



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111095617 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201880054338.1

(22)申请日 2018.08.17

(30)优先权数据

2017-161133 2017.08.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/030511 2018.08.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/039399 JA 2019.02.28

(71)申请人 日本电气株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 川崎大辅 长谷川卓哉 大塚隆

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨海荣 曲盛

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 10/0567(2006.01)

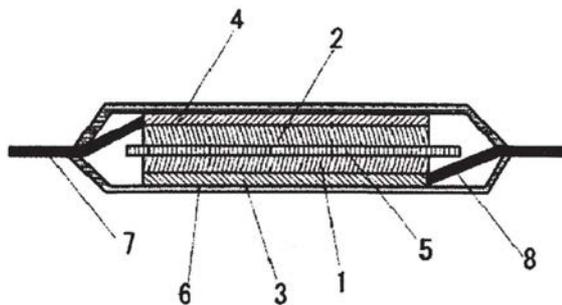
权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

锂离子二次电池用负极和包含所述负极的
锂离子二次电池

(57)摘要

提供一种具有高能量密度和优异循环特性的锂离子二次电池。本发明涉及一种锂离子二次电池用负极,所述负极包含负极集电器和负极混合物层,所述负极混合物层包含负极活性材料和负极粘合剂,其中所述负极活性材料包含含硅的合金(Si合金)。所述Si合金是结晶的并且其中值粒径(D50粒径)为小于或等于 $1.2\mu\text{m}$,并且所述负极混合物层中包含的所述负极粘合剂的比率按重量计为12~50重量%。



1. 一种锂离子二次电池用负极,所述负极包含:
 - (i) 负极混合物层,所述负极混合物层包含负极活性材料和负极粘合剂;和
 - (ii) 负极集电器,其中所述负极活性材料包含含有硅的合金(Si合金),所述Si合金是结晶的、并且具有 $1.2\mu\text{m}$ 以下的中值粒径(D50粒径),并且基于所述负极混合物层的重量,所述负极粘合剂的量为12重量%以上且50重量%以下。
2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极混合物层的容量为1500mAh/g以上。
3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极,其中在所述负极活性材料中所述Si合金的含量为65重量%以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极粘合剂为选自如下中的至少一种:聚丙烯酸和丁苯橡胶。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极集电器为不锈钢箔、压延铜箔或覆层集电箔。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极混合物层的密度为小于 1.35g/cc 。
7. 一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池包含根据权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极。
8. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池,还包含电解液,其中所述电解液包含4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)。
9. 一种电池组,所述电池组包含根据权利要求7或8所述的锂离子二次电池。
10. 一种车辆,所述车辆包含根据权利要求7或8所述的锂离子二次电池。
11. 一种制造锂离子二次电池的方法,所述方法包括:

将根据权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极以及正极隔着隔膜进行堆叠以制备电极元件;和

将所述电极元件和电解液封装入外包装体内。

锂离子二次电池用负极和包含所述负极的锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用负极、包含所述负极的锂离子二次电池等。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池具有诸如高能量密度、低自放电、优异的长期可靠性等优势,因此它们已经在笔记本型个人电脑、移动电话等中投入实际使用。此外,近年来,在电子装置的高功能性的基础上,由于电动车辆和混合动力电动车辆等电动机驱动的车辆的市场扩大,以及家用和工业用蓄电系统的加速开发,需要开发一种循环特性和储存特性等电池特性优异且容量和能量密度进一步改善的高性能锂离子二次电池。

[0003] 作为提供高容量锂离子二次电池的负极活性材料,金属类活性材料如硅、锡以及含有它们的合金和金属氧化物已经引起了关注。然而,尽管这些金属类负极活性材料提供高容量,但是在吸收和解吸锂离子期间活性材料的膨胀和收缩大。因为膨胀和收缩造成体积变化,所以负极活性材料粒子在重复的充电和放电期间瓦解,导致露出新的活性表面。该活性表面具有分解电解液的溶剂和劣化电池的循环特性的问题。为了改善锂离子二次电池的电池特性,已经进行了各种研究。例如,专利文献1描述了一种电极,所述电极包含含有硅氧化物的负极活性材料和包含海藻酸盐的粘合剂。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:W02015/141231

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 需要一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池的电极的能量密度高于专利文献1中所述的电极的能量密度。然而,因为硅由于吸收和解吸锂而具有大的体积变化,所以仍然存在以下问题:如果负极中硅的含量大,则在充电和放电期间循环特性劣化。由此,需要进一步的改善。

[0009] 解决问题的方案

[0010] 本示例性实施方式的一个方面涉及如下内容。

[0011] 一种锂离子二次电池用负极,所述负极包含:

[0012] (i) 包含负极活性材料和负极粘合剂的负极混合物层;和

[0013] (ii) 负极集电器,其中

[0014] 所述负极活性材料包含含有硅的合金(Si合金),

[0015] 所述Si合金是结晶的并且具有 $1.2\mu\text{m}$ 以下的中值粒径(D50粒径),并且

[0016] 基于所述负极混合物层的重量,所述负极粘合剂的量为12重量%以上且50重量%以下。

[0017] 有益效果

[0018] 根据本示例性实施方式,能够提供具有高能量密度和优异循环特性的锂离子二次电池。

附图说明

[0019] 图1是根据本发明一个示例性实施方式的二次电池的截面图。

[0020] 图2是显示根据本发明一个示例性实施方式的堆叠层压型二次电池的电极元件的结构示意性截面图。

[0021] 图3是显示膜包装电池的基本结构的分解透视图。

[0022] 图4是示意性显示图3中的电池的截面的截面图。

[0023] 图5是显示实施例13、比较例1和比较例2中的充放电循环次数与容量保持率之间的关系图。

具体实施方式

[0024] 将针对各个构成构件对根据本示例性实施方式的负极和包含所述负极的锂离子二次电池(也简称为“二次电池”)进行详细描述。在该说明书中,“循环特性”是指在重复充电和放电之后的容量保持率等特性。

[0025] <负极>

[0026] 负极可以具有如下结构:包含负极活性材料的负极混合物层形成在集电器上。本示例性实施方式的负极包含例如由金属箔形成的负极集电器和形成在所述负极集电器的一个表面或两个表面上的负极混合物层。利用负极粘合剂形成负极混合物层,从而覆盖负极集电器。负极集电器布置为具有连接到负极端子的延长部,并且负极混合物层不形成在所述延长部上。在此,在本说明书中,“负极混合物层”是指在负极的构成元件中除了负极集电器之外的部分,并且包含负极活性材料和负极粘合剂,并且可以根据需要包含诸如导电助剂的添加剂。所述负极活性材料是能够吸收和解吸锂的材料。在本说明书中,不吸收和解吸锂的物质如粘合剂不包括在负极活性材料中。

[0027] 本示例性实施方式的一个实施方式的锂离子二次电池用负极包含:

[0028] (i) 包含负极活性材料和负极粘合剂的负极混合物层;和

[0029] (ii) 负极集电器,其中

[0030] 所述负极活性材料包含Si合金,

[0031] 所述Si合金是结晶的并且具有 $1.2\mu\text{m}$ 以下的中值粒径(D50粒径),并且

[0032] 基于所述负极混合物层的总重量,所述负极粘合剂的量为12重量%以上且50重量%以下。

[0033] (负极活性材料)

[0034] 在本示例性实施方式中,负极活性材料包含含有硅的合金(也称为“Si合金”或“硅合金”)。包含硅的合金可以是硅和硅以外的金属(非硅金属)的合金,例如,硅与选自自由如下组成的组中的至少一种的合金是优选的:Li、B、Al、Ti、Fe、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La、Ni和P,并且硅与选自自由如下组成的组中的至少一种的合金是更优选的:Li、B、Ti、Fe、Ni、Al和P。硅与非硅金属的合金中的非硅金属的含量没有特别限制,但例如优选为0.1~5质量%。制造硅和非硅金属的合金的方法的实例包括:将单质硅和非硅金属混合

并熔化的方法;以及通过气相沉积等用非硅金属对单质硅的表面进行涂布的方法。

[0035] 所述Si合金优选是结晶的。当Si合金是结晶的时,能够提高放电容量。硅是结晶的事实可以通过粉末XRD分析来确认。即使当作为硅粒子而不是以粉末状态存在于电极中时,也能够通过照射电子束利用电子束衍射分析来确认结晶度。

[0036] 当硅合金粒子的结晶度高时,活性材料的容量和充放电效率趋于增加。另一方面,如果其结晶度低,则锂离子二次电池的循环特性在一些情况下可以改善。然而,在一些情况下,无定形态可能在充电状态下产生多个负极晶相,因此负极电位的偏差变大。可以使用FWHM(全宽半最大值)通过谢勒(Scherrer)方程计算来评价结晶度。导致结晶性的大致微晶尺寸优选但不限于50nm以上且500nm以下,更优选70nm以上且200nm以下。

[0037] Si合金的中值粒径(D50粒径)优选为1.2 μm 以下,更优选1 μm 以下,还优选0.7 μm 以下,还另优选0.6 μm 以下,还更优选0.5 μm 以下。Si合金的中值粒径的下限没有特别限制,但优选为0.05 μm 以上,更优选0.1 μm 以上。当结晶硅的中值粒径为1.2 μm 以下时,能够降低在锂离子二次电池充放电期间Si合金的各个粒子的体积膨胀和收缩,并且由于晶粒边界和缺陷等不均匀性而引起的劣化几乎不会发生。结果,改善了锂离子二次电池的容量保持率等循环特性。如果硅的中值粒径太大,则晶界和界面增加,因此除了粒子中的非均相反应增加之外,还更经常地观察到副反应产物的偏析等。在本发明中,通过激光衍射/散射型粒度分布测量,以基于体积的粒径分布为基础来确定中值粒径(D50)。

[0038] 具有1.2 μm 以下的中值粒径的硅合金可以通过化学合成法制备,或者可以通过粉碎粗硅化合物(例如具有约10~100 μm 尺寸的硅)来得到。所述粉碎能够通过例如使用常规粉碎机械如球磨机和锤磨机或粉碎手段的常规方法来实施。

[0039] 本示例性实施方式的负极优选包含结晶的且中值粒径为1.2 μm 以下的硅合金。在此,这种硅合金也称为“Si合金(a)”。当负极包含Si合金(a)时,能够形成具有高容量和优异循环特性的锂离子二次电池。

[0040] Si合金(a)的比表面积(CS)优选为1 m^2/cm^3 以上,更优选5 m^2/cm^3 以上,还优选10 m^2/cm^3 以上。Si合金(a)的比表面积(CS)优选为300 m^2/cm^3 以下。在此,CS(计算的比表面积)是指假定粒子是球体的比表面积(单位: m^2/cm^3)。

[0041] Si合金(a)的表面可以部分或全部被硅氧化物覆盖。Si合金(a)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0042] 基于负极活性材料的总重量,Si合金(a)的量优选为65重量%以上,更优选80重量%以上,还优选90重量%以上,还更优选93重量%以上,并且可以是100重量%。当Si合金(a)的量为65重量%以上时,能够得到高的负极容量。当中值粒径小的硅合金的量较大时,容易发生硅合金的凝聚,并且一部分硅合金可能无助于充电和放电,从而在一些情况下导致循环特性降低。然而,本发明人发现,即使在负极活性材料中以65重量%以上的量使用具有1.2 μm 以下的小中值粒径的Si合金(a)时,12重量%以上且更优选15重量%以上的负极粘合剂的量使得可以提供循环特性优异的二次电池。

[0043] 作为本示例性实施方式的一个方面,所述负极活性材料在Si合金(a)的基础上还可以包含石墨(也称为“辅助材料”)。负极活性材料中的石墨的类型没有特别限制,但其实例可以包括天然石墨和人造石墨,并且可以包括其中的两种以上。石墨的形状可以是例如球形、块状等。石墨具有高导电性并且对由金属制成的集电器的粘附性和电压的平坦性优

异。如果包含石墨,则在锂离子二次电池的充电和放电期间Si合金的膨胀和收缩的影响可以减小,并且在一些情况下,锂离子二次电池的循环特性可以得到改善。

[0044] 所述石墨的中值粒径(D50)没有特别限制,但优选为1 μm 以上,更优选3 μm 以上,还优选5 μm 以上,并且优选为20 μm 以下,更优选15 μm 以下。

[0045] 所述石墨的比表面积没有特别限制,但例如其BET比表面积优选为0.5~9 m^2/g ,更优选0.8~5 m^2/g 。

[0046] 所述石墨的晶体结构没有特别限制,只要其能够吸收和解吸锂离子即可。例如,面间距d(002)可以优选为约0.3354~0.34nm,更优选约0.3354~0.338nm。

[0047] 作为通过石墨粒子的拉曼光谱法得到的石墨的拉曼带,观察到对应于面内振动模式的G带(约1580~1600 cm^{-1})和来自面内缺陷的D带(约1360 cm^{-1})。当这些峰强度分别代表 I_G 和 I_D 时,高的 I_G/I_D 峰值强度比意味着石墨化程度高。本示例性实施方式中使用的石墨粒子的拉曼光谱特性没有特别限制,但例如优选 I_G/I_D 为2以上且11以下。

[0048] 对石墨基于负极活性材料的总重量的量没有特别限制,但是优选为2重量%以上,更优选5重量%以上,并且优选为35重量%以下,更优选25重量%以下,还更优选15重量%以下,并且可以是0重量%。

[0049] 所述负极活性材料可以包含上述材料以外的其它负极活性材料,只要能够实现本发明的效果即可。其它负极活性材料可以包括例如包含硅作为构成元素的材料(中值粒径为1.2 μm 以下的结晶硅合金除外;下文中也称为“其它硅材料”)。其它硅材料的实例包括金属硅(单质硅)和由下式表示的硅氧化物: SiO_x ($0 < x \leq 2$)。其它硅材料的中值粒径没有特别限制,但优选为0.1 μm 以上且10 μm 以下,更优选0.2 μm 以上且8 μm 以下。

[0050] 在本示例性实施方式的一个方面中,其它硅材料可以优选地包含硅氧化物。当其它硅材料包含硅氧化物时,如在例如日本专利3982230号中所公开的,能够减小负极中的局部应力集中。基于负极活性材料的总重量,硅氧化物的量可以为约几ppm,但优选为0.2重量%以上,并且优选为5重量%以下,更优选2重量%以下,并且可以为0重量%。硅氧化物的中值粒径没有特别限制,但是优选例如为约0.5~9 μm 。如果粒径太小,则与电解液等的反应性增加,导致在一些情况下寿命特性可能降低。如果粒径太大,则在吸收和解吸Li期间容易发生粒子的破裂,导致寿命可能缩短。

[0051] 其它负极活性材料可以包含Si合金(a)以外的硅合金,即,可以包含中值粒径大于1.2 μm 的硅合金或无定形硅合金,只要能够实现本发明的效果即可。这些物质在负极活性材料中的量优选为5重量%以下,更优选3重量%以下,并且可以为0重量%。

[0052] 其它负极活性材料可以包含石墨以外的碳材料,只要不损害本发明的效果即可。所述碳材料的实例包括无定形碳、石墨烯、类金刚石碳及其复合物,并且这些物质在负极活性材料中的量优选为5重量%以下,并且可以为0重量%。

[0053] 其它负极活性材料的实例还包括硅以外的金属和金属氧化物。所述金属的实例包括Li、Al、Ti、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La及其两种以上的合金。这些金属或合金可以包含一种或多种非金属元素。所述金属氧化物的实例包括氧化铝、锡氧化物、钨氧化物、氧化锌、氧化锂、其复合物等。可以以例如0.1~5质量%的量将选自如下中的一种或两种以上的元素添加到所述金属氧化物中:氮、硼和硫。这可以在一些情况下改善金属氧化物的导电性。

[0054] 负极活性材料在负极混合物层中的量优选为45重量%以上,更优选50重量%以上,还更优选55重量%以上,并且优选为88重量%以下,更优选80%以下。

[0055] 关于所述负极活性材料,可以单独包含一种,也可以包含两种以上。

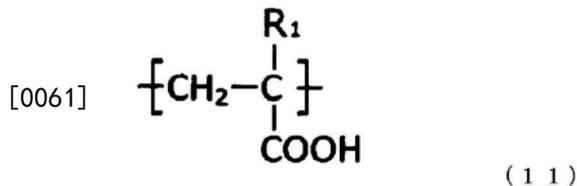
[0056] (负极粘合剂)

[0057] 负极粘合剂没有特别限制,但是可以使用例如聚丙烯酸(也称为“PAA”)、聚丙烯酸酯、丁苯橡胶(SBR)、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯乙烯、聚丙烯腈等。可以单独使用其一种,或可以组合使用其两种以上。另外,可以组合使用诸如羧甲基纤维素(CMC)的增稠剂。其中,从优异的粘合性能的观点出发,优选包含选自自由如下组成的组中的至少一种:SBR和CMC的组合、聚丙烯酸和聚酰亚胺,更优选包含聚丙烯酸。

[0058] 基于负极混合物层的总重量,负极粘合剂的量优选为12重量%以上,更优选15重量%以上,还更优选20重量%以上,还优选25重量%以上,还更优选30重量%以上,还更进一步优选35重量%以上,特别优选40重量%以上,并且优选为50重量%以下,更优选45重量%以下。在本示例性实施方式的一个方面,将结晶的且中值粒径为1.2 μm 以下的Si合金(a)用作负极活性材料。如果小粒径的Si合金(a)的量(例如负极活性材料中Si合金的量为65重量%以上),则通常发生粉末脱落增加并且二次电池的循环特性易于劣化的问题。然而,当负极粘合剂的量为12重量%以上且优选为15重量%以上时,能够抑制Si合金的粉末脱落,从而能够抑制二次电池的循环特性的劣化。另外,当负极粘合剂的量为50重量%以下时,能够抑制负极的能量密度的下降。

[0059] 下文中,作为本示例性实施方式的一个优选方面,将对作为负极粘合剂的聚丙烯酸(PAA)进行详细描述,但是本发明不限于此。

[0060] 所述聚丙烯酸包含由下式(11)表示的(甲基)丙烯酸单体单元。在本说明书中,术语“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。



[0062] 其中在式(11)中, R_1 为氢原子或甲基基团。

[0063] 由式(11)表示的单体单元中的羧酸可以是羧酸盐如羧酸的金属盐。金属优选为一价金属。一价金属的实例包括碱金属(例如Na、Li、K、Rb、Cs、Fr等)和贵金属(例如Ag、Au、Cu等),优选Na和K,并且更优选Na。当聚丙烯酸在至少一部分单体单元中包含羧酸盐时,在一些情况下可以进一步改善对电极混合物层的构成材料的粘附性。

[0064] 所述聚丙烯酸可以包含其它单体单元。当聚丙烯酸还包含(甲基)丙烯酸单体单元以外的单体单元时,在一些情况下可以改善电极混合物层与集电器之间的剥离强度。作为其它单体单元,可以例示来自以下单体的单体单元,包括:烯属不饱和羧酸,包括单羧酸化合物如巴豆酸和戊烯酸、二羧酸化合物如衣康酸和马来酸、磺酸化合物如乙烯基磺酸和膦酸化合物如乙烯基膦酸;具有酸性基团的芳族烯烃如苯乙烯磺酸和苯乙烯羧酸;(甲基)丙烯酸烷基酯;丙烯腈;脂族烯烃如乙烯、丙烯和丁二烯;芳族烯烃如苯乙烯。其它单体单元可以是构成用作二次电池用粘合剂的已知聚合物的单体单元。在这些单体单元中,如果存在,

则酸也可以用它们的盐代替。

[0065] 此外,在聚丙烯酸中,主链和侧链中的至少一个氢原子可以用卤素(氟、氯、硼、碘等)取代。

[0066] 当聚丙烯酸是包含两种以上单体单元的共聚物时,所述共聚物可以是如下共聚物或其组合:无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。

[0067] 所述聚丙烯酸的分子量没有特别限制,但重均分子量优选为1000以上,更优选在10000~5000000的范围内,特别优选在300000~350000的范围内。当重均分子量在上述范围内时,能够保持活性材料和导电助剂的良好分散性,并且能够抑制浆料粘度的过度增加。

[0068] 通常,具有大比表面积的活性材料需要大量的粘合剂,但是聚丙烯酸即使少量也具有高的结合能力。因此,当将聚丙烯酸用作负极粘合剂时,即使对于包含具有大比表面积的活性材料的电极,因粘合剂引起的电阻增加也小。因为通过包含粒径小的Si合金的负极活性材料来增加本示例性实施方式的负极的比表面积,所以优选使用聚丙烯酸作为负极粘合剂。另外,包含聚丙烯酸的粘合剂在降低电池的不可逆容量、增加电池的容量和改善循环特性方面是优异的。

[0069] 为了降低阻抗的目的,所述负极可以另外包含导电助剂。其它导电助剂的实例包括片状或纤维状碳质细粒子如炭黑、乙炔黑、科琴黑、气相生长的碳纤维等。负极混合物层中的导电助剂的量可以为0重量%,但优选例如为0.5~5重量%。

[0070] 作为负极集电器,从电化学稳定性的观点出发,优选铝、镍、不锈钢、铬、铜、银、铁、锰、钼、钛、铌及其合金。其形状的实例包括箔、平板形状和网眼形状。其中,特别优选不锈钢箔、电解铜箔和高强度集电器箔如压延铜箔和覆层集电箔。覆层集电箔优选含有铜。

[0071] 在本示例性实施方式中,每单位质量的负极混合物层的容量(当将锂金属用作对电极时在0V~1V下的初始锂储存量)优选为1500mAh/g以上,但是不受特别限制,优选4200mAh/g以下。在本说明书中,基于负极活性材料的理论容量来计算负极混合物层的容量。

[0072] 本示例性实施方式的负极的负极混合物层的密度没有特别限制,但优选为0.4g/cm³以上,更优选1g/cm³以上,还优选1.2g/cm³以上,并且优选为1.4g/cm³以下,更优选小于1.35g/cm³。当负极混合物层的密度在上述范围内时,能够得到具有高能量密度和优异循环特性的锂离子二次电池。存在如下情况:为了使负极的负极混合物层的密度在上述范围内,在制造负极的工序中不需要通过辊压等进行压缩成形的步骤,并且在这种情况下,能够降低负极的制造成本。

[0073] 负极可以按照常规方法制造。在一个实施方式中,首先,将负极活性材料、负极粘合剂和任选的组分如导电助剂在溶剂中混合以制备浆料。优选地,在各个步骤中,通过用V型混合器(V型共混器)、机械研磨等混合,以逐步的方式制备浆料。随后,将制备的浆料施涂至负极集电器并干燥以制备其中在负极集电器上形成有负极混合物层的负极,然后,如果需要,通过辊压机等实施压缩成形。施涂可以通过刮刀法、模涂法、逆转涂布法等来实施。

[0074] <正极>

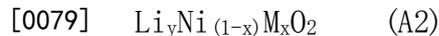
[0075] 所述正极可以具有其中包含正极活性材料的正极混合物层形成在正极集电器上的结构。本示例性实施方式的正极包含例如由金属箔等形成的正极集电器和形成在所述正极集电器的一个表面或两个表面上的正极混合物层。形成正极混合物层,使得利用正极粘

合剂覆盖正极集电器。所述正极集电器布置为具有连接到正极端子的延长部,并且所述正极混合物层不形成在所述延长部上。此处,在本说明书中,“正极混合物层”是指构成正极的构件中除了正极集电器以外的部分,并且包含正极活性材料和正极粘合剂,并且如果需要,可以包含添加剂如导电助剂等。所述正极活性材料是能够吸收和解吸锂的材料。在本说明书中,不吸收和解吸锂的物质如粘合剂不包括在正极活性材料中。

[0076] 对正极活性材料没有特别限制,只要所述材料能够吸收和解吸锂即可,并且可以根据一些观点来选择。从实现更高能量密度的观点出发,优选含有高容量化合物。高容量化合物的实例包括:富Li的层状正极;镍酸锂(LiNiO₂);和锂镍复合氧化物,其中镍酸锂的一部分Ni被其它金属元素置换,并且由下式(A1)表示的富Li的层状正极和由下式(A2)表示的层状锂镍复合氧化物是优选的。



[0078] 其中在式(A1)中, $0.1 \leq x < 0.3$, $0.4 \leq z \leq 0.8$, M为如下中的至少一种: Ni、Co、Fe、Ti、Al和Mg;



[0080] 其中在式(A2)中, $0 \leq x < 1$, $0 < y \leq 1$, M是选自由如下组成的组中的至少一种元素: Li、Co、Al、Mn、Fe、Ti和B。

[0081] 从高容量的观点出发,优选的是, Ni的含量高,即式(A2)中的x小于0.5,还优选0.4以下。这种化合物的实例包括Li_aNi_βCo_γMn_δO₂ ($0 < a \leq 1.2$, 优选地 $1 \leq a \leq 1.2$, $a + \beta + \gamma + \delta = 2$, $\beta \geq 0.7$ 并且 $\gamma \leq 0.2$)和Li_aNi_βCo_γAl_δO₂ ($0 < a \leq 1.2$, 优选地 $1 \leq a \leq 1.2$, $a + \beta + \gamma + \delta = 2$, $\beta \geq 0.6$, 优选地 $\beta \geq 0.7$ 并且 $\gamma \leq 0.2$),特别地包括LiNi_βCo_γMn_δO₂ ($0.75 \leq \beta \leq 0.85$, $0.05 \leq \gamma \leq 0.15$, 并且 $0.10 \leq \delta \leq 0.20$, $\beta + \gamma + \delta = 1$)。更具体地,可以优选使用例如LiNi_{0.8}Co_{0.05}Mn_{0.15}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂和LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂。

[0082] 从热稳定性的观点出发,还优选的是, Ni的含量不超过0.5,即式(A2)中的x为0.5以上。另外,还优选特定的过渡金属不超过一半。这样的化合物的实例包括Li_aNi_βCo_γMn_δO₂ ($0 < a \leq 1.2$, 优选地 $1 \leq a \leq 1.2$, $a + \beta + \gamma + \delta = 2$, $0.2 \leq \beta \leq 0.5$, $0.1 \leq \gamma \leq 0.4$ 并且 $0.1 \leq \delta \leq 0.4$)。更具体的实例可以包括LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂ (缩写为NCM433)、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (缩写为NCM523)和LiNi_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}O₂ (缩写为NCM532) (还包括其中在这些化合物中各种过渡金属的含量波动约10%的化合物)。

[0083] 另外,可以混合并使用两种以上由式(A2)表示的化合物,例如,还优选将NCM532或NCM523和NCM433在9:1~1:9的范围内混合(作为一个典型的实例,2:1)并加以使用。此外,通过混合其中在式(A2)中Ni的含量高的材料(x为0.4以下)和其中在式(A2)中Ni的含量不超过0.5的材料(x为0.5以上,例如NCM433),也能够形成具有高容量和高热稳定性的电池。

[0084] 作为上述以外的正极活性材料,可以例示例如:具有层状结构或尖晶石结构的锰酸锂,如LiMnO₂、Li_xMn₂O₄ ($0 < x < 2$)、Li₂MnO₃和Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ ($0 < x < 2$);LiCoO₂或其中这样的过渡金属的一部分被其它金属置换的材料;在这些锂过渡金属氧化物中与化学计量组成相比Li过量的材料;和具有橄榄石结构的材料如LiFePO₄。此外,还可以使用通过用如下元素对这些金属氧化物进行部分置换而得到的材料: Al、Fe、P、Ti、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、La等。上述这样的正极活性材料可以单独使用或组合使用其两种以上。

[0085] 正极粘合剂的实例包括但不限于聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏

二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯酸等。可以使用丁苯橡胶(SBR)等。当使用水性粘合剂如SBR乳液时,还可以使用增稠剂如羧甲基纤维素(CMC)。通过混合两种以上,可以使用正极粘合剂。从“足够的结合力”和“高能量密度”之间权衡关系的观点来看,基于100质量份的正极活性材料,正极粘合剂的量优选为2~10质量份。

[0086] 为了降低阻抗的目的,可以向包含正极活性材料的涂层添加导电助剂。导电助剂的实例包括片状或纤维状碳质细粒子如石墨、炭黑、乙炔黑和气相生长的碳纤维。

[0087] 作为正极集电器,从电化学稳定性的观点出发,优选铝、镍、铜、银、铁、铬、锰、钼、钛、铌及其合金。其形状的实例包括箔、平板形状和网眼形状。特别地,优选的是使用铝、铝合金或铁-镍-铬-钼类不锈钢的集电器。

[0088] 可以通过在正极集电器上形成包含正极活性材料和正极粘合剂的正极混合物层来制备正极。形成正极混合物层的方法的实例包括:刮刀法、模涂法、CVD法、溅射法等。还可以在预先形成正极混合物层之后,通过诸如气相沉积或溅射的方法在其上形成铝、镍或其合金的薄膜作为正极集电器。

[0089] 在本示例性实施方式中,在一些情况下,可以优选的是,在隔着隔膜彼此面对地布置的负极和正极的构造中由(负极的每单位面积的容量/正极的每单位面积的容量)表示的容量比优选为大于1:1并优选为2以下。当容量比在上述范围内时,能够得到循环特性优异的二次电池。

[0090] <电解液>

[0091] 对电解液(非水电解液)没有特别限制,但可以使用例如其中支持盐被溶解在非水溶剂中的溶液。

[0092] 作为电解液的溶剂,优选在电池的工作电位下稳定的非水溶剂。所述非水溶剂的实例包括以下非质子有机溶剂,包括:环状碳酸酯如碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)和碳酸亚丁酯(BC);开链碳酸酯如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC);碳酸亚丙酯衍生物;脂族羧酸酯如甲酸甲酯、乙酸甲酯和丙酸乙酯;醚如二乙醚和乙基丙基醚;和氟化非质子有机溶剂,其中这些化合物的氢原子的至少一部分被氟原子取代。

[0093] 其中,所述非水溶剂优选包含环状或开链碳酸酯如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(MEC)和碳酸二丙酯(DPC)。

[0094] 所述非水溶剂可以单独使用,或可以组合使用两种以上。

[0095] (支持盐)

[0096] 对支持盐没有特别限制,只要其含有Li即可。支持盐的实例包括LiPF₆、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、LiBF₄、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiC(CF₃SO₂)₂、LiB₁₀Cl₁₀和下式(b)表示的化合物:

[0097] $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2$ (n为0以上的整数) 式(b)。

[0098] 由式(b)表示的化合物的实例包括LiN(FSO₂)₂(缩写为LiFSI)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂。另外,其它支持盐的实例包括低级脂族羧酸锂、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂、LiBr、LiI、LiSCN和LiCl。其中,从抗氧化性、抗还原性、稳定性、易溶解性等观点出发,特别优选

LiPF₆和LiFSI,并且从降低成本的观点出发,优选LiPF₆。支持盐可以单独使用,或者可以组合使用两种以上的支持盐。1L非水溶剂中的支持盐的含量(当包含多种支持盐时为总含量)优选为0.4mol以上且1.5mol以下,更优选0.5mol以上且1.2mol以下。

[0099] 所述电解液可以还包含其它添加剂。其它添加剂的实例包括但不限于氟化环状碳酸酯如4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)。这些化合物的添加在一些情况下可以进一步改善电池的循环特性。推断,这些添加剂在锂离子二次电池的充电和放电期间分解,以在电极活性材料的表面上形成膜并抑制电解液和支持盐的分解。

[0100] 这些添加剂在电解液中的量(当电解液包含多种类型时为其总量)没有特别限制,并且相对于电解液的总重量可以为0重量%,但是优选为0.01重量%以上且10重量%以下。当所述量为0.01重量%以上时,能够获得足够的膜效果。当所述量为10重量%以下时,能够抑制电解液的粘度的升高和伴随着的电阻的增加。

[0101] <隔膜>

[0102] 所述隔膜可以是任何类型,只要它抑制正极与负极之间的导电,不抑制带电物质的渗透,并且具有对电解液的耐久性即可。所述材料的具体实例包括:聚烯烃如聚丙烯和聚乙烯;纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚偏二氟乙烯;以及芳族聚酰胺(芳纶)如聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯二甲酰对苯二胺和共聚对亚苯基-3,4'-氧二亚苯基对苯二甲酰胺;等。这些物质可以作为多孔膜、纺织布、无纺布等来使用。

[0103] <绝缘层>

[0104] 可以在正极、负极和隔膜的至少一个表面上形成绝缘层。用于形成绝缘层的方法的实例包括刮刀法、浸涂法、模涂法、CVD法、溅射法等。可以在形成正极、负极或隔膜的同时形成绝缘层。构成绝缘层的材料的实例包括氧化铝、钛酸钡等与SBR或PVDF的混合物。

[0105] <锂离子二次电池的结构>

[0106] 图1显示了作为根据本示例性实施方式的二次电池的实例的层压型二次电池。隔膜5夹在正极与负极之间,所述正极包含含有正极活性材料的正极混合物层1和正极集电器3,且所述负极包含负极混合物层2和负极集电器4。正极集电器3连接到正极引线端子8,负极集电器4连接到负极引线端子7。外部层压物6用于外包装体,且二次电池的内部充满电解液。电极元件(也称作“电池元件”或“电极层压物”)优选具有其中多个正极和多个负极隔着隔膜堆叠的结构,如图2所示。

[0107] 用于层压型的层压树脂膜的实例包括铝、铝合金、钛箔等。金属层压树脂膜的可热粘合部分的材料实例包括热塑性聚合物材料如聚乙烯、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。另外,金属层压树脂层和金属箔层各自的数量不限于一个,并且可以为两个以上。

[0108] 作为另一个实施方式,可以提供具有如图3和图4中所示结构的二次电池。该二次电池包含:电池元件20、容纳电池元件20与电解质的膜包装10、以及正极极耳51和负极极耳52(下文中也将它们简称作“电极极耳”)。

[0109] 在电池元件20中,多个正极30和多个负极40在隔膜25夹在它们之间的情况下交替堆叠,如图4所示。在正极30中,电极材料32被施涂至金属箔31的两个表面,并且另外在负极40中,电极材料42被以相同的方式施涂至金属箔41的两个表面。本发明不必限于堆叠型电池且也可以应用于诸如卷绕型的电池。

[0110] 在图1中的二次电池中,电极极耳在包装的两侧上伸出,但是可以应用本发明的二

次电池可以具有如图3中所示其中电极极耳在外包装体的一侧伸出的布置。尽管省略了详细说明,但是正极和负极的金属箔各自在外周的一部分中具有延长部。负极金属箔的延长部被合在一起并连接到负极极耳52,并且正极金属箔的延长部被合在一起并连接到正极极耳51(见图4)。其中延长部被以这种方式在堆叠方向上合在一起的部分也称作“集电部”等。

[0111] 在该实例中,膜包装10由两个膜10-1和10-2构成。膜10-1和10-2在电池元件20的周边部被彼此热密封并气密密封。在图3中,正极极耳51和负极极耳52从以这种方式气密密封的膜包装10的一个短边在相同方向上伸出。

[0112] 当然,电极极耳可以分别从不同的两边伸出。另外,关于膜的布置,在图3和图4中,显示了在一个膜10-1中形成杯部并且在另一个膜10-2中没有形成杯部的实例,但是除此之外,还可以采用其中在两个膜中都形成杯部的布置(未示出)、其中在任一膜中都不形成杯部的布置(未示出)等。

[0113] <制造锂离子二次电池的方法>

[0114] 根据本示例性实施方式的锂离子二次电池能够根据常规方法制造。采用堆叠层压型锂离子二次电池作为实例,对制造锂离子二次电池的方法的实例进行描述。首先,在干燥空气或惰性气氛中,将正极和负极隔着隔膜彼此相向放置以形成电极元件。接下来,将该电极元件容纳在外包装体(容器)内,注入电解液,并且用电解液浸渍电极。其后,将外包装体的开口密封以完成锂离子二次电池。

[0115] <电池组>

[0116] 可以根据本示例性实施方式的多个锂离子二次电池组合以形成电池组。通过将根据本示例性实施方式的两个以上的锂离子二次电池以串联或并联或两者组合的方式进行连接,可以构造所述电池组。串联和/或并联连接使得可以自由地调节容量和电压。根据电池的容量和输出,能够适当地设定电池组中所包含的锂离子二次电池的数量。

[0117] <车辆>

[0118] 根据本示例性实施方式的锂离子二次电池或电池组能够用于车辆中。根据本发明示例性实施方式的车辆的实例包括混合动力电动车辆、燃料电池车辆、电动车辆(除四轮车辆(轿车、卡车和商用车辆如公共汽车、轻型汽车等)之外,还有两轮车辆(自行车)和三轮车)等。根据本示例性实施方式的车辆不限于汽车,所述电池可以是其它车辆、例如像电气列车等移动体的各种电源。

[0119] 实施例

[0120] 下文中,将通过使用实施例来详细解释本发明的实施方式,但是本发明不限于这些实施例。

[0121] 将对如下实施例中使用的缩写进行说明。

[0122] SBR:丁苯橡胶

[0123] PAA:聚丙烯酸

[0124] CB:炭黑

[0125] 片:片状石墨

[0126] KB:科琴黑

[0127] CNT:碳纳米管

[0128] EC:碳酸亚乙酯

[0129] DEC:碳酸二乙酯

[0130] MEC:碳酸甲乙酯

[0131] FEC:碳酸氟代亚乙酯(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮)

[0132] SUS箔:不锈钢箔

[0133] 高强度Cu箔:高强度铜覆层箔

[0134] <实施例A1>

[0135] 将对该实施例的电池的制造进行描述。

[0136] (负极)

[0137] 称量作为负极活性材料的结晶硅合金(硅和硼的合金,重量比为硅:硼=99:1,中值粒径:1 μ m,微晶尺寸:100nm)和作为负极粘合剂的SBR,使得其重量比为85:15。将它们与蒸馏水捏合以得到用于负极混合物层的浆料。将制备的负极浆料以1mg/cm²的涂布重量施涂至作为集电器的厚度为10 μ m的SUS箔的一个表面上,干燥,切割,进而压制,并且冲裁成具有12mm直径的圆形形状以得到负极。负极混合物层的密度为1.3g/cc。使用该负极时的1C电流值为约3mAh。

[0138] 负极混合物层的容量可以按如下计算。当将电极冲裁成直径为12mm的圆形形状,并将负极活性材料以1mg/cm²的涂布重量施涂至电极的一个表面上时,初始充电容量如下。例如,如果负极活性材料的容量为3000mAh/g,并且负极活性材料在负极混合物层中的含量为85重量%,则除了粘合剂以外的负极容量(即,负极混合物层的容量)为3000(mAh/g)×85/100=2550(mAh/g)。因此,初始充电容量为2550(mAh/g)×1mg/cm²×(12mm×0.5)²× π =2.9(mAh)。

[0139] (电池的制造)

[0140] 使用所得到的负极来制造具有锂金属作为对电极的半电池。将包含1.0mol/L LiPF₆的EC、DEC和MEC(体积比:EC/DEC/MEC=3/5/2)的混合溶剂用作电解液。

[0141] (电池的评价)

[0142] 在25℃的温度下,作为充电,在0.5C的电流值下实施CCCV充电至0V,并且作为放电,在0.5C的电流值下实施CC放电至1V。将充电和放电重复50次,并通过下式计算50次循环后的容量保持率:

[0143] $\{(50\text{次循环后的放电容量}) / (1\text{次循环后的放电容量})\} \times 100$ (单位:%)。

[0144] 表1显示了结果。

[0145] <实施例2~21、比较例1~5>

[0146] 除了如表1和2中所述改变负极和电解液的组成之外,以与实施例1中相同的方式制备了电池并进行了评价。如表1和2中所述,对于负极活性材料,改变了Si合金中掺杂元素的类型、Si合金的中值粒径、SiO₂粒子(中值粒径:5 μ m)的量、作为辅助材料的石墨的粒径和量。所有的Si合金都是结晶的。另外,如表1和2中所示,改变了负极粘合剂的类型和量、负极导电助剂的类型和量、负极集电器的类型以及电解液中的添加剂。关于作为碳辅助材料的石墨,使用粒径(中值粒径)为10 μ m或5 μ m(d(002)值:0.336nm,G/D比 \geq 9)的球形人造石墨粒子。

[0147] 在表1和表2中,构成负极活性材料的各种材料的量是基于负极活性材料的总重量的量,并且“负极混合物层中的负极活性材料的量”为负极活性材料相对于负极混合物层的

总重量(即,负极活性材料、负极粘合剂和负极导电助剂的总重量)的重量比例。负极粘合剂的量和负极导电助剂的量分别是各种材料基于负极混合物层的总重量的含量。

[0148] 在各实施例和比较例的电池的负极的制造中,当负极包含SiO₂粒子、作为辅助材料的石墨和/或导电助剂时,将这些材料与硅合金和负极粘合剂混合在一起,从而具有表1和2中所示的组成,以制备用于负极混合物层的浆料。当电解液包含添加剂FEC时,添加FEC,使得实施例1的电解液中FEC的量为10重量%。

[0149] 表1和2分别显示了在实施例和比较例中制造的电池的评价结果。图5显示了实施例13、比较例1和比较例2的各种电池的充放电循环次数与容量保持率之间的关系。

[0150]

表 1

	负极														评价
	负极混合物层														
	负极活性材料														
	Si 合金		SiO 粒子	辅助材料			负极活性材料在负极混合物层中的量 (重量%)		负极粘合剂		导电助剂		负极集电器		
掺杂元素	D50	量(重量%)	量(重量%)	类型	粒径 (μm)	量 (重量%)	量 (重量%)	量 (重量%)	类型	量(重量%)	类型	量(重量%)	类型	量(重量%)	
实施例 1	B	1	100	0	-	-	0	85	SBR	15	-	0	-	0	51
实施例 2	B	1	100	0	-	-	0	85	PAA	15	-	0	-	0	66
实施例 3	B	0.5	100	0	-	-	0	85	PAA	15	-	0	-	0	67
实施例 4	B	0.5	100	0	-	-	0	85	PAA	15	-	0	-	0	79
实施例 5	B	0.5	100	0	-	-	0	83	PAA	15	CB	2	-	2	78
实施例 6	B	0.5	95	0	石墨	10	5	83	PAA	15	CB	2	-	2	81
实施例 7	B	0.5	94	1	石墨	10	5	83	PAA	15	CB	2	-	2	82
实施例 8	B	0.5	94	1	石墨	10	5	78	PAA	20	CB	2	-	2	90
实施例 9	B	0.5	94	1	石墨	10	5	73	PAA	25	CB	2	-	2	91.2
实施例 10	B	0.5	94	1	石墨	10	5	68	PAA	30	CB	2	-	2	91.5
实施例 11	B	0.5	94	1	石墨	10	5	63	PAA	35	CB	2	-	2	91.8
实施例 12	B	0.5	94	1	石墨	10	5	58	PAA	40	CB	2	-	2	92.2
实施例 13	B	0.5	94	1	石墨	5	5	58	PAA	40	CB	2	-	2	93.5

[0151]

实施例 14	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	片	2	SUS 箱	FEC	92.9
实施例 15	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	KB	2	SUS 箱	FEC	93.1
实施例 16	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	电解 Cu 箱	FEC	93.9
实施例 17	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	压延 Cu 箱	FEC	94.2
实施例 18	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	高强度 Cu 箱	FEC	95.3
实施例 19	P	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	SUS 箱	FEC	94.5
实施例 20	Al	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	SUS 箱	FEC	94.9
实施例 21	B	0.5	94	1	石墨	5	5	5	58	PAA	40	CNT	2	SUS 箱	FEC	95.4

[0152]

表 2

	负极													评价	
	负极混合物层														
	负极活性材料						负极活性材料在负极混合物层中的量(重量%)	负极粘合剂		导电助剂		负极集电器			
	Si 合金		SiO 粒子	辅助材料		重量(重量%)		类型	重量(重量%)	类型	重量(重量%)				
掺杂元素	D50	量(重量%)	重量(重量%)	类型	粒径(μm)		重量(重量%)								
比较例 1	B	5	100	0	-	-	0	85	SBR	15	-	0	SUS 箔	无	8
比较例 2	B	5	100	0	-	-	0	90	SBR	10	-	0	SUS 箔	无	4
比较例 3	B	5	100	0	-	-	0	80	PAA	20	-	0	SUS 箔	无	17
比较例 4	B	0.5	100	0	-	-	0	40	PAA	60	-	0	SUS 箔	无	35
比较例 5	B	0.5	100	0	-	-	0	90	PAA	10	-	0	SUS 箔	无	6

[0153] 在比较例1~3中,因为Si合金的中值粒径大,所以容量保持率低。推测这是因为,当Si合金的中值粒径大时,伴随锂的吸收和解吸的体积变化大,导致负极活性材料中的反

应变得不均匀,并且易于发生诸如晶粒边界和缺陷的问题并且容量保持率降低。在比较例4中,可以推断出,因为负极粘合剂的量过多,所以电极混合物中的电子传导性不足,导致容量保持率降低。在比较例2和5中,可以推断出,因为负极粘合剂的量少,所以负极活性材料之间的粘附性不足并且容易发生粉末脱落,导致容量保持率降低。另一方面,在实施例1~21中,因为Si合金的中值粒径小并且负极粘合剂的量在表1所示的范围内,所以容量保持率明显高于比较例1~5。如表1所示,即使当构成负极的材料类型和量发生变化,向电解液中添加添加剂等时,也比比较例获得了更好的结果。

[0154] 能够将上面公开的示例性实施方式的全部或部分描述为但不限于如下补充说明。

[0155] (补充说明1)

[0156] 一种锂离子二次电池用负极,所述负极包含:

[0157] (i) 负极混合物层,所述负极混合物层包含负极活性材料和负极粘合剂;和

[0158] (ii) 负极集电器,其中

[0159] 所述负极活性材料包含含有硅的合金(Si合金),

[0160] 所述Si合金是结晶的并且具有 $1.2\mu\text{m}$ 以下的中值粒径(D50粒径),并且

[0161] 基于所述负极混合物层的重量,所述负极粘合剂的量为12重量%以上且50重量%以下。

[0162] (补充说明2)

[0163] 根据补充说明1所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极混合物层的容量为1500mAh/g以上。

[0164] (补充说明3)

[0165] 根据补充说明1或2所述的锂离子二次电池用负极,其中在所述负极活性材料中所述Si合金的含量为65重量%以上。

[0166] (补充说明4)

[0167] 根据补充说明1~3中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极粘合剂为选自如下中的至少一种:聚丙烯酸和丁苯橡胶。

[0168] (补充说明5)

[0169] 根据补充说明1~4中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极集电器为不锈钢箔、压延铜箔或覆层集电箔。

[0170] (补充说明6)

[0171] 根据补充说明1~5中任一项所述的锂离子二次电池用负极,其中所述负极混合物层的密度为小于 1.35g/cc 。

[0172] (补充说明7)

[0173] 一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池包含根据补充说明1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极。

[0174] (补充说明8)

[0175] 根据补充说明7所述的锂离子二次电池,还包含电解液,其中所述电解液包含4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)。

[0176] (补充说明9)

[0177] 一种电池组,所述电池组包含根据补充说明7或8所述的锂离子二次电池。

[0178] (补充说明10)

[0179] 一种车辆,所述车辆包含根据补充说明7或8所述的锂离子二次电池。

[0180] (补充说明11)

[0181] 一种制造锂离子二次电池的方法,所述方法包括:

[0182] 将根据补充说明1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极和正极隔着隔膜进行堆叠以制备电极元件;和

[0183] 将所述电极元件和电解液封装入外包装体内。

[0184] 本申请以2017年8月24日提交的日本专利申请2017-161133号为基础并要求其优先权权益,通过参考将其公开内容以其完整形式并入本文中。

[0185] 尽管已经参考本发明的示例性实施方式(和实施例)对本发明进行了具体显示和描述,但是本发明不限于这些实施方式(和实施例)。本领域普通技术人员将理解,在不背离如权利要求所限定的本发明的主旨和范围的条件下,可以在形式和细节上进行各种改变。

[0186] 工业应用性

[0187] 根据本示例性实施方式的锂离子二次电池能够用于例如各种需要电源的工业领域和涉及电能的输送、储存和供给的工业领域。具体地说,它可以用于例如移动装置如移动电话和笔记本电脑的电源;包括电动汽车、混合动力电动汽车、电动摩托车和电动辅助自行车等电动车辆,火车,卫星和潜艇的移动或运输介质的电源;UPS等备用电源;以及用于储存由太阳能发电、风力发电等产生的电力的蓄电装置。

[0188] 符号说明

[0189] 1 正极混合物层

[0190] 2 负极混合物层

[0191] 3 正极集电器

[0192] 4 负极集电器

[0193] 5 隔膜

[0194] 6 外部层压物

[0195] 7 负极引线端子

[0196] 8 正极引线端子

[0197] 10 膜外包装体

[0198] 20 电池元件

[0199] 25 隔膜

[0200] 30 正极

[0201] 40 负极

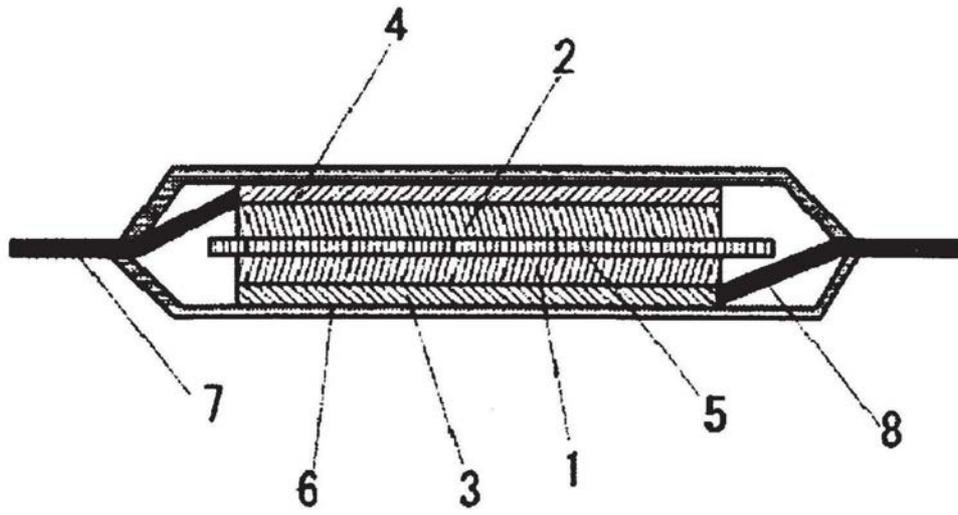


图1

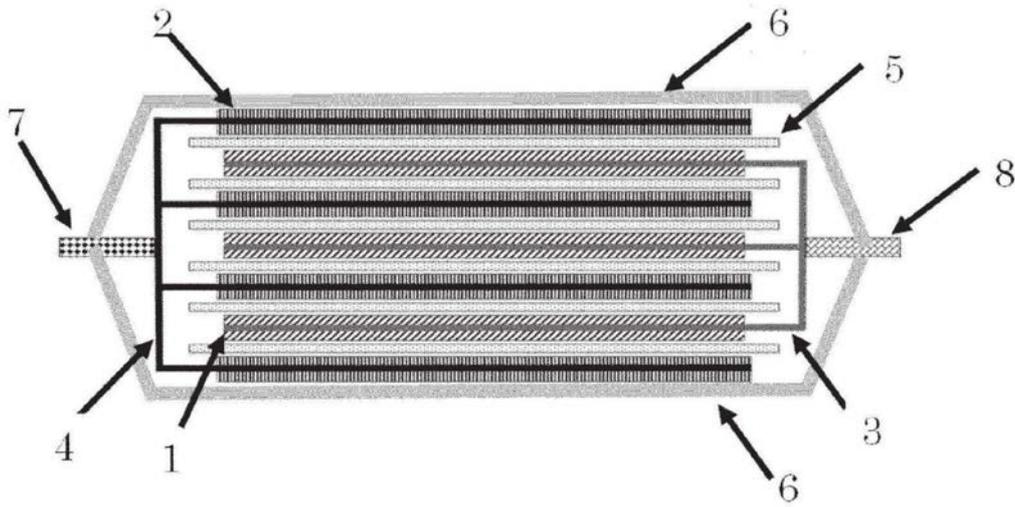


图2

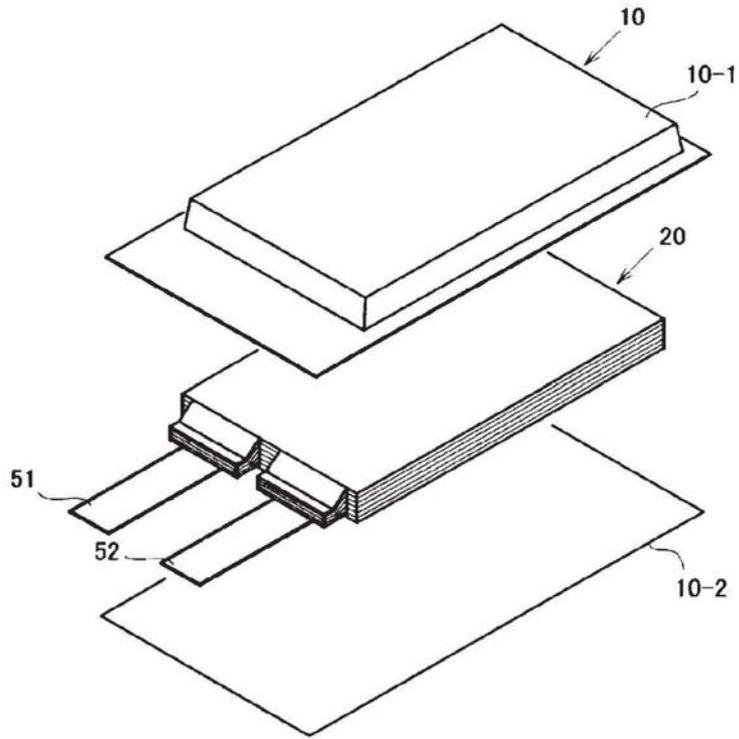


图3

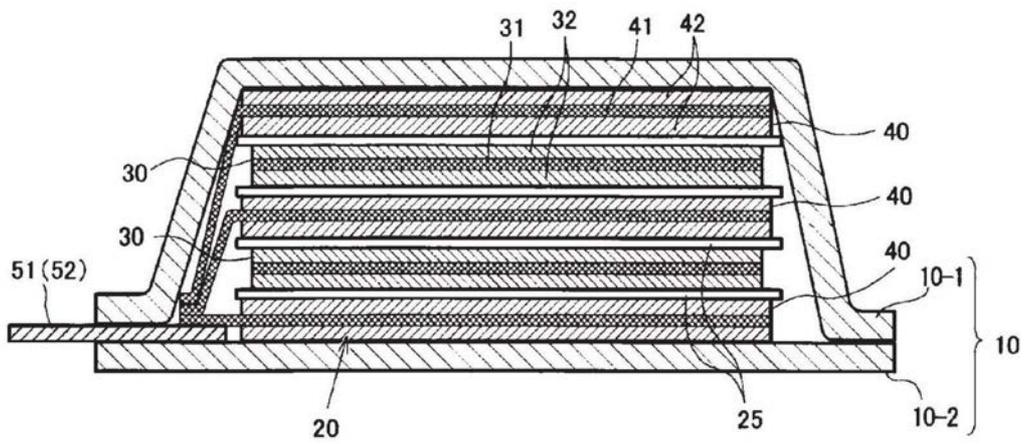


图4

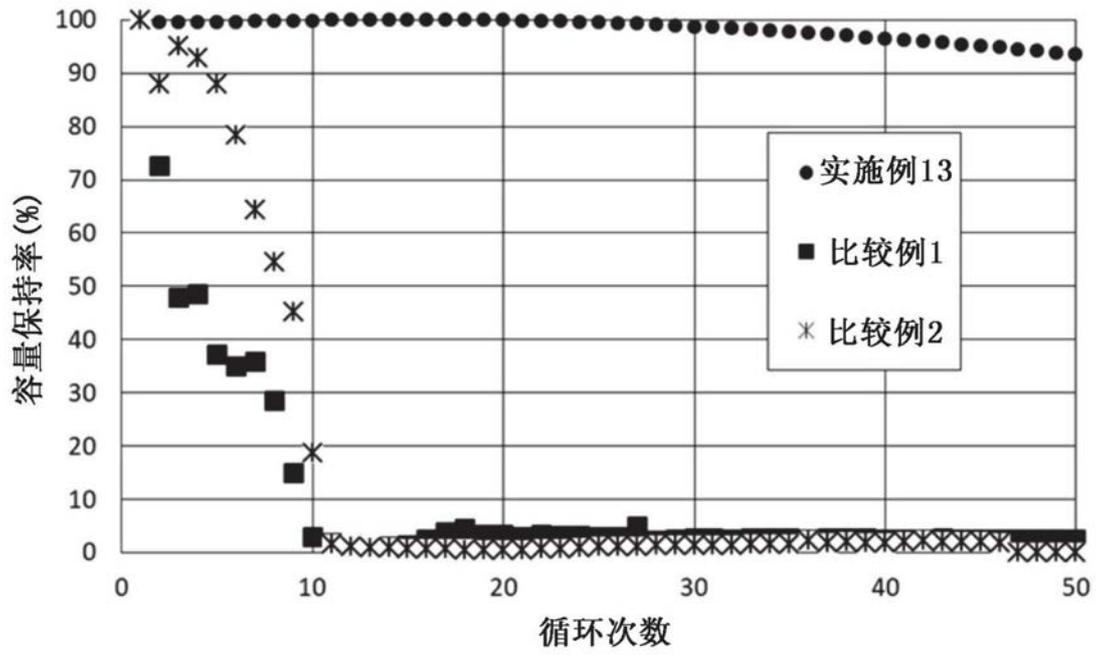


图5