



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410057801.8

[43] 公开日 2005 年 4 月 27 日

[11] 公开号 CN 1610176A

[22] 申请日 2004.8.18
[21] 申请号 200410057801.8
[30] 优先权
[32] 2003.8.21 [33] JP [31] 297067/2003
[71] 申请人 索尼株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 狩野岩太郎 津田果林

[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 1 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 电池
[57] 摘要

本发明提供一种能够改善充电－放电循环特性的电池，该电池包含螺旋缠绕的电极体，其中阴极和阳极与在其之间的隔板螺旋缠绕。阳极的容量包括：通过嵌入和脱出 Li 而获得的容量分量，及通过沉淀和溶解 Li 金属而获得的容量分量，并且表示为它们的总和。而且，阳极包括碳材料，其能够在使用波长为 5145nm 的氩激光的拉曼光谱分析中，获得范围是 1580cm⁻¹ 到 1620cm⁻¹ 的第一峰和范围是 1350cm⁻¹ 到 1370cm⁻¹ 的第二峰，并且具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6，此处第一峰的强度为 IA 和第二峰的强度为 IB。因而，锂金属的沉淀－溶解效率和充电－放电循环特性可以改善。

ISSN 1008-4274

1. 一种电池，其包含：

阴极；

5 阳极；和

电解液，

其中所述阳极的容量包括通过嵌入和脱出轻金属而获得的容量分量和通过沉淀和溶解轻金属而获得的容量分量，并且表示为它们的总和，且

10 该阳极包括碳材料，其能够在使用波长为 5145 nm 的氩激光的拉曼光谱分析中，获得范围是 1580 cm^{-1} 到 1620 cm^{-1} 的第一峰和范围是 1350 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} 的第二峰，并且该碳材料具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6，此处第一峰的强度为 IA 和第二峰的强度为 IB 。

2. 根据权利要求 1 的电池，其中所述第一峰基于石墨结构，所述第二峰基于无序结构。

15 3. 根据权利要求 1 的电池，其中所述无序结构至少存在于碳材料的表面上。

4. 根据权利要求 1 的电池，其中该碳材料包括：强度比 IB/IA 小于 0.25 的高度结晶层，及强度比 IB/IA 为 0.25 或以上的低度结晶层，该低度结晶层至少部分覆盖高度结晶层。

20 5. 根据权利要求 4 的电池，其中该低度结晶层形成于该高度结晶层的表面上。

6. 根据权利要求 1 的电池，其中所述阴极为锂复合氧化物。

电池

5

技术领域

本发明涉及一种电池，其包含阴极、阳极和电解液，其中阳极的容量包括：通过嵌入和脱出轻金属而获得的容量分量和通过沉淀和溶解轻金属而获得的容量分量，并且表示为它们的总和。

10

背景技术

由于电子器件的小型化，需要电池发展为更高的能量密度。可以获得高能量密度的二次电池的例子是锂离子二次电池，其使用了能够嵌入和脱出锂(Li)的材料，如碳材料，作为阳极。锂离子二次电池被设计成能够嵌入到阳极材料中的锂经常处在离子状态，因而能量密度高度依赖于能够嵌入到阳极材料中的锂离子数目。因此，在锂离子二次电池中，期望着当增加嵌入的锂离子量时，能量密度能够进一步提高。然而，嵌入的石墨的量，其被认为是能够最有效地嵌入和脱出锂离子的材料，被理论上限制在基于电量 372 mAh 每克，而且近来嵌入的石墨的量已接近于该极限。

另一个可以获得高能量密度的二次电池的例子是锂金属二次电池，其使用了锂金属作为阳极，并且仅利用锂金属的沉淀和溶解反应作为阳极反应。锂金属具有的理论电化学当量为 2054mAh/cm^3 ，这 2.5 倍于用于锂离子二次电池中的石墨的值，所以锂金属二次电池具有能够获得比锂离子二次电池高得多能量密度的潜力。许多研究者已经把研发瞄准在将锂金属二次电池推向实际使用上(例如，《锂电池》(Lithium Batteries)，Jean-Paul Gabano 编，学院出版社(Academic Press)，1983 年，伦敦，纽约)。然而，锂金属二次电池具有的问题是：当重复充电-放电循环时，出现放电容量大幅度的下降，从而难以将锂金属二次电池推向实际使用。出现放电容量下降是因为锂金属二次电池在其阳极使用锂金属的沉淀-溶解反应。出现下降被认为是因为沉淀的锂金属从电极上分离，或者与电解质溶液反应，从而锂金属二次电池被失活。

因此，有发明申请开发了一种新颖的二次电池，其中阳极的容量包括：通过嵌入和脱出锂的容量分量和通过沉淀和溶解锂金属的容量分量，并且表

示为它们的总和(参见国际申请 WO 01/22519)。在该二次电池中,能够嵌入和脱出锂离子的碳材料用作阳极,并且在充电期间,锂金属被沉淀在该碳材料的表面上。该二次电池允许改善充电-放电循环特性同时得到较高的能量密度。

- 5 然而,如同锂金属二次电池,该二次电池使用锂的沉淀-溶解反应,所以很好地防止锂金属从电极上分离或者与电解质溶液反应非常困难。因此,该二次电池具有的问题是:相对于锂离子二次电池,当重复充电-放电循环时,出现放电容量大幅度的下降。

10

发明内容

考虑到以上所述,本发明的一个目标是提供具有能够改善充电-放电循环特性的电池。

- 15 根据本发明的电池包含:阴极;阳极;和电解液,其中阳极的容量包括:通过嵌入和脱出轻金属而获得的容量分量和通过沉淀和溶解轻金属而获得的容量分量,并且表示为它们的总和,和阳极包括碳材料,其能够在使用波长为 5145 nm 的氩激光的拉曼光谱分析中,获得范围是 1580 cm^{-1} 到 1620 cm^{-1} 的第一峰和范围是 1350 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} 的第二峰,和碳材料具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6,此处第一峰强度为 IA 和第二峰强度为 IB 。

- 20 根据本发明的电池中,阳极包括碳材料,其能够在使用波长为 5145 nm 的氩激光的拉曼光谱分析中,获得范围是 1580 cm^{-1} 到 1620 cm^{-1} 的第一峰和范围是 1350 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} 的第二峰,和具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6,即,碳材料,其包括预定比例的石墨结构和无序结构,因而轻金属离子能够基于石墨结构充分地嵌入到阳极中,以及轻金属的沉淀能够基于无序结构而调节,并且轻金属与电解液的反应和轻金属与碳材料的分离可以被阻止,从而轻金属的沉淀-溶解效率,亦即,充电-放电效率可以改善。因此,获得更高的容量,和充电-放电循环特性得到改善。
- 25

本发明其他的和进一步的目标、特征和优点将从下述说明中更充分地显示出来。

30

附图说明

图 1 是根据本发明具体实施方式的二次电池的剖面图;

图 2 是图 1 显示的螺旋缠绕的电极体一部分的放大剖面图;

图 3 是本发明实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6 中形成的用于评价的单元电池的剖面图; 和

5 图 4 是显示根据本发明实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6 的充电-放电曲线图。

具体实施方式

下面将参照附图更详细地描述本发明的优选具体实施方式。

10 在根据本发明具体实施方式的二次电池中, 在充电期间, 锂离子沉淀为锂金属, 同时锂离子嵌入到阳极中, 在放电期间, 锂金属溶解同时锂离子从阳极脱出。图 1 示出了该二次电池的一个实例。图 1 所示的二次电池是所谓的圆柱型, 包括: 螺旋缠绕的电极体 20, 其包括在基本上空心的圆柱形电池罐 11 里, 与之间的隔板 23 螺旋缠绕的带状阴极 21 和带状阳极 22。电池罐
15 11 是由例如镀镍(Ni)的铁(Fe)制成。电池罐 11 的一端封闭, 其另一端开口。作为液态的电解质溶液注入到电池罐 11 中, 以使得隔板 23 充满该电解质溶液。而且, 布置一对绝缘板 12 和 13 以使得螺旋缠绕的电极体 20 被夹住, 使其与外围的弯曲表面垂直。

在电池罐 11 的开口端, 通过垫片 17 匝边安置着电池盖 14、安全阀门
20 机构 15 和布置在电池盖 14 内部的 PTC 装置(positive temperature coefficient device, 正温度系数装置)16, 电池罐 11 的内部被密封。电池盖 14 是由例如与电池罐 11 的材料制成。安全阀门机构 15 通过 PTC 装置与电池盖 14 电连接, 当由于内部短路或者外部施加的热, 电池的内部压力增加到高于特定程度时, 碟形板 15A 被抛出以使得电池盖 14 和螺旋缠绕的电极体 20 之间的连
25 接断开。当温度上升时, PTC 装置 16 通过增加的电阻来限制电流, 从而防止大电流产生异常的热。垫片 17 是由例如绝缘材料制成的, 并且其表面上涂有沥青。

例如, 中心栓 24 插入到螺旋缠绕的电极体 20 的中央。铝(Al)或类似物制成的阴极引线 25 连接着螺旋缠绕的电极体 20 的阴极 21, 并且镍或类似物
30 制成的阳极引线 26 连接着螺旋缠绕的电极体 20 的阳极 22。阴极引线 25 焊接着安全阀门机构 15 从而与电池盖 14 电连接, 阳极引线 26 与电池罐 11 焊

接和电连接。

图 2 示出了图 1 显示的螺旋缠绕的电极体一部分的放大剖面图。阴极 21 包括：例如，阴极集电体 21A，其具有相互面对的一对表面，和阴极混合层 21B，其被布置在阴极集电体 21A 的一面或两面。阴极集电体 21A 是由例如金属薄片如铝箔制成的。阴极混合层 21B 包括，例如，一种或两种或更多种能够嵌入和脱出轻金属锂的阴极材料。能够嵌入和脱出锂的阴极材料用作阴极活性材料。

能够嵌入和脱出锂的阴极材料，例如，含锂化合物如锂氧化物、锂硫化物、或插入化合物如锂是合适的。更具体地，为了得到更高能量密度，优选通式 Li_xMO_2 表示的锂复合氧化物或插入化合物如锂。在该式中，优选一种或更多种过渡金属作为 M，更具体地，优选至少一种选自钴(Co)、镍、锰(Mn)、铁、铝、钒(V)和钛(Ti)。x 的值依赖于电池的充电-放电状态，通常为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 。此外，因为能够获得更高的能量密度，优选具有尖晶石晶体结构的锰尖晶石(LiMn_2O_4)、具有橄榄石晶体结构的锂铁磷酸盐(LiFePO_4)，或者类似物。

阴极混合层 21B 包括：例如，电导体，必要时还可包括粘合剂。电导体的实例包括碳材料如石墨、炭黑和 ketjen 炭黑。除了碳材料之外，任何电导性的材料如金属材料或电导性的高分子量材料也可使用。作为电导体，可以使用一种或者包括两种或更多种选自它们的混合物。粘合剂的实例包括合成橡胶如苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶或乙烯丁二烯橡胶和高分子量材料如聚偏 1,1-二氟乙烯、和一种或者包括两种或更多种选自它们的混合物。

阳极 22 包括：例如，阳极集电体 22A，其具有相互面对的一对表面，和阳极混合层 22B，其被布置在阳极集电体 22A 的一面或两面。阳极集电体 22A 是由例如金属薄片如铜(Cu)箔、镍箔或不锈钢箔制成。

阳极混合层 22B 包括：一种或两种或更多种能够嵌入和脱出轻金属锂的阳极材料，必要时还可包括例如，与包括在阴极混合层 21B 中一样的粘合剂。能够嵌入和脱出锂的阳极材料用作阳极活性材料，以及在充电期间，锂金属沉淀的基础材料。

在本说明中，嵌入和脱出轻金属意味着轻金属离子是电化学地嵌入和脱出而没有损失它们的离子性。它不但包括嵌入的锂金属处于理想离子状态的情形，也包括嵌入的锂金属不处于理想离子状态的情形。这些情形包括：例

如,通过电化学将轻金属插入到石墨中的嵌入;而且,嵌入轻金属到包括金属间化合物的合金中的情形,或者包括通过形成合金嵌入轻金属。

在具体实施方式中,能够嵌入和脱出锂的阳极材料包括碳材料,其能够在使用波长为 5145 nm 的氩激光的拉曼光谱分析中,获得 1580 cm^{-1} 到 1620 cm^{-1} 的第一峰和 1350 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} 的第二峰,和具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6,此处第一峰强度为 IA 和第二峰强度为 IB。第一峰被称为 G-带,其来自于石墨结构,第二峰被称为 D-带,其来自于无序结构。换言之,碳材料具有预定比例的石墨结构和无序结构。

在包括所述碳材料的二次电池中,锂离子能够基于石墨结构充分地嵌入到阳极 22 中,锂金属的沉淀能够基于无序结构而调节,从而锂金属与电解液的反应和锂金属与碳材料的分离可以被阻止,从而锂金属的沉淀-溶解效率,亦即,充电-放电效率可以改善。而且,碳材料的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6,使得可以充分地获得所述效果。

因为锂金属的沉淀可以充分地调节,无序结构优选地存在于至少一部分碳材料的表面。作为所述的碳材料,所提及的有:包括强度比 IB/IA 低于 0.25 高度结晶层的碳材料,和强度比 IB/IA 为 0.25 或更高的低度结晶层的碳材料,至少一部分高度结晶层被其覆盖,以及整体具有平均强度比 IB/IA 为 0.25 或更高的碳材料。更具体地为,碳材料,其中当成为高度结晶的天然石墨颗粒的表面被碳前体覆盖后(该碳前体溶解于溶剂并被溶剂稀释),它们在惰性气氛下、不至于石墨化的温度下烧制,例如, 700°C 到 2800°C 的温度,从而形成所提及的低度结晶层。

作为碳前体可以使用:例如,煤焦油沥青(coal tar pitch),从软沥青到硬沥青;碳衍生的重油,如煤液化油;直馏重油如沥青质(asphaltene);石油衍生的重油,如裂解重油,例如,热裂解原油的副产物石脑油焦油、石脑油或类似物;热处理的沥青,其可通过热处理裂解的重油获得,该重油如乙烯焦油沥青、流体催化裂解(Fluid catalytic cracking, FCC)倾析油或者 Ashland 沥青。而且,可以使用:乙烯基的大分子如聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯缩丁醛或聚乙烯醇;取代的酚醛树脂如 3-甲基酚醛树脂或 3,5-二甲基酚醛树脂;芳香烃类如萘、十环烯或蒽;环氮化合物如吩嗪或吡啶;和环硫化合物如噻吩。而且可以使用:天然大分子如纤维素;无环乙烯基树脂如聚偏氯乙烯或聚丙烯腈;芳香基大分子如聚亚苯基;热固性树脂如糠醇树脂、酚醛

树脂或酰亚胺树脂；或热固性树脂材料如糠醇。

作为至少一部分表面具有无序结构的碳材料，除了上述材料外，还有人造石墨如介晶碳(meso-carbon)微珠。

除了上述碳材料外，阳极混合层 22B 还可以包括其它任何能够嵌入和脱出锂的阳极材料。作为阳极材料，可以提及强度比 IB/IA 小于 0.25 或大于 0.6 的碳材料。而且，所提及的为能够与锂形成合金的金属元素或非金属元素，或金属元素或非金属元素的合金，或金属元素或非金属元素的化合物。优选它们是由于可获得高能量密度。在本说明中，合金不但意味着包括两种或更多种金属元素的合金，而且是指包括一种或更多种金属元素与一种或更多种非金属元素的合金。作为合金的组合物、所提及的是固溶体、低共熔物(eutectic)(低共熔混合物)、金属间化合物或者两种或更多种选自它们的共存物。

能够与锂形成合金的金属元素或非金属元素的实例包括：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)。作为其合金或化合物，例如，所提及的有化学式 $Ma_s Mb_t$ 所代表的合金或化合物。在该化学式中，Ma 表示至少一种选自能够与锂形成合金的金属元素或非金属元素，Mb 表示至少一种选自除 Ma 以外的元素，而且，s 和 t 的值为 $s > 0$ 和 $t \geq 0$ 。

它们之中，优选长式元素周期表中 14 族的金属元素和 14 族的非金属元素、或其合金或其化合物，更加优选硅或锡、或其合金或其化合物。它们可以具有晶体结构或无定形结构。

该合金或化合物的特定实例包括 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($0 < v \leq 2$)、SnO_w($0 < w \leq 2$)、SnSiO₃、LiSiO、LiSnO 等。

而且，在该二次电池中，充电期间，在开路电压(即，电池电压)比过载电压(overcharge)低的地点，锂金属在阳极 22 上开始沉淀。换言之，当开路电压比过载电压低的状态下，锂金属沉淀在阳极 22 上，这样阳极 22 的容量包括：通过嵌入和脱出轻金属而获得的容量分量和通过沉淀和溶解轻金属而获得的容量分量，并且表示为它们的总和。因此，在该二次电池中，所有能够嵌入和脱出锂和锂金属的阳极材料具有作为阳极活性材料的作用，并且当

锂金属沉淀时，能够嵌入和脱出锂的阳极材料是基体材料。

过载电压是指当电池过度充电时的开路电压，并且指示，例如，比“全充满”的电池开路电压高的电压，所述“全充满”的电池在“锂二次电池的安全组件指南”(SBA G1101)中描述和定义，该指南为日本存储电池工业联合会(日本电池协会)制订。换言之，过载电压指示了比充电后的开路电压更高的电压，该充电是通过使用当每个电池普通容量测定后的充电方法、标准充电方法或推荐的充电方法。更具体地，该二次电池是全充满的，例如，开路电压为 4.2V，并且锂金属沉淀在阳极材料的表面，该阳极材料在开路电压从 0 V 到 4.2 V 的某部分内，能够嵌入和脱出锂。

10 因此，在该二次电池中，可以获得更高的能量密度，并且因为以下理由，充电-放电循环特性和高速充电特性可以得到改善。该二次电池与通常的使用锂金属或锂合金作为阳极的锂金属二次电池，在锂金属沉淀在阳极 22 上是等同的。然而，在该二次电池中，锂金属沉淀在能够嵌入和脱出锂的阳极材料上，因而该二次电池被认为具有下述的优点。

15 第一，在通常的锂金属二次电池中，难以均匀地沉淀锂金属，导致了充电-放电循环特性的降低；然而，能够嵌入和脱出锂的阳极材料通常具有大的表面积，因此在该二次电池中，锂金属可以均匀地沉淀。第二，在通常的锂金属二次电池中，依据锂金属沉淀和溶解的体积变化大，也会导致充电-放电循环特性的降低；然而，在该二次电池中，锂金属沉淀在能够嵌入和脱出锂的阳极材料的间隙之间，所以体积的变化小。第三，在通常的锂金属二次电池中，沉淀和溶解的锂金属越多，上述问题变得越大；然而，在该二次电池中，通过能够嵌入和脱出锂的阳极材料嵌入和脱出锂，有助于充电-放电容量，所以尽管电池容量大，沉淀和溶解的锂金属量小。第四，当通常的锂金属二次电池快速充电时，锂金属会更加不均匀地沉淀，所以充电-放电循环特性被进一步降低；然而，在该二次电池中，初始充电时，锂被嵌入到能够嵌入和脱出锂的阳极材料中，所以该二次电池能够快速充电。

25 为了更加有效地获得这些优点，例如，优选在开路电压变成过载电压之前处于最大电压，沉淀在阳极 22 上的锂金属最大容量是 0.05 倍到 3.0 倍能够嵌入和脱出锂的阳极材料的充电容量。当锂金属的沉淀量太大时，将发生在通常的锂金属二次电池中出现的同样问题，当量太小时，充电-放电容量不会充分地增加。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 150 mAh/g 或更多。嵌入和脱出锂的能力越大,相应的锂金属的沉淀量变得越小。另外,当该电池的阳极由作为阳极活性材料的阳极材料制成,并且锂金属作为对电极被恒流恒压方法充电直到达到 0 V 时,阳极材料的充电容量受到电量的决定。例如,当电池依序通过恒流方法放电 10 小时或更多直到达到 2.5 V 时,阳极材料的放电容量受电量的决定。

隔板 23 隔离在阴极 21 和阳极 22 之间以通过锂离子,同时阻止由于阴极 21 和阳极 22 接触的电流短路。隔板 23 是由以下制成:例如,合成树脂的多孔膜如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯,或多孔陶瓷膜。该隔板 23 可以具有两种或更多种层压多孔膜的结构。在它们之中,优选使用聚烯烃制成的多孔膜,因为通过使用多孔膜,短路可以被有效地阻止,并且电池安全性可以通过关闭效果(shutdown effect)得到改善。更具体地,聚乙烯能够在 100°C 到 160°C 获得关闭效果,并且具有电化学稳定的优势,所以聚乙烯优选用作隔板 23 的材料。而且,聚丙烯也优选使用,并且可以使用任何其他通过与聚乙烯或聚丙烯共聚或共混而电化学稳定的树脂。

使隔板 23 饱和的电解质溶液包括液体溶剂,例如,非水溶性溶剂如有机溶剂,和溶解在非水溶性溶剂中的电解质盐,并且,如果有必要,包括添加剂。该液态非水溶性溶剂由以下制成,例如,特性粘度为 10.0 mPa·s 或更低的非水溶性化合物。可以使用其中溶解有电解质盐的、特性粘度为 10.0 mPa·s 或更低的非水溶性溶剂,在多种非水溶性化合物混合形成溶剂的情形下,该化合物混合的溶剂可以具有的特性粘度为 10.0 mPa·s 或更低。作为这种非水溶性溶剂,期望使用的混合溶剂包括相对高介电常数作为主要溶剂的一种或两种或更多种高介电常数溶剂,和一种或两种或更多种低粘度溶剂。

高介电常数溶剂的实例包括:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、和戊内酯。低粘度溶剂的实例包括:具有对称结构的无环碳酸酯如碳酸二乙酯或碳酸二甲酯,具有非对称结构的无环碳酸酯如碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯,羧酸酯如丙酸甲酯或丙酸乙酯,和磷酸酯如磷酸三甲酯或磷酸三乙酯。

并且,因为电池特性能够改善,除了高介电常数溶剂和低粘度溶剂外,非水溶性溶剂优选包括碳酸亚乙烯基酯、碳酸三氟亚丙烯基酯、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、2,4-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚等。而且,它们

在非水溶性溶剂中的含量优选为 40 体积%或更低, 更加优选 20 体积%或更低。

锂盐的实例包括 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 和 LiBr , 可以使用选自它们
5 的一种或包括两种或多种的混合物。当使用包括两种或多种的混合物时, LiPF_6 优选用作主要成分, 因为 LiPF_6 具有高导电性和优越的氧化稳定性。

锂盐在溶剂中的含量(浓度)优选为 0.5 mol/kg 到 3.0 mol/kg。当含量超过该范围时, 由于离子传导性极大的下降, 可能不会获得充足的电池特性。

可以使用凝胶电解液代替电解质溶液, 该凝胶电解液中高分子化合物固
10 定电解质溶液, 该电解质溶液的成分(即, 液态溶剂和电解质盐)如上所述。高分子化合物的实例包括: 聚丙烯腈, 聚偏氟乙烯, 聚偏氟乙烯和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, 聚乙基乙酸酯, 聚乙烯醇, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚丙烯酸, 聚
15 甲基丙烯酸, 苯乙烯-丁二烯橡胶, 丁腈橡胶, 聚苯乙烯和聚碳酸酯。特别地, 按照电化学稳定性, 优选具有如下结构的高分子化合物: 聚丙烯腈, 聚偏氟乙烯, 聚六氟丙烯或聚环氧乙烷。加入到电解质溶液中的高分子化合物的量依据它们之间的相容性而变化; 然而, 高分子化合物的量通常优选等于 5 质量%到 50 质量%, 按照电解质溶液的质量计。

二次电池可以通过例如以下的步骤制造。

20 首先, 例如, 混合能够嵌入和脱出锂的阴极材料、电导体和粘合剂以制备阴极混合物, 该阴极混合物分散到如 N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中制成阴极混合物浆。当该阴极混合物浆敷涂到阴极集电体 21A 上后, 干燥, 通过模压形成阴极混合物层 21B, 从而形成阴极 21。

接着, 例如, 混合能够嵌入和脱出锂的阳极材料和粘合剂以制备阳极混
25 合物, 该阳极混合物分散到如 N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中制成阳极混合物浆。当该阳极混合物浆敷涂到阳极集电体 22A 上后, 干燥, 通过模压形成阳极混合物层 22B, 从而形成阳极 22。

然后, 阴极引线 25 通过缠绕等连接到阴极集电体 21A 上, 阳极引线 26 通过缠绕等连接到阳极集电体 22A 上。之后, 例如, 螺旋缠绕包括阴极 21、
30 阳极 22 和之间的隔板 23 的层压物, 阴极引线 25 的端部焊接到安全阀门机构 15 上, 阳极引线 26 的端部焊接到电池罐 11 上。接着, 螺旋缠绕的包括

5 阴极 21 和阳极 22 的层压物被夹在一对绝缘板 12 和 13 之间，这样螺旋缠绕的层压物被装入到电池罐 11 中。当螺旋缠绕的包括阴极 21 和阳极 22 的层压物被装入到电池罐 11 中后，隔板 23 被电解液饱和。之后，在电池罐 11 的开口端，通过垫片 17 匝边安装电池盖 14、安全阀门机构 15 和 PTC 装置 16。从而形成如图 1 所示的二次电池。

在该二次电池中，当进行充电时，锂离子从阴极混合物层 21B 脱出，并通过饱和了隔板 23 的电解液嵌入到阳极混合物层 22B 中，该阳极混合物层 22B 包括能够嵌入和脱出锂的阳极材料。当充电继续进行，在开路电压比过载电压低的阶段，充电容量超过能够嵌入和脱出锂的阳极材料的充电容量，这样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，锂金属在阳极 22 上持续沉淀，直到充电完成。因而，例如，当石墨用作能够嵌入和脱出锂的阳极材料，阳极混合物层 22B 的颜色从黑色变为金色，接着变为银色。

15 此时，碳材料的强度比 IB/IA 为 0.25 或更高，该碳材料包括在作为能够嵌入和脱出锂的阳极材料的阳极混合物层 22 中。这样锂金属的沉淀被调节，作为结果，锂金属和电解液之间的反应和锂金属与碳材料的分离被阻止。

接着，当进行放电时，首先，沉淀在阳极 22 上的锂金属作为离子流出，并通过饱和了隔板 23 的电解液嵌入到阴极混合物层 21B 中。当放电继续进行，嵌入到阳极混合物层 22B 的、能够嵌入和脱出锂的阳极材料中的锂离子被脱出，并通过电解液被嵌入到阴极混合物层 21B 中。因此，在该二次电池中，常用锂二次电池和锂离子二次电池的特性，即，更高的能量密度和更好的充电-放电循环特性可以被获得。

25 因此，在本具体实施方式中，阳极 22 包括碳材料，其能够在使用波长为 5145 nm 的氩激光的拉曼光谱分析中，获得范围是 1580 cm^{-1} 到 1620 cm^{-1} 的第一峰和范围是 1350 cm^{-1} 到 1370 cm^{-1} 的第二峰，和具有的第一峰和第二峰之间的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6；即，碳材料，其包括预定比例的石墨结构和无序结构，因而锂离子能够基于石墨结构充分地嵌入到阳极 22 中，以及锂金属的沉淀能够基于无序结构而调节，因而锂金属与电解液的反应和锂金属与碳材料的分离可以被阻止，并且锂金属的沉淀-溶解效率，亦即，30 充电-放电效率可以改善。因此，可以获得更高的容量，和可以改善充电-放电循环特性。

实施例

下面将进一步详细描述本发明特定的实施例。

实施例 1-1 到 1-3

形成了如图 1 所示的圆柱型二次电池。首先，碳酸锂(Li₂CO₃)和碳酸钴
5 (CoCO₃)按照 Li₂CO₃: CoCO₃ = 0.5 : 1(摩尔比)的比例混合，该混合物在 900℃
下空气中灼烧 5 小时，得到锂钴复合氧化物(LiCoO₂)。所得的锂钴复合氧化
物用 X-射线衍射测量时，衍射图与 JCPDS 文件中列出的 LiCoO₂ 的峰非常吻
合。接着，该锂钴复合氧化物被研磨成粉末以形成阴极活性材料，通过激光
衍射法测得 50%累积尺寸的颗粒直径为 15 μm。

10 然后，95 质量%的锂钴复合氧化物粉末和 5 质量%的碳酸锂粉末混合以
制备混合物，接着 94 质量%的该混合物、3 质量%的作为电导体的 ketjen 碳
黑和作为粘合剂的 3 质量%的聚偏氟乙烯混合以制备阴极混合物。然后，该
阴极混合物分散到作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中制成糊状的阴极混合物
浆。在该阴极混合物浆被均匀地敷涂在阴极集电体 21A 的两面后，该阴极集
15 电体由厚度为 20 μm 的带状铝箔制成，干燥，通过模压形成阴极混合物层
21B，从而形成总厚度为 150 μm 的阴极 21。

并且，混合 90 质量%的碳材料粉末作为阳极活性材料和 10 质量%的聚
偏氟乙烯作为粘合剂，以制备阳极混合物。在实施例 1-1 到 1-3 中，使用具
有表 1 所示的上述强度比 IB/IA 的人造石墨粉末作为碳材料。

20

表 1

	IB/IA	初始放电容量	放电容量保持率(%)
实施例 1-1	0.25	1221	88
实施例 1-2	0.4	1218	88
实施例 1-3	0.6	1215	89
对比例 1-1	0.1	1220	63
对比例 1-2	0.2	1220	71
对比例 1-3	0.7	1180	82

25

然后，该阳极混合物分散到作为溶剂的 N-甲基-2-吡咯烷酮中制成糊状
的阳极混合物浆。在该阳极混合物浆被均匀地敷涂在阳极集电体 22A 的两面
后，该阳极集电体由厚度为 15 μm 的带状铝箔制成，干燥，通过模压形成阳
极混合物层 22B，从而形成总厚度为 160 μm 的阳极 22。阴极 21 和阳极 22
的对立表面的容量比为阴极容量 : 阳极容量 = 130 : 100。

当阴极 21 和阳极 22 形成后,隔板 23 被布置在阴极 21 和阳极 22 之间,该隔板由拉伸的多微孔聚乙烯膜制成。包括按照阳极 22、隔板 23、阴极 21 和隔板 23 顺序的层压物被螺旋缠绕,以形成凝胶辊形式的螺旋缠绕的电极体 20,其外直径为 14 mm。

- 5 然后,螺旋缠绕的电极体 20 安放到镀镍的铁制成的电池罐 11 中。此时,绝缘板 12 和 13 布置在该螺旋缠绕的电极体 20 的上面和底面。接着,从阴极集电体 21A 中抽出由铝制成的阴极引线 25,其将被焊接到安全阀门机构 15 上;从阳极集电体 22A 中抽出由镍制成的阳极引线 26,其将被焊接到电池罐 11 上。接着,电解质溶液通过减压法注入到电池罐 11 中,作为电解质溶液,使用的是包括相同体积的碳酸亚乙酯和二甲基碳酸酯的混合溶剂,其中 LiPF_6 的含量为 1.5 mol/dm^3 。

作为与实施例 1-1 到 1-3 对应的对比例 1-1 到 1-3,二次电池按照实施例 1-1 到 1-3 的情形形成,不同之处是,每个对比例 1-1 到 1-3 使用表 1 所示的上述强度比 IB/IA 的人造石墨粉末作为碳材料。

- 15 进行实施例 1-1 到 1-3 和对比例 1-1 到 1-3 充电-放电测试,以测定它们的初始放电容量和它们的放电容量保持比率。此时,二次电池在 1200 mA 的恒流下充电直到电池电压达到 4.2 V,接着在 4.2 V 的恒压下充电直到总的充电时间达到 4 小时。该二次电池在 1200 mA 的恒流下放电直到电池电压达到 2.75 V。放电容量保持比率按照第 100 次循环的放电容量与第一次放电的放电容量(初始放电容量)的比测定。即,(第 100 次循环的放电容量/第一次放电的放电容量) $\times 100$ 。结果如表 1 所示。

从表 1 中可以看出实施例 1-1 到 1-3 中,放电容量保持比率相对于对比例 1-1 到 1-3 得到改善。而且,实施例 1-1 到 1-3 的二次电池具有较高的放电容量,即 1200 mAh 或更多。

- 25 换言之,可以发现当阳极 22 包括强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6 的碳材料时,可以获得较高的容量,并且充电-放电循环特性得以改善。

实施例 2-1 到 2-6

- 30 二次电池按照实施例 1-1 到 1-3 的情形形成,不同之处在于,作为碳材料使用的是,通过煤焦油沥青覆盖天然石墨颗粒、接着在惰性气氛中 1200°C 的温度下烧制形成的碳材料。在实施例 2-1 到 2-3 中,使用的天然石墨颗粒

- 强度比 IB/IA 为 0.1。在实施例 2-4 到 2-6 中,使用的天然石墨颗粒强度比 IB/IA 为 0.2。实施例 2-1 到 2-6 中碳材料的强度比 IB/IA 的变化如表 2 或表 3 所示。并且,作为与实施例 2-1 到 2-3 对应的对比例 2-1 到 2-2,二次电池按照实施例 2-1 到 2-3 的情形形成,不同之处是,碳材料的强度比 IB/IA 按照表 2 所示变化。而且,作为与实施例 2-4 到 2-6 对应的对比例 2-3,二次电池按照实施例 2-4 到 2-6 的情形形成,不同之处是,碳材料的强度比 IB/IA 按照表 3 所示变化。

表 2

	IB/IA		初始放电容量	放电容量保持率(%)
	覆盖前(天然石墨颗粒)	覆盖后		
实施例 2-1	0.1	0.25	1222	88
实施例 2-2	0.1	0.4	1222	89
实施例 2-3	0.1	0.6	1220	88
对比例 1-1	0.1	未覆盖	1220	63
对比例 2-1	0.1	0.2	1221	68
对比例 2-2	0.1	0.7	1210	82

10

表 3

	IB/IA		初始放电容量	放电容量保持率(%)
	覆盖前(天然石墨颗粒)	覆盖后		
实施例 2-4	0.2	0.25	1220	88
实施例 2-5	0.2	0.4	1221	89
实施例 2-6	0.2	0.6	1221	88
对比例 1-2	0.2	未覆盖	1220	71
对比例 2-3	0.2	0.7	1205	82

按照实施例 1-1 到 1-3 中情形,测定实施例 2-1 到 2-6 和对比例 2-1 到 2-3 的二次电池的初始放电容量和放电容量保持比率。其结果与对比例 1-1 和 1-2 的结果一并显示在表 2 和表 3 中。

- 15 从表 2 和表 3 可以看出实施例 2-1 到 2-6 中,放电容量保持比率相对于对比例 1-1, 1-2, 和 2-1 到 2-3 得到改善。而且,实施例 2-1 到 2-6 的二次电池具有较高的放电容量,即 1200 mAh 或更多。

换言之,可以发现即使当阳极 22 包括的碳材料包括强度比 IB/IA 小于 0.25 的高度结晶层,和强度比 IB/IA 为 0.25 或更高的低度结晶层,其覆盖高
20 度结晶层时,充电-放电循环特性可以改善。

实施例 3-1 到 3-9

对于每个实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6, 包括碳材料的阳极用在图 3 所示的所谓的硬币单元中进行评估。该用于评估的单元包括层压物, 其包括: 之间存在隔板 35 的在包装罐 31 中的阳极 32 和在包装杯 33 中的锂金属板 34, 以及注入的电解质溶液使得隔板 35 被电解质溶液饱和。

首先, 在阳极集电体 32A 上形成阳极混合层 32B, 此时, 阳极混合层 32B 按照实施例 1-1 到 1-3 和 2-1 到 2-6 的情形形成, 不同之处在于, 使用的阳极活性材料分别如下: 与实施例 1-1 到 1-3 中相同的碳材料粉末用于实施例 3-1 到 3-3, 与实施例 2-1 到 2-6 中相同的碳材料粉末用于实施例 3-4 到 3-9, 与对比例 1-1 到 1-3 中相同的碳材料粉末用于对比例 3-1 到 3-3。接下来, 其上形成阳极混合层 32B 的阳极集电体 32A 被切割成直径为 15 mm 的环形, 以形成总厚度为 80 μm 的阳极 32。

然后, 隔板 35 放置在包装杯 33 上, 其上卷曲着锂金属板 34, 在隔板 35 上注入电解质溶液, 含有阳极 32 的包装罐 31 放在包装杯 33 上。之后, 包装杯 33 和包装罐 31 的外围部分用垫片 36 匝边。拉制工艺形成的不锈钢板可以作为包装罐 31 和包装杯 33; 厚度 25 μm 和孔隙率为 35% 的多孔聚乙烯膜用作隔板 35; 聚丙烯树脂制成的垫片用作垫片 36。作为电解质溶液, 使用的是包括相同体积的碳酸亚乙酯和二甲基碳酸酯的混合溶剂, 其中 LiPF_6 的含量为 1.5 mol/dm^3 。用于评估的单元直径为 20 mm 和高 2.5 mm。

阳极 32 的特性按照如下步骤评估。充电-放电测试在所形成的单元中进行, 以嵌入和沉淀锂到阳极 32 之中/之上, 及从阳极 32 中脱出和溶解锂。在阳极 32 之中嵌入锂和在阳极 32 之上沉淀锂, 即为, 恒流下进行阳极 32 的充电和评估单元的放电。更特别地, 用 1 mA 的电流通过阳极 32 直到石墨电极的充电容量达到 600 mAh/cm^3 。从阳极 32 中脱出和溶解锂, 即为, 恒流下进行阳极 32 的放电和评估单元的充电。更特别地, 用 1 mA 的电流通过阳极 32 直到相对于锂金属板 34 的最终电压为 1.5 V。结果, 在实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6 中, 获得如图 4 所示的充电-放电曲线。

在图 4 中, 阳极 32 的充电曲线(评估单元的放电曲线)的 A1 区域, 阳极 32 的放电曲线(评估单元的充电曲线)的 A2 区域, 阳极 32 的充电曲线(评估单元的放电曲线)的 B1 区域, 和阳极 32 的放电曲线(评估单元的充电曲线)的 B2 区域, 分别对应于, “在碳材料上的锂金属沉淀反应”, “在碳材料上的

锂金属溶解反应”，“在碳材料上的锂金属嵌入反应”和“在碳材料上的锂金属脱出反应”。换言之，在实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6 的评估单元中，可以确认：阳极 32 的容量包括，通过嵌入和脱出锂的容量分量和通过沉淀和溶解锂的容量分量，并且表示为它们的总和。

5 并且，在每个实施例 3-1 到 3-9 和对比例 3-1 到 3-6 的评估单元中，充电-放电效率(沉淀-溶解效率)从作为锂金属充电-放电效率的充电-放电曲线中测定，其等于(基于锂金属溶解反应的容量)/(基于锂金属沉淀反应的容量)×100。结果如表 4 到 6 所示。

表 4

	IB/IA	初始锂金属充电-放电效率(%)
实施例 3-1	0.25	94
实施例 3-2	0.4	94
实施例 3-3	0.6	93
对比例 3-1	0.1	87
对比例 3-2	0.2	88
对比例 3-3	0.7	90

10

表 5

	IB/IA		初始锂金属充电-放电效率(%)
	覆盖前(天然石墨颗粒)	覆盖后	
实施例 3-4	0.1	0.25	94
实施例 3-5	0.1	0.4	94
实施例 3-6	0.1	0.6	93
对比例 3-1	0.1	未覆盖	87
对比例 3-4	0.1	0.2	88
对比例 3-5	0.1	0.7	90

表 6

	IB/IA		初始锂金属充电-放电效率(%)
	覆盖前(天然石墨颗粒)	覆盖后	
实施例 3-7	0.1	0.25	94
实施例 3-8	0.1	0.4	94
实施例 3-9	0.1	0.6	93
对比例 3-2	0.1	未覆盖	88
对比例 3-6	0.1	0.7	90

15 从表 4 到 6 中可以看出：作为趋势，随着强度比 IB/IA 的增大，锂金属的充电-放电效率增大到最大值，接着下降。并且，实施例 3-1 到 3-9，其中

碳材料的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6, 锂金属的充电-放电效率可以高于 90%。换言之, 发现了电池, 当使用的碳材料的强度比 IB/IA 为 0.25 到 0.6 时, 其中阳极 32 的容量包括, 通过嵌入和脱出锂的容量分量和通过沉淀和溶解锂的容量分量, 并且表示为它们的总和, 锂金属的充电-放电效率可以改善, 从而电池的充电-放电效率可以改善。

虽然参照具体实施方式和实施例描述本发明, 但本发明并不具体限制于此, 并且可以有各种变化。例如, 在具体实施方式和实施例中, 描述了锂作为轻金属使用; 然而, 本发明可以用在其他以下情形: 任何长式元素周期表中第 1 族的元素如钠(Na)或钾(K), 长式元素周期表中长表格的第 2 族的元素如镁或钙(Ca), 任何其他轻金属如铝、锂或其合金。从而可以获得同样的效果。在此情形下, 能构嵌入和脱出轻金属的阳极材料、阴极材料、非水溶性溶剂等依据所使用的轻金属而选择。

然而, 锂或包括锂的合金优选用作轻金属, 因为目前实际使用的锂离子二次电池的电压相容性高。而且, 当包括锂的合金用作轻金属时, 电极中可以含有能够与锂形成合金的材料, 从而在沉淀期间形成合金。

而且, 在具体实施方式和实施例中, 描述了使用电解质溶液或固体电解液类的凝胶电解液; 然而, 可以使用任何其他的电解液。电解液的实例包括: 离子传导性的无机化合物与电解质溶液的混合物, 该无机化合物如, 离子传导性陶瓷、离子传导性玻璃或离子晶体; 离子传导性的无机化合物与电解液凝胶的混合物, 或离子传导性的无机化合物与固体高分子电解液的混合物, 其通过分散电解质盐于具有离子传导性的高分子化合物形成。

并且, 在具体实施方式和实施例中, 二次电池的结构参照一些实例描述; 然而, 本发明适用于任何其他结构的电池中。例如, 在具体实施方式和实施例中, 描述了圆柱型或硬币型的二次电池; 然而, 本发明适用于纽扣形、棱柱形等的二次电池。另外, 本发明不但适用于二次电池而且适用于一次电池。

明显地, 本发明可能在上述教导下具有很多调整 and 变化。因而应当理解在所附权利要求的范围内, 本发明可以按照特定描述之外的其他方式实行。

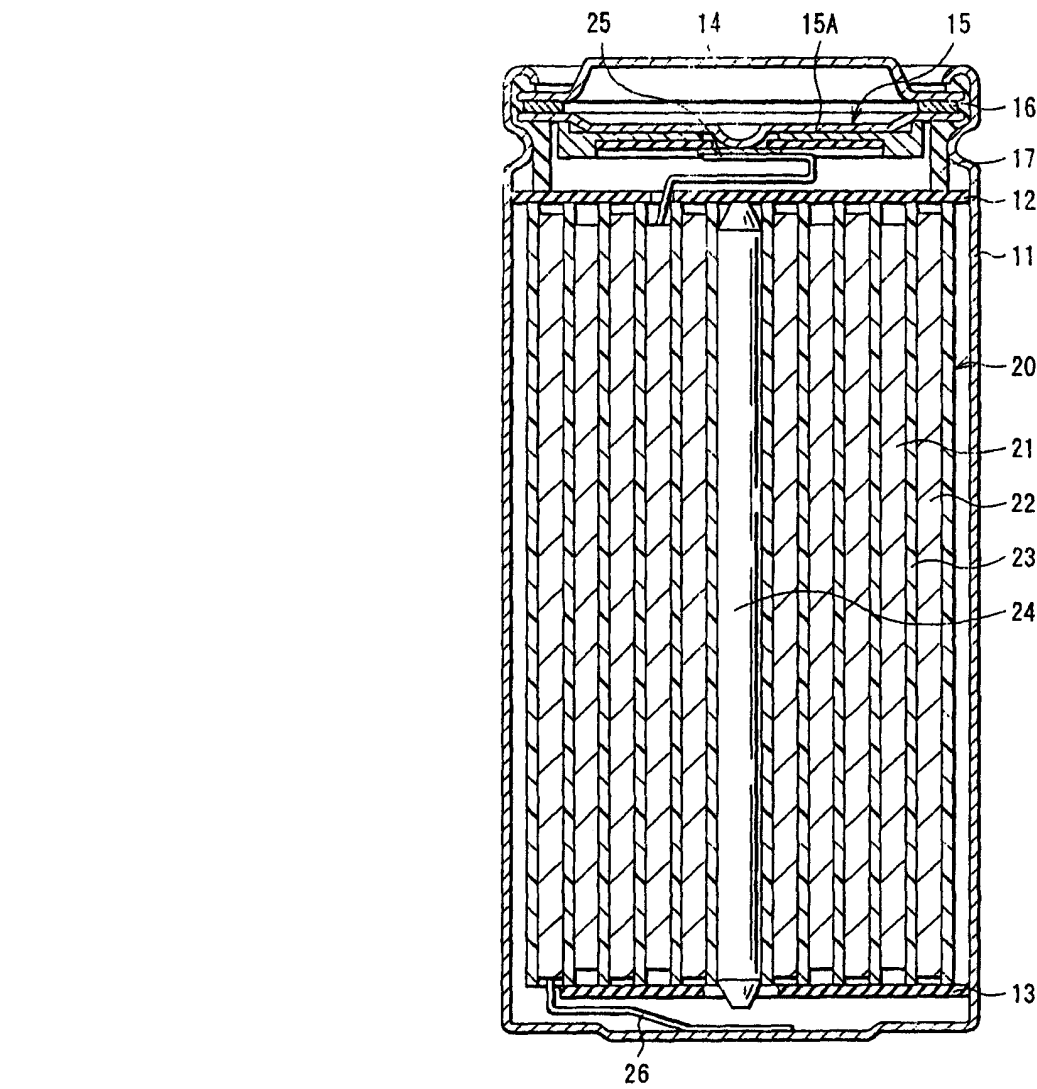


图1

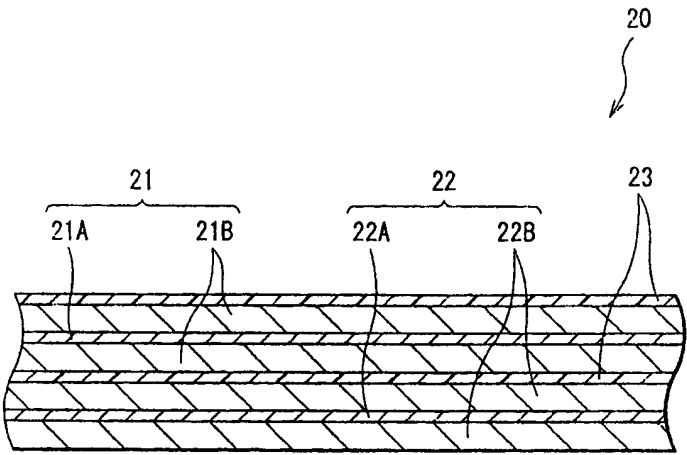


图 2

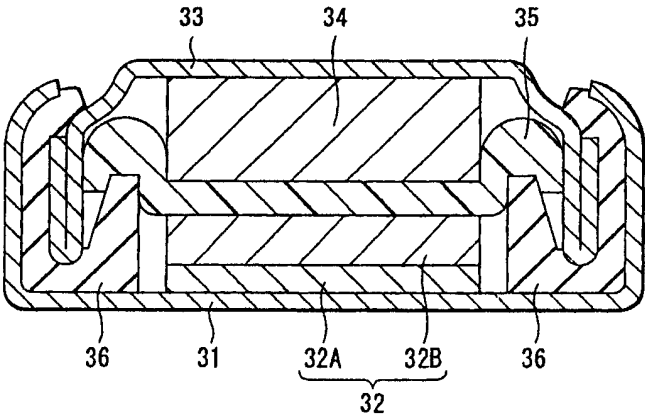


图 3

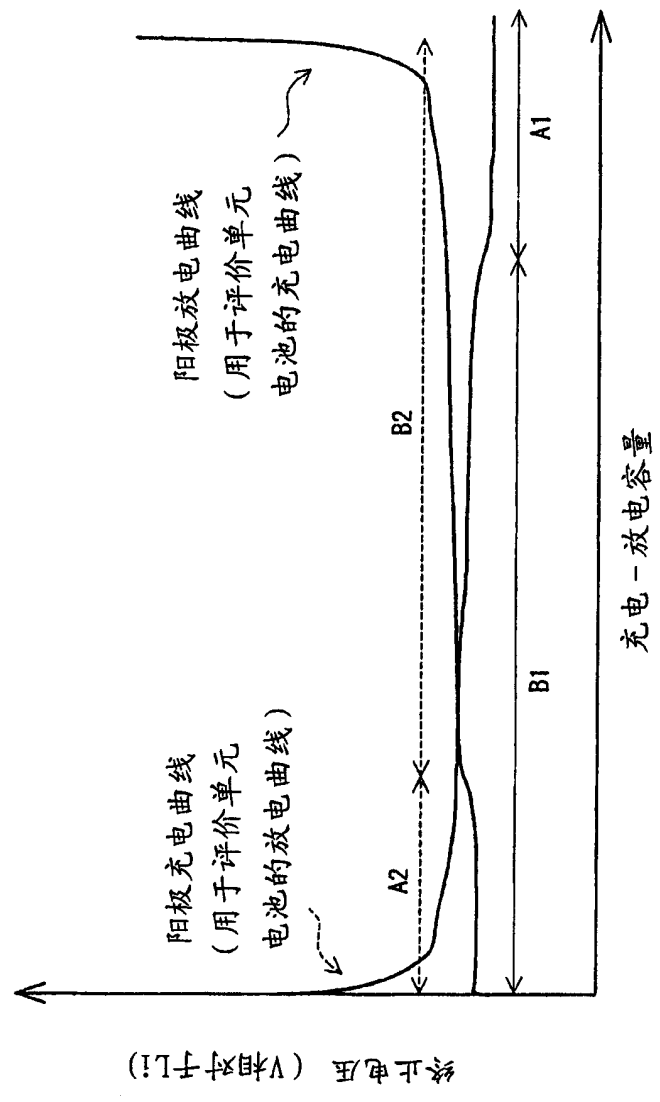


图 4