



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108028362 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680053753.6

(22)申请日 2016.09.21

(30)优先权数据

2015-193412 2015.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/077812 2016.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/057123 JA 2017.04.06

(71)申请人 NEC能源元器件株式会社

地址 日本国神奈川县

(72)发明人 武田幸三

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 吴胜周

(51)Int.Cl.

H01M 4/133(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0566(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/587(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

用于锂离子二次电池的负极以及锂离子二次电池

(57)摘要

提供了一种用于锂离子二次电池的负极,所述负极包括集电体和在所述集电体上的负极活性物质层,其中所述负极活性物质层包含:包含第一石墨芯粒子和涂覆其表面的第一非石墨类碳材料的第一复合粒子;和包含第二石墨芯粒子和涂覆其表面的第二非石墨类碳材料的第二复合粒子,并且其中所述第一复合粒子的平均粒径 $d_A(D_{50})$ 为5至30 μm ;所述第二复合粒子的平均粒径 $d_B(D_{50})$ 为2至25 μm ,并且小于所述第一复合粒子的平均粒径 d_A ;所述第一复合粒子A和所述第二复合粒子B的混合比以质量比(A:B)计为50:50至95:5;并且所述负极活性物质层的密度为1.4至1.7g/cm³。

1. 一种用于锂离子二次电池的负极, 所述负极包括集电体和在所述集电体上的负极活性物质层,

其中所述负极活性物质层包含:

第一复合粒子, 所述第一复合粒子包含第一石墨芯粒子和涂覆其表面的第一非石墨类碳材料; 和

第二复合粒子, 所述第二复合粒子包含第二石墨芯粒子和涂覆其表面的第二非石墨类碳材料, 并且其中

所述第一复合粒子的平均粒径 d_A (D_{50}) 为5至30 μm ;

所述第二复合粒子的平均粒径 d_B (D_{50}) 为2至25 μm , 并且小于所述第一复合粒子的平均粒径 d_A ;

所述第一复合粒子A和所述第二复合粒子B的混合比按质量比 (A:B) 计为50:50至95:5; 并且

所述负极活性物质层的密度为1.4至1.7 g/cm^3 。

2. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述第二非石墨类碳材料在所述第二复合粒子中的质量比例 R_B 为5至30质量%, 并且高于所述第一非石墨类碳材料在所述第一复合粒子中的质量比例 R_A 。

3. 根据权利要求2所述的负极, 其中所述第一非石墨类碳材料在所述第一复合粒子中的质量比例 R_A 为0.1至10质量%。

4. 根据权利要求2所述的负极, 其中所述第一非石墨类碳材料在所述第一复合粒子中的质量比例 R_A 为0.1至5质量%。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的负极, 其中为了使所述第二复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷B高于为了使所述第一复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷A。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的负极, 其中所述第一石墨芯粒子和所述第二石墨芯粒子各自包含天然石墨。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的负极, 其中所述第一非石墨类碳材料和所述第二非石墨类碳材料各自包含非晶质碳。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的负极, 其中, 如果 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{95} 分别表示在从累积粒度分布中的细粒度侧开始的累积了10%、50%和95%时的粒径, 则

所述第一复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 为1.5以下;

所述第一复合粒子的 D_{95} 和 D_{10} 的比 D_{95}/D_{10} 为1.7以上;

所述第二复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 为1.3以下; 并且

所述第二复合粒子的 D_{95} 和 D_{10} 的比 D_{95}/D_{10} 低于1.7。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的负极, 其中粒径比 d_B/d_A 为0.6以上且低于1。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的负极, 其中所述第一复合粒子和所述第二复合粒子各自具有0.7以上的圆度。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的负极, 其中

所述第一复合粒子的BET比表面积为3.7 m^2/g 以下; 并且

所述第二复合粒子的BET比表面积为6 m^2/g 以下。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的负极, 其中所述第一复合粒子的BET比表面积为 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的负极, 其中所述第二复合粒子的BET比表面积为 $3.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的负极, 其中所述活性物质层的所述集电体的每一个表面的涂布量(干燥后)为 $9\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上。

15. 一种锂离子二次电池, 所述锂离子二次电池包括根据权利要求1至14中任一项所述的负极、能够吸留和释放锂离子的正极和非水电解质溶液。

用于锂离子二次电池的负极以及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂离子二次电池的负极以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池因为能量密度高并且充电和放电循环特性优异而广泛地用作小尺寸移动装置如手机和膝上型计算机的电源。另外,近年来,考虑到环境问题以及增长的对节能的关注,在电动汽车和混合动力电动汽车、电力储存领域等中,已经提出对要求高容量和长寿命的大尺寸电池的需求。

[0003] 锂离子二次电池通常主要由含有作为负极活性物质的能够吸留和释放锂离子的碳材料的负极,含有作为正极活性物质的能够吸留和释放锂离子的锂复合氧化物的正极,分隔负极和正极的隔膜,以及其中锂盐溶解在非水溶剂中的非水电解质溶液构成。

[0004] 作为用作负极活性物质的碳材料,使用非晶质碳和石墨;特别在需要高能量密度的应用中,通常使用石墨并且正在开发多种类型的石墨类材料(graphite-based material)。

[0005] 例如,专利文献1公开了作为用于锂离子电池的负极材料的具有由石墨组成的芯材料和存在于其表面上的碳质层的复合石墨粒子。专利文献1描述了碳质层通过将有机化合物粘附在芯材料上并且将其在500℃以上热处理获得;相对于100质量份的芯材料,碳质层的量为0.05至10质量份;并且复合石墨粒子具有0.2至30m²/g的BET比表面积。专利文献1描述了复合石墨粒子具有对锂离子的高可接受性;并且其使用使得能够提供在循环特性以及输出和输入特性方面良好的锂离子电池。

[0006] 专利文献2公开了在非水电解质二次电池中,使用含有用非晶质碳涂覆的涂覆石墨粒子和没有用非晶质碳涂覆的未涂覆石墨粒子的混合石墨粒子的负极。专利文献2描述了在100质量份涂覆石墨粒子中非晶质碳的质量为0.1至10质量份,并且涂覆石墨粒子和未涂覆石墨粒子的混合石墨粒子的比表面积为2至5m²/g。专利文献2描述了这样的混合石墨粒子的使用使得能够抑制在高倍率充电期间锂的沉积并且抑制由于负极的内阻降低造成的循环劣化。

[0007] 专利文献3公开了含有碳材料A和碳材料B的混合碳材料,其中碳材料A和碳材料B两者各自由以下组成:由石墨粉组成的芯材料和粘附在其表面的一部分上或涂覆其表面的一部分的表面碳物质(非晶质碳和乱层碳(turbostratic carbon)中的至少一种)。另外,专利文献3描述了碳材料A的压缩密度为1.80至1.90g/cm³,碳材料B的压缩密度为1.45至1.65g/cm³,并且混合碳材料的压缩密度为1.75至1.84g/cm³;以及碳材料B的平均粒径为7μm以上且14μm以下,并且小于碳材料A的平均粒径;以及碳材料A的比表面积为4m²/g以下,并且碳材料B的比表面积为6m²/g以下。专利文献3描述了使用这样的混合碳材料的锂离子二次电池在具有高负极密度并且由此具有高容量的同时实现了高充电可接受性,并且另外具有小的不可逆容量。

[0008] 另外,专利文献4描述了当通过压制使负极的填充密度高以改善负极的容量时,因

为负极表面的附近被过度压缩并且表面附近中的空隙的尺寸变得小于内部中的空隙的尺寸,因此造成非水电解质溶液难以渗透到负极中,所以由负极保持的电解质溶液的量变得不足,因此造成二次电池的充电和放电循环特性劣化。于是,专利文献4描述了为了解决该问题,通过包括以下步骤的方法制作负极:在集电体上涂布之后干燥含有纤维状碳质材料和石墨材料的涂料以由此形成具有 1.0 至 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的含活性物质的层,和通过压制将含活性物质的层的密度提高到 1.3 至 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。专利文献4描述了通过由此制作负极,因为可以使负极的含活性物质的层中的空隙的尺寸均匀,所以可以改善二次电池的充电和放电循环寿命。

[0009] 此外,专利文献5公开了用于非水电解质溶液二次电池的碳质电极板,其由在片材厚度方向上具有密度分布或孔隙率分布并且在内部具有比在外表面部分中更高的密度或更低的孔隙率的碳质模塑片组成。专利文献5描述了这样的碳质电极板是优异的负极,其中外表面部分表现出作为负极的性能并且同时起到使电解质溶液渗透到电极内部中的作用;并且内部层起到掺杂或脱掺杂更多锂的作用以及起到具有高导电率的集电体的作用。

[0010] 此外,专利文献6描述了用于非水性二次电池的负极材料含有通过使天然石墨和粘合剂石墨化制成的复合石墨粒子(A)和碳质粒子(B);复合石墨粒子(A)具有 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的振实密度、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下的BET比表面积和 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的粒子中值直径;碳质粒子(B)为选自由天然石墨、人造石墨、树脂涂覆的石墨和非晶质碳组成的组中的一种或多种;通过使用这样的负极材料制作的电极的活性物质密度为 $1.8 \pm 0.03\text{g}/\text{cm}^3$;并且通过测量电极的横断面图像获得 7.5% 以上且 30% 以下的电极内孔隙率。专利文献6描述了甚至在其中使活性物质层的密度高的情况下,这样的负极材料的使用也使得能够提供具有低的初始充电和放电不可逆容量以及高容量,并且具有优异的放电负荷特性、充电可接受性、循环特性和电解质溶液渗透性的非水性二次电池。

[0011] 引用列表

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:JP5270050B

[0014] 专利文献2:JP2005-294011A

[0015] 专利文献3:W02010/113783

[0016] 专利文献4:JP2001-196095A

[0017] 专利文献5:JP08-138650A

[0018] 专利文献6:JP5407196B

[0019] 发明概述

[0020] 技术问题

[0021] 当进行负极的厚度增大和密度增强以提高容量时,电解质溶液的渗透性降低并且在充电时间期间的锂离子的可接受性降低。作为结果,在一些情况下出现锂沉积的问题。

[0022] 本发明的一个目的是提供锂离子可接受性得到改善的用于锂离子二次电池的负极以及使用所述负极的锂离子二次电池。

[0023] 问题的解决方案

[0024] 根据本发明的一个方面:

[0025] 提供一种用于锂离子二次电池的负极,所述负极包括集电体和在该集电体上的

负极活性物质层,

[0026] 其中所述负极活性物质层包含:

[0027] 第一复合粒子,所述第一复合粒子包含第一石墨芯粒子和涂覆其表面的第一非石墨类碳材料;和

[0028] 第二复合粒子,所述第二复合粒子包含第二石墨芯粒子和涂覆其表面的第二非石墨类碳材料,并且其中

[0029] 所述第一复合粒子的平均粒径 d_A (D_{50}) 为5至30 μm ;

[0030] 所述第二复合粒子的平均粒径 d_B (D_{50}) 为2至25 μm ,并且小于所述第一复合粒子的平均粒径 d_A ;

[0031] 所述第一复合粒子A和所述第二复合粒子B的混合比按质量比 (A:B) 计为50:50至95:5;并且

[0032] 所述负极活性物质层的密度为1.4至1.7 g/cm^3 。

[0033] 根据本发明的另一方面,提供一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池包括上述负极、能够吸留和释放锂离子的正极和非水电解质溶液。

[0034] 发明的有益效果

[0035] 根据示例性实施方案,可以提供锂离子可接受性得到改善的用于锂离子二次电池的负极以及使用所述负极的锂离子二次电池。

[0036] 附图简述

[0037] [图1]图1是举例说明根据示例性实施方案的锂离子二次电池的一个实例的横断面图。

[0038] 实施方案描述

[0039] 在使用石墨类活性物质的负极的制作中,容量可以通过压制来提高其负极活性物质层的填充密度得到改善。然而,当过度压缩电极的表面附近(含有活性物质层的表面的部分)时,表面附近中的空隙的尺寸变得小于内部中的空隙的尺寸并且在电极厚度方向上的密度变得不均匀。即,在电极内部(在集电体附近的活性物质层部分)中,空隙的尺寸大并且填充密度低;并且在电极的表面附近中,空隙的尺寸小并且填充密度高。当电极的表面附近的密度太高时,电解质溶液的渗透性降低并且锂离子的可接受性降低。于是,当在电极内部空隙的尺寸保持大时,不能充分地改善容量。

[0040] 在示例性实施方案中,通过将相比于用作主材料的第一石墨类活性物质材料(第一复合粒子)更硬并且粒径适当更小的第二石墨类活性物质材料(第二复合粒子)添加到第一石墨类活性物质材料中,可以实现电极中密度的均匀化和增大,并且可以获得锂离子的可接受性得到改善的高容量负极。

[0041] 在下文中,将描述优选的示例性实施方案。

[0042] 根据示例性实施方案的负极的负极活性物质层包含:包含第一石墨芯粒子和涂覆其表面的第一非石墨类碳材料的第一复合粒子,和包含第二石墨芯粒子和涂覆其表面的第二非石墨类碳材料的第二复合粒子。这里,涂覆意指用非石墨类碳材料涂覆石墨芯粒子的表面的至少一部分,并且包括涂覆石墨芯粒子的表面的一部分和涂覆石墨芯粒子的表面的全部两种情况。优选地,涂覆石墨芯粒子的表面的70%以上;更优选80%以上;并且仍更优选90%以上。

[0043] 优选的是,第二非石墨类碳材料在第二复合粒子中的质量比例 R_B (涂覆量B)高于第一非石墨类碳材料在第一复合粒子中的质量比例 R_A (涂覆量A)。在包含这些活性物质的活性物质层中,因为涂覆量B大于涂覆量A,所以第二复合粒子比第一复合粒子硬。通过将此硬的第二复合粒子与第一复合粒子混合,可以实现电极中密度的均匀化和增大;可以获得锂离子的可接受性得到改善的高容量负极;以及可以获得循环特性优异的电池。

[0044] 当通过使用具有低硬度的粒子制作电极时,因为电极表面附近被过度压缩并且表面附近的粒子变形,所以有可能的是表面附近的空隙的尺寸变得小于内部中的空隙的尺寸并且密度于是变得较高。与此相比,因为压制压力很难充分地传输至内部的集电体附近,所以有可能的是空隙大并且密度于是低。当表面附近被部分地过度压缩并且空隙于是变得太小时,电解质溶液的渗透性降低并且锂离子的可接受性降低。此外,内部的集电体附近中的空隙大并且通过压制改善密度的效果于是变得不充分。

[0045] 在根据示例性实施方案的负极中,因为具有较低硬度的第一复合粒子与具有较高硬度的第二复合粒子混合,所以压制压力在电极厚度方向上均匀地传输并且由此可以形成具有均匀密度的电极。作为结果,表面附近中的渗透性的改善可以改善锂离子的可接受性,并且在包括集电体附近的整个活性物质层上的密度的改善和均匀化可以改善循环特性。

[0046] 此外,因为压制造成的电极表面附近中粒子的过度变形被抑制并且在电极表面附近中形成合适的空隙,所以非水电解质溶液的渗透性得到改善并且由此可以改善保持的电解质溶液的量,其可以有助于循环特性的改善。此外,由于压制压力在电极中的均匀传输,还可以抑制压制后残余应力造成的电极厚度的增加(回弹),并且作为结果,还可以抑制电极容量的降低。

[0047] 在下文中,将具体描述根据示例性实施方案的负极和使用所述负极的锂离子二次电池。

[0048] (芯材料:第一和第二石墨芯粒子)

[0049] 作为根据示例性实施方案的活性物质材料中含有的第一和第二复合粒子的芯材料(第一和第二石墨芯粒子),可以使用常用的天然石墨和人造石墨。可以使用具有通过X射线衍射法的优选在0.3354至0.340nm的范围内、更优选在0.3354至0.338nm的范围内的(002)面的面间距 d_{002} 的石墨材料。在这些之中,从成本等的观点出发,天然石墨($d_{002}=0.3354$)是优选的。第一和第二石墨芯粒子可以由彼此不同的材料制成,或者可以由相同材料制成。

[0050] 对第一和第二石墨芯粒子的形状没有特别限制,但是例如,可以使用球形化粒子、块状粒子和鳞片状粒子,并且可以适当地使用球形化粒子。第一和第二石墨芯粒子的形状可以是彼此不同的形状,或者可以是相同的形状。

[0051] 第一和第二芯粒子的平均粒径可以分别根据所需的第一和第二复合粒子的平均粒径适当地选择。例如,从充电和放电效率、输入和输出特性等的观点出发,平均粒径尤其优选在1至30 μm 的范围内。这里,平均粒径意指通过激光衍射散射法在粒度分布(依据体积)中的累积了50%时的粒径(中值直径: D_{50})。可以使用具有例如在1.2至5的范围内的粒度分布 D_{50}/D_5 的第一和第二芯粒子。这里, D_5 意指通过激光衍射散射法在粒度分布(依据体积)中的累积了5%时的粒径。

[0052] 从充电和放电效率以及输入和输出特性的观点出发,第一和第二芯粒子的BET比

表面积(基于通过氮吸附法在77K的测量)分别优选地例如在1至10m²/g的范围内。

[0053] (涂覆材料:第一和第二非石墨类碳材料)

[0054] 通过用非石墨类碳材料涂覆上述芯材料(石墨芯材料)的表面,根据涂覆量可以提高所获得的复合粒子的硬度。此外,所述涂覆可以抑制活性物质材料和电解质溶液之间的副反应,并且可以改善充电和放电效率并且于是提高反应容量。

[0055] 非石墨类碳材料是不具有石墨的三维晶体规则性的碳材料,并且包括乱层碳材料和非晶质碳材料,并且还包,例如,玻璃状碳,和结晶度由于其低热处理温度而没有进展的碳材料。在这些非石墨类碳材料之中,具有相对较高硬度的非晶质碳材料是优选的。第一和第二非石墨类碳材料可以是彼此不同的材料,或者可以是相同的材料。

[0056] 可以根据常用方法进行利用非石墨类碳材料涂覆芯材料的方法。例如,可以使用在芯材料表面上沉积并热处理有机物质的方法,和成膜方法如化学气相沉积法(CVD法)、溅射法(例如,离子束溅射法)、真空沉积法、等离子体法和离子镀膜法。

[0057] 在芯材料表面上沉积并热处理有机物质的方法中,将有机物质沉积在芯材料表面上的方法包括将有机物质与芯材料干混的方法,和将有机物质的溶液与芯材料混合并除去溶剂的方法。作为有机物质,可以使用沥青如石油沥青和煤焦油沥青,和树脂如酚树脂、聚乙烯醇树脂、呋喃树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂,以及纤维素、蔗糖等的树脂。通过热处理的碳化可以在非氧化性气氛如氩气气氛或氮气气氛中,在例如400至2000℃、优选800至1200℃的温度条件下,并且在例如0.5小时至12小时、优选0.5小时至6小时的热处理时间内进行。

[0058] (涂覆量A)

[0059] 涂覆量A(非石墨类碳材料在第一复合粒子中的质量比例R_A)优选为0.1质量%以上,更优选0.2质量%以上,并且仍更优选0.5质量%以上。当涂覆量A太小时,电解溶液在石墨的活性端部处变得易于分解,导致产生气体和降低循环寿命的风险。

[0060] 此外,涂覆量A(R_A)小于涂覆量B,并且可以设定为10质量%以下,并且优选为5质量%以下,更优选4质量%以下,并且仍更优选3质量%以下。当涂覆量A太大时,有可能的是,使用该活性物质材料的电池的初始容量降低并且粒子变硬且电极的压缩密度由此变得难以提高。

[0061] (涂覆量B)

[0062] 涂覆量B(非石墨类碳材料在第二复合粒子中的质量比例R_B)大于涂覆量A,并且优选为5质量%以上,更优选7质量%以上,并且仍更优选10质量%以上。当涂覆量B太小时,存在降低改善锂离子可接受性和循环特性的效果的风险。

[0063] 此外,涂覆量B(R_B)优选为30质量%以下,并且更优选20质量%以下。当涂覆量B太大时,有可能的是,使用该活性物质材料的电池的初始容量降低并且粒子变硬且电极的压缩密度由此变得难以提高。

[0064] 涂覆量A和B可以通过热重量分析确定。更具体地,通过使用热重量分析仪,分别以预定温度升高速率将第一和第二复合粒子加热直至约900℃;测量由于在温度升高中涉及的燃烧引起的重量变化;并且可以通过分析所获得的重量损失曲线(横坐标指示温度,并且纵坐标指示重量变化)来计算涂覆量A和B。在低温侧观察由于涂覆材料(非石墨类碳材料如非晶质碳)的燃烧造成的重量损失,并且在高温侧观察由于芯材料的燃烧造成的重量损失。

涂覆量可以由从重量损失曲线获得的微分曲线(横坐标指示温度,并且纵坐标指示重量损失率(%/K))的在低温侧的积分值和在高温侧的积分值计算。

[0065] (第一和第二复合粒子的平均粒径和比表面积)

[0066] 从充电和放电效率、输入和输出特性等的观点出发,包含第一和第二复合粒子的石墨类活性物质材料的平均粒径优选在2至40 μm 的范围内,并且更优选在2至30 μm 的范围内。这里,平均粒径意指通过激光衍射散射法在粒度分布(依据体积)中的累积了50%时的粒径(中值直径: D_{50})。

[0067] 此外,从改善循环特性的观点出发优选的是,第二复合粒子的平均粒径 d_B 小于第一复合粒子的平均粒径 d_A ,但是在一定程度上是足够大的尺寸。当具有相对较高硬度的第二复合粒子的平均粒径过度小于具有相对较低硬度的第一复合粒子的平均粒径时,存在在电极制作期间压制压力的传输功能难以充分地表现并且改善循环特性的效果于是降低的风险。从这样的观点出发,第一复合粒子的平均粒径优选在5至30 μm 的范围内。第二复合粒子的平均粒径优选在2至25 μm 的范围内。粒径比 d_B/d_A 优选为0.6以上且低于1,更优选0.6以上且0.9以下,并且仍更优选0.6以上且0.8以下。

[0068] 如果 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{95} 分别表示在累积粒度分布中在从细粒度侧开始的累积了10%、50%和95%时的粒径,则第一复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 优选为1.5以下;并且第一复合粒子的 D_{95} 和 D_{10} 的比 D_{95}/D_{10} 优选为1.7以上。此外,第一复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 优选为1.0以上;并且其比 D_{95}/D_{10} 优选为2.5以下。

[0069] 另一方面,第二复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 优选为1.3以下;并且第二复合粒子的 D_{95} 和 D_{10} 的比 D_{95}/D_{10} 优选低于1.7。此外,第二复合粒子的 D_{50} 和 D_{10} 的比 D_{50}/D_{10} 优选为0.8以上;并且其比 D_{95}/D_{10} 优选为1.2以上。

[0070] 从充电和放电效率以及输入和输出特性的观点出发,包含第一和第二复合粒子的负极活性物质的BET比表面积(基于通过氮吸附法在77K的测量)优选在0.3至10 m^2/g 的范围内,更优选在0.5至10 m^2/g 的范围内,并且仍更优选在0.5至7.0 m^2/g 的范围内。

[0071] 此外,第一复合粒子的BET比表面积优选在0.9 m^2/g 以上且3.7 m^2/g 以下的范围内;并且第二复合粒子的BET比表面积优选在3.4 m^2/g 以上且6 m^2/g 以下的范围内。

[0072] (线性负荷)

[0073] 优选第一和第二复合粒子满足以下条件。

[0074] 为了使第二复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷B高于为了使第一复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷A。

[0075] 此外,为了使第一复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷A优选在0.3tf/cm(2942N/cm)以上且低于0.6tf/cm(5884N/cm)的范围内。此外,为了使第二复合粒子具有1.55 g/cm^3 的压缩密度所需的线性负荷B优选在0.8tf/cm(7845N/cm)以上且1.5tf/cm(14710N/cm)以下的范围内。线性负荷B更优选为1.0tf/cm(9807N/cm)以上,并且更优选1.2tf/cm(11768N/cm)以下。

[0076] 这样的线性负荷的值与第一和第二复合粒子的硬度有关系;并且给出较高的线性负荷值的粒子可能给出较高的硬度。给出上述线性负荷的第一和第二复合粒子的使用改善锂离子的可接受性并且使得能够提供更好的循环特性。

[0077] 这里,线性负荷是通过将由辊压机施加至电极表面的负荷除以电极宽度获得的

值。电极宽度对应于在辊宽度方向上在压制中安装电池的位置处的电极宽度(涂布宽度)。

[0078] 对于通过在压制后将电极冲压成预定尺寸获得的电极,可以根据以下得到压缩密度。这里,电极意指其中在集电体如箔上涂布并干燥包含第一或第二复合粒子的浆料以由此形成在电极中的涂布层的电极。

[0079] 表面密度 $A = (\text{电极的重量} - \text{集电体的重量}) / \text{电极的面积}$

[0080] 电极密度 $D = A / (\text{电极的厚度} - \text{集电体的厚度})$

[0081] 由此获得的压制后的电极密度 D 对应于压缩密度。

[0082] “为了获得 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 的压缩密度所需的线性负荷”可以例如通过以下方式确定:以多种负荷进行辊压,在每一次压制后测量电极的压缩密度,并且使用当压缩密度变为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 时的负荷。

[0083] (第一复合粒子和第二复合粒子的混合比)

[0084] 第一石墨粒子A和第二石墨粒子B的混合比按质量比(A:B)计优选为50:50至95:5。即,第二复合粒子相对于第一复合粒子和第二复合粒子的总量的含量优选为5质量%以上,并且更优选10质量%以上。当第二复合粒子的含量太低时,存在这样的改善锂离子的可接受性和循环特性的效果变小的风险。此外,第二复合粒子相对于第一复合粒子和第二复合粒子的总量的含量优选为50质量%以下,更优选40质量%以下,并且仍更优选30质量%以下。当第二复合粒子的含量太高(即,第一复合粒子的含量太低)时,存在这样的风险,即电池的初始容量降低;在循环的初始阶段中的不可逆容量增加;以及气体产生量增加并且循环特性和储存特性于是劣化。

[0085] (用于制备石墨类活性物质的方法)

[0086] 根据示例性实施方案的石墨类活性物质可以通过用众所周知的混合方法混合上述的第一和第二复合粒子制备。石墨类活性物质可以根据需要在不损害所需优点的范围内与其他活性物质材料混合。第一和第二复合粒子相对于全部石墨类活性物质的含量优选为90质量%以上,并且更优选95质量%以上。根据示例性实施方案的石墨类活性物质可以仅由第一和第二复合粒子构成。

[0087] (用于锂离子二次电池的负极)

[0088] 根据示例性实施方案的用于锂离子二次电池的负极可以例如通过在负极集电体上形成包含上述石墨类活性物质和粘合剂的负极活性物质层而获得。负极活性物质层的密度优选为 1.4 至 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$,更优选 1.45 至 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$,并且仍更优选 1.5 至 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。密度可以类似于上述压缩密度确定。此外,负极活性物质层的集电体的每一个表面的涂覆量(干燥后),从提供足够的容量的观点出发优选为 $9\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上,并且从完成和干燥时间的观点出发优选为 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下,并且可以例如设定在 9 至 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的范围内。

[0089] 负极活性物质层可以通过常用的浆料涂布方法形成。具体地,制备含有负极活性物质、粘合剂和溶剂的浆料,并且将其涂布在负极集电体上,干燥,并且根据需要压制以由此获得负极。负极浆料的涂布方法包括刮匀涂装法、钢模涂布法和浸涂法。负极可以通过以下方式获得:预先形成负极活性物质层,之后通过气相沉积、溅射等形成作为集电体的铝、镍或其合金的薄膜。

[0090] 对用于负极的粘合剂没有特别限制,但是包括聚偏二氟乙烯(PVdF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚四氟乙烯、

聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯腈、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶和氟橡胶。作为浆料溶剂,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和水。在使用水作为溶剂的情况下,可以进一步使用羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素和聚乙烯醇作为增稠剂。

[0091] 从处于平衡关系的粘结力和能量密度的观点出发,相对于100质量份的负极活性物质,用于负极的粘合剂的含量优选在0.1至30质量份的范围内,更优选在0.5至25质量份的范围内,并且仍更优选在1至20质量份的范围内。

[0092] 对负极集电体没有特别限制,但是从电化学稳定性的观点出发,优选为铜、镍、不锈钢、钼、钨、钽或含有其两种以上的合金。其形状可以包括箔、平板和筛网形式。

[0093] (锂离子二次电池)

[0094] 根据示例性实施方案的锂离子二次电池包括上述负极、正极和电解质。

[0095] 正极可以例如通过以下方式制作:制备含有正极活性物质、粘合剂和溶剂(根据需要,还含有导电助剂)的浆料,并且在正极集电体上涂布并干燥所述浆料,并且根据需要压制干燥的浆料以由此在正极集电体上形成正极活性物质层。

[0096] 对正极活性物质没有特别限制,但是例如,可以使用锂复合氧化物和磷酸铁锂。锂复合氧化物包括锰酸锂(LiMn_2O_4);钴酸锂(LiCoO_2);镍酸锂(LiNiO_2);通过用另外的金属元素如铝、镁、钛或锌取代这些锂化合物中的至少一部分锰、钴或镍获得的化合物;通过用至少镍取代锰酸锂中的一部分锰获得的镍取代的锰酸锂;通过用至少钴取代镍酸锂中的一部分镍获得的钴取代的镍酸锂;通过用另外的金属(例如,铝、镁、钛和锌中的至少一种)取代镍取代的锰酸锂中的一部分锰获得的化合物;和通过用另外的金属元素(例如,铝、镁、钛、锌和锰中的至少一种)取代钴取代的镍酸锂中的一部分镍获得的化合物。这些锂复合氧化物可以单独或作为两种以上的混合物使用。关于正极活性物质的平均粒径,从与电解质溶液的反应性、倍率特性等的观点出发,可以使用具有例如在0.1至50 μm 的范围内、优选在1至30 μm 的范围内、并且仍更优选在5至25 μm 的范围内、平均粒径的正极活性物质。这里,平均粒径意指通过激光衍射散射法在粒度分布(依据体积)中的累积了50%时的粒径(中值直径: D_{50})。

[0097] 对用于正极的粘合剂没有特别限制,并且可以使用与用于负极的粘合剂相同的粘合剂。在这些之中,从通用性和低成本的观点出发,聚偏二氟乙烯是优选的。从处于平衡关系的粘结力和能量密度的观点出发,相对于100质量份的正极活性物质,用于正极的粘合剂的含量优选在1至25质量份的范围内,更优选在2至20质量份的范围内,并且仍更优选在2至10质量份的范围内。除了聚偏二氟乙烯(PVdF)以外的粘合剂包括偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺。作为浆料溶剂,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0098] 对正极集电体没有特别限制,但是从电化学稳定性的观点出发,例如,可以使用铝、钛、钽、不锈钢(SUS)、另外的贵金属或其合金。其形状可以包括箔、平板和筛网形式。尤其可以合适地使用铝箔。

[0099] 当制作正极时,为了降低阻抗,可以添加导电助剂。导电助剂包括石墨、炭黑、乙炔黑等的碳质细粒子。

[0100] 作为电解质,可以使用其中锂盐溶解于一种或两种以上非水溶剂的非水电解质溶

液。对非水溶剂没有特别限制,但是其实例包括环状碳酸酯,如碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)、碳酸丁二酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC);链状碳酸酯,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二丙酯(DPC);脂族羧酸酯(脂族含碳酸酯,aliphatic carbonate ester),如甲酸甲酯、乙酸甲酯和丙酸乙酯; γ -内酯,如 γ -丁内酯;链状醚,如1,2-乙氧基乙烷(DEE)和乙氧基甲氧基乙烷(EME);以及环状醚,如四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃。作为其他的非水溶剂,可以使用非质子有机溶剂,如二甲亚砜、1,3-二氧戊环、二氧戊环衍生物、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、丙腈、硝基甲烷、乙基单甘醇二甲醚(ethylmonoglyme)、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸丙二酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙磺内酯、苯甲醚和N-甲基吡咯烷酮。

[0101] 对要溶解于非水溶剂中的锂盐没有特别限制,但是其实例包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和二草酸硼酸锂。这些锂盐可以单独或作为两种以上的组合使用。此外,作为非水性电解质,可以含有聚合物组分。

[0102] 可以在正极和负极之间提供隔膜。作为隔膜,可以使用由聚烯烃如聚丙烯或聚乙烯、氟树脂如聚偏氟乙烯、聚酰亚胺等组成的多孔膜、纺织物或无纺布。

[0103] 电池形状包括圆柱形、矩形、硬币型、纽扣型和层压型形状。在层压型电池的情况下,优选使用层压膜作为容纳正极、隔膜、负极和电解质的外包装。层压膜含有树脂基材、金属箔层和热可熔层(密封剂)。树脂基材包括聚酯和尼龙;金属箔层包括铝、铝合金和钛箔。热可熔层的材料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。此外,树脂基材层和金属箔层各自不限于一层,并且可以为两层以上。从通用性和成本的观点出发,铝层压膜是优选的。

[0104] 将正极、负极和布置在其间的隔膜容纳在由层压膜构成的外包装容器中;注入电解质溶液;并且密封容器。可以制作其中多个电极对层压于其中的电极组被容纳在容器中的结构。

[0105] 根据示例性实施方案的锂离子二次电池的一个实施例(层压型)的横断面图在图1中示出。如图1所示,根据示例性实施方案的锂离子二次电池具有:正极,所述正极包括由金属如铝箔构成的正极集电体3和设置在其上的含有正极活性物质的正极活性物质层1;和负极,所述负极包括由金属如铜箔构成的负极集电体4和设置在其上的含有负极活性物质的负极活性物质层2。正极和负极经过由无纺布、聚丙烯微孔膜等过程的隔膜5层压,使得正极活性物质层1和负极活性物质层2彼此面对。电极对容纳在由外包装6、7如铝层压膜形成的容器中。正极耳片9连接至正极集电体3,并且负极耳片8连接至负极集电体4。将这些耳片引出到容器外部。将电解质溶液注入容器中,然后将所述容器密封。可以制作其中多个电极对层压于其中的电极组被容纳在容器中的结构。

实施例

[0106] (实施例1)

[0107] 作为负极活性物质,制备通过用非晶质碳涂覆石墨粒子获得的复合粒子A(平均粒径 $d_A(D_{50})$: $16\mu\text{m}$,比表面积: $3.5\text{m}^2/\text{g}$,球形化至0.7以上的圆度),和与粒子A相比具有较小的

粒径和较大的非晶质碳涂覆量并且通过用非晶质碳涂覆石墨粒子获得的复合粒子B(平均粒径 $d_B(D_{50})$: $10\mu\text{m}$,比表面积: $4.0\text{m}^2/\text{g}$,球形化至0.7以上的圆度)。将90质量%的粒子A和10质量%的粒子B混合以由此制作负极活性物质。

[0108] 非晶质碳在复合粒子A中的质量比例 R_A 为3质量%,并且非晶质碳在复合粒子B中的质量比例 R_B 为10质量%。

[0109] 为了使复合粒子A具有 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 的压缩密度所需的线性负荷A为 $0.55\text{tf}/\text{cm}$ ($5394\text{N}/\text{cm}$),并且为了使复合粒子B具有 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 的压缩密度所需的线性负荷B为 $1.1\text{tf}/\text{cm}$ ($10787\text{N}/\text{cm}$)。

[0110] 复合粒子A的 D_{50}/D_{10} 为1.3,并且其 D_{95}/D_{10} 为1.9;以及复合粒子B的 D_{50}/D_{10} 为1.1,并且其 D_{95}/D_{10} 为1.6。

[0111] 此外,作为导电助剂,制备具有100nm以下的平均粒径(D_{50})的细粒子(炭黑),并且将其添加到负极活性物质中。使导电助剂相对于负极活性物质的添加量为0.3质量%。

[0112] 将负极活性物质和导电助剂的混合物与1.0wt%羧甲基纤维素(增稠剂)的水溶液混合,并且进一步与苯乙烯-丁二烯共聚物(粘合剂)混合以制备浆料。使粘合剂相对于负极活性物质的添加率为2.0质量%。

[0113] 将浆料涂布在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔的一个表面上,并且干燥经涂布的膜(每一个表面的干燥后涂覆量: $12\text{mg}/\text{cm}^2$)。之后,将所得物辊压以使得干燥后的经涂布的膜(负极活性物质层)的密度变为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 以由此获得 $33\times 45\text{mm}$ 的负极片。

[0114] 将作为正极活性物质的具有层状晶体结构的含有Ni、Co和Mn的锂复合氧化物分散在其中溶解了聚偏二氟乙烯(粘合剂)的N-甲基-吡咯烷酮中以由此制备浆料。使粘合剂相对于正极活性物质的添加率为3质量%。将浆料涂覆在铝箔的两个表面上,并且干燥经涂布的膜(每一个表面的干燥后涂覆量: $20\text{mg}/\text{cm}^2$)。之后,将所得物辊压以使得干燥后的经涂布的膜(正极活性物质层)的密度变为 $3.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以由此获得 $30\times 40\text{mm}$ 的正极片。

[0115] 将负极片堆叠在正极片的两侧上,使得正极活性物质层和负极活性物质层经过由厚度为 $25\mu\text{m}$ 的多孔聚乙烯膜构成的隔膜彼此面对。安装用于正极的引出电极并且安装用于负极的引出电极;之后,将层压体用层压膜包裹;将电解质溶液注入到其中;并且密封层压膜。电解质溶液为其中使用EC和DEC的混合溶液($\text{EC}/\text{DEC}=3/7$ (体积比))作为溶剂,并且将 $1\text{mol}/\text{L}$ 作为锂盐的 LiPF_6 溶解于混合溶剂中的电解质溶液。

[0116] 评价所获得的负极和电池的渗透性、锂离子可接受性和循环特性。

[0117] (实施例2)

[0118] 如实施例1中制作负极,不同的是将粒子B的混合量改变为20质量%,并且如实施例1中使用该负极制作二次电池。如实施例1中评价所获得的负极和电池。

[0119] (实施例3)

[0120] 如实施例1中制作负极,不同的是将粒子B的混合量改变为30质量%,并且如实施例1中使用该负极制作二次电池。如实施例1中评价所获得的负极和电池。

[0121] (实施例4)

[0122] 如实施例1中制作负极,不同的是将粒子B的混合量改变为50质量%,并且如实施例1中使用该负极制作二次电池。如实施例1中评价所获得的负极和电池。

[0123] (比较例1)

[0124] 如实施例1中制作负极,不同的是没有混合复合粒子B,并且如实施例1中使用该负极制作二次电池。如实施例1中评价所获得的负极和电池。

[0125] (电解质溶液的渗透时间的测量/渗透性的评价)

[0126] 将电解质溶液(其中1.0mol/L的LiPF₆溶解在碳酸酯溶剂(EC/DEC=3/7(体积比))中)滴加(滴加量:1μl)在负极的涂布膜上;并且测量从滴加的时间点到全部滴加溶液正好已经渗透的时间点的时间(秒)。

[0127] (Li沉积度的测量/锂离子可接受性的评价)

[0128] 通过使用充电和放电装置将电池以1.4ItA的速率充电直至3.0V,之后连接至1W小型灯并放电(恒电流放电)至0V,并且之后拆开以取出负极;并且通过使用图像分析仪测量Li沉积度(锂沉积的部分的面积比率)。

[0129] 这里,Li沉积度是以比较例1作为参照(100)的比率;并且在比较例1中,锂在几乎整个表面上沉积。

[0130] (循环特性的评价)

[0131] 在25℃进行充电和放电循环测试(循环率:1C,CC-CV充电,上限电压:4.15V,CC放电,下限电压:2.5V);并且确定在500次循环后的容量保持率(在第500次循环的放电容量与在第一次循环的放电容量的比例)。

[0132] [表1]

[0133] [表1]

[0134]

	粒子B的混合量(质量%)	电解质溶液渗透时间(秒)	Li沉积度	容量保持率(%)
实施例1	10	36	50	84
实施例2	20	36	10	86
实施例3	30	35	0	86
实施例4	50	36	0	84
比较例1	0	54	100	82

[0135] 如根据实施例1至4与比较例1的比较清楚的,发现通过混合粒子A和粒子B,电解质溶液渗透时间和Li沉积度变低并且锂离子可接受性得到改善。还发现使用这样的负极的二次电池容量保持率高且循环特性优异。

[0136] 在前述中,已经参照示例性实施方案和实施例描述了本发明;然而,本发明不限于这些示例性实施方案和实施例。可以在本发明的范围内对其构成和细节进行本领域技术人员可理解的多种变化。

[0137] 本申请要求基于2015年9月30日提交的日本专利申请号2015-193412的优先权,将其整个公开内容通过引用并入本文。

[0138] 附图标记列表

[0139] 1 正极活性物质层

[0140] 2 负极活性物质层

[0141] 3 正极集电体

- [0142] 4 负极集电体
- [0143] 5 隔膜
- [0144] 6 层压体外包装
- [0145] 7 层压体外包装
- [0146] 8 负极耳片
- [0147] 9 正极耳片

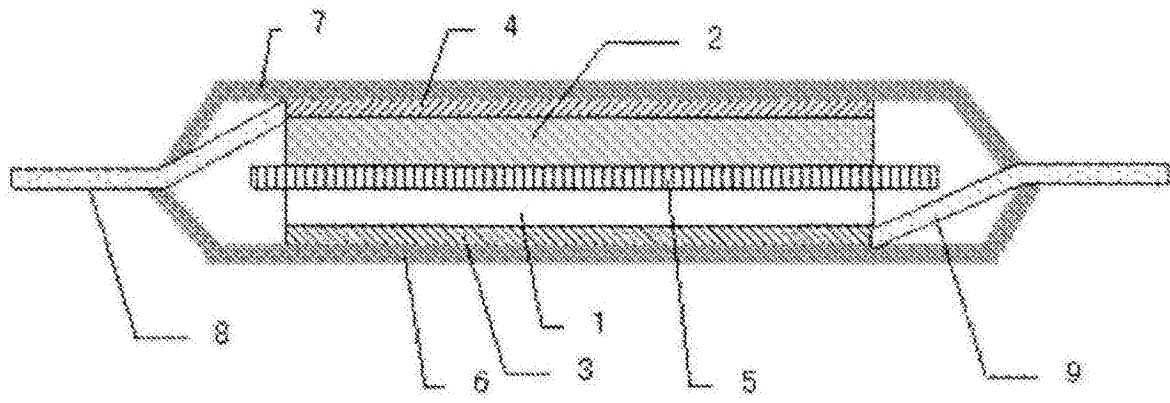


图1