



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115997305 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 21

(21) 申请号 202180043572.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.06.17

H01M 4/587 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/023112 2021.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/264384 JA 2022.12.22

(71) 申请人 昭和电工材料株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 星贤匠 神山雄磨 本棒英利

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 白丽

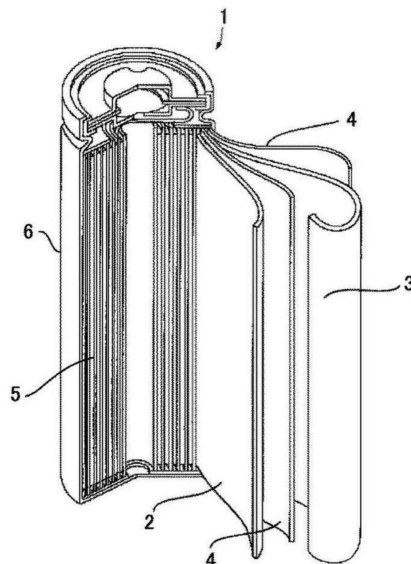
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明的锂离子二次电池用负极材料具有石墨质粒子和将上述石墨质粒子的表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并满足下述A~C中的至少任一者。A:利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图具有2个以上的峰;B:利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图中的最大峰的分散为2.0以上;C:低结晶性碳层包含结晶性不同的2种以上的碳相。



1. 一种锂离子二次电池用负极材料,其具有石墨质粒子和将所述石墨质粒子的表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图具有2个以上的峰。

2. 一种锂离子二次电池用负极材料,其具有石墨质粒子和将所述石墨质粒子的表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图中的最大峰的分散为2.0以上。

3. 一种锂离子二次电池用负极材料,其具有石墨质粒子和将所述石墨质粒子的表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且低结晶性碳层包含结晶性不同的2种以上的碳相。

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材料,其平均圆形度为0.8~1.0的范围内。

5. 一种锂离子二次电池用负极,其具有:

集电体;和

配置在所述集电体的表面上且包含权利要求1~4中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的负极合剂层。

6. 一种锂离子二次电池,其具备权利要求5所述的锂离子二次电池用负极。

锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用负极材料、锂离子二次电池用负极及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池发挥其所谓小型、轻量且高能量密度的特性，一直以来被广泛使用在笔记本型PC、手机、智能手机、平板型PC等电子设备中。近年来，以CO₂排放导致的地球变暖等环境问题为背景，仅靠电池进行行走的清洁电动汽车(EV)、组合了汽油发动机和电池的混合动力汽车(HEV)等逐渐普及。另外，在电力储存用等多个领域中，锂离子二次电池的用途有所扩大。

[0003] 作为锂离子二次电池的负极材料，广泛使用碳材料。负极材料中使用的碳材料大致分为石墨和结晶性低于石墨的低结晶性碳(包含非晶质碳)。石墨由于具有碳原子的六角网面规则地层叠的结构，因此自六角网面的端部发生锂离子的嵌入及脱嵌反应，进行充放电。

[0004] 低结晶性碳或者是六角网面的层叠不规则、或者是没有六角网面。因此，锂离子的嵌入及脱嵌反应在负极材料的整个表面上进行。因而，具有能量密度比石墨还低的倾向，但易于获得输入特性优异的锂离子电池。另外，与电解液的反应性比石墨低，在电池的保存特性(寿命)方面优异。

[0005] 为了利用石墨和低结晶性碳的各自特性，提出了用低结晶性碳被覆石墨粒子的表面而得到的负极材料(例如参照国际公开第2012/015054号)。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术问题

[0007] 使用了碳材料的负极材料一般具有输入特性与保存特性权衡的关系。例如，当减小负极材料的粒径时，与电解液的接触面积增大、输入特性提高，但由于与电解液的副反应被促进，因此保存特性降低。

[0008] 国际公开第2012/015054号所记载的负极材料通过用低结晶碳被覆石墨粒子的表面，抑制了保存特性的降低，但期待开发更有效地维持保存特性的负极材料。

[0009] 本发明的一个方式鉴于上述事实而完成，其目的在于提供可良好地维持保存特性的锂离子二次电池用负极材料以及使用了该材料的锂离子二次电池用负极及锂离子二次电池。

[0010] 用于解决技术问题的手段

[0011] 用于解决上述技术问题的具体手段如下所述。

[0012] <1>一种锂离子二次电池用负极材料，其具有石墨质粒子和将上述石墨质粒子表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层，并且利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图具

有2个以上的峰。

[0013] <2>一种锂离子二次电池用负极材料,其具有石墨质粒子和将上述石墨质粒子表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图中的最大峰的分散为2.0以上。

[0014] <3>一种锂离子二次电池用负极材料,其具有石墨质粒子和将上述石墨质粒子表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且低结晶性碳层包含结晶性不同的2种以上的碳相。

[0015] <4>上述<1>~<3>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,其平均圆形成度为0.8~1.0的范围内。

[0016] <5>一种锂离子二次电池用负极,其具有:集电体;和配置在上述集电体表面上且包含上述<1>~<4>中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料的负极合剂层。

[0017] <6>一种锂离子二次电池,其具备上述<5>所述的锂离子二次电池用负极。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明的一个方式,能提供可良好地维持保存特性的锂离子二次电池用负极材料以及使用了该材料的锂离子二次电池用负极及锂离子二次电池。

附图说明

[0020] 图1为表示锂离子二次电池的构成的一例的截面图。

具体实施方式

[0021] 以下,详细地说明用于实施本发明的方式。但是,本发明并不限于以下的实施方式。以下的实施方式中,其构成要素(也包含要素步骤等)除了特别明示的情况之外,并非必须是必须的。数值及其范围也同样,并不限制本发明。另外,在本说明书公开的技术思想的范围内,本领域技术人员可以进行各种变更及修正。

[0022] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围中,“~”前后记载的数值分别作为最小值及最大值包含在内。

[0023] 本说明书中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值也可以替换成其它阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外,本说明书中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换成实施例中所示的值。

[0024] 本说明书中,各成分的含有率及比例在存在多种相当于各成分的物质时,只要没有特别声明,则是指上述多种物质的合计的含有率及比例。

[0025] 本说明书中,各成分的粒径在存在多种相当于各成分的粒子时,只要没有特别声明,则是指关于上述多种粒子的混合物的值。

[0026] 本说明书中,“层”或“膜”这一用语在观察上述层或膜存在的区域时,除了形成在上述区域的整体中的情况之外、还包含仅形成在上述区域的一部分中的情况。

[0027] 本说明书中,正极合剂或负极合剂的“固体成分”是指从正极合剂的浆料或负极合剂的浆料中除去了有机溶剂等挥发性成分之后剩余的成分。

[0028] <锂离子二次电池用负极材料>

[0029] 本公开的锂离子二次电池用负极材料(以下也仅称作负极材料)具有石墨质粒子

和将上述石墨质粒子表面的至少一部分被覆的低结晶性碳层,并且满足下述条件A、条件B或条件C中的至少任一者。

[0030] 条件A:利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图具有2个以上的峰。

[0031] 条件B:利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图中的最大峰的分散为2.0以上。

[0032] 条件C:低结晶性碳层包含结晶性不同的2种以上的碳相。

[0033] 本发明人等的研究结果可知,满足条件A、条件B或条件C中的至少任一者的负极材料与条件A、条件B或条件C中的任一者都不满足的负极材料相比,可良好地维持保存特性。进而,该负极材料在即便是为了改善输入特性而缩小粒径也可维持良好的保存特性。

[0034] 其理由虽不清楚,但认为其原因在于满足条件A、条件B或条件C中的至少任一者的低结晶性碳层的石墨质粒子被覆性优异。

[0035] (石墨质粒子)

[0036] 在本公开中,石墨质粒子是指由广角X射线衍射法中的碳网面层间(d_{002})小于0.340nm的碳材料形成的粒子。

[0037] 碳材料的碳网面层间(d_{002})可以是X射线(CuK α 射线)照射至试样,根据用测角仪测定衍射线所获得的衍射谱线,由对应于在衍射角 2θ 为 $24^\circ\sim 27^\circ$ 附近出现的碳002面的衍射峰,使用布拉格公式进行求出。

[0038] d_{002} 可以是在以下的条件下进行测定。

[0039] 线源:CuK α 射线(波长=0.15418nm)

[0040] 输出功率:40kV、20mA

[0041] 采样幅度: 0.010°

[0042] 扫描范围: $10^\circ\sim 35^\circ$

[0043] 扫描速度: $0.5^\circ/\text{min}$

[0044] 布拉格公式: $2d\sin\theta=n\lambda$

[0045] 这里,d表示1周期的长度、 θ 表示衍射角度、n表示反射次数、 λ 表示X射线波长。

[0046] 作为石墨质粒子,可以使用将块状的天然石墨粉碎后获得的粒子。此外,将块状的天然石墨粉碎后获得的石墨质粒子中有时会包含杂质,因此优选利用精制处理将天然石墨高纯度化。

[0047] 天然石墨的精制处理的方法并无特别限定,可以从通常使用的精制处理方法中适当选择。例如可举出浮游选矿、电化学处理、化学试剂处理等。

[0048] 天然石墨的纯度以质量基准计优选为99.8%以上(灰分为0.2%以下)、更优选为99.9%以上(灰分为0.1%以下)。通过纯度为99.8%以上,有电池的安全性进一步提高、电池性能进一步提高的倾向。

[0049] 天然石墨的纯度例如可以通过将100g的石墨在空气环境气体中在 800°C 的炉中静置48小时后对灰分来源的残量进行测定来求出。

[0050] 作为石墨质粒子,还可以使用将对环氧树脂、酚醛树脂等树脂系材料、由石油、煤炭等获得的沥青系材料等进行烧成获得的人造石墨进行粉碎后的粒子。

[0051] 作为用于获得人造石墨的方法并无特别限制,例如可举出将热塑性树脂、萘、蒽、菲咯啉、煤焦油、焦油沥青等原料在 800°C 以上的不活泼性环境气体中煅烧,获得作为烧成物的人造石墨的方法。接着,利用喷磨机、振动研磨机、销钉式粉碎机、锤式粉碎机等已知的

方法将所得的烧成物粉碎,调整平均粒径至 $2\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 左右,从而可以制作人造石墨来源的石墨质粒子。另外,还可以在在进行煅烧之前预先对原料实施热处理。对原料实施热处理时,例如利用高压灭菌器等设备预先实施热处理,利用已知的方法进行粗粉碎之后,将与上述同样地在 800°C 以上的不活泼性环境气体中进行了热处理的原料煅烧,将作为所得烧成物的人造石墨粉碎,调整平均粒径至 $2\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 左右,从而可以获得人造石墨来源的石墨质粒子。

[0052] (低结晶性碳层)

[0053] 本公开中,低结晶性碳是包含非晶质碳在内的概念,是指广角X射线衍射法中的碳网层面间(d_{002})为 0.340nm 以上的碳材料。在低结晶性的碳材料中,有时分别将面间隔(d_{002})为 0.340nm 以上且小于 0.350nm 的碳材料称作软碳(易石墨化碳)、面间隔(d_{002})为 0.350nm 以上的碳材料称作硬碳(难石墨化碳)。

[0054] 低结晶性碳层的厚度(厚度并不恒定时,为最大厚度)并无特别限定。例如可以从 $0.5\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 的范围中选择。

[0055] 低结晶性碳层的厚度例如可以使用透过型电子显微镜(TEM)测定。

[0056] 相对于石墨质粒子1质量份的低结晶性碳层的比率(质量比)优选为 $0.005\sim 10$ 、更优选为 $0.005\sim 5$ 、进一步优选为 $0.005\sim 0.08$ 。上述比率若为 0.005 以上,则有初始充放电效率及寿命特性优异的倾向。另外,若为 10 以下,则有输出特性优异的倾向。

[0057] 上述质量比例如可以是利用TG-DTA(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis、示差热-热重量同时测定)测定空气气流中的重量变化、由 500°C 至 600°C 的重量减少比率求出。此外,可以将 500°C 至 600°C 的温度域中的重量变化归属于除石墨以外的其它材料来源的重量变化。另一方面,可以将加热处理结束后的剩余部归属于石墨的量。

[0058] 作为利用低结晶性碳层被覆石墨质粒子表面的方法,例如可举出对包含石墨质粒子和低结晶性碳层的前体的混合物进行热处理的方法。

[0059] 作为低结晶性碳层的前体,可举出沥青、有机高分子化合物等。

[0060] 作为沥青,可举出乙烯重尾馏分沥青、原油沥青、煤焦油沥青、柏油裂解沥青、将聚氯乙烯等热分解而制作的沥青、及在超强酸存在下使萘等聚合所制作的沥青。

[0061] 作为有机高分子化合物,可举出聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛等热塑性树脂、淀粉、纤维素等天然物质等。

[0062] 满足条件A、条件B或条件C中的至少任一者的负极材料例如可以通过作为被覆石墨质粒子的低结晶性碳层的前体使用2种以上来获得。

[0063] 满足条件A、条件B或条件C中的至少任一者的负极材料的低结晶性碳层优选使用变化成碳相时的温度不同的2种以上的前体形成。此时,变化成碳相时的温度较低的前体先在石墨质粒子的表面上形成碳相,接着变化成碳相时的温度较高的前体形成碳相,从而形成被覆性更为优异的低结晶性碳层。

[0064] 在某个实施方式中,低结晶性碳层优选分别使用选自沥青中的前体和选自有机高分子化合物中的前体来形成。

[0065] 当低结晶性碳层包含结晶性不同的2种以上的碳相时,占低结晶性碳层中比例最大的碳相的比例优选为低结晶性碳层整体的 $10\text{质量}\%\sim 90\text{质量}\%$ 、更优选为 $20\text{质量}\%\sim 80\text{质量}\%$ 、进一步优选为 $30\text{质量}\%\sim 70\text{质量}\%$ 。

[0066] 低结晶性碳层是否包含结晶性不同的2种以上的碳相可以使用利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图进行判断。具体地说,利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图具有2个以上的峰或者利用拉曼光谱成像测定获得的R值的直方图中的最大峰的分散为2.0以上时,则可以判断低结晶性碳层满足条件A。上述分散的上限例如也可以为5.0。

[0067] 拉曼光谱成像测定使用显微拉曼光谱分光装置(例如DXR拉曼光谱成像显微镜、Thermo fisher scientific制)。条件使用波长为532nm的激光、100倍透镜、25 μm ϕ 孔径。实施输出功率为2.0mW即可获得充分SN比的程度的照射时间及累计。例如,使照射时间为2秒及累计30次。R值的测定是将粒子上的测定点错开1.5 μm 以上或者改变粒子实施100点以上,获得直方图。

[0068] 作为利用由2种以上前体获得的低结晶性碳层被覆石墨粒子表面的方法,可举出(1)对包含石墨质粒子和2种以上前体的混合物进行热处理的方法;(2)对包含石墨质粒子和前体中的一者的混合物进行热处理后,混合其它前体,进一步进行热处理的方法等。从生产效率的观点出发,优选(1)的方法。

[0069] (粒子形状)

[0070] 负极材料的形状并无特别限制,可以从球状、扁平状、不定形等中选择。从兼顾输入特性及保存特性的观点出发,优选球状或接近于球状的形状。另外,优选未形成二次粒子。

[0071] 在某个实施方式中,负极材料的平均圆形度优选为0.8~1.0的范围内、更优选为0.9~1.0的范围内、进一步优选为0.95~1.0的范围内。

[0072] 负极材料的平均圆形度可以使用湿式吹风式粒径-形状分析装置(例如FPIA-3000、Malvern公司)进行测定。

[0073] 作为测定的前处理,还可以将包含负极材料0.06g和质量比为0.2%的表面活性剂(商品名:Liponol T/15、Lion株式会社)的精制水放入试管(12mm \times 120mm、株式会社Maruemu)中,在试管混合器(Pasolina NS-80、As One株式会社)中搅拌20秒钟,利用超声波搅拌1分钟。作为超声波洗涤机,可以使用株式会社SND的US102(高频率输出功率为100W、振荡频率为38kHz)。

[0074] 根据圆形度的测定结果的特定范围内的圆形度标准偏差的解析等可以依据FPIA-3000学术资料(2006年8月31日第2版发行)实施。

[0075] 此外,测定温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 、测定试样的浓度为10质量%、计数的粒子数量为10000个。另外,作为分散用的溶剂,使用水。

[0076] (平均粒径)

[0077] 负极材料的平均粒径优选为2 μm ~30 μm 、更优选为2.5 μm ~25 μm 、进一步优选为3 μm ~20 μm 、特别优选为5 μm ~20 μm 。当石墨质粒子的平均粒径为30 μm 以下时,有放电容量及放电特性提高的倾向。当石墨质粒子的平均粒径为2 μm 以上时,有初始充放电效率提高的倾向。

[0078] 负极材料的平均粒径是使用利用了激光衍射/散射法的粒径分布测定装置(株式会社岛津制作所制、SALD-3000)测定体积基准的粒度分布,作为d50(中位径)求得的体积平均粒径。

[0079] 某个实施方式中,负极材料的平均粒径可以为9 μm 以下、还可以为8 μm 以下。负极材

料的平均粒径为 $9\mu\text{m}$ 以下时,有获得良好的输入特性的倾向。本公开的负极材料即便是平均粒径为 $9\mu\text{m}$ 以下,也可维持良好的保存特性,因此能够改善输入特性和保存特性这两者。

[0080] (R值)

[0081] 负极材料的R值优选为 $0.10\sim 0.60$ 、更优选为 $0.15\sim 0.55$ 、进一步优选为 $0.20\sim 0.50$ 。

[0082] 上述R值是对负极材料照射波长为 532nm 的激光获得的拉曼分光光谱中位于 $1300\text{cm}^{-1}\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 范围的峰强度ID与位于 $1580\text{cm}^{-1}\sim 1620\text{cm}^{-1}$ 范围的峰强度IG之比(ID/IG)。

[0083] 拉曼分光光谱可以使用拉曼分光装置(例如Thermo fisher scientific制、DXR)进行测定。

[0084] (BET比表面积)

[0085] 负极材料的BET比表面积优选为 $0.8\text{m}^2/\text{g}\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 7\text{m}^2/\text{g}$ 、进一步优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0086] 负极材料的BET比表面积为 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上时,具有获得优异的电池性能的倾向。另外,负极材料的BET比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,有振实密度易于提高,与粘结剂、导电剂等其它材料的混合性变得良好的倾向。

[0087] 负极材料的BET比表面积可以根据JIS Z 8830:2013、由氮吸附能测定。作为评价装置,可以使用QUANTACHROME公司制:AUTOSORB-1(商品名)。进行BET比表面积的测定时,认为吸附在试样表面及结构中的水分会影响气体吸附能,因而优选首先利用加热进行水分除去的前处理。

[0088] 在前处理中,利用真空泵将投入了 0.05g 测定试样的测定用池减压至 10Pa 以下之后,在 110°C 下加热,保持3小时以上后,在保持减压的状态下自然冷却至常温(25°C)。进行该前处理之后,使评价温度为 77K ,使评价压力范围以相对压(相对于饱和蒸汽压的平衡压力)计小于1来进行测定。

[0089] <锂离子二次电池用负极>

[0090] 本公开的锂离子二次电池用负极(负极)具有集电体和配置在上述集电体的表面上且包含本公开的锂离子二次电池用负极材料的负极合剂层。集电体及负极合剂层的详细情况在后叙述。

[0091] <锂离子二次电池>

[0092] 本公开的锂离子二次电池只要具备包含本公开的锂离子二次电池用负极材料的负极,则其构成并无特别限定。本公开的锂离子二次电池用负极材料可包含在负极合剂层中。

[0093] (锂离子二次电池的概要)

[0094] 首先,对锂离子二次电池的概要简单地进行说明。锂离子二次电池在电池容器内具有正极、负极、隔膜及非水电解液。在正极与负极之间配置有隔膜。

[0095] 对锂离子二次电池进行充电时,在正极与负极之间连接充电器。进行充电时,已嵌入至正极活性物质内的锂离子脱嵌、释放到非水电解液中。释放到非水电解液中的锂离子在非水电解液中移动,通过隔膜后到达负极。该到达负极的锂离子嵌入在构成负极的负极活性物质内。

[0096] 在进行放电时,在正极与负极之间连接外部载荷。进行放电时,已嵌入至负极活性物质内的锂离子脱嵌、释放到非水电解液中。此时,从负极释放电子。进而,释放到非水电解液中的锂离子在非水电解液中移动、通过隔膜后到达正极。该到达正极的锂离子嵌入在构成正极的正极活性物质内。通过锂离子嵌入在正极活性物质中,电子流入正极。如此,通过电子从负极移动至正极,进行放电。

[0097] 如此,锂离子二次电池通过在正极活性物质与负极活性物质之间进行锂离子的嵌入及脱嵌,可以进行充放电。此外,对于实际的锂离子二次电池的构成例,在后进行叙述(例如参照图1)。

[0098] 接着,依次说明作为本公开的锂离子二次电池构成要素的正极、负极、非水电解液、隔膜及根据需要设置的其它构成构件。

[0099] (正极)

[0100] 本公开的锂离子二次电池具有高容量且高输入输出的能够适用于锂离子二次电池的以下所示的正极。本公开的正极(正极板)具有集电体(正极集电体)及配置在其表面上的正极合剂层。正极合剂层是配置在集电体的表面上且至少包含正极活性物质的层。

[0101] 作为正极活性物质,优选包含层状型锂-镍-锰-钴复合氧化物(以下也有时称作NMC)。NMC有高容量且安全性也优异的倾向。

[0102] 从安全性进一步提高的观点出发,优选使用NMC及尖晶石型锂锰复合氧化物(以下也有时称作sp-Mn)的混合物作为正极活性物质。

[0103] NMC的含有率从电池的高容量化的观点出发,相对于正极合剂层总量优选为65质量%以上、更优选为70质量%以上、进一步优选为80质量%以上。

[0104] 作为NMC,优选使用以下组成式(化学结构式1)所示的物质。

[0105] $\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (化学结构式1)

[0106] 组成式(化学结构式1)中,(1+ δ)表示Li(锂)的组成比、 x 表示Mn(锰)的组成比、 y 表示Ni(镍)的组成比、(1- $x-y-z$)表示Co(钴)的组成比。 z 表示元素M的组成比。O(氧)的组成比为2。

[0107] 元素M是选自Ti(钛)、Zr(锆)、Nb(铌)、Mo(钼)、W(钨)、Al(铝)、Si(硅)、Ga(镓)、Ge(锗)及Sn(锡)中的至少1种元素。

[0108] 另外, $-0.15 < \delta < 0.15$ 、 $0.1 < x \leq 0.5$ 、 $0.6 < x+y+z < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 。

[0109] 作为sp-Mn,优选使用以下组成式(化学结构式2)表示的物质。

[0110] $\text{Li}_{(1+\eta)}\text{Mn}_{(2-\lambda)}\text{M}'_{\lambda}\text{O}_4$ (化学结构式2)

[0111] 组成式(化学结构式2)中,(1+ η)表示Li的组成比、(2- λ)表示Mn的组成比、 λ 表示元素M'的组成比。O(氧)的组成比为4。

[0112] 元素M'优选为选自Mg(镁)、Ca(钙)、Sr(锶)、Al、Ga、Zn(锌)及Cu(铜)中的至少1种元素。

[0113] $0 \leq \eta \leq 0.2$ 、 $0 \leq \lambda \leq 0.1$ 。

[0114] 作为组成式(化学结构式2)中的元素M',优选使用Mg或Al。通过使用Mg或Al,有可以谋求电池长寿命化的倾向。另外,有可以谋求电池安全性提高的倾向。进而,通过添加元素M',由于可以减少Mn的溶出,因此有能够提高储存特性及充放电循环特性的倾向。

[0115] 另外,作为正极活性物质,还可以除使用NMC及sp-Mn以外的物质。

[0116] 作为除NMC及sp-Mn以外的正极活性物质,可以使用在该领域中常用的物质,可举出除NMC及sp-Mn以外的含锂复合金属氧化物、橄榄石型锂盐、硫族化合物、二氧化锰等。

[0117] 含锂复合金属氧化物是含锂和过渡金属的金属氧化物或该金属氧化物中的过渡金属的一部分被异种元素取代了的金属氧化物。这里,作为异种元素,例如可举出Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及B,优选Mn、Al、Co、Ni及Mg。异种元素可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0118] 作为除NMC及sp-Mn以外的含锂复合金属氧化物,可举出 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{1-y}\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}^1_{1-y}\text{O}_z$ 中, M^1 表示选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及B中的至少1种元素)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ 中, M^2 为选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、V及B中的至少1种元素)等。这里,x为 $0 < x \leq 1.2$ 的范围、y为0~0.9的范围、z为2.0~2.3的范围。另外,表示锂的摩尔比的x值因充放电而增减。

[0119] 另外,作为橄榄石型锂盐,可举出 LiFePO_4 等。作为硫族化合物,可举出二硫化钛、二硫化钼等。正极活性物质可以单独使用1种、还可以组合使用2种以上。

[0120] 接着,对正极合剂层及集电体详细地说明。正极合剂层含有正极活性物质、粘结剂等,且配置在集电体上。正极合剂层的形成方法并无限制,例如如下地形成。可以将正极活性物质、粘结剂及根据需要使用的导电剂、增粘剂等其它材料干式混合,制成片材状,将其压接在集电体上(干式法),由此形成正极合剂层。另外,可以将正极活性物质、粘结剂及根据需要使用的导电剂、增粘剂等其它材料溶解或分散在分散溶剂中,制成正极合剂的浆料,将其涂布在集电体上并进行干燥(湿式法),由此形成正极合剂层。

[0121] 作为正极活性物质,如上所述,优选使用层状型锂-镍-锰-钴复合氧化物(NMC)。正极活性物质以粉状(粒状)进行使用、混合。

[0122] 作为NMC、sp-Mn等正极活性物质的粒子,可以使用具有块状、多面体状、球状、椭圆球状、板状、针状、柱状等形状的粒子。

[0123] NMC、sp-Mn等正极活性物质的粒子的平均粒径(d50)(一次粒子凝集形成了二次粒子时,是二次粒子的平均粒径(d50))从振实密度(填充性)、电极形成时的与其它材料的混合性的观点出发,优选为 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $3\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。正极活性物质的粒子的平均粒径(d50)可以与石墨质粒子同样地测定。

[0124] NMC、sp-Mn等正极活性物质的粒子的BET比表面积的范围优选为 $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、进一步优选为 $0.4\text{m}^2/\text{g} \sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0125] 正极活性物质的粒子的BET比表面积若为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则有获得优异电池性能的趋势。另外,当正极活性物质的粒子的BET比表面积为 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下时,有振实密度易于提高、与粘结剂、导电剂等其它材料的混合性变得良好的倾向。BET比表面积可以与石墨质粒子同样地测定。

[0126] 作为正极用的导电剂,可举出铜、镍等金属材料;天然石墨、人造石墨等石墨(石墨);乙炔黑等碳黑;针状焦炭等无定形碳等碳质材料等。此外,正极用的导电剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0127] 导电剂相对于正极合剂层质量的含有率优选为0.01质量%~50质量%、更优选为0.1质量%~30质量%、进一步优选为1质量%~15质量%。导电剂的含有率为0.01质量%以上时,有易于获得充分导电性的倾向。导电剂的含有率为50质量%以下时,有能够抑制电

池容量降低的倾向。

[0128] 作为正极用的粘结剂并无特别限定,当利用湿式法形成正极合剂层时,选择在分散溶剂中的溶解性或分散性良好的材料。具体地说,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)等橡胶状高分子、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物、氟化聚偏氟乙烯等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。此外,正极用的粘结剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0129] 从正极的稳定性的观点出发,作为粘结剂,优选使用聚偏氟乙烯(PVdF)或聚四氟乙烯-偏氟乙烯共聚物等氟系高分子。

[0130] 粘结剂相对于正极合剂层质量的含有率优选为0.1质量%~60质量%、更优选为1质量%~40质量%、进一步优选为3质量%~10质量%。

[0131] 粘结剂的含有率为0.1质量%以上时,有能够使正极活性物质充分地粘结、获得充分正极合剂层的机械强度、循环特性等电池性能提高的倾向。粘结剂的含有率为60质量%以下时,有获得充分的电池容量及导电性的倾向。

[0132] 增粘剂对于调节浆料的粘度是有效的。作为增粘剂并无特别限定,具体地例如可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白及它们的盐。增粘剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0133] 使用增粘剂时的增粘剂相对于正极合剂层质量的含有率从输入输出特性及电池容量的观点出发,优选为0.1质量%~20质量%、更优选为0.5质量%~15质量%、进一步优选为1质量%~10质量%。

[0134] 作为用于形成浆料的分散溶剂,只要是能够溶解或分散正极活性物质、粘结剂、及根据需要使用的导电剂或增粘剂等的溶剂,则其种类并无限制,可以使用水系溶剂或有机系溶剂的任一种。作为水系溶剂的例子,可举出水、醇及水和醇的混合溶剂等,作为有机系溶剂的例子,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、四氢呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二乙基醚、二甲基亚砷、苯、二甲苯、己烷等。特别是使用水系溶剂时,优选使用增粘剂。

[0135] 使用湿式法或干式法形成在集电极上的正极合剂层为了提高正极活性物质的填充密度,优选利用手动压制或轧辊压制等进行压密化。

[0136] 进行了压密化的正极合剂层的密度从输入输出特性及安全性的进一步提高的观点出发,优选为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围、更优选为 $2.55\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围、进一步优选为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。

[0137] 另外,形成正极合剂层时的正极合剂浆料在集电极上的单面涂布量从能量密度及输入输出特性的观点出发,以正极合剂的固体成分计优选为 $30\text{g}/\text{m}^2\sim 170\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $40\text{g}/\text{m}^2\sim 160\text{g}/\text{m}^2$ 、进一步优选为 $40\text{g}/\text{m}^2\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0138] 考虑到正极合剂浆料在集电极上的单面涂布量及正极合剂层的密度时,正极合剂层的平均厚度优选为 $19\mu\text{m}\sim 68\mu\text{m}$ 、更优选为 $23\mu\text{m}\sim 64\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $36\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ 。本公开中,合剂层的平均厚度是任意10处的厚度的平均值。

[0139] 作为正极用集电极的材质并无特别限定,其中优选金属材料,更优选铝。作为集电极的形状并无特别限定,可以使用加工成各种形状的材料。关于金属材料,可举出金属箔、

金属板、金属薄膜、膨胀金属等,其中优选使用金属薄膜。此外,薄膜还可以适当形成为网格状。

[0140] 集电体的平均厚度并无特别限定,从获得作为集电体所需的强度及良好的挠性的观点出发,优选为 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 、更优选为 $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0141] (负极)

[0142] 本公开的锂离子二次电池具有高容量且高输入输出的能够适用于锂离子二次电池的以下所示的负极。本公开的负极(负极板)具有集电体(负极集电体)及配置于其表面上的负极合剂层。负极合剂层是配置在集电体的表面上且至少包含负极活性物质的层。作为负极,可以使用本公开的锂离子二次电池用负极。

[0143] 作为本公开的锂离子二次电池的负极合剂层所含的负极活性物质,使用本公开的锂离子二次电池用负极材料。

[0144] 本公开的锂离子二次电池用负极材料的含有率从电池的高容量化的观点出发,相对于负极合剂层总量优选为80质量%以上、更优选为85质量%以上、进一步优选为90质量%以上。

[0145] 接着,对负极合剂层及集电体详细地说明。负极合剂层含有负极活性物质、粘结剂等,且配置在集电体上。负极合剂层的形成方法并无限制,例如如下地形成。可以将负极活性物质、粘结剂及根据需要使用的导电剂、增粘剂等其它材料溶解或分散在分散溶剂中,制成负极合剂的浆料,将其涂布在集电体上并进行干燥(湿式法),由此形成负极合剂层。

[0146] 作为负极用的导电剂,可以使用除本公开的锂离子二次电池用负极材料的石墨质粒子以外的天然石墨、人造石墨等石墨(石墨)、乙炔黑等碳黑,针状焦炭等无定形碳等。负极用的导电剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。如此,通过添加导电剂,有起到降低电极电阻等效果的倾向。

[0147] 导电剂相对于负极合剂层质量的含有率从提高导电性及降低初始不可逆容量的观点出发,优选为1质量%~45质量%、更优选为2质量%~42质量%、进一步优选为3质量%~40质量%。导电剂的含有率为1质量%以上时,有易于获得充分导电性的倾向。导电剂的含有率为45质量%以下时,有可以抑制电池容量降低的倾向。

[0148] 作为负极用的粘结剂,只要是对于非水电解液或电极形成时使用的分散溶剂稳定的材料,则无特别限制。具体地说,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、纤维素、硝基纤维素等树脂系高分子;SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)等橡胶状高分子;聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、氟化聚偏氟乙烯等氟系高分子;具有碱金属离子(特别是锂离子)的离子传导性的高分子组合物等。此外,负极用的粘结剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。其中,优选使用SBR、聚偏氟乙烯所代表的氟系高分子等。

[0149] 粘结剂相对于负极合剂层质量的含有率优选为0.1质量%~20质量%、更优选为0.5质量%~15质量%、进一步优选为0.6质量%~10质量%。

[0150] 粘结剂的含有率为0.1质量%以上时,有可以使负极活性物质充分地粘结、获得充分的负极合剂层的机械强度的倾向。粘结剂的含有率为20质量%以下时,有获得充分的电池容量及导电性的倾向。

[0151] 此外,作为粘结剂,使用聚偏氟乙烯所代表的氟系高分子作为主要成分时的粘结剂相对于负极合剂层质量的含有率优选为1质量%~15质量%、更优选为2质量%~10质

量%、进一步优选为3质量%~8质量%。

[0152] 增粘剂是为了调节浆料的粘度而使用的。作为增粘剂并无特别限定,具体地说可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白及它们的盐。增粘剂可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。

[0153] 使用增粘剂时的增粘剂相对于负极合剂层质量的含有率从输入输出特性及电池容量的观点出发,优选为0.1质量%~5质量%、更优选为0.5质量%~3质量%、进一步优选为0.6质量%~2质量%。

[0154] 作为用于形成浆料的分散溶剂,只要是能够溶解或分散负极活性物质、粘结剂、及根据需要使用导电剂或增粘剂等的溶剂,则其种类并无限制,可以使用水系溶剂或有机系溶剂的任一种。作为水系溶剂的例子,可举出水、醇及水和醇的混合溶剂等。作为有机系溶剂的例子,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、四氢呋喃(THF)、甲苯、丙酮、二乙基醚、二甲基亚砷、苯、二甲苯、己烷等。特别是使用水系溶剂时,优选使用增粘剂。

[0155] 负极合剂层的密度优选为 $0.7\text{g}/\text{cm}^3\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ 、更优选为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、进一步优选为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0156] 负极合剂层的密度为 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上时,有负极活性物质之间的导电性提高、可以抑制电池电阻的增加、可以提高每单位容积的容量的倾向。负极合剂层的密度为 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下时,有引起初始不可逆容量的增加及因非水电解液向集电体与负极活性物质的界面附近的渗透性降低所导致的放电特性劣化的危险减少的倾向。

[0157] 另外,形成负极合剂层时的负极合剂浆料向集电体的单面涂布量从能量密度及输入输出特性的观点出发,以负极合剂的固体成分计优选为 $30\text{g}/\text{m}^2\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ 、更优选为 $40\text{g}/\text{m}^2\sim 140\text{g}/\text{m}^2$ 、进一步优选为 $45\text{g}/\text{m}^2\sim 130\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0158] 考虑到负极合剂浆料在集电体上的单面涂布量及负极合剂层的密度时,负极合剂层的平均厚度优选为 $10\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 、更优选为 $15\mu\text{m}\sim 140\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $15\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ 。

[0159] 作为负极用集电体的材质并无特别限定,作为具体例,可举出铜、镍、不锈钢、镍镀铜等金属材料。其中,从加工容易和成本的观点出发,优选铜。

[0160] 作为集电体的形状并无特别限制,可以使用加工成各种形状的材料。作为具体例,可举出金属箔、金属板、金属薄膜、膨胀金属等。其中,优选金属薄膜、更优选铜箔。铜箔中有通过轧制法形成的轧制铜箔和通过电解法形成的电解铜箔,哪一个作为集电体都是优选的。

[0161] 集电体的平均厚度并无特别限定。例如优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、更优选为 $8\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $9\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0162] 此外,集电体的平均厚度小于 $25\mu\text{m}$ 时,通过使用相比较于纯铜更强的铜合金(磷青铜、钛铜、科森合金、Cu-Cr-Zr合金等),可以提高其强度。

[0163] (非水电解液)

[0164] 非水电解液一般包含非水溶剂和锂盐(电解质)。

[0165] 首先说明非水溶剂。

[0166] 作为非水溶剂,例如可举出环状碳酸酯、链状碳酸酯及环状磺酸酯。

[0167] 作为环状碳酸酯,优选构成环状碳酸酯的亚烷基的碳原子数为2~6者、更优选为2

~4者。可举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等。其中,优选碳酸亚乙酯及碳酸亚丙酯。

[0168] 作为链状碳酸酯,优选碳酸二烷基酯,2个烷基的碳原子数优选分别为1~5、更优选分别为1~4。可举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丙基酯等对称链状碳酸酯类;碳酸甲乙酯、碳酸甲基正丙基酯、碳酸乙基正丙基酯等非对称链状碳酸酯类等。其中,优选碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯。碳酸二甲酯由于抗氧化性及耐还原性优于碳酸二乙酯,因此具有可以提高循环特性的倾向。碳酸甲乙酯的分子结构是非对称的,熔点低,因此有可以提高低温特性的倾向。组合有碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲乙酯的混合溶剂在广的温度范围内可以确保电池特性,因此特别优选。

[0169] 环状碳酸酯及链状碳酸酯的含有率从电池特性的观点出发,以非水溶剂总量为基准,优选为85质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上。

[0170] 另外,并用环状碳酸酯和链状碳酸酯时的环状碳酸酯及链状碳酸酯的混合比例从电池特性的观点出发,环状碳酸酯/链状碳酸酯(体积比)优选为1/9~6/4、更优选为2/8~5/5。

[0171] 作为环状磺酸酯,可举出1,3-丙烷磺内酯、1-甲基-1,3-丙烷磺内酯、3-甲基-1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯、1,4-丁烯磺内酯等。其中,从能够进一步降低直流电阻的观点出发,特别优选1,3-丙烷磺内酯及1,4-丁烷磺内酯。

[0172] 非水电解液还可以进一步包含链状醚、环状醚、链状醚、环状砜等。

[0173] 作为链状酯,可举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯等。其中,从改善低温特性的观点出发,优选使用乙酸甲酯。

[0174] 作为环状醚,可举出四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃等。

[0175] 作为链状醚,可举出二甲氧基乙烷、二甲氧基甲烷等。

[0176] 作为环状砜,可举出环丁砜、3-甲基环丁砜等。

[0177] 非水电解液还可以含有磷酸甲硅烷基酯化合物。

[0178] 作为磷酸甲硅烷基酯化合物的具体例子,可举出磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二甲基三甲基甲硅烷基酯、磷酸甲基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二乙基三甲基甲硅烷基酯、磷酸乙基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二丙基三甲基甲硅烷基酯、磷酸丙基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二丁基三甲基甲硅烷基酯、磷酸丁基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二辛基三甲基甲硅烷基酯、磷酸辛基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二苯基三甲基甲硅烷基酯、磷酸苯基双(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸二(三氟乙基)(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸三氟乙基双(三甲基甲硅烷基)酯、利用三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等取代了上述磷酸甲硅烷基酯的三甲基甲硅烷基的化合物、磷酸酯彼此缩合、磷原子介由氧键合而成的具有所谓缩合磷酸酯结构的化合物等。

[0179] 其中,优选使用磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯(TMSP)。磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯与其它的磷酸甲硅烷基酯化合物相比,能够以更少的添加量抑制电阻上升。

[0180] 这些磷酸甲硅烷基酯可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0181] 非水电解液含有磷酸甲硅烷基酯化合物时,磷酸甲硅烷基酯化合物的含有率相对于非水电解液的总量优选为0.1质量%~5质量%、更优选为0.3质量%~3质量%、进一步优选为0.4质量%~2质量%。

[0182] 特别是,当非水电解液含有磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯(TMSP)时,磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯(TMSP)的含有率相对于非水电解液的总量优选为0.1质量%~0.5质量%、更优选为0.1质量%~0.4质量%、进一步优选为0.2质量%~0.4质量%。TMSP的含有率为上述范围时,通过薄的SEI(Solid Electrolyte Interphase,固体电解质中间相膜)的作用等,具有能够提高寿命特性的倾向。

[0183] 另外,非水电解液还可以含有碳酸亚乙烯酯(VC)。通过使用VC,在锂离子二次电池的充电时,在负极的表面上形成有稳定的覆膜。该覆膜具有抑制负极表面上的非水电解液的分解的效果。

[0184] 碳酸亚乙烯酯的含有率相对于非水电解液的总量优选为0.3质量%~1.6质量%、更优选为0.3质量%~1.5质量%、进一步优选为0.3质量%~1.3质量%。碳酸亚乙烯酯的含有率为上述范围时,有可以提高寿命特性、可以防止在锂离子二次电池的充放电时过剩的VC分解使充放电效率降低的作用的倾向。

[0185] 接着,说明锂盐(电解质)。

[0186] 作为锂盐,只要是可以作为锂离子二次电池用的非水电解液的电解质使用的锂盐,则无特别限制,可举出以下所示的无机锂盐、含氟有机锂盐、草酸硼酸盐等。

[0187] 作为无机锂盐,可举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等无机氟化物盐, LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等高卤酸盐, LiAlCl_4 等无机氯化物盐等。

[0188] 作为含氟有机锂盐,可举出 LiCF_3SO_3 等全氟链烷磺酸盐; $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等全氟链烷磺酰亚胺盐; $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等全氟链烷磺酰甲基化物盐; $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等氟烷基氟化磷酸盐等。

[0189] 作为草酸硼酸盐,可举出二草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂等。

[0190] 这些锂盐可以单独使用1种,还可以组合使用2种以上。其中,综合地判断在溶剂中的溶解性、制成锂离子二次电池时的充放电特性、输出特性、循环特性等时,优选六氟磷酸锂(LiPF_6)。

[0191] 非水电解液中的电解质浓度并无特别限制。电解质的浓度范围如下所述。浓度的下限为0.5mol/L以上、优选为0.6mol/L以上、更优选为0.7mol/L以上。另外,浓度的上限为2mol/L以下、优选为1.8mol/L以下、更优选为1.7mol/L以下。电解质的浓度为0.5mol/L以上时,有非水电解液的电导率变得充分的倾向。电解质的浓度为2mol/L以下时,由于非水电解液的粘度上升被抑制,因此有电导率上升的倾向。通过非水电解液的电导率上升,有锂离子二次电池的性能提高的倾向。

[0192] (隔膜)

[0193] 隔膜只要是在正极及负极之间电子绝缘、且具有离子透过性、且对于正极侧的氧化性及负极侧的还原性具有耐受性的物质,则无特别限制。作为满足这种特性的隔膜的材料(材质),使用树脂、无机物等。

[0194] 作为树脂,使用烯烃系聚合物、氟系聚合物、纤维素系聚合物、聚酰亚胺、尼龙等。优选从对于非水电解液稳定、保液性优异的材料中进行选择,优选使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为原料的多孔性片材或无纺布等。

[0195] 作为无机物,使用氧化铝、二氧化硅等氧化物类,氮化铝、氮化硅等氮化物类,玻璃

等。例如可以将纤维形状或粒子形状的上述无机物制成无纺布、制成编织布或附着在微多孔性膜等薄膜形状的基材上后作为隔膜使用。作为薄膜形状的基材,优选使用孔径为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、平均厚度为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的基材。另外,还可以将利用树脂等粘结剂将纤维形状或粒子形状的上述无机物制成复合多孔层后作为隔膜使用。另外,还可以在其它隔膜的表面上形成该复合多孔层,制成多层隔膜。进而,还可以在正极或负极的表面上形成该复合多孔层作为隔膜。

[0196] (其它的构成构件)

[0197] 作为锂离子二次电池的其它构成构件,还可以设置分裂阀。通过分裂阀打开,可以抑制电池内部的压力上升、可以提高安全性。

[0198] 另外,还可以设置随着温度上升而释放不活泼性气体(例如二氧化碳)的构成构件。通过设置这种构成构件,在电池内部的温度上升时,因产生不活泼性气体,可以迅速地打开分裂阀,可以提高安全性。作为上述构成构件中使用的材料,优选碳酸锂、聚碳酸亚乙酯、聚碳酸亚丙酯等。

[0199] 在本公开中,锂离子二次电池的负极容量表示[负极的放电容量]。另外,在本公开中,锂离子二次电池的正极容量是指[正极的初次充电容量-负极或正极中任一较大者的不可逆容量]。这里,[负极的放电容量]定义为使已嵌入在负极活性物质中的锂离子脱嵌时、利用充放电装置求出的值。另外,[正极的初次充电容量]定义为使锂离子从正极活性物质脱嵌时、利用充放电装置求出的值。

[0200] 负极与正极的容量比例如还可以由“负极的放电容量/锂离子二次电池的放电容量”求出。锂离子二次电池的放电容量例如可以在下面的条件下进行测定:进行 4.2V 、 $0.1\text{C}\sim 0.5\text{C}$ 、终止时间为2小时 ~ 5 小时的恒电流恒电压(CCCV)充电之后,以 $0.1\text{C}\sim 0.5\text{C}$ 恒电流(CC)放电至 2.7V 。负极的放电容量可如下求出:将测定了锂离子二次电池的放电容量的负极切成规定的面积,使用锂金属作为对电极,隔着含浸有非水电解液的隔膜,制作单极电池,在以 0V 、 0.1C 、终止电流 0.01C 进行恒电流恒电压(CCCV)充电之后、以 0.1C 恒电流(CC)放电至 1.5V 时的条件下,测定单位规定面积的放电容量,将其换算成作为锂离子二次电池的负极使用的总面积,从而求出。该单极电池中,将锂离子嵌入负极活性物质的方向定义为充电、将已嵌入至负极活性物质中的锂离子脱嵌的方向定义为放电。此外,C是指“电流值(A)/电池的放电容量(Ah)”。

[0201] (锂离子二次电池)

[0202] 接着,参照附图,对将本公开应用于18650型圆柱状锂离子二次电池的实施方式进行说明。图1为应用了本公开的锂离子二次电池的截面图。

[0203] 如图1所示,本公开的锂离子二次电池1具有实施了镀镍的钢铁制的、有底圆筒状的电池容器6。电池容器6中装有带状的正极板2及负极板3隔着聚乙烯制多孔质片材的隔膜4卷绕成截面漩涡状的电极卷绕组5。隔膜4例如设定成宽度为 58mm 、平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 。在电极卷绕组5的上端面导出一端部被固定在正极板2上的铝制、带状的正极极耳端子。正极极耳端子的另一个端部利用超声波焊接接合在配置于电极卷绕组5上侧的成为正极外部端子的圆盘状电池盖的下面。另一方面,在电极卷绕组5的下端面导出一端部被固定在负极板3上的铜制、带状的负极极耳端子。负极极耳端子的另一个端部利用电阻焊接接合在电池容器6的内底部。因此,正极极耳端子及负极极耳端子分别导出至电极卷绕组5的两个端面的

互为相反侧。此外,在电极卷绕组5的外周面整周上实施有省略图示的绝缘被覆。电池盖介由绝缘性的树脂制垫圈扣压固定在电池容器6的上部。因此,锂离子二次电池1的内部被密封。另外,在电池容器6内注入有未图示的非水电解液。

[0204] 实施例

[0205] 以下,根据实施例更加详细地说明本实施方式。此外,本发明不受以下的实施例所限定。

[0206] [负极材料的制作]

[0207] (比较例1)

[0208] 将体积平均粒径为 $10.0\mu\text{m}$ 的球形天然石墨100质量份和煤焦油沥青(软化点为 90°C 、残碳率(碳化率)为50%)10质量份混合,获得混合物。接着,进行混合物的热处理,在石墨质粒子的表面上形成低结晶碳层。热处理如下进行:在氮气流通下、以 $200^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的升温速度从 25°C 升温至 1000°C ,在 1000°C 下保持1小时,从而进行。利用切碎机将所得粒子粉碎,进行筛分,将过筛部分作为负极材料。将所得负极材料的物性示于表1中。

[0209] (实施例1)

[0210] 将体积平均粒径为 $10.0\mu\text{m}$ 的球形天然石墨100质量份、煤焦油沥青(软化点为 90°C 、残碳率(碳化率)为50%)7质量份和聚乙烯醇(残碳率(碳化率)为14%)11质量份混合,获得混合物。除了使用该混合物之外,与比较例1同样地获得负极材料。将所得负极材料的物性示于表1中。

[0211] (比较例2)

[0212] 将体积平均粒径为 $8.0\mu\text{m}$ 的球形天然石墨100质量份和煤焦油沥青(软化点为 90°C 、残碳率(碳化率)为50%)10质量份混合,获得混合物。除了使用该混合物之外,与比较例1同样地获得负极材料。将所得负极材料的物性示于表1中。

[0213] (实施例2)

[0214] 将体积平均粒径为 $8.0\mu\text{m}$ 的球形天然石墨100质量份、煤焦油沥青(软化点为 90°C 、残碳率(碳化率)为50%)7质量份和聚乙烯醇(残碳率(碳化率)为14%)11质量份混合,获得混合物。除了使用该混合物之外,与比较例1同样地获得负极材料。将所得负极材料的物性示于表1中。

[0215] [负极板的制作]

[0216] 在负极材料中添加作为增粘剂的羧甲基纤维素(CMC)和作为粘结剂的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)。它们的质量比为负极材料:CMC:SBR=98:1:1。向其中添加作为分散溶剂的精制水并进行混炼,从而形成各实施例及比较例的浆料。将规定量的该浆料实质上均等且均质地涂布在作为负极用集电体的平均厚度为 $10\mu\text{m}$ 的轧制铜箔的两个面上。负极合剂层的密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0217] [正极板的制作]

[0218] 作为正极活性物质,使用层状型锂-镍-锰-钴复合氧化物(NMC、BET比表面积为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径(d_{50})为 $6.5\mu\text{m}$)。向该正极活性物质中依次添加作为导电剂的乙炔黑(商品名:HS-100、平均粒径为 48nm (Denka株式会社目录值)、Denka株式会社制)、作为粘结剂的聚偏氟乙烯,进行混合,从而获得正极材料的混合物。质量比为正极活性物质:导电剂:粘结剂=90:5:5。进而,对上述混合物添加作为分散溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并进行混

炼,从而形成浆料。将该浆料实质上均等且均质地涂布在作为正极用集电体的平均厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔的两个面上。之后,实施干燥处理,通过压制直至密度为 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$,进行压密化。正极合剂的浆料的单面涂布量以正极合剂的固体成分计为 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0219] [锂离子二次电池的制作]

[0220] 将上述正极板及负极板分别裁剪成规定大小,将裁剪好的正极和负极以中间裹挟着平均厚度为 $30\mu\text{m}$ 的聚乙烯的单层隔膜(商品名:Hipore、旭化成株式会社制、“Hipore”为注册商标)的方式进行卷绕,形成卷状的电极体。此时,按照电极体的直径变为 17.15mm 的方式调整正极、负极及隔膜的长度。在该电极体中附设集电用引线,插入在18650型电池盒中,接着向电池盒内注入非水电解液。非水电解液使用在以各自体积比为 $2:3:2$ 混合有作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯(EC)和作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯(DMC)及碳酸甲乙酯(EMC)的混合溶剂中、以 $1.2\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解有作为锂盐(电解质)的六氟磷酸锂(LiPF_6)的溶液,并添加碳酸亚乙烯酯(VC)1.0质量%。最后将电池盒密封,完成锂离子二次电池。

[0221] 所制作的锂离子二次电池在 25°C 的环境下以 0.5CA 恒电流充电至 4.2V ,自到达 4.2V 时,以此电压恒电压充电至电流值达到 0.01CA 。之后,以 0.5CA 的恒电流放电进行放电至 2.7V 。以此作为1个循环,实施共计3个循环。此外,各充放电之间设置30分钟的休止。将实施3个循环后的锂离子二次电池称作初始状态。

[0222] [输入特性的评价]

[0223] (1)以 0.2CA 的恒电流对经初始化的锂离子二次电池进行充电至 4.2V ,接着,以 4.2V 进行恒电压充电至电流值达到 0.02CA 。将此时的充电容量作为“充电容量1”(mAh)。

[0224] (2)30分钟的休止时间后,以 0.2CA 的恒电流放电至 2.7V 。

[0225] (3)30分钟的休止时间后,以 5CA 的恒电流进行充电至 4.2V 。将此时的充电容量作为“充电容量2”(mAh)。

[0226] 输入特性(%) = 充电容量2(mAh) / 充电容量1(mAh) $\times 100$ (式2)

[0227] [保存特性的评价]

[0228] (1)以 0.5CA 的恒电流对初始状态的电池充电至 4.2V ,接着,以 4.2V 进行恒电压充电至电流值达到 0.01CA 。

[0229] (2)在30分钟的休止时间后,以 0.5CA 的恒电流放电至 2.7V 。测定此时的放电容量1(mAh)。

[0230] (3)在30分钟的休止时间后,以 0.5CA 的恒电流充电至 4.2V 。

[0231] (4)在 60°C 下放置(3)的电池30天。

[0232] (5)以 0.5CA 的恒电流放电至 2.7V 。测定此时的放电容量2(mAh)。

[0233] (6)由(2)中获得的放电容量和(5)中获得的放电容量,使用下述式2求出保存特性。

[0234] 保存特性(%) = 放电容量2(mAh) / 放电容量1(mAh) $\times 100$ 式2表1

	实施例2	实施例1	比较例2	比较例1
平均粒径 (μm)	8.0	10.0	8.0	10.0
平均圆形度	0.91	0.95	0.91	0.95
低结晶性碳层的前体	沥青/PVA	沥青/PVA	沥青	沥青
[0235] R值的直方图的峰的条数	2条	2条	1条	1条
直方图的最大峰的分散	3.1	2.9	1.6	1.5
输入特性(%)	95	90	91	80
保存特性(%)	95	95	83	90

[0236] 如表1所示,负极材料满足条件A~C的实施例1及实施例2与负极材料不满足条件A~C的比较例1及比较例2相比,保存特性的评价结果更良好。

[0237] 负极材料的平均粒径为 $8.0\mu\text{m}$ 的实施例2与负极材料的平均粒径为 $10.0\mu\text{m}$ 的实施例1相比,显示了更为优异的输入特性。

[0238] 本说明书中记载的全部文献、专利申请及技术标准与具体且分别地记载为通过参照纳入各个文献、专利申请及技术标准时同等程度地通过参照纳入本说明书中。

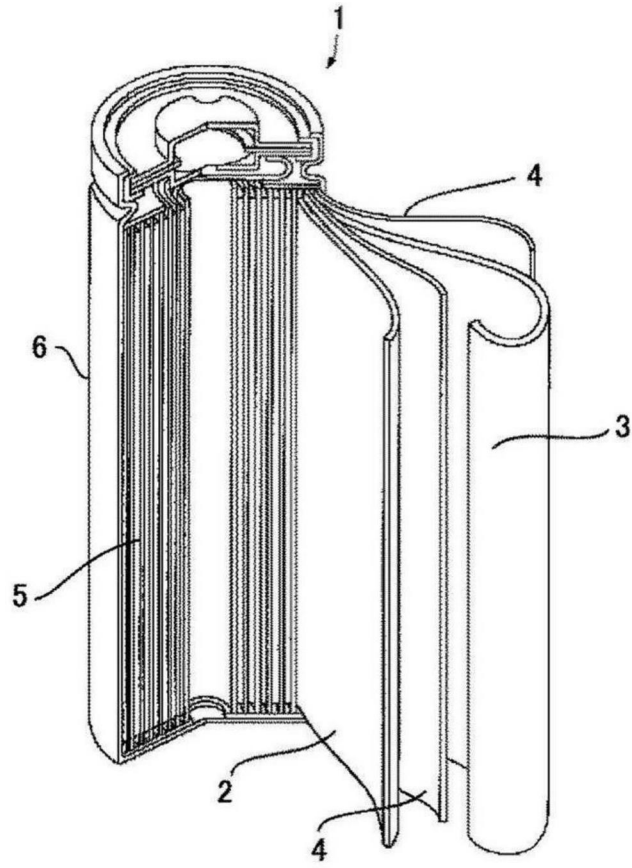


图1