



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102738504 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201210098139.5

(22)申请日 2012.04.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102738504 A

(43)申请公布日 2012.10.17

(30)优先权数据

2011-088092 2011.04.12 JP

(73)专利权人 索尼公司

地址 日本东京

(72)发明人 山田一郎 洼田忠彦

(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 李丙林 吴胜周

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 101847709 A, 2010.09.29,

CN 101847709 A, 2010.09.29,

JP 特开2010-176936 A, 2010.08.12,

DE 10304734 A1, 2004.07.08,

JP 特开2010-176936 A, 2010.08.12,

WO 2011/037013 A1, 2011.03.31,

审查员 余志敏

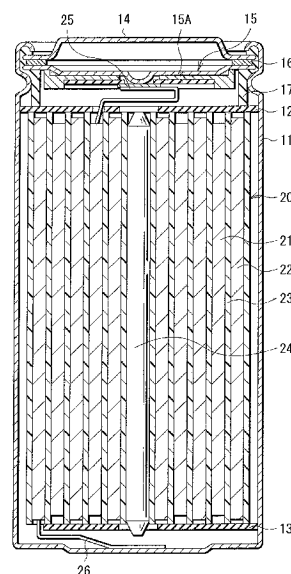
权利要求书2页 说明书25页 附图5页

(54)发明名称

锂离子二次电池、电子装置、电动工具、电动
车辆和蓄电系统

(57)摘要

本发明涉及锂离子二次电池、电子装置、电动工具、电动车辆和蓄电系统。更具体地,一种锂离子二次电池包括其间具有隔膜的彼此相对的正极和负极,以及电解液。该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含包括具有聚倍半硅氧烷骨架的化合物的有机硅化合物。本发明提供一种能够改善高温特性的锂离子二次电池。



1. 一种锂离子二次电池,包括:

彼此相对的正极和负极,其间具有隔膜;以及
电解液,

其中,所述正极、所述负极和所述隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,所述有机硅化合物包括下述具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物,

[式2]



其中R₂是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基、环己基、环氧丙基、异氰基乙基、氰基丙基、酯基、丙烯酰甲基、甲基丙烯酰甲基、卤代硅烷基、氯代二甲基硅烷基乙基、或三氯代硅烷基乙基;R₂与X不相同;并且n是整数4至12中的一个。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中,

所述正极具有在正极集流体上的正极活性物质层,

所述负极具有在负极集流体上的负极活性物质层,并且

所述正极活性物质层或所述负极活性物质层或者它们二者包含所述有机硅化合物。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中,

所述正极具有在正极集流体上的正极活性物质层,

所述负极具有在负极集流体上的负极活性物质层,并且

所述正极活性物质层或所述负极活性物质层或者它们二者设置有包含所述有机硅化合物的涂覆层。

4. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中,

所述隔膜具有为多孔膜的基底材料层以及被设置在所述基底材料层的第一表面或第二表面或它们二者上的涂覆层,并且

所述涂覆层包含所述有机硅化合物。

5. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池,其中,

在完全充电状态下的开路电压为4.25V以上。

6. 一种利用锂离子二次电池的电子装置,所述锂离子二次电池包括:

彼此相对的正极和负极,其间具有隔膜;以及

电解液,

其中,所述正极、所述负极和所述隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,所述有机硅化合物包括下述具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物,

[式2]



其中R₂是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基、环己基、环氧丙基、异氰基乙基、氰基丙基、酯基、丙烯酰甲基、甲基丙烯酰甲基、卤代硅烷基、氯代二甲基硅烷基乙基、或三氯代硅烷基乙基;R₂与X不相同;并且n是整数4至12中的一个。

7. 一种利用锂离子二次电池的电动工具,所述锂离子二次电池包括:

彼此相对的正极和负极,其间具有隔膜;以及

电解液，

其中，所述正极、所述负极和所述隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物，所述有机硅化合物包括下述具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物，

[式2]



其中R₂是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基；X是氢基、卤素基、乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基、环己基、环氧丙基、异氰基乙基、氰基丙基、酯基、丙烯酰甲基、甲基丙烯酰甲基、卤代硅烷基、氯代二甲基硅烷基乙基、或三氯代硅烷基乙基；R₂与X不相同；并且n是整数4至12中的一个。

8. 一种利用锂离子二次电池的电动车辆，所述锂离子二次电池包括：

彼此相对的正极和负极，其间具有隔膜；以及

电解液，

其中，所述正极、所述负极和所述隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物，所述有机硅化合物包括下述具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物，

[式2]



其中R₂是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基；X是氢基、卤素基、乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基、环己基、环氧丙基、异氰基乙基、氰基丙基、酯基、丙烯酰甲基、甲基丙烯酰甲基、卤代硅烷基、氯代二甲基硅烷基乙基、或三氯代硅烷基乙基；R₂与X不相同；并且n是整数4至12中的一个。

9. 一种利用锂离子二次电池的蓄电系统，所述锂离子二次电池包括：

彼此相对的正极和负极，其间具有隔膜；以及

电解液，

其中，所述正极、所述负极和所述隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物，所述有机硅化合物包括下述具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物，

[式2]



其中R₂是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基；X是氢基、卤素基、乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基、环己基、环氧丙基、异氰基乙基、氰基丙基、酯基、丙烯酰甲基、甲基丙烯酰甲基、卤代硅烷基、氯代二甲基硅烷基乙基、或三氯代硅烷基乙基；R₂与X不相同；并且n是整数4至12中的一个。

锂离子二次电池、电子装置、电动工具、电动车辆和蓄电系统

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池,包括其间具有隔膜的彼此相对的正极和负极、一种使用其的电子装置、使用其的电动工具(electric power tool)、一种使用其的电动车辆(electric vehicle)、以及使用其的蓄电系统(电功率储存系统,electric power storage system)。

背景技术

[0002] 近年来,由移动电话和个人数字助理(PDA)代表的电子装置已广泛使用,并且已强烈要求进一步减小它们的尺寸和重量以及实现它们的长寿命。相应地,作为用于这些电子装置的电源,已经开发了电池,尤其是能够提供高能量密度的小型且重量轻的二次电池。近年来,已经考虑将这样的二次电池不仅应用到前述电子装置,而且应用到由电动工具如电钻、电动车辆如电动汽车和蓄电系统如家庭电功率服务器代表的各种应用。

[0003] 作为二次电池,已经广泛提出了利用各种充放电原理的二次电池。特别地,利用锂离子的嵌入和脱嵌的锂离子二次电池被认为是具有前景的,因为该锂离子二次电池与铅蓄电池、镍镉电池等相比,提供更高的能量密度。

[0004] 二次电池包括正极、负极和电解液。正极和负极分别包含嵌入和脱嵌锂离子的正极活性物质和负极活性物质。在二次电池中,为了获得高的电池容量,将锂复合氧化物如 LiCoO_2 用作正极活性物质,并且将碳材料如石墨用作负极活性物质。

[0005] 在二次电池中,一般地,其操作电压为2.5V以上4.2V以下。即使在单个电池中,该操作电压允许被增大直至4.2V的原因之一为如下。即,由于正极与负极通过隔膜分隔开,所以该二次电池是电化学稳定的。

[0006] 根据二次电池的性能,要求进一步增加其电池容量。同时,在现有二次电池中,作为正极活性物质的锂复合氧化物的仅约60%的理论容量被利用。因此,存在我们称为剩余容量(remaining capacity)的容量。因此,为了利用该剩余容量,已经提出通过将充电电压增大至大于4.2V的值来实现高能量密度(例如,参见W003/019713)。

[0007] 然而,在其中充电电压增大至大于4.2V的值的条件下,大量锂离子从锂复合氧化物脱嵌,并因此正极变为热和电不稳定的。由此,容易发生副反应如电解液的分解反应,并且由于这些副反应而容易在电池中产生气体。因此,循环特性降低,并且由于电池溶胀导致安全性降低。

[0008] 因此,已经提出,即使增大充电电压,也通过向电解液中加入芳族化合物来抑制副反应(例如,参见日本未审查专利申请公开No.07-302614和2000-058117)。作为芳族化合物,使用具有 π 电子轨道的苯甲醚衍生物,其中不可逆氧化还原电位在完全充电下比正极电位更惰性,是一种具有特定化学结构的醚衍生物等。芳族化合物在充电后期在正极表面附近、在氧化剂氛围下发生反应,并抑制气体产生。

[0009] 另外,为了改善锂离子的离子传导性(离子电导率,ion conductivity),提出了向电解液或正极中加入具有聚倍半硅氧烷骨架(polysilsesquioxane skeleton)的有机硅化

合物(例如,参见日本未审查专利申请公开No.2005-002159、2008-171813和2003-306549)。

发明内容

[0010] 为了解决在增大充电电压以增加电池容量的情况下存在的问题,已经进行了各种讨论。然而,还没有获得充分的措施。尤其是,考虑到安全性,在其中向电解液等中加入添加剂以抑制副反应的情况下,添加剂在电池中发生反应并形成电阻器。因此,容易最终降低循环特性。这样的趋势在促进副反应的高温下尤其显著。因此,已经强烈期望采取措施来确保高温特性,即确保即使在高温环境下的循环特性和安全性。

[0011] 期望提供一种能够改善高温特性的锂离子二次电池、一种电子装置、一种电动工具、一种机动车辆、以及一种蓄电系统。

[0012] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种锂离子二次电池,包括彼此相对的正极和负极、其间(正极和负极之间)具有的隔膜、以及电解液。正极、负极和隔膜中的一个或多个(正极、负极和隔膜中的至少一个)包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者(该有机硅化合物包括下述具有由式1、式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的有机硅化合物中的至少之一),

[0013] [式1]

[0014] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0015] 其中R1是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基,并且m是整数4至12中的一个,

[0016] [式2]

[0017] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0018] 其中R2是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基;并且n是整数4至12中的一个。

[0019] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种利用锂离子二次电池的电子装置,该锂离子二次电池包括彼此相对的正极和负极、其间具有的隔膜、以及电解液。该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者,

[0020] [式1]

[0021] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0022] 其中R1是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基,并且m是整数4至12中的一个,

[0023] [式2]

[0024] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0025] 其中R2是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基;并且n是整数4至12中的一个。

[0026] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种利用锂离子二次电池的电动工具,该锂

离子二次电池包括彼此相对的正极和负极、其间具有的隔膜、以及电解液。该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者,

[0027] [式1]

[0028] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0029] 其中R1是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基,并且m是整数4至12中的一个,

[0030] [式2]

[0031] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0032] 其中R2是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基;并且n是整数4至12中的一个。

[0033] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种利用锂离子二次电池的电动车辆,该锂离子二次电池包括彼此相对的正极和负极、其间具有的隔膜、以及电解液。该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者,

[0034] [式1]

[0035] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0036] 其中R1是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基,并且m是整数4至12中的一个,

[0037] [式2]

[0038] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0039] 其中R2是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基;并且n是整数4至12中的一个。

[0040] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种利用锂离子二次电池的蓄电系统,该锂离子二次电池包括彼此相对的正极和负极、其间具有的隔膜、以及电解液。该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者,

[0041] [式1]

[0042] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0043] 其中R1是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基,并且m是整数4至12中的一个,

[0044] [式2]

[0045] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0046] 其中R2是环烷基、芳基、碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、或碳数为1至12的炔基;X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基;并且n是整数4至12中的一个。

[0047] 根据本发明实施方式的锂离子二次电池,正极、负极和隔膜中的一个或多个包含

有机硅化合物,该有机硅化合物包括具有由式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有由式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者。由此,电池中的电阻不会过度增大,确保锂离子的离子传导性,同时副反应如电解液的分解反应即使在高温环境中也被抑制。因此,允许高温特性得到改善。而且,允许在利用根据本发明实施方式的前述锂离子二次电池的电子装置、电动工具、电动车辆和蓄电系统中获得类似效果。

[0048] 应当理解,前面的一般描述和以下详细描述都是示例性的,并用来提供如所要求保护的发明的进一步解释。

附图说明

[0049] 包括附图以提供本发明的进一步理解,并整合到本说明书中并构成其一部分。这些附图举例说明实施方式,并且连同本说明书,用来解释本发明的原理。

[0050] 图1是剖视图,示出了根据本发明一个实施方式的锂离子二次电池(圆筒型)的构造。

[0051] 图2是剖视图,示出了图1所示的螺旋卷绕电极体的放大部分。

[0052] 图3是剖视图,示出了正极和负极的构造。

[0053] 图4是剖视图,示出了隔膜的构造。

[0054] 图5是透视图,示出了根据本发明一个实施方式的另一种锂离子二次电池(层压膜型)的构造。

[0055] 图6是沿图5所示的螺旋卷绕电极体的线VI-VI截取的剖视图。

[0056] 图7是示出了通过XPS的含SnCoC材料的分析结果的曲线图。

具体实施方式

[0057] 本发明的实施方式在下文将参考附图进行详细描述。将以以下顺序进行描述。

[0058] 1、锂离子二次电池

[0059] 1-1、圆筒型

[0060] 1-2、层压膜型

[0061] 2、锂离子二次电池的应用

[0062] [1、锂离子二次电池/1-1、圆筒型]

[0063] 图1和图2示出了本发明一个实施方式中的锂离子二次电池(下文简称为“二次电池”)的剖面构造。图2示出了图1所示的螺旋卷绕电极体20的放大部分。

[0064] [二次电池的整体构造]

[0065] 本文中描述的二次电池例如是称为圆筒型二次电池的二次电池。该二次电池包含在基本中空圆柱体形状的电池盒11内的螺旋卷绕电极体20以及一对绝缘板12和13。在螺旋卷绕电极体20中,例如正极21和负极22与其间的隔膜23一起层压并螺旋卷绕。

[0066] 电池盒11具有这样的中空结构,其中电池盒11的一端封闭而电池盒11的另一端打开。电池盒11例如由Fe、Al、它们的合金等制成。电池盒11的表面可以镀覆Ni等。该对绝缘板12和13布置成将螺旋卷绕电极体20夹在其间,并垂直地延伸至螺旋卷绕周边表面。

[0067] 在电池盒11的开口端,电池盖14、安全阀机构15、和PTC(正温度系数)装置16通过用垫圈17封接(填缝密封,swage)而附着。由此,电池盒11被气密性地密封。电池盖14例如由

类似于电池盒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。安全阀机构15通过PTC装置16电连接于电池盖14。在安全阀机构15中,在其中内部压力由于内部短路、外部加热等达到某一水平以上的情况下,盘状板15翻转而切断电池盖14和螺旋卷绕电极体20之间的电连接。PTC装置16防止由于大电流导致的异常热发生。在PTC装置16中,随着温度升高,电阻相应地增大。垫圈17例如由绝缘材料制成。垫圈17的表面可以涂覆沥青。

[0068] 在螺旋卷绕电极体20的中心,可以插入中心销24。例如,由导电材料如Al制成的正极引线25连接至正极21,而由导电材料如Ni制成的负极引线26连接至负极22。正极引线25例如焊接至安全阀机构15并电连接至电池盖14。负极引线26例如焊接至电池盒11并电连接至电池盒11。

[0069] [正极]

[0070] 在正极21中,例如,正极活性物质层21B设置在正极集流体21A的单个表面或两个表面上。正极集流体21A例如由导电材料如Al、Ni和不锈钢制成。

[0071] 正极活性物质层21B包含作为正极活性物质的能够嵌入或脱嵌锂离子的一种或多种正极材料。根据需要,正极活性物质层21B可以包含其他材料如正极粘结剂和正极导电体。

[0072] 正极材料优选是含锂化合物,因为由此获得高能量密度。含锂化合物的实例包括含有Li和过渡金属作为构成元素的复合氧化物以及含有Li和过渡金属作为元素的磷酸盐化合物。特别地,优选过渡金属元素是Co、Ni、Mn和Fe中的一种或多种,因为由此获得更高的电压。它们的化学式例如由 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在式中,M1和M2表示一种或多种过渡金属元素。 x 和 y 的值根据充放电状态而变化,并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围。

[0073] 含有Li和过渡金属元素的复合氧化物包括 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 以及式3中所示的锂镍复合氧化物。含有Li和过渡金属元素的磷酸盐化合物包括 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$),因为由此获得高电池容量并且获得优异循环特性。作为正极材料,可以使用不同于前述材料的材料。

[0074] [式3]

[0075] $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2 \dots (3)$

[0076] 式中,M是Co、Mn、Fe、Al、V、Sn、Mg、Ti、Sr、Ca、Zr、Mo、Tc、Ru、Ta、W、Re、Yb、Cu、Zn、Ba、B、Cr、Si、Ga、P、Sb和Nb中的一种或多种。 z 在 $0.005 < z < 0.5$ 的范围。

[0077] 另外,正极材料可以例如是氧化物、二硫化物、硫属化物、导电聚合物等。氧化物的实例包括氧化钛、氧化钒和二氧化锰。二硫化物的实例包括二硫化钛和二硫化钼。硫属化物的实例包括硒化铌。导电聚合物的实例包括硫磺、聚苯胺和聚噻吩。

[0078] 正极粘结剂例如是合成橡胶、高分子材料等中的一种或多种。合成橡胶的实例包括丁苯橡胶、氟化橡胶和三元乙丙橡胶。高分子材料的实例包括聚偏二氟乙烯和聚酰亚胺。

[0079] 正极导电体例如是一种或多种碳材料等。碳材料的实例包括石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑。正极导电体可以是金属材料、导电聚合物等,只要该材料具有导电性。

[0080] [负极]

[0081] 在负极22中,例如,负极活性物质层22B设置在负极集流体22A的单个表面或两个表面上。

[0082] 负极集流体22A例如由导电材料如Cu、Ni和不锈钢制成。负极集流体22A的表面优选被糙化。由此,由于所谓的锚固效应,负极集流体22A和负极活性物质层22B之间的接触特性被改善。在这种情况下,至少在与负极活性物质层22B相对的区域中的负极集流体22A的表面被糙化就足够。糙化方法的实例包括通过电解处理形成细粒的方法。电解处理是通过在电解槽中的电解方法,在负极集流体22A的表面上形成细粒而提供凸凹度的方法。通过电解方法形成的铜箔通常称为“电解铜箔”。

[0083] 负极活性物质层22B包含作为负极活性物质的能够嵌入和脱嵌锂离子的一种或多种负极材料,并且根据需要还可以包含其他材料如负极粘结剂和负极导电体。负极粘结剂和负极导电体的细节例如分别与正极粘结剂和正极导电体的那些细节类似。在负极活性物质层22B中,例如,负极材料的可充电容量优选大于正极21的放电容量,以防止在充放电时Li金属的非故意沉淀。

[0084] 负极材料例如是碳材料。在碳材料中,在嵌入和脱嵌锂离子时的晶体结构变化极小。因此,碳材料提供高能量密度和优异循环特性。而且,该碳材料也充当负极导电体。碳材料的实例包括可石墨化碳、其中(002)面间距为0.37nm以上的不可石墨化碳、以及其中(002)面间距为0.34nm以下的石墨。更具体地,碳材料的实例包括热解碳、焦炭、玻璃状碳纤维、有机化合物烧结体、活性炭、以及炭黑。这之中,焦炭的实例包括沥青焦、针状焦和石油焦。有机化合物烧结体通过在恰当温度下煅烧(碳化)高分子化合物如酚醛树脂和呋喃树脂而获得。另外,碳材料可以是在约1000℃以下热处理的低结晶碳或非晶体碳。碳材料的形状可以是纤维状、球形、颗粒状、以及鳞片状中的任一种。

[0085] 而且,负极材料可以例如是具有一种或多种金属元素和准金属元素作为构成元素的材料(金属类材料或基于金属的材料(metal-based material)),因为由此获得高能量密度。这样的金属类材料可以是金属元素或准金属元素的单质、合金或化合物,或者可以在其一部分或全部中具有一个或多个它们的相。除了由两种以上金属元素形成的材料外,“合金”包括含有一种或多种金属元素和一种或多种准金属元素的材料。而且,合金可以包含非金属元素。它们的结构包括固溶体、共晶(低熔混合物)、金属互化物、以及其中它们的两个以上共存的结构。

[0086] 前述金属元素或前述准金属元素是能够与锂形成合金的金属元素或准金属元素。具体地,前述金属元素或前述准金属元素是以下元素中的一种或多种。即,前述金属元素或前述准金属元素是Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、Pd和Pt中的一种或多种。特别地,优选使用Si或Sn或它们二者。Si和Sn具有嵌入和脱嵌锂离子的高能力,并因此提供高能量密度。

[0087] 含Si或Sn或它们二者的材料可以例如是Si或Sn的单质、合金或化合物;它们的两种以上;或在其一部分或全部中具有它们的一个或多个相的材料。单质仅指一般单质(其内可以包含少量杂质),并且不必指纯度100%的单质。

[0088] Si的合金的实例包括含有以下元素中的一种或多种作为不同于Si的构成元素的材料。这样的不同于Si的元素是Sn、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb或Cr。Si的化合物的实例包括含有C或O作为不同于Si的构成元素的材料。例如,Si的化合物可以含有对于Si的合金描述的元素中的一种或多种作为不同于Si的构成元素。

[0089] Si的合金或化合物的实例包括SiB₄、SiB₆、Mg₂Si、Ni₂Si、TiSi₂、MoSi₂、CoSi₂、NiSi₂、

CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$) 和 LiSiO 。 SiO_v 中的 v 可以在 $0.2 < v < 1.4$ 的范围。

[0090] Sn 的合金的实例包括含有以下元素中的一种或多种作为不同于 Sn 的元素。这样的元素是 Si、Ni、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Ag、Ti、Ge、Bi、Sb 或 Cr。Sn 的化合物的实例包括含有 C 或 O 作为构成元素的材料。Sn 的化合物可以含有对于 Sn 的合金所描述的元素中的一种或多种作为不同于 Sn 的构成元素。Sn 的合金或化合物的实例包括 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSnO 和 Mg_2Sn 。

[0091] 而且, 作为含 Sn 材料, 例如, 优选除了 Sn 之外还含有第二构成元素和第三构成元素的材料。第二构成元素可以例如是以下元素中的一种或多种。即, 第二构成元素可以是 Co、Fe、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Ce、Hf、Ta、W、Bi 和 Si 中的一种或多种。第三构成元素可以例如是 B、C、Al 和 P 中的一种或多种。在其中包含第二构成元素和第三构成元素的情况下, 获得高电池容量、优异循环特性等。

[0092] 特别地, 优选含 Sn、Co 和 C 的材料 (含 SnCoC 材料)。作为含 SnCoC 材料的组成, 例如, C 含量为 9.9wt% 以上 29.7wt% 以下, 并且 Sn 和 Co 含量的比率 ($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$) 为 20wt% 以上 70wt% 以下, 因为在这样的组成范围内获得高能量密度。

[0093] 优选含 SnCoC 材料具有含 Sn、Co 和 C 的相。这样的相优选具有低结晶结构或非晶体结构。该相是能够与 Li 反应的反应相。由于存在该反应相, 所以获得优异特性。在其中 CuK α 射线用作特定 X 射线的情况下, 通过该相的 X-射线衍射获得的衍射峰的半带宽基于 2θ 的衍射角优选为 1.0 度, 并且嵌入速率 (insertion rate) 为 1 度/min。由此, 锂离子更顺利地嵌入和脱嵌, 并降低与电解液的反应性。在一些情况下, 除了低结晶或非晶体相外, 含 SnCoC 材料具有含有各种构成元素的单质或部分的相。

[0094] 通过 X 射线衍射获得的衍射峰是否对应于能够与 Li 发生反应的反应性, 可以容易地通过比较在与 Li 的电化学反应前后的 X 射线衍射图确定。例如, 如果在与 Li 的电化学反应之后的衍射峰的位置从与 Li 的电化学反应之前的衍射峰的位置发生变化, 则获得的衍射峰对应于能够与 Li 发生反应的反应相。在这种情况下, 例如, 低结晶或非晶体反应相的衍射峰在 $2\theta = 20$ 度以上 50 度以下的范围内观察到。这样的反应相例如具有前述构成元素, 并且低结晶或非晶体结构可能主要由于存在 C 所致。

[0095] 在含 SnCoC 材料中, 作为构成元素的部分或全部 C 优选与作为其他元素的金属元素或准金属元素键接, 因为由此抑制 Sn 等的内聚或结晶化。元素的结合状态可以通过例如 X 射线光电子光谱 (XPS) 检查。在商购设备中, 例如, 作为软 X 射线, 可以使用 Al-K α 射线、Mg-K α 射线等。在其中部分或全部 C 与金属元素、准金属元素等键接的情况下, C 的 1s 轨道 ($\text{C}1s$) 的合成波的峰在低于 284.5eV 的区域中显示。在该设备中, 进行能量校准以使 Au 原子的 4f 轨道 ($\text{Au}4f$) 的峰在 84.0eV 获得。这时, 通常, 由于表面污染碳存在于材料表面上, 所以该表面污染碳的 $\text{C}1s$ 的峰被视为 284.8eV, 其用作能量标准。在 XPS 测量中, $\text{C}1s$ 的峰在波形作为包括表面污染碳的峰和含 SnCoC 材料中的 C 的峰的形式获得。因此, 例如, 通过利用商购软件将这两种峰彼此分开而进行分析。在波形分析中, 在最低结合能侧上存在的主峰的位置是能量标准 (284.8eV)。

[0096] 含 SnCoC 材料可以根据需要进一步包含其他构成元素。其他构成元素的实例包括 Si、Fe、Ni、Cr、In、Nb、Ge、Ti、Mo、Al、P、Ga 和 Bi 中的一种或多种。

[0097] 除了含SnCoC材料之外,含Sn、Co、Fe和C的材料(含SnCoFeC材料)也是优选的。含SnCoFeC材料的组成可以随意设定。例如,其中Fe含量被设定为较小的组成为如下。即,C含量为9.9wt%以上29.7wt%以下,Fe含量为0.3wt%以上5.9wt%以下,并且Sn和Co的含量比率($\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$)为30wt%以上70wt%以下。而且,例如,其中Fe含量被设定为较大的组成为如下。即,C含量为11.9wt%以上29.7wt%以下,Sn、Co和Fe的含量的比率($(\text{Co}+\text{Fe})/(\text{Sn}+\text{Co}+\text{Fe})$)为26.4wt%以上48.5wt%以下,并且Co和Fe的含量的比率($\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$)为9.9wt%以上79.5wt%以下。在这样的组成范围内,获得高能量密度。含SnCoFeC材料的物理性能(半带宽等)与前述含SnCoC材料的那些类似。

[0098] 而且,作为其他负极材料,例如,可以使用金属氧化物、高分子化合物等。金属氧化物可以例如是氧化铁、氧化钨、氧化钼等。高分子化合物可以例如是聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

[0099] 负极活性物质层22B例如通过涂覆法、气相沉积法、液相沉积法、喷雾法、煅烧法(烧结法)、或这些方法中的两种以上的组合形成。涂覆法是这样的方法,其中例如颗粒负极活性物质与粘结剂等混合,该混合物分散在溶剂如有机溶剂中,并用所得物涂覆负极集流体。气相沉积法的实例包括物理沉积法和化学沉积法。具体地,它们的实例包括真空沉积法、溅射法、离子镀膜法、激光烧蚀法、热化学汽相沉积法、化学汽相沉积(CVD)法、以及等离子体化学气相沉积法。液相沉积法的实例包括电镀法和化学镀法。喷雾法是这样的方法,其中负极活性物质以熔化状态或半熔化状态喷射。烧结法例如是这样的方法,其中在负极集流体通过类似于涂覆法的程序涂覆之后,在高于粘结剂等熔点的温度下进行热处理。烧结法的实例包括已知的技术,如空气烧结法、反应烧结法、以及热压烧结法。

[0100] 在锂离子二次电池中,如上所述,能够嵌入和脱嵌锂离子的负极材料的电化学当量大于正极的电化学当量以防止充电时Li金属在负极22上的非故意沉淀。而且,如果在完全充电时的开路电压(即,电池电压)为4.25V以上,则每单位重量的锂离子的脱嵌量大于在电池电压为4.20V的情况(即使使用相同的正极活性物质)下的锂离子的脱嵌量。相应地,调节正极活性物质和负极活性物质的量。由此,获得高能量密度。

[0101] [隔膜]

[0102] 隔膜23将正极21和负极22分隔开,并且通过锂离子同时防止由于两个电极接触导致的电流短路。隔膜23例如由合成树脂或陶瓷制成的多孔膜形成。隔膜23可以是层压膜,其中两种以上的多孔膜层压。合成树脂的实例包括聚四氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯。

[0103] [电解液]

[0104] 隔膜23用作为液体电解质的电解液浸渍。在电解液中,电解质盐溶解在溶剂中。电解液可以根据需要含有其他材料如各种添加剂。

[0105] 例如,溶剂含有一种或多种非水溶剂如有机溶剂。其实例包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、以及四氢呋喃。其进一步的实例包括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、1,3-二噁烷和1,4-二噁烷。此外,其实例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、乙酸三甲基甲酯以及乙酸三甲基乙酯。此外,其实例包括乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、和N-甲基噁唑烷酮。此外,其实例包括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、和二甲基亚砜。通过利用这样的非水溶剂,获得了优异电池容量、优异循环特性、优异储存特性等。

[0106] 特别地,优选碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯中的一种或多种,因为由此获得优异特性。在这种情况下,更优选高粘度(高介电常数)溶剂(例如介电常数 $\epsilon \geq 30$)如碳酸乙二酯和碳酸丙二酯与低粘度溶剂(例如粘度 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯的组合。由此,改善电解质盐的离解性能和离子迁移性。

[0107] 尤其是,溶剂优选含有具有一个或多个不饱和键的环状碳酸酯(不饱和碳键环状碳酸酯)。由此,在充放电时在负极22的表面上形成稳定的保护膜,并因此抑制电解液的分解反应。不饱和碳键环状碳酸酯可以例如是碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基乙二酯等。非水溶剂中不饱和碳键环状碳酸酯的含量例如为0.01wt%以上10wt%以下,因为由此抑制电解液的分解反应同时电池容量不会过度降低。

[0108] 而且,溶剂优选含有具有一个或多个卤素基的链状碳酸酯(卤代链状碳酸酯)、或具有一个或多个卤素基的环状碳酸酯(卤代环状碳酸酯)、或者它们二者。由此,在充放电时在负极22的表面上形成稳定的保护膜,并因此抑制电解液的分解反应。尽管对卤素基类型没有特别限制,但是氟基、氯基、或溴基是优选的,并且更优选氟基,因为由此获得高效果。然而,卤素基的数量相比于1个更优选为2个,并且可以为3个以上。由此,形成更硬且更稳定的保护膜,并因此更大地抑制电解液的分解反应。卤代链状碳酸酯可以例如为碳酸氟甲基甲酯、碳酸双(氟甲基)酯、碳酸二氟甲基甲酯等。卤代环状碳酸酯可以是4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。非水溶剂中卤代链状碳酸酯的含量和卤代环状碳酸酯的含量例如为0.01wt%以上50wt%以下,因为由此抑制电解液的分解反应同时电池容量不会过度降低。

[0109] 而且,溶剂可以包含磺内酯(环状磺酸酯),因为由此改善电解液的化学稳定性。磺内酯的实例包括丙烷磺内酯和丙烯磺内酯。非水溶剂中磺内酯含量例如为0.5wt%以上5wt%以下,因为由此在没有过度降低电池容量的情况下抑制电解液的分解反应。

[0110] 而且,溶剂可以包含酸酐,因为由此进一步改善电解液的化学稳定性。酸酐的实例包括二羧酸酐、二磺酸酐、以及羧酸磺酸酐。二羧酸酐的实例包括琥珀酸酐、戊二酸酐、和马来酸酐。二磺酸酐的实例包括无水乙二磺酸酐和无水丙二磺酸酐。羧酸磺酸酐的实例包括无水磺基苯甲酸、无水磺基丙酸、和无水磺基丁酸。非水溶剂中酸酐的含量例如为0.5wt%以上5wt%以下,因为由此在没有过度降低电池容量的情况下抑制电解液的分解反应。

[0111] [电解质盐]

[0112] 电解质盐例如包含以下描述的一种或多种锂盐。然而,电解质盐可以包含不同于锂盐的盐(例如不同于锂盐的轻金属盐)。

[0113] 锂盐的实例包括以下化合物。即,其实例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiAlCl_4 、 Li_2SiF_6 、 LiCl 和 LiBr 。由此,获得优异电池容量、优异循环特性、优异储存特性等。

[0114] 特别地,优选 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiAsF_6 ,并且更优选 LiPF_6 ,因为由此内部电阻降低,并且获得更高效果。

[0115] 相对于溶剂(基于溶剂),电解质盐的含量优选为0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下,因为由此获得高离子传导性。

[0116] [具有聚倍半硅氧烷骨架的有机硅化合物]

[0117] 正极21、负极22、隔膜23中的一个或多个包含下述具有式1所示的聚倍半硅氧烷骨架(下文称为“PSQ骨架”)的有机硅烷化合物和具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物中的一种或它们二者(也简称为“有机硅化合物”)。利用该有机硅化合物,在正极21、负极22等的表面上形成硬涂层。由此,电池中的电阻不会过度增大,并且确保锂离子的离子传导性,同时抑制副反应如电解液的分解反应。因此,尤其是,高温环境中的副反应被显著抑制。可以使用该有机硅化合物中的一种或它们的两种以上。

[0118] [式1]

[0119] $[R1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0120] 该式中,R1是碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、碳数为1至12的炔基、环烷基、或芳基。m是整数4至12中的一个。

[0121] [式2]

[0122] $[R2SiO_{3/2}]_n [XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0123] 该式中,R2是碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、碳数为1至12的炔基、环烷基、或芳基。X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基。n是整数4至12中的一个。

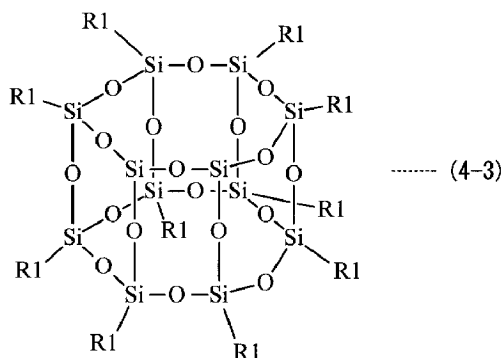
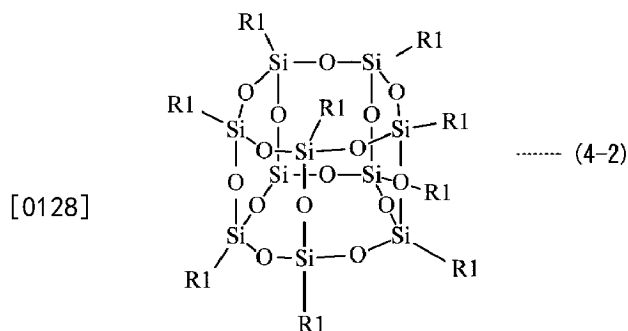
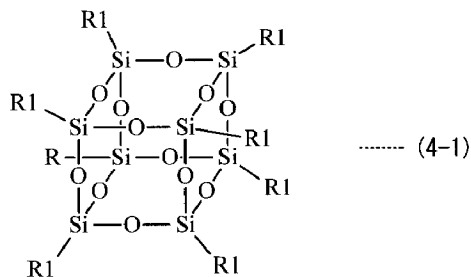
[0124] 具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物是具有 $[R1SiO_{3/2}]$ 作为骨架(重复单元)的高分子化合物。对与其两端键接的基团类型(单价基团)没有特别限制。末端处的基团可以例如是氢基(-H)、羟基(-OH)等。在两端处上的基团可以彼此相同或不同。

[0125] 对R1的类型没有特别限制,只要R1是碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、碳数为1至12的炔基、环烷基、或芳基,或者可以是前述烷基等的衍生物。“衍生物”是指例如通过用卤素基取代部分或全部烷基等获得的基团(卤化物)。卤素基可以例如是氟基(-F)、氯基(-Cl)、溴基(-Br)、碘基(-I)等。

[0126] R1的具体实例包括以下。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、异辛基、壬基、癸基、金刚烷基和十二烷基。烯基的实例包括乙烯基和烯丙基。炔基的实例包括乙炔基。环烷基的实例包括环戊基和环己基。前述烷基等的衍生物可以是它们的卤化物等。芳基及其衍生物的实例包括苯基、氯苯基、苯偶酰基(benzil group)、苯乙基和乙烯基苯基。特别地,依据对于各种溶剂的溶解性等,R1优选是碳数为2至6的烷基、或芳基。

[0127] 具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物例如通过三官能有机硅化合物如三氯硅烷($HSiCl_3$)和三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3)的水解反应而获得。对作为重复单元数的m的值没有特别限制,只要m是整数4至12中的一个。作为该有机硅化合物,例如,已知称为不规则化合物(random compound)、笼状化合物(cage compound)、梯状化合物(ladder compound)等的化合物。m的值可以例如根据化合物类型确定。特别地,依据对各种溶剂的溶解性、合成方便性等,m的值优选为8、10或12,对应于笼状化合物。更具体地,该对应化合物是下式4(1)至4(3)中之一所示的化合物。m在式4(1)中为8,m在式4(2)中为10,而m在式4(3)中为12。对于具有不同m值的笼状有机硅化合物,允许通过利用溶剂如己烷的萃取操作而分离。然而,可以

使用具有不同m值的有机硅化合物的两种以上的混合物。



[0129] 具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物是通过用 $[\text{XSiO}_{3/2}]$ 取代式1所示的部分骨架(重复单元)而获得的高分子化合物。与其两端键接的基团类型(单价基团)类似于例如具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物的那些。例如,R2的类型类似于R1的类型。具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物具有氢基、卤素基、或含有不饱和键作为X的基团。因此,比在不含前述基团的情况下形成更硬的涂层。

[0130] 对X的类型没有特别限制,只要X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基。

[0131] X的具体实例包括以下。卤素基的实例包括氟基、氯基、溴基和碘基。含有不饱和键的烷基的实例包括乙烯基、烯丙基、降冰片烯乙基(norbornenylethyl group)、环己基、环氧丙基、异氰基乙基(isocyanatoethyl group)、以及氰基丙基(cyanopropyl group)。酯基的实例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯和丙酸甲酯。含有不饱和键的酯基的实例包括丙烯酰甲基(acrylmethyl)和甲基丙烯酰甲基(methacrylmethyl)。卤代硅烷基的实例包括三氯硅烷基和氯代二甲基硅氧基。含有卤代硅烷基的烷基的实例包括氯代二甲基硅烷基乙基和三氯代硅烷基乙基。

[0132] 具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物在类似于具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物的程序步骤中获得,只是例如作为重复单元的一部分 $[\text{R}_2\text{SiO}_{3/2}]_n$ 被 $[\text{XSiO}_{3/2}]$ 代

替。

[0133] 如上所述,在正极21、负极22和隔膜23中的一个或多个中含有所述有机硅化合物。因此,该有机硅化合物可以包含在正极21、负极22和隔膜23中的一个中,可以包含在它们中的两个中,或者可以包含在它们所有中,原因如下。即,在其中该有机硅化合物包含在正极21、负极22和隔膜23中的一个或多个中的情况下,通过该有机硅化合物获得前述优点。

[0134] 对其中正极21、负极22和隔膜23包含有机硅化合物的方面没有特别限制,并且例如,可实现以下方面。然而,下文描述的方面可以随意地进行组合。

[0135] 图3和图4示出了正极21、负极22和隔膜23包含有机硅化合物的方面。图3和图4示出了对应于图2的正极21、负极22和隔膜23的剖面构造。

[0136] 在其中正极21包含有机硅化合物的情况下,例如,有机硅化合物可以包含在正极活性物质层21B连同正极活性物质等中。在这种情况下,在形成正极活性物质层21B的步骤的制备正极混合物中,将有机硅化合物连同正极活性物质分散在分散溶剂等中。类似地,在其中负极22包含有机硅化合物的情况下,例如在形成负极活性物质层22B的步骤的制备负极混合物中,将有机硅化合物连同负极活性物质可以分散在分散溶剂等中。由此,有机硅化合物包含在负极活性物质层22B中。

[0137] 而且,在其中正极21包含有机硅化合物的情况下,例如,如图3所示,涂覆层21C可以设置在正极活性物质层21B的表面上,并且涂覆层21C可以包含该有机硅化合物。在形成涂覆层21C中,在形成正极21的步骤中,在通过将有机硅化合物分散在分散溶剂中而获得的溶液制备之后,用该溶液涂覆正极活性物质层21B的表面上,随后干燥所得物。其他方面,在将正极活性物质层21B浸泡在该溶液之后,干燥正极活性物质层21B。涂覆层21C的形成范围是正极活性物质层21B的表面的一部分或全部就足够。

[0138] 类似地,在其中负极22包含有机硅化合物的情况下,例如,如图3所示,在形成负极22的步骤中制备有机硅化合物的分散溶液之后,用该溶液涂覆负极活性物质层22B的表面,或者将负极活性物质层22B浸泡在该溶液中。由此,可以在负极活性物质层22B的表面上形成涂覆层22C,并且该涂覆层22C可以包含有机硅化合物。涂覆层22C的形成范围类似于涂覆层21C的形成范围。

[0139] 在其中隔膜23包含有机硅化合物的情况下,例如,如图4所示,涂覆层23B可以设置在作为基底材料(base material)的基底材料层23A的表面上,并且涂覆层23B可以包含该有机硅化合物。基底材料层23A是前述合成树脂或陶瓷制成的多孔膜。在形成涂覆层23B中,在制得有机硅化合物的分散溶液之后,用该溶液涂覆基底层23A的表面。其他方面,在将基底材料层23A浸泡在该溶液之后,取出基底材料层23A并干燥。涂覆层23B的形成范围是基底材料层23A的表面的一部分或全部就足够。

[0140] [二次电池的操作]

[0141] 在二次电池中,在充电时,例如,从正极21脱嵌的锂离子通过电解液嵌入负极22。在这种情况下,为了获得高电池容量,充电电压(完全充电状态下的开路电压)优选为4.25V以上。同时,在放电时,例如,从负极22脱嵌的锂离子通过电解液嵌入正极21。

[0142] [制造二次电池的方法]

[0143] 二次电池例如通过以下程序制造。

[0144] 首先,形成正极21。将正极活性物质与根据需要的正极粘结剂、正极导电体等混合

以制备正极混合物,随后将其分散在溶剂如有机溶剂中以获得糊状正极混合物浆料。接着,用该正极混合物浆料涂覆正极集流体21A的两个表面,将其干燥而形成正极活性物质层21B。接着,通过辊压机等将正极活性物质层21B压制成型,同时根据需要进行加热。在这种情况下,压制成型可以重复若干次。在形成正极21中,有机硅化合物包含在正极混合物中,或者根据需要包含有机硅化合物的涂覆层21C形成在正极活性物质层21B的表面上。

[0145] 而且,负极22通过类似于前述正极21的程序形成。将负极活性物质与根据需要的负极粘结剂、负极导电体等混合物以制备负极混合物,随后将其分散在有机溶剂等中以形成糊状负极混合物浆料。接着,用该负极混合物浆料涂覆负极集流体22A的两个表面,将其干燥而形成负极活性物质层22B。之后,根据需要将负极活性物质层22B压制成型。在形成负极22中,有机硅化合物包含在负极混合物中,或者根据需要包含有机硅化合物的涂覆层22C形成在负极活性物质层22B的表面上。

[0146] 最后,通过利用该正极21和负极22组装二次电池。首先,将正极引线25通过焊接法等附着至正极集流体21A,并通过焊接法等将负极引线26附着至负极集流体22A。接着,将正极21和负极22与其间的隔膜23一起层压并螺旋卷绕,由此形成螺旋卷绕电极体20。之后,将中心销24插入该螺旋卷绕电极体20的中心。在制备隔膜23中,包含有机硅化合物的涂覆层23B根据需要形成在基底材料层23A的表面上。接着,将螺旋卷绕电极体20夹在一对绝缘板12和13之间,并容纳在电池盒11中。在这种情况下,将正极引线25的尖端通过利用焊接法等附着至安全阀机构15,并且将负极引线26的尖端通过焊接法等附着至电池盒11。接着,将电解液注入电池盒11中,并用该电解液浸渍隔膜23。接着,在电池盒11的开口端处,利用垫圈17封接电池盖14、安全阀机构15和PTC装置16。

[0147] [二次电池的功能和效果]

[0148] 根据所述圆筒型二次电池,正极21、负极22和隔膜23中的一个或多个包含具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物或具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物或它们二者。由此,如上所述,电池中的电阻不会过度增大并且确保锂离子的离子传导性,同时副反应如电解液的分解反应即使在高温环境中也被抑制。相应地,允许高温特性得到改善,并由此允许即使在高温环境下确保循环特性和安全性。尤其是,即使充电电压增高直至4.25V以上,允许获得类似的效果。

[0149] 而且,电解液的分解反应趋于在正极21和负极22的表面上发生。因此,在其中正极21或负极22或它们二者包含有机硅化合物的情况下,允许获得更高的效果。

[0150] 而且,在其中使用具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物的情况下,允许在高温环境下更大地改善循环特性。同时,在其中使用具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物的情况下,在没有降低高温环境下的循环特性的情况下,允许更大地改善安全性。

[0151] 而且,在其中高反应性金属类材料用作负极活性物质的情况下,电解液的分解反应比使用低反应性碳材料的情况趋于更容易地发生。因此,在使用金属类材料的情况下,允许获得更高的效果。

[0152] [1-2、层压膜型]

[0153] 图5示出了根据本发明一个实施方式的另一种锂离子二次电池的分解透视构造。图6示出了沿图5所示的螺旋卷绕电极体30的线VI-VI截取的放大剖面。在以下描述中,根据需要将使用以上描述的圆筒型锂离子二次电池的元件。

[0154] [二次电池的整体构造]

[0155] 下文描述的二次电池称为层压膜型二次电池。在该二次电池中,螺旋卷绕电极体30容纳在膜外包装件40中。在螺旋卷绕电极体30中,正极33和负极34与隔膜35以及其间的电解质层36一起层压并螺旋卷绕。正极引线31附着于正极33,而负极引线32附着于负极34。螺旋卷绕电极体30的最外周边通过保护带37保护。

[0156] 正极引线31和负极引线32例如以相同方向从外包装件40的内侧至外侧引出。正极引线31例如由导电材料如Al制成,而负极引线32例如由导电材料如Cu、Ni和不锈钢制成。这些材料例如为薄板或筛网形状。

[0157] 外包装件40是这样的层压膜,其中例如熔接层、金属层和表面保护层以该顺序层压。在该层压膜中,例如,两种膜的熔接层的各个外边缘通过熔接、粘合剂等彼此粘接在一起,以使熔接层和螺旋卷绕电极体30彼此相对。熔接层的实例包括由聚乙烯、聚丙烯等制成的膜。金属层的实例包括铝箔。表面保护层的实例包括尼龙和聚邻苯二甲酸乙二醇酯制成的膜。

[0158] 特别地,作为外包装件40,优选这样的铝层压膜,其中聚乙烯膜、铝箔和尼龙膜以该顺序层压。然而,外包装件40可以由具有其他层压结构的层压膜、聚合物膜如聚丙烯、或金属膜制成。

[0159] 用来防止外部空气侵入的粘附膜41插入在外包装件40与正极引线31和负极引线32之间。粘附膜41由对于正极引线31和负极引线32具有粘附性的材料制成。这样的材料的实例包括例如聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯和改性聚丙烯。

[0160] 在正极33中,例如,正极活性物质层33B设置在正极集流体33A的两个表面上。在负极34中,例如,负极活性物质层34B设置在负极集流体34A的两个表面上。正极集流体33A、正极活性物质层33B、负极集流体34A以及负极活性物质层34B的构造分别类似于正极集流体21A、正极活性物质层21B、负极集流体22A以及负极活性物质层22B的构造。而且,隔膜35的构造类似于隔膜23的构造。

[0161] 如同在圆筒型锂离子二次电池中,正极33、负极34和隔膜35中的一个或多个包含具有式1和式2所示的PSQ骨架的有机化合物中的一种或两种。有机硅化合物可以包含在正极活性物质层33B和负极活性物质层34B中,或者可以包含在对正极33、负极34和隔膜35设置的涂覆层(本文中未示出)中。

[0162] 在电解质层36中,电解液通过高分子化合物保持。电解质层36可以根据需要包含其他材料如添加剂。电解质层36称为凝胶电解质,因为由此获得高离子传导性(例如室温下为1mS/cm以上)并且防止电解液的液体泄漏。

[0163] 高分子化合物的实例包括以下高分子材料中的一种或多种。即,其实例包括聚丙烯腈、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、以及聚氟乙烯。而且,其实例包括聚乙酸乙烯基酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯和聚碳酸酯。而且,其实例包括偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。特别地,优选聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,并且更优选聚偏二氟乙烯,因为这样的高分子化合物是电化学稳定的。

[0164] 电解液的组成类似于圆筒型二次电池的组成。然而,在作为凝胶电解质的电解质层36中,电解液的溶剂表示一个宽泛概念,不仅包括液体溶剂而且包括能够离解电解质盐

的具有离子传导性的材料。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。

[0165] 代替凝胶电解质层36,可以使用电解液本身。在这种情况下,隔膜35用电解液浸渍。

[0166] [二次电池的操作]

[0167] 在该二次电池中,例如,在充电时,从正极33脱嵌的锂离子通过电解质层36嵌入负极34。在这种情况下,如同在圆筒型二次电池中,为了获得高电池容量,充电时的电压优选为4.25V以上。同时,在放电时,例如,从负极34脱嵌的锂离子通过电解质层36嵌入正极33。

[0168] [制造二次电池的方法]

[0169] 包括凝胶电解质层36的二次电池例如通过以下三种程序制造。

[0170] 在第一种程序中,首先,例如,通过类似于正极21和负极22的形成程序形成正极33和负极34。在这种情况下,正极33通过将正极活性物质层33B形成在正极集流体33A的两个表面上而形成,而负极34通过将负极活性物质层34B形成在负极集流体34A的两个表面上而形成。在这种情况下,有机硅化合物包含在正极混合物和负极混合物中,或者根据需要包含有机硅化合物的涂覆层形成在正极活性物质层33B和负极活性物质层34B的表面上。随后,制备包含电解液、高分子化合物和溶剂如有机溶剂的前体溶液。之后,正极33和负极34用该前体溶液涂覆以形成凝胶电解质层36。接着,将正极引线31通过焊接法等附着至正极集流体33A,并且负极引线32通过焊接法等附着至负极集流体34A。随后,设置有电解质层36的正极33和负极34与其间的隔膜35一起进行层压并螺旋卷绕而形成卷绕电极体30。之后,将保护带37粘附至其最外周边。在制备隔膜35中,根据需要包含有机硅化合物的涂覆层形成在基底材料层的表面上。随后,在将卷绕电极体30夹在两片膜状外包装件40之间之后,将包装件40的外边缘通过热熔接法等粘接以将螺旋卷绕电极体30封闭在外包装件40中。在这种情况下,将粘合膜41插入在正极引线31和负极引线32与外包装件40之间。

[0171] 在第二种程序中,将正极引线31附着至正极33,并将负极引线32附着至负极34。随后,将正极33和负极34与其间的隔膜35一起层压并螺旋卷绕以形成作为螺旋卷绕电极体30的前体的螺旋卷绕体。之后,将保护带37粘附至其最外周边。随后,在将该螺旋卷绕体夹在两片膜状外包装件40之间之后,通过热熔接法等粘接除了其一侧外的最外周边以获得袋状,并将该螺旋卷绕体容纳在袋状外包装件40中。接着,制备用于包含电解液、作为用于高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂和如果需要的其他材料如聚合抑制剂的电解质的组合物,将其注入到袋状外包装件40中。之后,将外包装件40通过热熔接法等气密性地密封。随后,单体发生热聚合。由此,形成高分子化合物,并因此形成凝胶电解质层36。

[0172] 在第三种程序中,与前述第二种程序类似的方式形成螺旋卷绕体并容纳在袋状外包装件40中,只是首先使用其中两个表面用高分子化合物涂覆的隔膜35。涂覆隔膜35的高分子化合物的实例包括包含偏二氟乙烯作为成分的聚合物(均聚物、共聚物、多成分共聚物等)。其具体实例包括聚偏二氟乙烯、包含偏二氟乙烯和六氟丙烯作为成分的二元共聚物、以及包含偏二氟乙烯、六氟丙烯和氯三氟乙烯作为成分的三元共聚物。除了包含偏二氟乙烯作为成分的聚合物外,可以使用其他的一种或多种高分子化合物。随后,制备电解液并注入到外包装件40中。之后,外包装件40的开口通过热熔接法等密封。接着,加热所得物同时向外包装件40施加重量,并使隔膜35与其间的高分子化合物一起粘附至正极33和负极

34.由此,该高分子化合物用电解液浸渍,并相应地该高分子化合物凝胶化而形成电解质层36。

[0173] 在第三种程序中,相比于第一种程序,抑制了二次电池的溶胀。而且,在第三种程序中,相比于第二种程序,作为高分子化合物的原料的单体、溶剂等不大可能留在电解质层36中。因此,有利地控制高分子化合物的形成步骤。因此,在正极33、负极34、隔膜35、以及电解质层36之间获得足够的粘附特性。

[0174] [二次电池的功能和效果]

[0175] 根据所述层压膜型二次电池,正极33、负极34以及隔膜35中的一个或多个包含具有式1所示的PSQ骨架的有机硅化合物或具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物或者它们二者。因此,允许高温特性得到改善,原因类似于前述圆筒型二次电池。尤其是,在层压膜型二次电池中,由于受来自副反应如电解液分解导致产生的气体影响而容易发生电池溶胀,并因此允许获得更高的效果。其他功能和效果类似于圆筒型二次电池。

[0176] [2、锂离子二次电池的应用]

[0177] 接下来,将描述前述锂离子二次电池的应用实例。

[0178] 二次电池的应用没有特别限制,只要二次电池用于允许利用该二次电池作为驱动电源、用于电力储存的电功率储存源等的机器、装置、仪器、设备、系统(多个装置的集合体等)等。在其中二次电池用作电源的情况下,二次电池可以用作主电源(优先使用的电源)、或辅助电源(代替主电源使用或从主电源切换使用的电源)。在后一种情况下,主电源类型不限于二次电池。

[0179] 二次电池的应用的实例包括电子装置如视频摄像机、数字静态照相机、移动电话、笔记本式个人计算机、无绳电话、耳机立体声、便携式电视以及个人数字助理(PDA)。电子装置的实例包括生活用电设施如电动剃须刀、存储设备如备份电源和存储卡、以及医用电子装置如起搏器和助听器。二次电池的应用的实例进一步包括电动工具如电钻和电锯、机动车辆如电动汽车(包括混合动力车);以及蓄电系统如用于储存应急电力的家庭电池系统等。

[0180] 特别地,二次电池有效地可应用于电子装置、电动工具、机动车辆、蓄电系统等。在这些应用中,因为要求二次电池的优异特性,所以通过利用根据本发明实施方式的二次电池允许有效地改善这些特性。电子装置通过利用二次电池作为工作电源而执行各种功能(音乐播放器等)。电动工具是这样的工具,其中活动部件(例如转头等)通过利用二次电池作为驱动电源而活动。机动车辆是这样的车辆,其通过利用二次电池作为驱动电源运行。如上所述,可以包括包含不同于二次电池的驱动电源的汽车(混合动力车等)。蓄电系统是利用二次电池作为蓄电源的系统。例如,在家庭蓄电系统中,电力储存在作为蓄电源的二次电池中,并且储存在二次电池中的电力根据需要消耗。由此,各种装置如家庭电气产品变得可以使用。

[0181] [实施例]

[0182] 将详细描述本发明的具体实施例。

[0183] [实施例1-1至1-49]

[0184] 通过以下程序制造图1和图2所示的圆筒型锂离子二次电池。

[0185] 在形成正极21中,将91质量份的正极活性物质(LiCoO_2)、3质量份的正极粘结剂

(聚偏二氟乙烯:PVDF)和6质量份的正极导电体(石墨)混合以获得正极混合物。随后,将该正极混合物分散在有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮:NMP)中以获得糊状正极混合物浆料。接着,通过涂布装置用该正极混合物浆料均匀地涂覆正极集流体21A(条形铝箔,12 μ m厚)的两个表面,将其干燥以形成正极活性物质层21B。最后,通过辊压机将正极活性物质层21B压制成型。

[0186] 在形成负极22中,将97质量份的负极活性物质(人工石墨)和3质量份的负极粘结剂(PVDF)混合以获得负极混合物。随后,将该负极混合物分散在NMP中以获得糊状负极混合物浆料。接着,通过利用涂布装置用该负极混合物浆料均匀地涂覆负极集流体22A(条形电解铜箔,15 μ m厚)的两个表面,将其干燥以形成负极活性物质层22B。最后,通过辊压机将负极活性物质层22B压制成型。

[0187] 在制备作为液体电解质的电解液中,将电解质盐(LiPF₆)溶解在溶剂(碳酸乙二酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC))中。在这种情况下,溶剂的重量比为EC:DMC=3:7,并且电解质盐相对于溶剂的含量为1.2mol/kg。另外,作为隔膜23,制备微孔聚丙烯膜(厚度:25 μ m)。

[0188] 在制备正极21、负极22和隔膜23中,根据需要将有有机硅化合物包含在其内。有机硅化合物是表1至表3所示的具有PSQ骨架的化合物。在这种情况下,在制备其中溶解了有机硅化合物的溶液之后,将正极活性物质层21B、负极活性物质层22B和基底材料层23A浸泡在该溶液中,随后干燥,并由此形成涂覆层21C、22C和23B。作为溶解有机硅化合物的溶剂,使用正己烷或甲苯,并且有机硅化合物的浓度为1wt%。

[0189] 在组装二次电池中,将Al制成的正极引线25焊接至正极集流体21A,并将由Ni制成的负极引线26焊接至负极集流体22A。接着,将正极21和负极22与其间的隔膜23一起层压并螺旋卷绕。之后,通过利用粘附带固定卷绕端部以形成螺旋卷绕电极体20。随后,将中心销24插入在螺旋卷绕电极体20的中心。接着,在将螺旋卷绕电极体20夹在一对绝缘板12和13之间的同时,将螺旋卷绕电极体20容纳在镀覆有Ni的铁电池盒11中。在这种情况下,将正极引线25的尖端焊接至安全阀机构15,并将负极引线26的尖端焊接至电池盒11。接着,将电解液通过降压法注入电池盒11中,并且隔膜23用电解液浸渍。最后,在电池盒11的开口端,利用垫圈17封接电池盖14、安全阀机构15和PTC装置16。由此完成圆筒型二次电池。在形成二次电池中,通过调节正极活性物质层21B的厚度,防止完全充电时Li金属沉淀在负极22上。

[0190] 考察作为二次电池的高温特性的循环特性和连续充电特性。获得表1至表3所示的结果。

[0191] 在考察循环特性中,在环境温度气氛(23℃)下对二次电池实施2个循环的充放电,测量放电容量。而且,在高温气氛(45℃)下对二次电池实施300个循环的充放电,并测量放电容量。根据这些结果,计算容量保持率(%)=(在第300个循环的放电容量/在第2个循环的放电容量)*100。在充电时,以0.2C的电流实施恒流恒压充电直至电压达到上限电压,并以恒压(上限电压)实施进一步充电直至电流达到0.05C。前述上限电压对应于表1至表3所示的充电电压。在放电时,以0.2C的电流实施恒流放电直至3.0V的终电压。“0.2C”和“0.05C”分别是理论容量在5小时和20小时完全放电的电流值。

[0192] 在考察连续充电特性中,在二次电池在高温环境(60℃)下充电之后,将二次电池在相同环境中保持连续充电状态,并测量直至安全阀机构15启动的时间(充电时间:h)。充电条件类似于在考察循环特性情况下的那些条件。在连续充电时,终电压为0mA。

[0193] [表1]

[0194] 负极活性物质:人工石墨

[0195]

表 1	充电电 压(V)	有机硅化合物					容量保 持率(%)	充电时 间(h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含 位置		
实施例 1-1	4.20	$[\text{R1SiO}_{3/2}]_m$	8	CH_3-	-	正极	67	154
实施例 1-2				$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$			75	220
实施例 1-3				C_6H_5-			72	248
实施例 1-4				$\text{CH}_2=\text{C}-$ H-			70	271
实施例 1-5			10, 12	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$			75	221
实施例 1-6			12	C_6H_5-			71	234
实施例 1-7	4.20	$[\text{R2SiO}_{3/2}]_n[\text{XSiO}_{3/2}]_{n-1}$	8	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	Cl-		74	247
实施例 1-8				$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$\text{CH}_2=\text{C}-$ H-		74	253
实施例 1-9				C_3H_9-	H-		76	249
实施例 1-10	4.20	$[\text{R1SiO}_{3/2}]_m$	8	CH_3-	-	负极	67	150
实施例 1-11				$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$			76	221
实施例 1-12				C_6H_5-			72	246
实施例 1-13				$\text{CH}_2=\text{C}-$ H-			71	267
实施例 1-14			10, 12	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$			75	218
实施例 1-15			12	C_6H_5-			70	232
实施例 1-16	4.20	$[\text{R2SiO}_{3/2}]_n[\text{XSiO}_{3/2}]_{n-1}$	8	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	Cl-		75	244
实施例 1-17				$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	$\text{CH}_2=\text{C}-$ H-		74	232
实施例 1-18				C_3H_9-	H-		75	245

[0196] [表2]

[0197] 负极活性物质:人工石墨

[0198]

表 2	充电电压 (V)	有机硅化合物					容量保持率 (%)	充电时间 (h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含位置		
实施例 1-19	4.20	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	隔膜	65	155
实施例 1-20				(CH ₃) ₃ C-			73	228
实施例 1-21				C ₆ H ₅ -			70	254
实施例 1-22				CH ₂ =C H-			67	273
实施例 1-23			10, 12	(CH ₃) ₃ C-			73	229
实施例 1-24			12	C ₆ H ₅ -			68	237
实施例 1-25	4.20	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C-	Cl-		70	251
实施例 1-26				(CH ₃) ₃ C-	CH ₂ =C H-		73	264
实施例 1-27				C ₅ H ₉ -	H-		72	258
实施例 1-28	4.20	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	正极和负极	65	167
实施例 1-29				(CH ₃) ₃ C-			73	245
实施例 1-30				C ₆ H ₅ -			70	260
实施例 1-31				CH ₂ =C H-			68	288
实施例 1-32			10, 12	(CH ₃) ₃ C-			74	247
实施例 1-33			12	C ₆ H ₅ -			70	251
实施例 1-34	4.20	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C-	Cl-		72	262
实施例 1-35				(CH ₃) ₃ C-	CH ₂ =C H-		73	281
实施例 1-36				C ₅ H ₉ -	H-		74	270

[0199] [表3]

[0200] 负极活性物质:人工石墨

[0201]

表 3	充电电压(V)	有机硅化合物					容量保持率(%)	充电时间(h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含位置		
实施例 1-37	4.25	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH_3-	-	正极和负极	64	152
实施例 1-38				$(CH_3)_3C-$			73	226
实施例 1-39				C_6H_5-			68	234
实施例 1-40				$CH_2=CH-$			66	254
实施例 1-41			10, 12	$(CH_3)_3C-$			72	225
实施例 1-42			12	C_6H_5-			67	228
实施例 1-43	4.25	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	$(CH_3)_3C-$	$Cl-$	正极和负极	70	241
实施例 1-44				$(CH_3)_3C-$	$CH_2=CH-$		71	259
实施例 1-45				C_5H_9-	$H-$		71	243
实施例 1-46	4.20	-	-	-	-	-	63	41
实施例 1-47		$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	$CH_3(OCH_2)_3-$	-	正极和负极	60	42
实施例 1-48		$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	CH_3-	$CH_3(OCH_2)_3-$		65	46
实施例 1-49	4.25	-	-	-	-	-	57	33

[0202] 在其中碳材料(人工石墨)用作负极活性物质的情况下,使用具有式1和式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物之一或二者。在这种情况下,容量保持率和充电时间比没有使用该有机硅化合物的情形以及使用具有其他PSQ骨架的有机硅化合物的情形更大程度地增大。

[0203] 更具体地,在其中使用具有其他PSQ骨架的有机硅化合物的情况下,相比于没有使用有机硅化合物的情形,容量保持率降低或者仅在一些情形下增大约3%,并且充电时间仅增加约12%。同时,在使用具有式1和式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物之一或二者的情况下,相比于没有使用有机硅化合物的情形,容量保持率至少增大约3%或更高,同时充电时间增大稍微超过250%。

[0204] 尤其是,在其中正极21和负极22包含具有式1和式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物的情况下,容量保持率更大地增加。在其中隔膜23包含该有机硅化合物的情况下,充电时间增加。而且,在其中充电电压高(4.25V)的情况下,容量保持率和充电时间的增大比率比充电电压低(4.20V)的情形更多地增加。

[0205] [实施例2-1至2-20和实施例3-1至3-30]

[0206] 通过类似于实施例1-1至1-49的程序制造二次电池,只是使用金属类材料(硅或SnCoC)代替碳材料作为负极活性物质。在考察高温特性之后,获得表4至表6所示的结果。

[0207] 在其中使用硅的情况下,通过电子束蒸发法将Si沉积在负极集流体22A(电解铜

箔,15 μ m厚)的两个表面上以形成负极活性物质层22B。在这种情况下,重复10次沉积步骤以使在负极集流体22A的单个表面上的负极活性物质层22B的厚度变为6 μ m。

[0208] 在其中使用作为含SnCoC材料的SnCoC的情况下,Co粉和Sn合金化以获得CoSn合金粉末。之后,向所得物中加入C粉并进行干混。接着,将10g该混合物和约400g的直径为9mm的金刚砂(corundum)置于行星球磨机(可获自Ito Seisakusho Co)的反应容器中。接着,将反应容器的内部用氩气气氛置换。之后,重复10分钟250rpm的运行和10分钟停止直至总运行时间达到20小时。接着,将反应容器冷却至室温并取出反应物(SnCoC)。之后,将所得物通过280目筛进行筛分以除去粗粒。

[0209] 分析所获得的SnCoC的组成。Sn含量为49.5wt%,Co含量为29.7wt%,C含量为19.8wt%,并且Sn和Co的比率(Co/(Sn+Co))为37.5wt%。这时,通过感应耦合等离子体(ICP)发射分析测量Sn含量和Co含量,并且通过碳硫分析设备测量C含量。而且,含SnCoC材料通过X射线衍射法进行分析。观察到半带宽在 $2\theta=20$ 度至50度范围内的衍射峰。而且,在通过XPS分析SnCoC之后,如图7所示,获得峰P1。在分析峰P1之后,获得在较低能量侧(低于284.5eV的区域)上存在的表面污染碳的峰P2和该SnCoC中的C1s的峰P3。根据前述结果,确认了SnCoC中的C与其他元素键接。

[0210] 在获得SnCoC之后,将80质量份的负极活性物质(SnCoC)、8质量份的负极粘结剂(PVDF)、12质量份的负极导电体(11质量份的石墨和1质量份的乙炔黑)混合以获得负极混合物。接着,将该负极混合物分散在NMP中以获得糊状负极混合物浆料。最后,通过涂布装置用该负极混合物浆料均匀地涂覆负极集流体22A(电解铜箔,15 μ m厚)的两个表面并干燥所得物而形成负极活性物质层22B。之后,通过辊压机将负极活性物质层22B压制成型。

[0211] [表4]

[0212] 负极活性物质:硅

[0213]

表 4	充电电压 (V)	有机硅化合物					容量保持率(%)	充电时间(h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含位置		
实施例 2-1	4.20	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	正极和负极	67	145
实施例 2-2				(CH ₃) ₃ C-			75	212
实施例 2-3				C ₆ H ₅ -			72	237
实施例 2-4				CH ₂ =CH- -			70	254
实施例 2-5			10, 12	(CH ₃) ₃ C-			75	221
实施例 2-6			12	C ₆ H ₅ -			71	230
实施例 2-7	4.20	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSIO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C-	Cl-	正极和负极	74	238
实施例 2-8				(CH ₃) ₃ C-	CH ₂ =CH-		75	252
实施例 2-9				C ₅ H ₉ -	H-		74	246
实施例 2-10	4.25	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	正极和负极	65	134
实施例 2-11				(CH ₃) ₃ C-			74	208
实施例 2-12				C ₆ H ₅ -			70	226
实施例 2-13				CH ₂ =CH- -			68	239
实施例 2-14			10, 12	(CH ₃) ₃ C-			73	211
实施例 2-15			12	C ₆ H ₅ -			68	218
实施例 2-16	4.25	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSIO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C-	Cl-	正极和负极	72	232
实施例 2-17				(CH ₃) ₃ C-	CH ₂ =CH-		72	235
实施例 2-18				C ₅ H ₉ -	H-		73	224

[0214] [表5]

[0215] 负极活性物质:SnCoC

[0216]

表 5	充电电 压(V)	有机硅化合物					容量保 持率(%)	充电时 间(h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含 位置		
实施例 3-1	4.20	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	正极 和负 极	64	165
实施例 3-2				(CH ₃) ₃ C -			73	244
实施例 3-3				C ₆ H ₅ -			71	261
实施例 3-4				CH ₂ =CH -			68	285
实施例 3-5			10, 12	(CH ₃) ₃ C -			74	250
实施例 3-6			12	C ₆ H ₅ -			71	249
实施例 3-7	4.20	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C -	Cl-	正极 和负 极	73	261
实施例 3-8				(CH ₃) ₃ C -	CH ₂ =C H-		73	275
实施例 3-9				C ₅ H ₉ -	H-		73	262
实施例 3-10	4.25	$[R1SiO_{3/2}]_m$	8	CH ₃ -	-	正极 和负 极	62	143
实施例 3-11				(CH ₃) ₃ C -			70	220
实施例 3-12				C ₆ H ₅ -			65	222
实施例 3-13				CH ₂ =CH -			65	248
实施例 3-14			10, 12	(CH ₃) ₃ C -			70	213
实施例 3-15			12	C ₆ H ₅ -			64	215
实施例 3-16	4.25	$[R2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1}$	8	(CH ₃) ₃ C -	Cl-	正极 和负 极	67	228
实施例 3-17				(CH ₃) ₃ C -	CH ₂ =C H-		68	247
实施例 3-18				C ₅ H ₉ -	H-		69	232

[0217] [表6]

[0218] 负极活性物质:硅和SnCoC

表 6	充电电压 (V)	有机硅化合物					容量保持率 (%)	充电时间 (h)
		PSQ 骨架	m, n	R1, R2	X	包含位置		
实施例 2-19	4.20	-	-	-	-	-	55	45
实施例 2-20	4.25	-	-	-	-	-	51	38
实施例 3-19	4.20	-	-	-	-	-	62	40
实施例 3-20	4.25	-	-	-	-	-	52	32

[0219] 在其中使用金属类材料(硅或SnCoC)作为负极活性物质的情况下,也获得类似于在使用碳材料的情形(表1至表3)的结果。即,在其中使用具有式1和式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物之一或二者的情况下,相比于没有使用有机硅化合物的情形或使用具有其他PSQ骨架的有机化合物的情形,容量保持率和充电时间极大地增加。尤其是,在其中使用金属类材料的情况下,容量保持率的增加比率大于使用碳材料的情形。

[0221] 根据表1至表6的结果,发现,在其中正极、负极和隔膜中的一个或多个包含具有式1所述的PSQ骨架的有机化合物或具有式2所示的PSQ骨架的有机硅化合物或者它们二者的情况下,高温特性得到改善。

[0222] 本发明已参考实施方式和实施例进行了描述。然而,本发明不局限于在这些实施方式和实施例中描述的方面,并且可以形成各种更改。例如,根据本发明的正极活性物质类似地可应用于这样的锂离子二次电池,其中负极容量包括通过嵌入和脱嵌锂离子的容量和与锂金属沉淀和溶解的容量,并且负极容量由这些容量的总和表示。在这种情况下,负极材料的可充电容量设置成比正极的放电容量更小的值。

[0223] 而且,在实施方式和实施例中,利用其中电池结构是圆筒型或层压膜型的具体实施例、以及利用其中电池元件具有螺旋卷绕结构的具体实施例进行了描述。然而,可应用的结构不局限于此。根据本发明的实施方式的锂离子二次电池类似地可应用于具有其他电池结构的电池如硬币型电池、方块型电池、以及纽扣型电池,或其中电池元件具有其他结构如层压结构的电池。

[0224] 根据本公开内容的上述示例性实施方式,至少可以实现以下构造。

[0225] (1)一种锂离子二次电池,包括:

[0226] 彼此相对的正极和负极,其间具有隔膜;以及

[0227] 电解液,

[0228] 其中该正极、负极和隔膜中的一个或多个包含有机硅化合物,该有机硅化合物包括下述具有式1表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或具有式2表示的聚倍半硅氧烷骨架的化合物或它们二者,

[0229] [式1]

[0230] $[R_1SiO_{3/2}]_m \dots (1)$

[0231] 其中R1是碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、碳数为1至12的炔基、环烷基、或芳基,并且m是整数4至12中的一个,

[0232] [式2]

[0233] $[R_2SiO_{3/2}]_n[XSiO_{3/2}]_{n-1} \dots (2)$

[0234] 其中R2是碳数为1至12的烷基、碳数为1至12的烯基、碳数为1至12的炔基、环烷基、或芳基；X是氢基、卤素基、含有不饱和键的烷基、酯基、含有不饱和键的酯基、卤代硅烷基、或含有卤代硅烷基的烷基；并且n是整数4至12中的一个。

[0235] (2)根据(1)的锂离子二次电池，其中，

[0236] 正极具有在正极集流体上的正极活性物质层，

[0237] 负极具有在负极集流体上的负极活性物质层，并且

[0238] 该正极活性物质层或该负极活性物质层或它们二者包含所述有机硅化合物。

[0239] (3)根据(1)或(2)的锂离子二次电池，其中，

[0240] 正极具有在正极集流体上的正极活性物质层，

[0241] 负极具有在负极集流体上的负极活性物质层，并且

[0242] 该正极活性物质层或该负极活性物质层或它们二者设置有包含所述有机硅化合物的涂覆层。

[0243] (4)根据(1)至(3)中任一个的锂离子二次电池，其中，

[0244] 隔膜具有为多孔膜的基底材料层和设置在该基底材料层的第一表面或第二表面或它们二者上的涂覆层，并且

[0245] 该涂覆层包含所述有机硅化合物。

[0246] (5)根据(1)至(4)中任一个的锂离子二次电池，其中，

[0247] 该锂离子二次电池在完全充电状态下的开路电压为4.25V以上。

[0248] (6)一种利用根据(1)至(5)中任一个的锂离子二次电池的电子装置。

[0249] (7)一种利用根据(1)至(5)中任一个的锂离子二次电池的电动工具。

[0250] (8)一种利用根据(1)至(5)中任一个的锂离子二次电池的电动车辆。

[0251] (9)一种利用根据(1)至(5)中任一个的锂离子二次电池的蓄电系统。

[0252] 本发明包含与于2011年4月12日向日本专利局提交的日本在先专利申请JP 2011-88092中公开的主题相关的主题，将其全部内容结合于此供参考。

[0253] 本领域技术人员应当理解，根据设计要求和因素，可以出现各种更改、组合、子组合和变形，只要它们在所附权利要求或其等同替换的范围内。

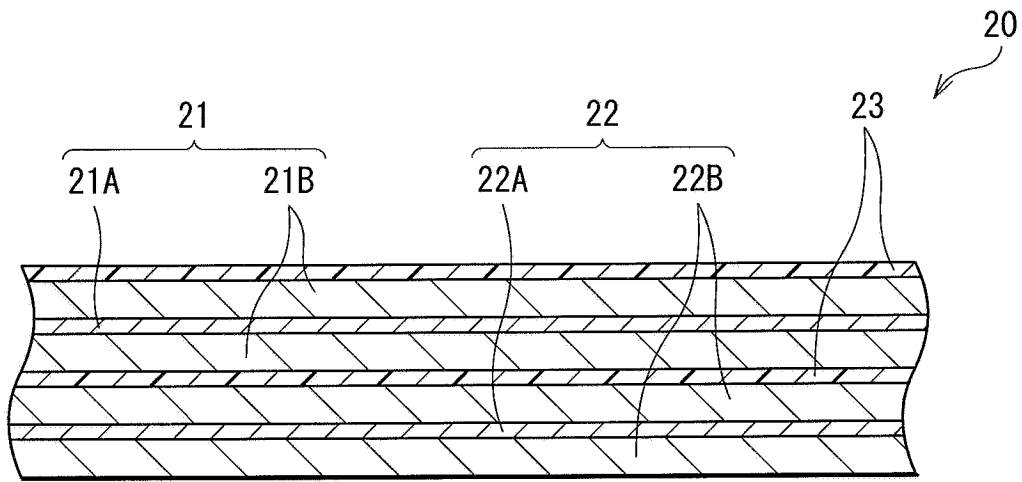


图2

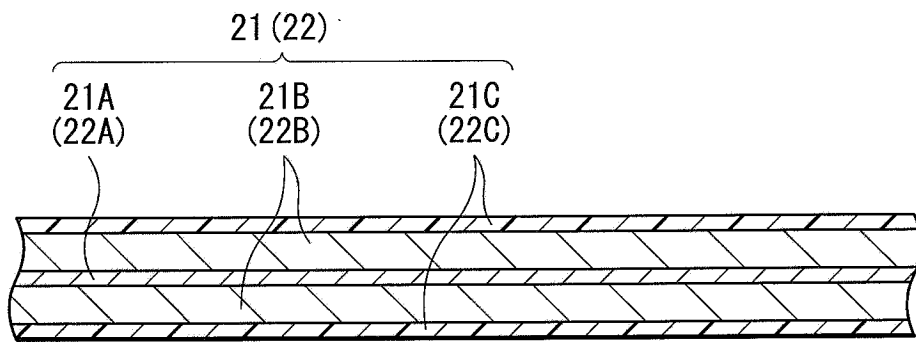


图3

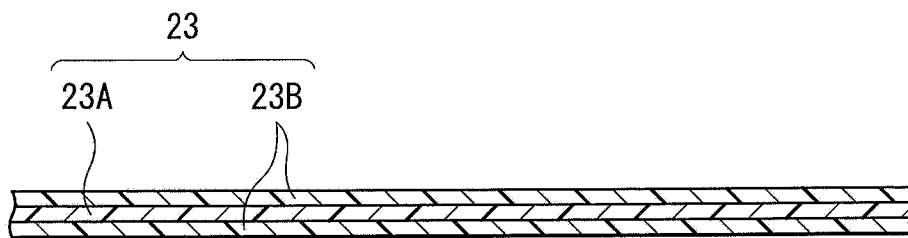


图4

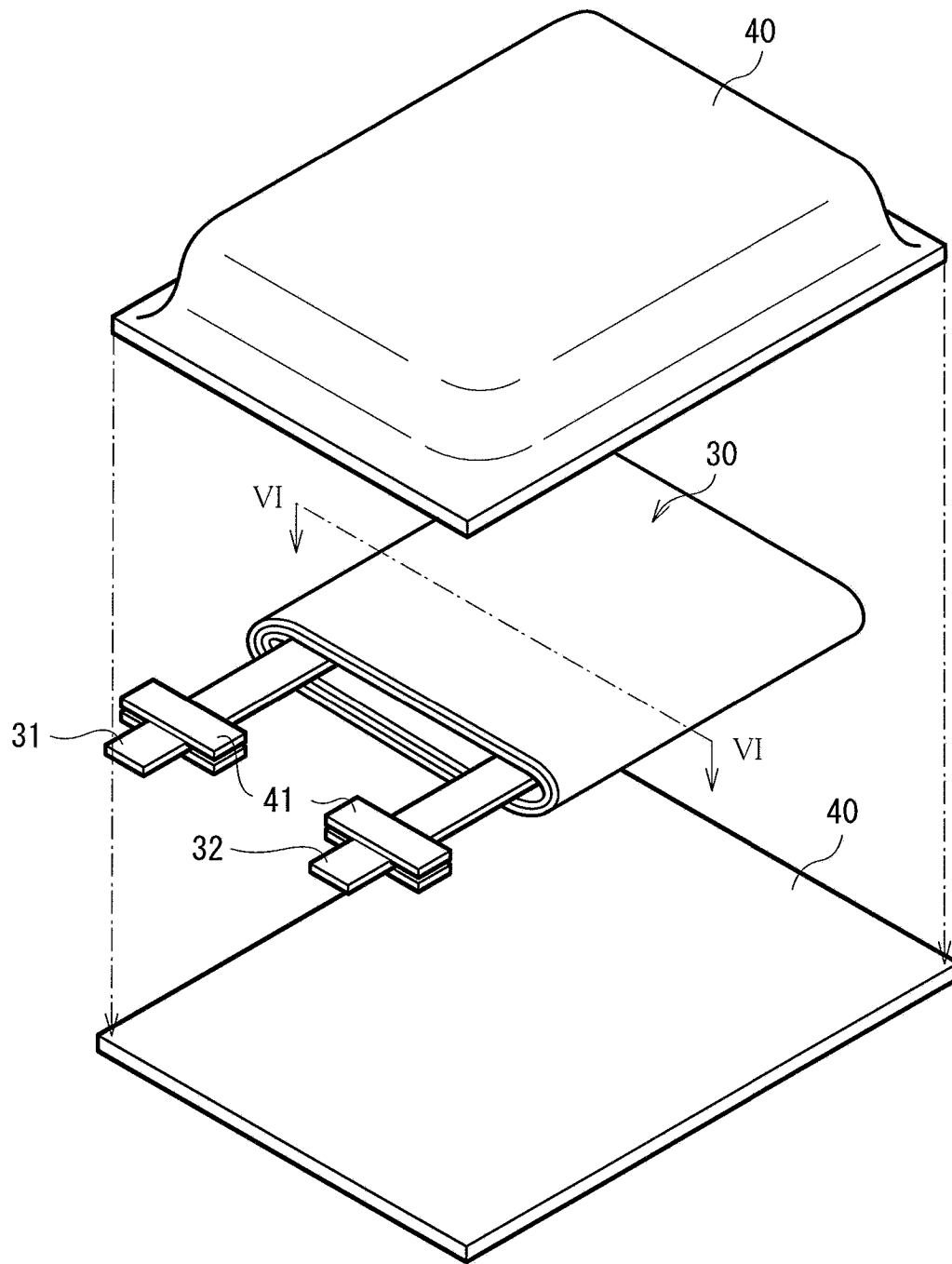


图5

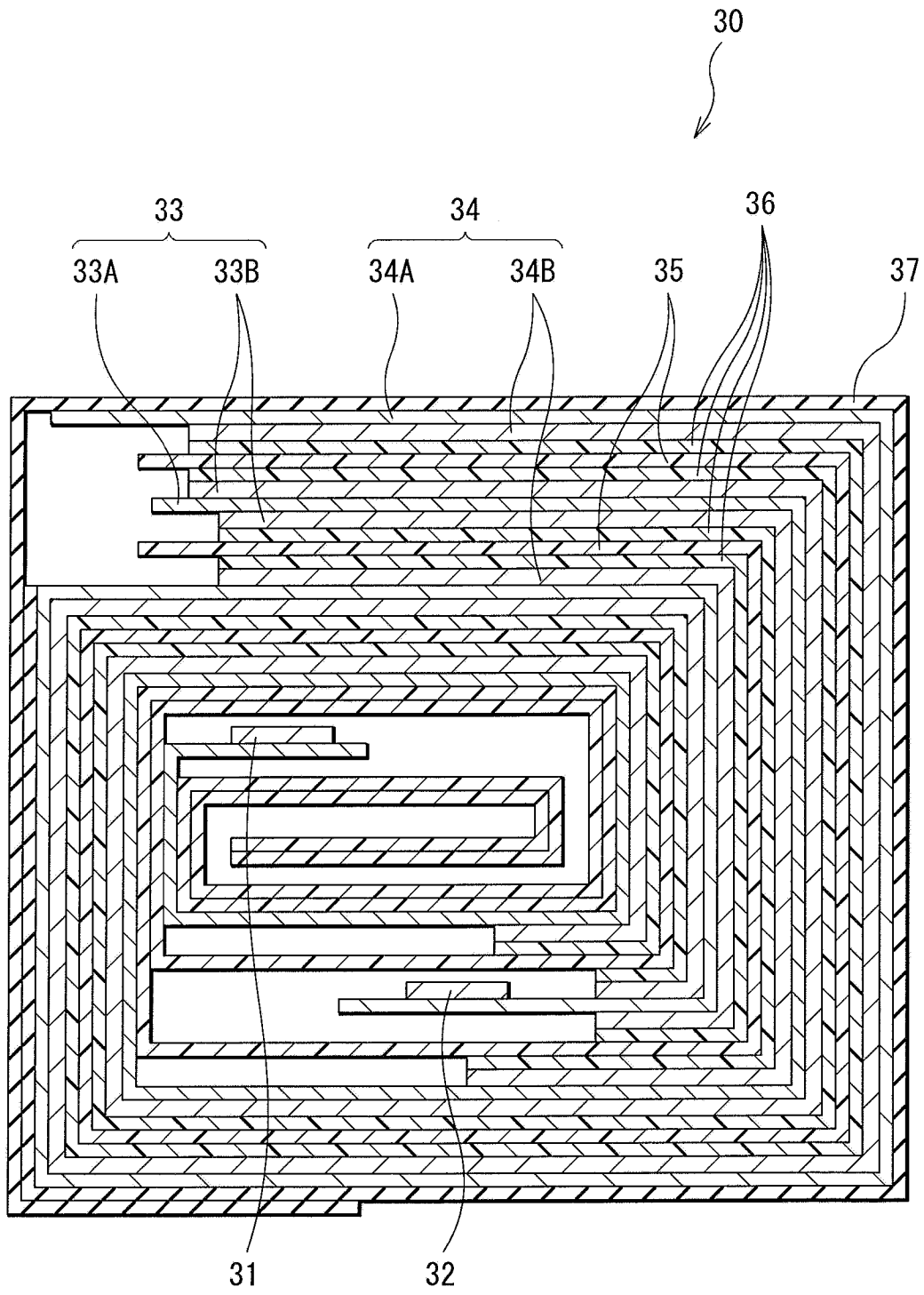


图6

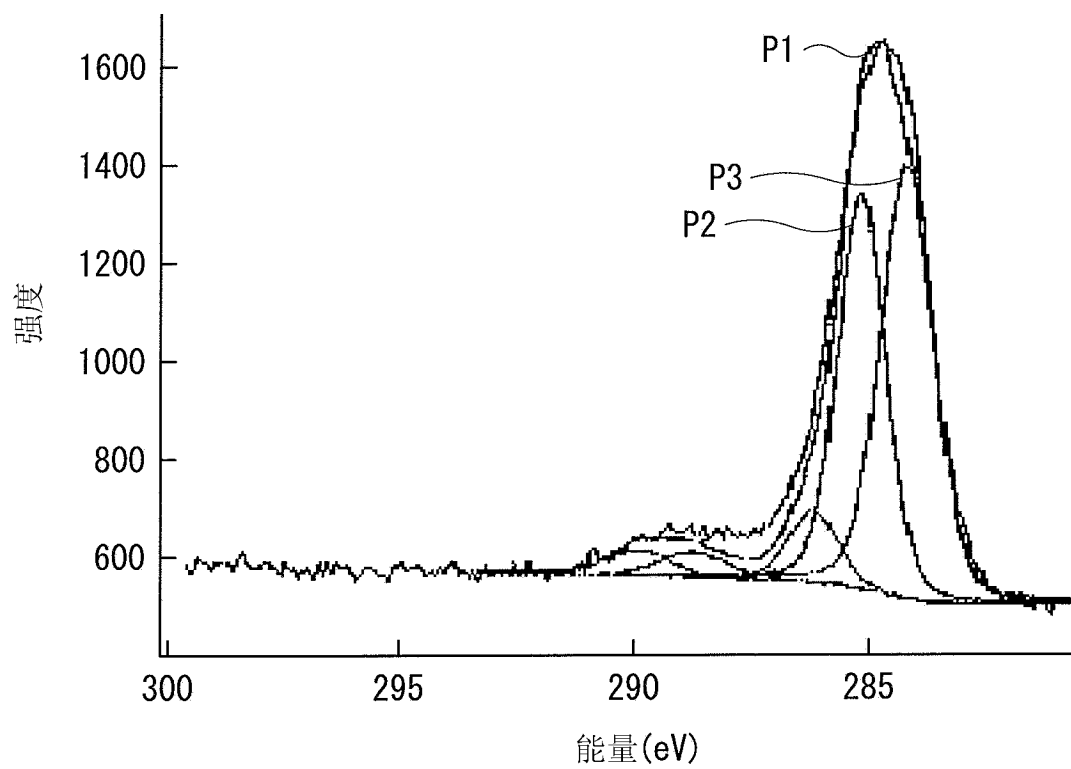


图7