-3.电力存储系统]

[0231] 图11示出电力存储系统的块配置。例如,电力存储系统可包括房屋89(诸如一般住宅和商业建筑物)内的控制部90、电源91、智能仪表92和电力枢纽93。

[0232] 在这种情况下,电源91可连接到例如布置在房屋89内部的电气装置94,且可连接到停放在房屋89外的电动车辆96。进一步,例如,电源91可通过电力枢纽93连接到布置在房屋89内的私人发电机95,且可通过智能仪表92和电力枢纽93连接到外部集中电力系统97。

[0233] 应注意,电气装置94可包括例如一种或多种家用电器,诸如冰箱、空调、电视和热水器。私人发电机95可以是例如太阳能发电机、风力发电机等中的一种或多种。电动车辆96可以是例如电动汽车、电动摩托车、混合动力汽车等中的一种或多种。集中电力系统97可以是例如热电厂、原子发电厂、水力发电厂、风力发电厂等中的一种或多种。

[0234] 控制部90控制整个电力存储系统的操作(包括电源91的使用状态),且例如可包括CPU等。电源91包括一个或多个二次电池(未示出)。智能仪表92可以是例如与布置在需要电力的房屋89中的网络兼容的电力仪表,且可与电力供应商通信。相应地,例如,当智能仪表92与外部通信时,智能仪表92可控制房屋89中的供应与需求之间的平衡并允许有效和稳定的能源供应。

[0235] 在电力存储系统中,例如,电力可通过智能电表92和电力枢纽93从集中电力系统97被存储在电源91中作为外部电源,且电力可通过电力枢纽93从私人发电机95被存储在电源91中作为独立电源。存储在电源91中的电力根据控制单元90的指令被供应至电气装置94或电动车辆96。因此,电气装置94变为可操作,且电动车辆96变为可充电。即,电力存储系统是能够使用电源91在房屋89中存储和供应电力的系统。

[0236] 存储在电源91中的电力可任意使用。因此,例如,允许在电价便宜时的深夜将电力从集中电力系统97存储在电源91中,且允许在电价昂贵时的白天使用存储在电源91中的电力。

[0237] 应注意,前述电力存储系统可为每个住户(家庭单位)布置,或者可为多个住户(多个家庭单位)布置。

[0238] [3-4.电动工具]

[0239] 图12示出电动工具的块配置。例如,电动工具可以是电钻,且可包括由塑料材料等制成的工具主体98中的控制部99和电源100。例如,作为可动部的钻头部分101可以可操作的(可转动)方式附接到工具主体98。

[0240] 控制部99控制整个电动工具的操作(包括电源100的使用状态),且可包括例如CPU等。电源100包括一个或多个二次电池(未示出)。控制部99允许根据未图示操作开关的操作使电力从电源100供应至钻头部分101。

[0241] [实施例]

[0242] 将详细描述根据本技术的实施方式的具体实施例。

[0243] [实施例1-1至1-4]

[0244] 图5和6中所示的圆柱型的锂离子二次电池通过以下过程来制作。

[0245] 当制作正极21时,首先,将91质量份的多个正极活性物质颗粒(LiNiO_2)、3质量份的正极粘合剂(聚偏二氟乙烯)和6质量份的正极导电体(石墨)混合以制备正极混合物。用作正极活性物质颗粒的粉末状锂过渡金属复合氧化物(LiNiO_2)的平均粒径(D50)是 $3\mu\text{m}$ 。作为表示正极活性物质颗粒的柔软性的指数的频率变化 $\Delta F(\%)$ 是2.1%。随后,将正极混合物分散在有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮)中以制作糊状正极混合物浆料。随后,使用涂布装置将正极混合物浆料均匀涂覆到带状正极集电体21A($20\mu\text{m}$ 厚的铝箔)的两个表面上,且所涂覆的正极混合物浆料被干燥以形成正极活性物质层21B。最后,使用辊压机将正极活性物质层21B压缩成型。通过这种压缩过程,包括在正极活性物质层21B中的多个正极活性物质颗粒被压碎,使得平均粒径在远离正极集电体21A的方向上逐渐减小。在其中正极活性物质层21B被平均划分为两层的情况下的正极活性物质层21B的层结构和各层(下层和上层中)的平均粒径(μm)被示于表1中。

[0246] 应注意,为了比较,单层的正极活性物质层21B形成使得改变这样的正极活性物质颗粒的柔软性(频率变化 ΔF),以允许正极活性物质的平均粒径颗粒是均匀的,如表1所示,此外,下层201和上层202形成于分开的步骤中以形成由多层(两层)配置的正极活性物质层21B。

[0247] 当制作负极22时,首先,90质量份的负极活性材料(人造石墨)和10质量份的负极粘合剂(聚偏二氟乙烯)混合以制备负极混合物。随后,将负极混合物分散到有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮)中以制成糊状负极混合物浆料。随后,使用涂布装置将负极混合物浆料均匀地涂覆到带状负极集电体22A($15\mu\text{m}$ 厚的电解质铜箔)的两个表面上,且所涂覆的负极混合物浆料被干燥以形成负极活性物质层22B。最后,使用辊压机将负极活性物质层22B压缩成型。

[0248] 当制备电解液时,电解质盐(LiPF_6)溶解于溶剂(碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯)中。在这种情况下,溶剂的组成被设置为:碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯=50:50(重量比),且电解质盐的含量相对于溶剂被设置为 1mol/kg 。

[0249] 当组装二次电池时,首先,由铝制成的正极引线25被焊接到正极集电体21A,且由镍制成的负极引线26被焊接到负极集电体22A。随后,正极21和负极22与它们之间的隔膜23($25\mu\text{m}$ 厚的微孔聚丙烯膜)层叠并被螺旋卷绕。此后,卷绕组件的端部使用胶带固定。由此,制作出螺旋卷绕电极体20。随后,中心销24被插在螺旋卷绕电极体20的中心。随后,螺旋卷绕电极体20被夹持在一对绝缘板12和13之间,并被包含在由铁制成并镀镍的电池罐11中。在这种情况下,正极引线25的一端被焊接到安全阀机构15,且负极引线26的一端被焊接到电池罐11。随后,电解液通过减压方法被注入电池罐11中,且隔膜23浸渍有电解液。最后,在电池罐11的开口端处,电池盖14、安全阀机构15和PTC装置16通过与垫圈17铆接而固定。因此,完成圆柱型二次电池。应注意,当制作二次电池时,正极活性物质层21B的厚度被调整,使得锂金属在充满电的状态下不会在负极22上析出。

[0250] 检查循环特性和电阻特性作为二次电池的电池特性,获得在表1中所示的结果。

[0251] 当检查循环特性时,二次电池在周围温度环境(23°C)下充电和放电一个循环以便

稳定电池的状态。此后,二次电池在相同的环境下充电和放电另一循环,并测量放电容量。随后,二次电池反复充放电,直到循环的总数达到100,然后测量放电容量。由此,计算循环保持率(%)=(在第100次循环的放电容量/在第二次循环的放电容量) $\times$ 100。在充电时,二次电池在1C的电流下充电,直到上限电压达到4.2V,且二次电池在4.2V的电压下放电,直到电流达到0.2C。在放电时,二次电池在5C的电流下放电,直到最终电压达到2.5V。“0.2C”、“1C”和“5C”是当电池容量(理论容量)分别在5小时内、1小时和0.2小时内放完电时的电流值。

[0252] 当检查的电阻特性时,在检查循环特性时在上文所述的第100次循环充电和放电之前和之后测量正极活性物质层21B的1kHz阻抗(Ω)。基于这个结果,计算电阻增加率(%)=(充放电之后的阻抗/充放电之前的阻抗) $\times$ 100。

[0253] [表1]

[0254]

实施例	正极活性物质颗粒	层结构	平均粒径(μm)		循环保持率(%)	电阻增加率(%)
			下层	上层		
1-1	LiNiO ₂	单层	15.5	4.9	93.1	14.2
1-2		单层	15.5	15.5	86.2	22
1-3		单层	4.9	4.9	84.2	22.1
1-4		多层(两层)	15.5	4.9	83	25

[0255] 当活性物质颗粒在由多层(两层)(实施例1-4)构成的正极活性物质层21B的上层中的平均粒径小于活性物质颗粒在下层中的平均粒径时,实现高循环保持率。然而,在下层和上层之间引起界面。因此,主要由于界面电阻而使电阻增加率大幅增加。

[0256] 当与其中形成由多层构成的活性物质层21B的情况比较,正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径和正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径在由单层构成的正极活性物质层21B中相等地大(实施例1-2)时,循环保持率略微增加且阻力增加率被略微抑制。然而,这样的循环保持率和阻力增加率还不够。当正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径和正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径在由单层构成的正极活性物质层21B中相等地小(实施例1-3)时,也可获得类似的倾向。

[0257] 从上面描述可看出,在上述一系列的情况下,引起折衷关系,其中在循环保持率和电阻增加率中一个提高时循环保持率和电阻增加率中的另一个退化,且这种关系未得到解决。

[0258] 与此相反,当正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径小于负极活性物质颗粒在由单层构成的正极活性物质层21B中的平均粒径(实施例1-1)时,实现高循环保持率且电阻增加率减小。因此,上述折衷关系得到解决。

[0259] [实施例2-1至2-4]

[0260] 如表2所示,通过类似于实施例1-1至1-4中的过程的过程来制作二次电池,不同之处在于在其中正极活性物质层21B被平均划分为三层的情况下,设置各层的平均粒径(%),

并检查二次电池的各种特性。

[0261] [表2]

[0262]

实施例	正极 活性物 质颗粒	层结构	平均粒径 (μm)			循环保 持率 (%)	电阻增加 率 (%)
			下层	中间层	上层		
2-1	LiNiO_2	单层	15.5	10.2	3.8	98	11.7
2-2		单层	15.5	15.5	15.5	87.7	21.4
2-3		单层	3.8	3.8	3.8	86.8	21.5
2-4		多层 (三层)	15.5	10.2	3.8	84.2	23.8

[0263] 在正极活性物质层21B中被平均划分为三层的情况下,也获得类似于正极活性物质层21B被平均划分为两层(表1)的情况下的结果。具体而言,当正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径(实施例2-1)时,与其它情况下(实施例2-2至2-4)相比,可实现高循环保持率且电阻增加率被抑制为低。在这种情况下,在在中间层中的正极活性物质颗粒的平均粒径小于在下层中的正极活性物质颗粒的平均粒径且在在上层中的正极活性物质颗粒的平均粒径小于在中间层中的正极活性物质颗粒的平均粒径时,可获得有利结果。

[0264] 特别而言,当正极活性物质层21B被平均划分为三层(实施例2-1)时,与其中正极活性物质层21B被平均划分为两层的情况相比(实施例1-1),循环保持率进一步提高,且电阻增加率进一步减小。

[0265] [实施例3-1至3-5]

[0266] 如表3所示,通过类似于实施例1-1的过程来制作二次电池,不同之处在于在正极活性物质层21B被平均划分为两层的情况下,改变频率变化 ΔF ,并检查二次电池的各种特性。

[0267] [表3]

[0268]

实施例	正极 活性物 质颗粒	层结构	频率变化 ΔF (%)	平均粒径 (μm)		循环保 持率 (%)	电阻增加 率 (%)
				下层	上层		
3-1	LiNiO ₂	单层	0.9	17	7	83	18.2
3-2			1.1	16.1	6.1	92.1	14.3
1-1			2.1	15.5	4.9	93.1	14.2
3-3			10.6	14	4.2	92.5	14.1
3-4			15.8	13	3.7	92.4	13.9
3-5			16.1	12.7	3.3	84.7	18

[0269] 随着频率变化 ΔF 增加,循环保持率先增加,然后减小,并且电阻增加率先减小,然后增加。在这种情况下,当频率变化 ΔF 在从0.9%至16.1%时,获得高循环保持率和低电阻

增加率。当频率变化 ΔF 在从1.1%至15.8%时,循环保持率进一步增加,且电阻增加率进一步减少。

[0270] [实施例4-1至4-5]

[0271] 如表4所示,通过类似于实施例2-1和3-1至3-5的过程来制作二次电池,不同之处在于在其中正极活性物质层21B被平均划分为三层的情况下,改变频率变化 ΔF ,并检查二次电池的各种特性。

[0272] [表4]

[0273]

实施例	正极活性物质颗粒	层结构	频率变化 ΔF (%)	平均粒径 (μm)			循环保持率 (%)	电阻增加率 (%)
				下层	中间层	上层		
4-1	LiNiO ₂	单层	0.9	16.3	11.2	4.6	87.7	21.4
4-2			1.1	16	10.7	4.2	97	12.1
2-1			2.1	15.5	10.2	3.8	98	11.7
4-3			10.6	14	9.6	3.6	96	12.3
4-4			15.8	13.5	9.2	3.2	95.2	12.7
4-5			16.1	12.8	8.8	2.9	86.6	21.2

[0274] 在正极活性物质层21B被平均划分为三层的情况下,也获得类似于正极活性物质层21B被平均划分为两层(表3)的情况下的结果(表3)。具体而言,当频率变化 ΔF 在从0.9%至16.1%时,获得高循环保持率和低电阻增加率。当频率变化 ΔF 在从1.1%至15.8%时,获得进一步高循环保持率和进一步低电阻增加率。

[0275] [实施例5-1至5-19]

[0276] 如表5所示,通过类似于实施例1-1的过程来制作二次电池,不同之处在于在正极活性物质层21B被平均划分为两层的情况下,设置一系列参数,并检查二次电池的各种特性。一系列参数是正极活性物质层21B的厚度(μm)、其体积密度(g/cm^3)、F1/F2的比率、F3/F4的比率、和(F1/F2)/(F3/F4)的比率。

[0277] [表5]

[0278]

实施例	厚度 (μm)	体积密 度 (g/cm^3)	比率 F1/F2	比率 F3/F4	比率 (F1/F2)/(F3/F4)	循环保 持率(%)	电阻增加 率(%)
5-1	80	2.7	5.66	7.91	0.72	92.2	14
5-2	80	3.6	0.2	0.35	0.57	90.2	16.1
1-1	80	3.3	2.01	3.02	0.67	93.1	14.2
5-3	80	2.7	3.52	5.88	0.6	94	13.3
5-4	80	2.7	2.77	4.01	0.69	94	14.3
5-5	80	2.7	2.16	2.87	0.75	90.2	14.2
5-6	130	3.3	0.85	1.08	0.79	90.2	15
5-7	130	3.3	1.56	2.01	0.78	91.4	14.2
5-8	130	3.3	1.2	1.88	0.64	90.3	15.1
5-9	130	3.3	1.09	1.66	0.66	90.5	15.4
5-10	130	3.3	2.89	4.02	0.72	90.2	15.3
5-11	180	2.7	2.56	3.45	0.74	89.2	15.2
5-12	180	2.7	7	9	0.78	92.2	14.3
5-13	180	3.6	0.62	0.78	0.79	89.4	15.2
5-14	75	3.3	1.13	2.31	0.49	83.4	18.2
5-15	190	3.3	6.45	7.98	0.81	82.3	18.1
5-16	80	2.6	7.1	9.1	0.78	82.4	18.1
5-17	80	3.7	0.19	0.34	0.56	80.4	19
5-18	80	3.6	0.45	0.34	1.32	82.1	19.3
5-19	180	2.7	7.89	9.2	0.86	80.4	19.2

[0279] 当在由单层构成的正极活性物质层21B的上层中的正极活性物质颗粒的平均粒径小于在下层中的正极活性物质颗粒的平均粒径时,循环保持率和电阻增加率根据一系列参数变化。在这种情况下,当同时满足一系列条件时,循环保持率进一步增加,且电阻增加率进一步减小。一系列条件是:厚度=80 μm 至180 μm ;体积密度=2.7 g/cm^3 至3.6 g/cm^3 ;比率F1/F2=0.2至7;比率F3/F4=0.35至9;和比率(F1/F2)/(F3/F4)=0.57至0.79。

[0280] [实施例6-1至6-20]

[0281] 如表6中所示,通过类似于实施例2-1的过程来制作二次电池,不同之处在于在正极活性物质层21B被平均划分为三层的情况下,设置一系列参数,并检查二次电池的各种特性。一系列参数是正极活性物质层21B的厚度(μm)、其体积密度(g/cm^3)、F1/F2的比率、F5/F6的比率、和F7/F8的比率。

[0282] [表6]

[0283] 正极活性物质颗粒:LiNiO₂,层结构:单层

[0284] 平均粒径(平均划分为三层):下层=15.5 μm ,中间层=10.2 μm ,上层=3.8 μm

[0285]

实施例	厚度 (μm)	体积密度 (g/cm^3)	比率 F1/F2	比率 F5/F6	比率 F7/F8	循环保持 率(%)	电阻增加率 (%)
6-1	80	2.7	5.66	6.5	10.52	98.9	10.9
6-2	80	3.6	0.2	0.27	0.47	97.4	12.2
2-1	80	3.3	2.01	2.41	4.02	98	11.7
6-3	80	2.7	3.52	4.52	7.82	97.8	11.6
6-4	80	2.7	2.77	3.25	5.33	98.3	10.8
6-5	80	2.7	2.16	2.41	3.82	97.3	11.9
6-6	130	3.3	0.85	0.92	1.44	97.2	11.9
6-7	130	3.3	1.56	1.71	2.67	97.1	11.8
6-8	130	3.3	1.2	1.48	2.5	97.1	11.9
6-9	130	3.3	1.09	1.32	2.21	97.3	11.8
6-10	130	3.3	2.89	3.31	5.35	97.8	11.5
6-11	180	2.7	2.56	2.88	4.59	97.3	11.4
6-12	180	2.7	7	7.65	11.97	97.8	11.3
6-13	180	3.6	0.62	0.67	1.04	97.2	11.7
6-14	75	3.3	1.13	2.31	12.8	93.1	13.4
6-15	190	3.3	6.45	7.98	11.8	90.2	14.3
6-16	80	2.6	7.1	9.1	11.9	92	14.2
6-17	80	3.7	0.19	0.34	0.44	91.1	15.1
6-18	180	2.7	7.89	9.2	11.8	90.4	15
6-19	80	3.6	0.2	0.57	0.4	91.3	15.2
6-20	180	2.7	7	0.78	12.1	90	15.2

[0286] 当在单层构成的正极活性物质层21B的上层中的正极活性物质颗粒的平均粒径小于在下层中的正极活性物质颗粒的平均粒径时,循环保持率和电阻增加率根据一系列参数变化。在这种情况下,当同时满足以下一系列条件时,循环保持率进一步增加,且电阻增加率进一步减小。一系列条件是:厚度=80 μm 至180 μm ;体积密度=2.7 g/cm^3 至3.6 g/cm^3 ;比率F1/F2=0.2至7;比率F5/F6=0.27至7.65;和比率F7/F8=0.47至11.97。

[0287] 从表1至表6所示的结果可看出,在由单层构成的活性物质层在厚度方向上被划分的情况下,当活性物质颗粒在更远离集电体的第二层中的平均粒径小于活性物质颗粒在靠近集电体的第一层中的平均粒径时,实现了优异的电池特性。

[0288] 已经参考实施方式和实施例描述了本技术。然而,本技术不限于在上面实施方式和实施例中描述的内容,且可以进行各种修改。例如,已经通过电池结构是圆柱型或层压膜型且电池装置具有螺旋盘绕结构的情况的具体实例给出了描述。然而,本技术的二次电池的结构不限于此。本技术的二次电池也同样适用于具有其它电池结构(诸如正方形型电池、硬币型电池和钮扣型电池)的电池,或其中电池装置具有其它结构(诸如层压结构)的电池。

[0289] 根据本技术的实施方式的二次电池用电极不限于适用于二次电池,而且适用于其它电化学装置。这样的其它电化学装置的具体实例可包括电容器。

[0290] 关于正极活性物质层的厚度的范围,已经提供了从实施例的结果得出的适当范围的描述。然而,这样的描述并不完全否定厚度可超出上述范围的可能性。具体而言,上述适当范围是特别有利于获得本技术的效果的范围。因此,只要获得本技术的效果,厚度即可能在一定程度上超出上述范围。同样适用于任何其它一系列参数,诸如体积密度。

[0291] 根据本公开的上述示例实施方式和修改可实现至少以下配置。

[0292] (1) 一种二次电池,其包括:

[0293] 正极;

[0294] 负极;和

[0295] 非水电解液,

[0296] 正极包括

[0297] 正极集电体,和

[0298] 设置在正极集电体上的正极活性物质层,且

[0299] 正极活性物质层由单层构成且包括多个正极活性物质颗粒,其中

[0300] 当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时,在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的正极活性物质颗粒的平均粒径小于在最下层中的正极活性物质颗粒的平均粒径。

[0301] (2) 根据(1)所述的二次电池,其中,当正极活性物质层在任意位置处被划分为两层时,其从正极集电体按顺序是下层和上层,正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径。

[0302] (3) 根据(2)所述的二次电池,其中,当下层在厚度方向上在30MPa的压力下经受单轴压制处理(uniaxial pressing process)时,通过测量下层中的粒径分布(体积分布)所检测的最小峰的频率(百分数)在单轴压制处理之前和之后的变化等于或大于1.1%且等于或小于15.8%。

[0303] (4) 根据(2)或(3)所述的二次电池,其中

[0304] (A) 正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

[0305] (B) 正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

[0306] (C) 具有相对较大频率(百分数)的第一峰和具有相对较小频率(百分数)的第二峰通过测量正极活性物质颗粒在正极活性物质层中的粒径分布(体积分布)来检测,

[0307] 第一峰的频率F1与第二峰的频率F2的比率F1/F2等于或大于0.2且等于或小于7,

[0308] (D) 具有相对较大频率(百分数)的第三峰和具有相对小的频率(百分数)的第四峰通过测量正极活性物质颗粒在下层中的粒径分布(体积分布)来检测,

[0309] 第三峰的频率F3与第四峰的频率F4的比率F3/F4等于或大于0.35且等于或小于9,且

[0310] (E) 比率F1/F2与比率F3/F4的比率(F1/F2)/(F3/F4)等于或大于0.57且等于或小于0.79。

[0311] (5) 根据(1)所述的二次电池,其中,当正极活性物质层在任意位置处被划分为三

层时,其从正极集电体按顺序是下层、中间层和上层,正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径。

[0312] (6) 根据(5)所述的二次电池,其中

[0313] 正极活性物质颗粒在中间层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在下层中的平均粒径,且

[0314] 正极活性物质颗粒在上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在中间层中的平均粒径。

[0315] (7) 根据(5)或(6)所述的二次电池,其中,当下层在厚度方向上在30MPa的压力下经受单轴压制处理时,通过测量下层中的粒径分布(体积分布)所检测的最小峰的频率(百分数)在单轴压制处理之前和之后的变化等于或大于1.1%且等于或小于15.8%。

[0316] (8) 根据(5)至(7)中任一项所述的二次电池,其中

[0317] (F) 正极活性物质层的厚度等于或大于80微米且等于或小于180微米,

[0318] (G) 正极活性物质层的体积密度等于或大于2.7克每立方米且等于或小于3.6克每立方米,

[0319] (H) 具有相对较大频率(百分数)的第一峰和具有相对较小频率(百分数)的第二峰通过测量正极活性物质颗粒在正极活性物质中的粒径分布(体积分布)来检测,

[0320] 第一峰的频率F1与第二峰的频率F2的比率F1/F2等于或大于0.2且等于或小于7,

[0321] (I) 具有相对较大频率(百分数)的第五峰和具有相对较小频率(百分数)的第六峰通过测量正极活性物质颗粒在下层和中间层中的粒径分布(体积分布)来检测,

[0322] 第五峰的频率F5与第六峰的频率F6的比率F5/F6等于或大于0.27且等于或小于7.65,且

[0323] (J) 具有相对较大频率(百分数)的第七峰和具有相对较小频率(百分数)的第八峰通过测量正极活性物质颗粒在下层中的粒径分布(体积分布)来检测,

[0324] 第七峰的频率F7与第八峰的频率F8的比率F7/F8等于或大于0.47且等于或小于11.97。

[0325] (9) 根据(1)至(8)中的任一项所述的二次电池,其中正极活性物质颗粒在正极活性物质层中的平均粒径在远离正极集电体的方向上逐渐减小。

[0326] (10) 根据第(1)至(9)中任一项所述的二次电池,其中正极活性物质颗粒包括由下式(1)表示的一种或多种化合物,

[0327] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_d \cdots (1)$

[0328] 其中M是钴(Co)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、锌(Zn)、铝(Al)、铬(Cr)、钒(V)、钛(Ti)、镁(Mg)和锆(Zr)中的一种或多种,且

[0329] a至d满足 $0.8 < a < 1.2$ 、 $0.45 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq b+c \leq 1$,和 $0 < d < 3$ 。

[0330] (11) 根据(1)至(10)中任一项所述的二次电池,其中正极活性物质层包括正极粘合剂。

[0331] (12) 根据(1)至(11)中任一项所述的二次电池,其中二次电池是锂二次电池。

[0332] (13) 一种二次电池,其包括:

[0333] 正极;

[0334] 负极;和

- [0335] 非水电解液，
- [0336] 正极包括
- [0337] 正极集电体，和
- [0338] 设置在所述正极集电体上的正极活性物质层，且
- [0339] 正极活性物质层由单层构成并包括多个正极活性物质颗粒，其中
- [0340] 正极活性物质颗粒的平均粒径在正极活性物质层的厚度方向上的分布具有使正极活性物质颗粒的平均粒径在远离正极集电体的方向上逐渐减小的梯度。
- [0341] (14) 一种电极，其包括：
- [0342] 集电体；和
- [0343] 设置在集电体上的活性物质层，
- [0344] 活性物质层由单层构成并包括多个活性物质颗粒，其中
- [0345] 当正极活性物质层在一个或多个任意位置处被划分为两层或更多层时，正极活性物质颗粒在划分的正极活性物质层的两层或更多层中的最上层中的平均粒径小于正极活性物质颗粒在最下层中的平均粒径。
- [0346] (15) 一种电池组，其包括：
- [0347] 根据(1)至(13)中任一项所述的二次电池；
- [0348] 控制部，其被配置为控制二次电池的操作；和
- [0349] 切换部，其被配置为根据所述控制部的指令切换所述二次电池的操作。
- [0350] (16) 一种电动车辆，其包括：
- [0351] 根据上述(1)至(13)中任一项所述的二次电池；
- [0352] 转换部，其被配置为将从二次电池供应的电力转换为驱动力；
- [0353] 驱动部，其被配置为根据驱动力来操作；和
- [0354] 控制部，其被配置为控制二次电池的操。
- [0355] (17) 一种电力存储系统，其包括：
- [0356] 根据上述(1)至(13)中任一项所述的二次电池；
- [0357] 一个或多个电气装置，其被配置为从二次电池供应电力；和
- [0358] 控制部，其被配置为控制从二次电池到一个或多个电气装置的电力供应。
- [0359] (18) 一种电动工具，其包括：
- [0360] 根据上述(1)至(13)中任一项所述的二次电池；和
- [0361] 可动部，其被配置为从二次电池供应电力。
- [0362] (19) 一种电子设备，其包括
- [0363] 作为电力供应源的根据(1)至(13)中任一项所述的二次电池。
- [0364] 本领域技术人员应理解可根据设计要求和其它因素发生各种修改、组合、子组合和改变，只要它们在所附权利要求或其等同物的范围之内即可。

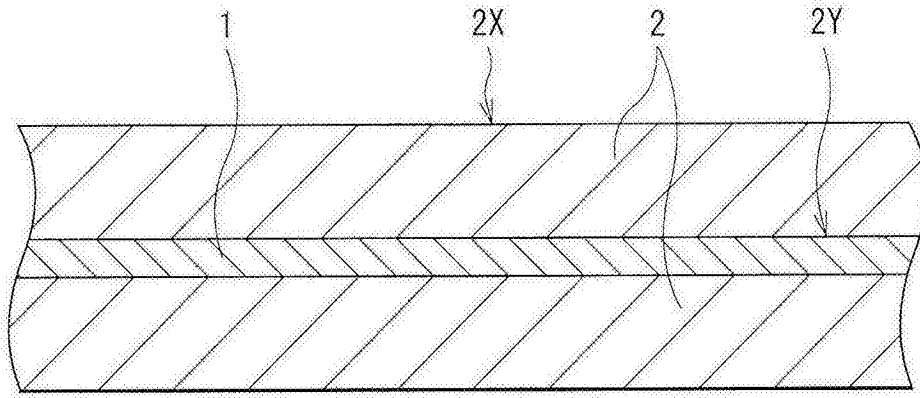


图1

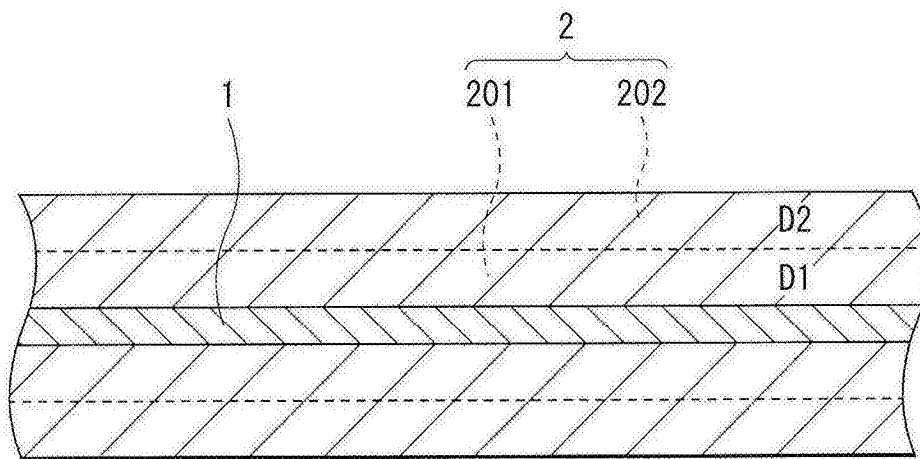


图2

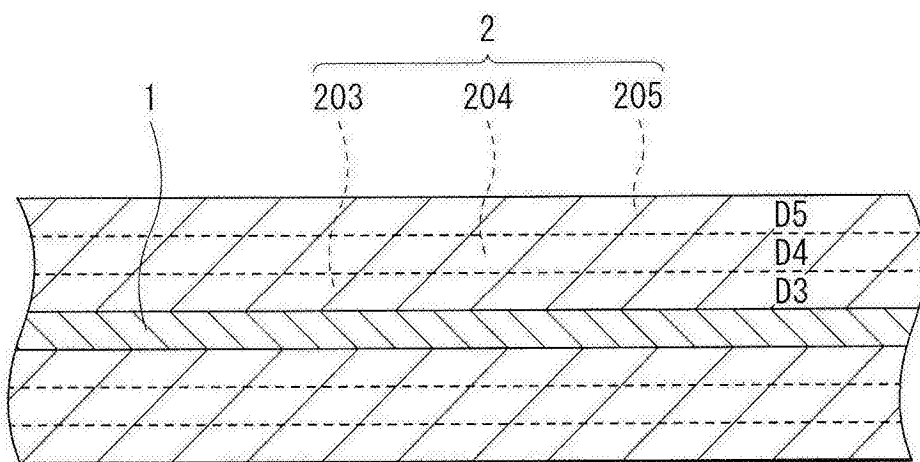


图3

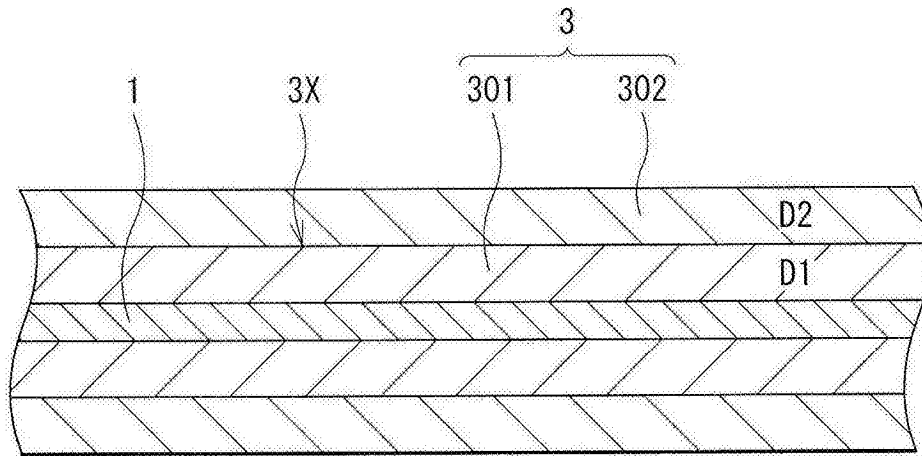


图4

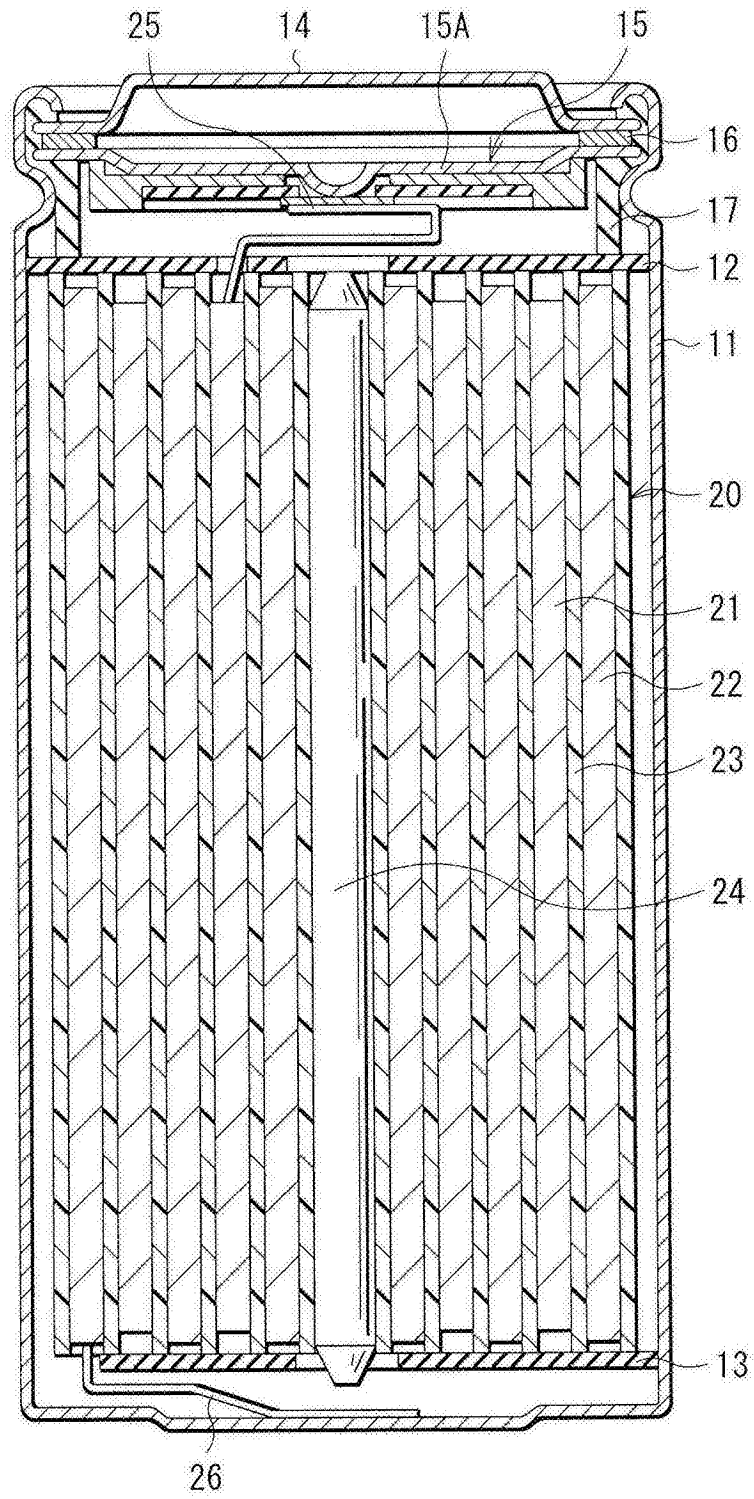


图5

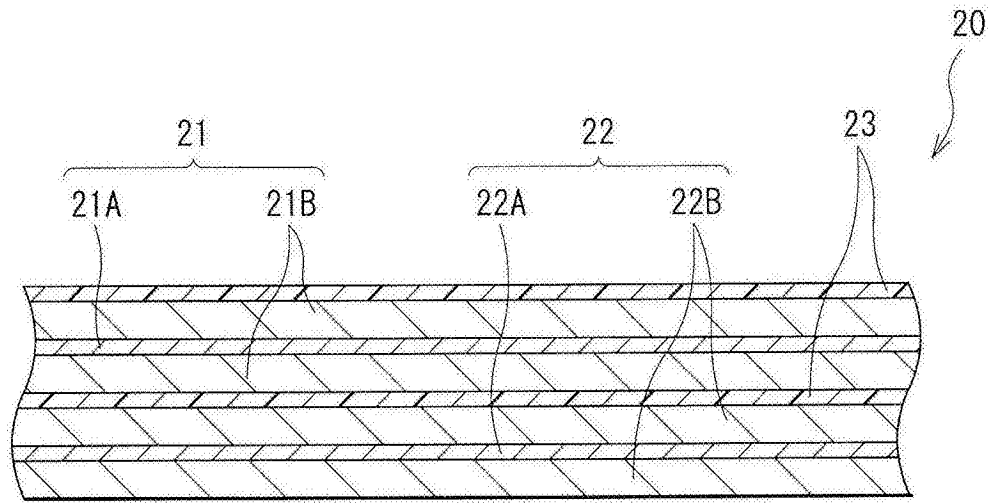


图6

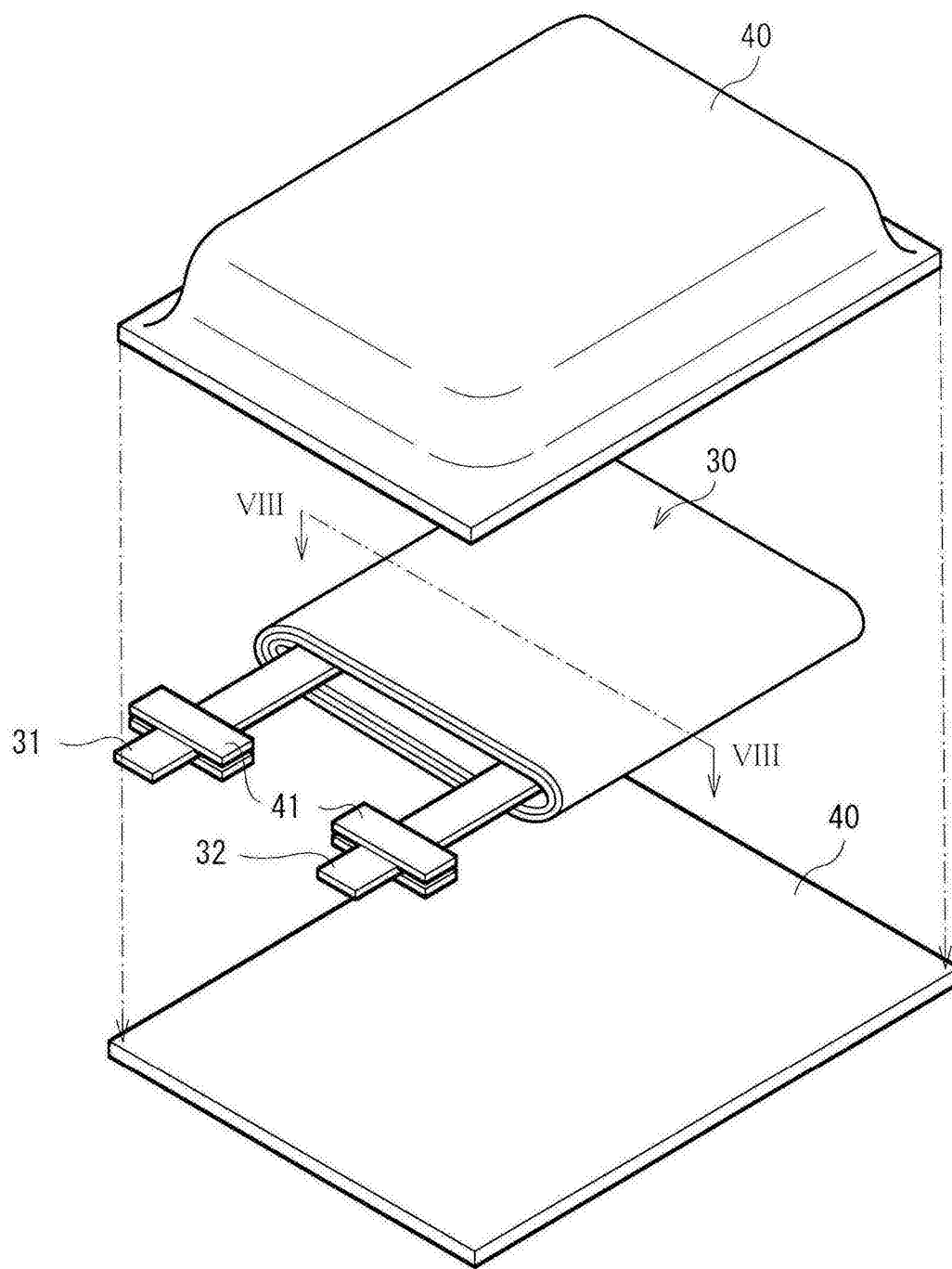


图7

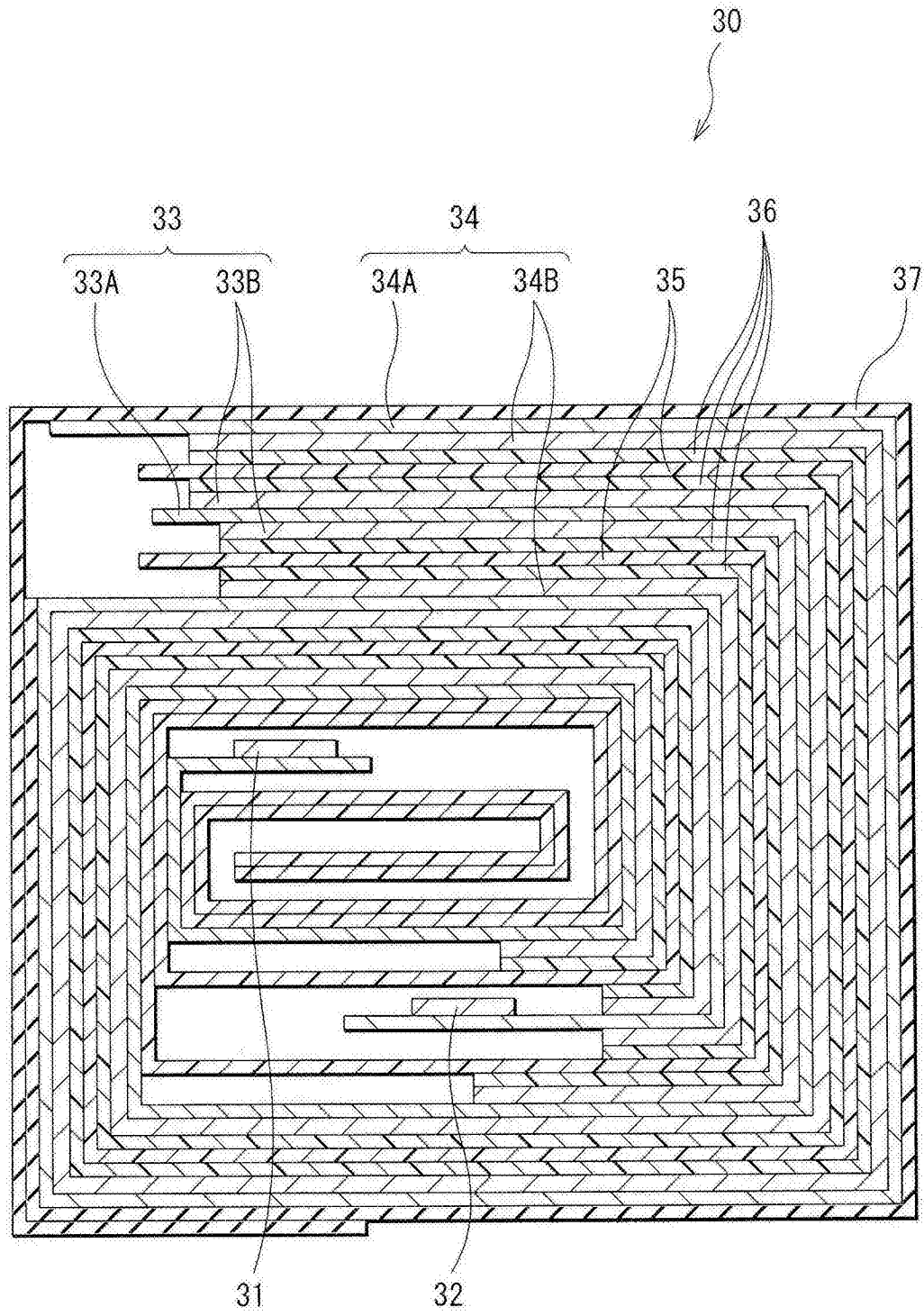


图8

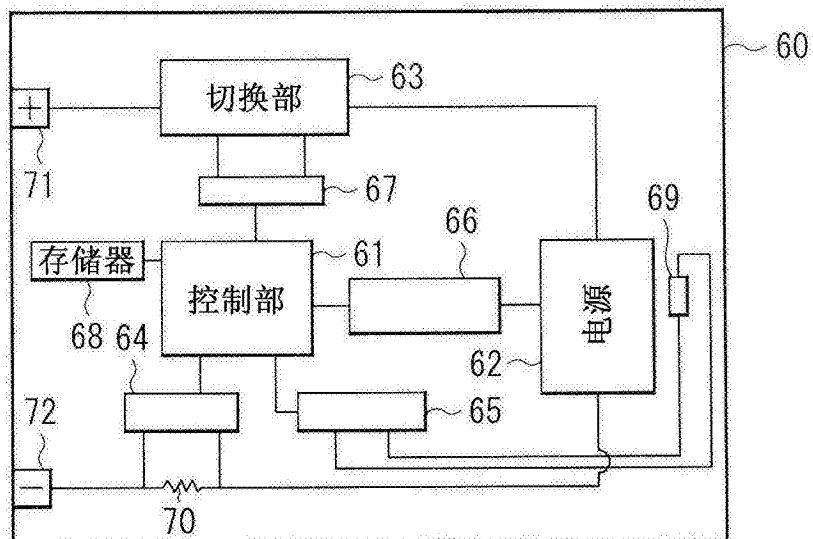


图9

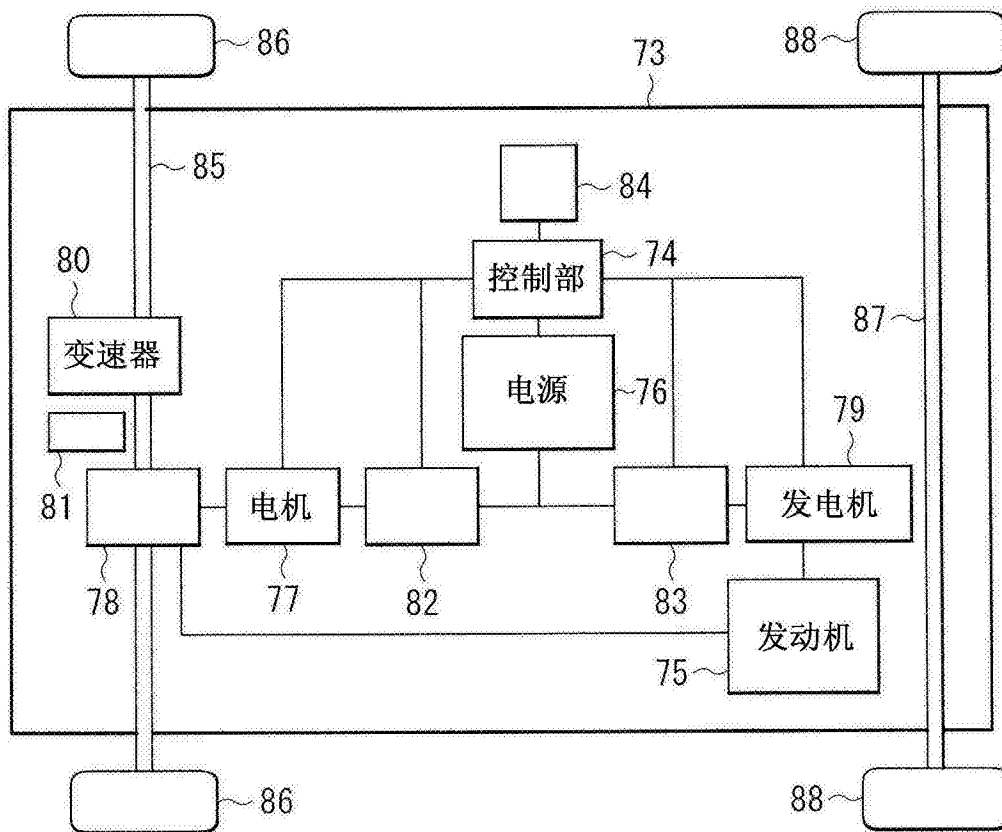


图10

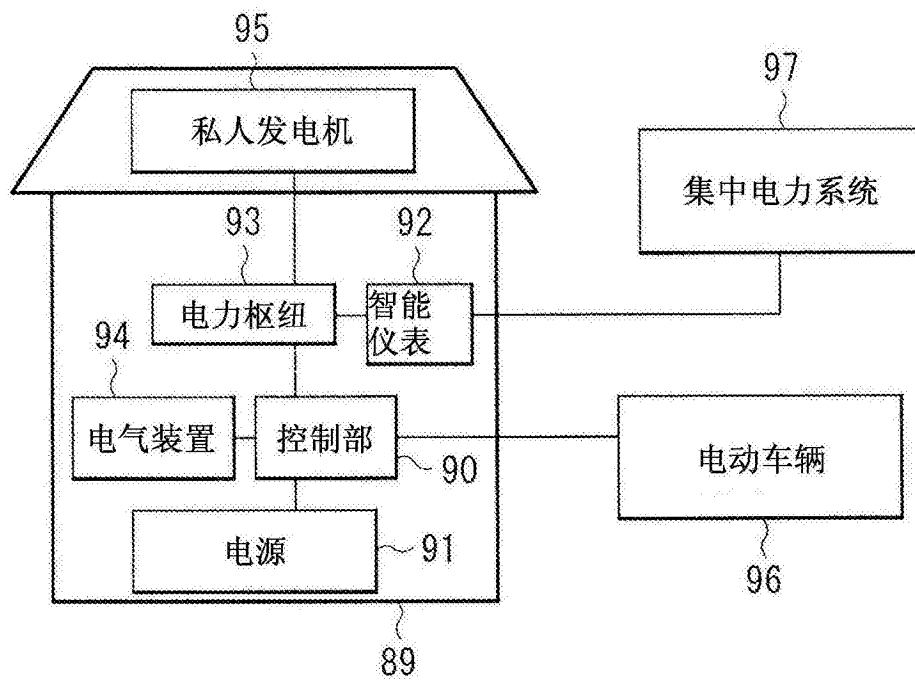


图11

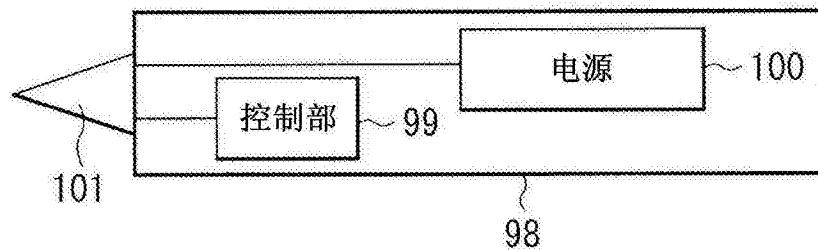


图12