(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107615534 A
(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680028741.8

(22)申请日 2016.05.16

(30)优先权数据
2015-103628 2015.05.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.11.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/064466 2016.05.16

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/186076 JA 2016.11.24

(71)申请人 凸版印刷株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 荒城真由 栗原均

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112
代理人 张苏娜 常海涛

(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

非水电解质二次电池用负极

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种能够提高循环特性的非水电解质二次电池用负极。非水电解质二次电池用负极中，通过采用含有羧基的聚合物来改性活性物质的表面，并进一步与交联粘结剂结合，从而形成了稳定的SEI层并得到机械强度高的混合物层，可以提供活性物质不会由于伴随着充放电的体积变化而脱落的、循环特性高的二次电池用负极。

CN 107615534 A

1.一种非水电解质二次电池用负极，其特征在于：作为电极的活性物质层中的粘结剂，其包含具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子，并且所述具有羧基的糖链结构的水系高分子进行了交联处理。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极，其特征在于：所述具有羧基的糖链结构的水系高分子被完全中和了，所述具有羧基的水系高分子为酸性高分子。

3.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用负极，其特征在于：所述具有羧基的糖链结构的水系高分子为藻酸钠。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的非水电解质二次电池用负极，其特征在于：所述具有羧基的水系高分子为聚丙烯酸。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的非水电解质二次电池用负极，其特征在于：电极的活性物质层中的活性物质包含SiO_x。

非水电解质二次电池用负极

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用负极，特别是涉及能够提高循环特性的非水电解质二次电池用负极。

背景技术

[0002] 近年来，为了减少石油使用量和温室效应气体、以及使能源基础设施进一步多样化和高效化，作为可反复充放电的二次电池，锂离子二次电池受到了关注。特别地，锂离子二次电池被期望应用于电动汽车或混合动力电动汽车以及燃料电池汽车。在电动汽车方面，需要提高续航距离，今后将进一步要求二次电池的高能量密度化。

[0003] 若关注当前的负极，其通常使用石墨电极。石墨的理论容量为372mAh/g(活性物质)。与此相对，作为显示出超过石墨的容量的活性物质，Si和Sn近年来受到了关注。Si的理论容量为4200mAh/g(活性物质)，Sn为990mAh/g(活性物质)。另一方面，由于Si的容量约为石墨的11倍，因而伴随着Li的吸藏和释放的体积变化也增大。由于Li的吸藏而使得体积增加约4倍。

[0004] 与石墨相比，使用了具有大容量活性物质的电极伴随着充放电而来的体积变化较大，因此可能会出现电极导电路径的切断、伴随着微粉化的自电极的脱离、或者集电体与活性物质层的剥离等。这可能成为使电池的循环特性降低的原因。

[0005] 另外，作为使循环特性降低的原因，还可列举出伴随着SEI(固体电解质中间相(Solid electrolyte interphase))的形成的Li消耗。特别地，由于伴随着充放电而产生大的体积变化的Si系活性物质能够反复地进行SEI的破坏和生成，因而也不能忽视伴随着SEI形成的Li消耗。

[0006] 专利文献1中记载了通过用含有氧化烯重复单元的物质来改性金属活性物质的表面从而抑制容量降低的发明。虽然通过重复单元的弹性可以部分地抑制活性物质的膨胀，但是在活性物质的膨胀收缩较大的情况下，不能缓和体积变化，并且不能获得充分的循环特性。

[0007] 专利文献2中记载了：通过用碱土金属进行交联以调整作为粘结剂的聚丙烯酸的羧基的量并控制与负极集电体的密合性，从而缓和由于活性物质层的膨胀收缩而造成的对集电体的负荷并提高机械强度。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开2007-157709号公报

[0011] 专利文献2：国际公开2014/200003号

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 如上所述，虽然进行了尝试抑制由伴随着锂离子的吸藏、释放的体积变化所造成

的循环特性劣化的研究，但是其效果不充分，因而期望循环特性的进一步提高。

[0014] 鉴于上述方面而完成了本发明，本发明的目的在于提供一种能够提高循环特性的非水电解质二次电池用负极。

[0015] 用于解决问题的手段

[0016] 为了解决上述问题，作为本发明一个实施方式的非水电解质二次电池用负极的特征在于：作为电极的活性物质层中的粘结剂，其包含具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子，并且上述具有羧基的糖链结构的水系高分子进行了交联处理。

[0017] 发明效果

[0018] 根据本发明的实施方式，通过组合使用进行了交联处理的具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子作为电极的活性物质层中的粘结剂，从而可以提高循环特性。

具体实施方式

[0019] 以下对本发明的实施方式进行说明。

[0020] 本实施方式的非水电解质二次电池用负极的活性物质层中的粘结剂包含进行了交联处理的具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子。该具有羧基的水系高分子优选为酸性高分子。

[0021] 糖链结构的粘结剂有助于提高整个混合物的机械强度，并可以抑制混合物层的裂纹的产生。此外，若对糖链结构的水系高分子进行交联处理，则使至少一部分成为交联的状态，由此可提高抗蠕变特性，对于充电时体积膨胀时的内部应力，可以抑制应力缓和所造成的应变，由此，通过放电时的体积收缩，可以使混合物层恢复到原始体积。其结果是，抑制了导电路径的切断，使用了本实施方式的非水电解质二次电池用负极的电池可以提高循环特性。

[0022] 在此，具有羧基的水系高分子优选具有低分子量。通过形成为数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子，在附着于活性物质表面并抑制电解液的接触的同时，与糖链结构的粘结剂结合从而提供了即使活性物质的体积发生变化也会稳定的膜。其结果是，抑制了在反复充放电时连续的SEI生成。另外，与糖链结构的粘结剂的结合通过酸酐化处理而进行，由于低分子量的具有羧基的水系高分子对于糖链结构的粘结剂能够良好地相互混合，并可生成均匀的共价键，因而可以提高混合物层的对于体积变动的耐性。

[0023] 由此，使用了本实施方式的非水电解质二次电池用负极的电池能够进一步提高循环特性。

[0024] 需要说明的是，若具有羧基的水系高分子的数均分子量为5000以上，则可以充分地获得上述效果，因此是优选的。另一方面，若数均分子量小于1000，则其会溶解于电解液中，因此数均分子量优选为1000以上。

[0025] 此外，由于粘结剂中所用的高分子含有大量的羧基，因此在提高锂离子的传导性的同时，还可以抑制对于电解液的溶胀。由此，电解液的还原分解得到了抑制。

[0026] 在此，作为粘结剂的具有羧基的糖链结构的水系高分子特别优选为藻酸钠。另外，作为粘结剂的数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子优选为聚丙烯酸。

[0027] 交联剂可以使用与羧酸反应形成交联的物质。通过将交联剂滴加到高分子水溶液中，再进一步加入导电助剂和活性物质并进行混合从而制作了电极浆料。由于所用的交联剂取决于高分子水溶液的pH而决定反应速度，因此，若将交联剂滴加至酸性高分子溶液，则不能形成均匀的交联。由此，通过将交联剂滴加至完全中和了的糖链结构的高分子溶液中，使反应缓慢进行并且形成均匀的交联。随后，加入具有羧基的酸性水系高分子，从而可以制备反应完全终止了的高分子水溶液。

[0028] 相对于糖链结构的高分子，交联剂的添加量优选为0.1wt％以上3.0wt％以下的量。若小于0.1wt％，则交联过少，不能获得效果。若大于3.0wt％，则导电助剂及活性物质不能充分地分散，因而不是优选的。

[0029] 交联剂只要是与羧酸反应的水系交联剂即可，没有特别的限制，优选使用可以在室温下数分钟内发生反应的碳化二亚胺系化合物或吖丙啶系化合物。特别优选为吖丙啶系化合物。

[0030] 本实施方式的负极中所使用的负极活性物质只要能可逆地吸藏及释放Li即可，没有特别的限制，也可以使用公知的物质。优选使用与Li合金化的材料。特别地，只要是比石墨容量更大的材料，即可显著地获得本实施方式的效果。

[0031] 作为与Li合金化的材料，可以使用选自由Si、Ge、Sn、Pb、Al、Ag、Zn、Hg及Au构成的组中的一种以上的合金。优选为SiO_x，更优选的是x为1.5以下。若x大于1.5，则不能确保充分的Li的吸藏及释放量。另外，不只是该活性物质，也可添加石墨作为活性物质。

[0032] 导电助剂可以使用炭黑、天然石墨、或人造石墨，另外，也可使用氧化钛或氧化钌等金属氧化物、以及金属纤维等。在这些当中，导电助剂优选使用呈现出组织结构的炭黑，特别优选使用作为其一种的炉黑、科琴黑或乙炔黑(AB)。

[0033] 需要说明的是，也优选使用炭黑和诸如气相生长碳纤维(VGCF)等其它导电剂的混合体系。

[0034] 作为在非水电解质二次电池用负极中使用的电解液的溶剂，可列举出：碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等低粘度的直链状碳酸酯，碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯等高介电常数的环状碳酸酯，γ-丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、丙酸甲酯、碳酸亚乙烯酯、二甲基甲酰胺、环丁砜，以及它们的混合溶剂等。

[0035] 包含于电解液中的电解质没有特别的限制，可列举出：$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、LiI、$LiAlCl_4$等以及它们的混合物等。优选为混合了$LiBF_4$和$LiPF_6$中的1种或2种以上的锂盐。

[0036] <本实施方式的效果>

[0037] (1)在本实施方式的负极中，作为电极的活性物质层中的粘结剂，其包含具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子，并且上述具有羧基的糖链结构的水系高分子进行了交联处理。

[0038] 根据这种结构，通过组合使用进行了交联处理的具有羧基的糖链结构的水系高分子、以及数均分子量为30万以下的具有羧基的水系高分子作为电极的活性物质层中的粘结剂，从而可以提高循环特性。

[0039] 也就是说，通过采用含有羧基的聚合物来改性活性物质的表面，并进一步与交联

粘结剂结合，从而形成了稳定的SEI层并得到机械强度高的混合物层，可以提供活性物质不会由于伴随着充放电的体积变化而发生脱落的、循环特性高的二次电池用负极。

[0040] (2)在本实施方式的负极中，具有羧基的糖链结构的水系高分子被完全中和了。另外，具有羧基的水系高分子为酸性高分子。

[0041] 由于所用的交联剂的反应速度取决于高分子溶液的pH，因此通过将交联剂滴加至完全中和了的糖链结构的高分子溶液中，使得反应缓慢进行并且可形成均匀的交联。另外，通过混合作为酸性高分子的具有羧基的水系高分子，可以使反应终止。

[0042] (3)在本实施方式的负极中，具有羧基的糖链结构的水系高分子为藻酸。

[0043] 根据这种结构，通过采用进行了交联处理的藻酸盐来实施粘结，从而可以抑制活性物质由于伴随着充放电的体积变化而从粘结剂脱离，或者可以抑制活性物质层从集电体剥离。其结果是，可以提供循环特性高的二次电池用电极。

[0044] (4)在本实施方式的负极中，具有羧基的水系高分子为聚丙烯酸。

[0045] 根据这种结构，通过采用聚丙烯酸来改性活性物质表面，从而可以在活性物质表面上形成稳定的SEI。

[0046] (5)在本实施方式的负极中，电极的活性物质层中的活性物质包含SiO_x。

[0047] 根据这种结构，可以确保必要的Li的吸藏量及释放量。

[0048] 实施例

[0049] 以下通过实施例来进一步说明本发明，但本发明并不受实施例的任何限定。

[0050] (实施例1)

[0051] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。

[0052] 将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.01g吖丙啶化合物(日本触媒社制，PZ-33)加入到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g聚丙烯酸(日本触媒社制)并搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。

[0053] 将所得的负极浆料涂布于集电体。集电体使用了厚度12μm的铜箔。以成为1.2mg/cm^2的单位面积重量的方式用刮板涂布浆料，并在80℃下干燥30分钟。将其进行压制以使得密度成为1.0g/cm^3，并在105℃下减压干燥5小时，从而得到了负极。

[0054] 根据以下的步骤进行正极浆料的制备。将24g乙炔黑(電気化学工業社制，HS-100)和41g的NMP添加到120g的PVdF的NMP溶液(クレハ社制，#7208)中，采用双螺杆混炼机搅拌10分钟。接下来，添加144g的NCM(日本化学産業)和337g的LMO(三井金属鉱業，Type-F)并搅拌10分钟。确认油墨呈浓稠混炼状态，并进一步混炼20分钟。此后，加入NMP进行稀释，使得固体成分成为60％。

[0055] 将得到的正极浆料涂布在集电体上。使用厚度为15μm的Al箔作为集电体。以成为18.8mg/cm^2的单位面积重量的方式用刮板涂布正极浆料。接着，在120℃下干燥30分钟。将其进行压制以使得密度成为2.5g/cm^3，从而得到了正极。

[0056] (实施例2)

[0057] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.0013g碳化二亚胺化合物(日清紡社制)加入

到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g聚丙烯酸(日本触媒社制)并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0058] (实施例3)

[0059] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.01g吖丙啶化合物(日本触媒社制，PZ-33)加入到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g聚丙烯酸(数均分子量为5000)并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0060] (实施例4)

[0061] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.01g吖丙啶化合物(日本触媒社制，PZ-33)加入到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g聚丙烯酸(数均分子量为25万)并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0062] (实施例5)

[0063] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.01g吖丙啶化合物(日本触媒社制，PZ-33)加入到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g丙烯酸马来酸共聚物(アルドリッチ社制)并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0064] (实施例6)

[0065] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g羧甲基纤维素加入到36.00g水中并用分散器搅拌。将0.0007g碳化二亚胺化合物(日清紡社制)加入到该高分子溶液中并搅拌20分钟，然后再加入0.14g聚丙烯酸(日本触媒社制)并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0066] (比较例1)

[0067] 根据以下步骤进行负极浆料的制备。将0.56g藻酸钠(キッコーマンバイオケミファ社制)加入到36.00g水中并用分散器搅拌，然后将0.14g聚丙烯酸(日本触媒社制)加入到该高分子溶液中并进行搅拌。进一步地，加入2.35g的D50为6.6μm的SiO(大阪チタニウム社制)以及0.47g的AB和0.47g的VGCF并进行搅拌。采用FILMIX(プライミクス社制)将该混合液完全分散，得到了负极浆料。通过与实施例1相同的方法制作了正极浆料和电极。

[0068] (电池制作与评价)

[0069] 采用所得的负极与正极制作了扣式电池，并进行实施例1及比较例1的充放电评价。以366mAh/g的充电和1829mAh/g的放电，在3V至4.25V的电压范围内重复100次的反复充放电，并进行循环评价。循环评价用100次循环后的维持率来进行评价，该维持率通过下述式子算出。

[0070] (第100次循环的放电容量)/(第1次循环的放电容量)×100

[0071] 需要说明的是，扣式电池使用了2032型。

[0072] 将负极冲压成直径为15mm的圆板，将正极冲压成直径为13.5mm的圆板，从而进行评价。扣式电池以负极、正极、隔板(旭化成社，ハイポアND525)作为基本构成。电解液使用了通过以下方式得到的物质：将$LiPF_6$添加到含有5wt％的氟代碳酸亚乙酯(FEC)的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的3:7(v/v)的混合溶液中使得$LiPF_6$成为1M。

[0073] 评价结果示于表1。

[0074] [表1]

[0075]

	100次循环后的维持率
实施例1	99％
实施例2	98％
实施例3	98％
实施例4	99％
实施例5	99％
实施例6	95％
比较例1	93％

[0076] 从表1可以看出，与比较例1相比，实施例1及实施例2的循环特性良好。从该结果可以确认，通过采用含有羧基的聚合物来改性根据本发明的活性物质的表面，并进一步与交联粘结剂结合，从而具有提高循环特性的效果。

[0077] 另外，从实施例3和实施例4可以确认，对于包覆活性物质表面的高分子的分子量来说，其数均分子量优选为30万以下。在实施例5中，使用了丙烯酸马来酸共聚物作为含有羧基的高分子的一个实例。在实施例6中，使用了羧甲基纤维素的铵盐作为具有糖链结构的高分子。从表1可以看出，实施例3至6中的循环特性也均良好。

[0078] 以上，本申请要求了优先权的日本专利申请2015-103628号(2015年5月21日提交)的全部内容通过引用的方式而成为本申请的一部分。

[0079] 在此，虽然参照了有限数量的实施方式进行了说明，但是权利要求的范围并不限于这些实施方式，基于上述公开的各实施方式的修改对于本领域技术人员而言是显而易见的。也就是说，本发明并不限于上述的各实施方式。基于本领域技术人员的知识，可以对各实施方式添加设计修改等，本发明的范围也包括添加了这样的修改等的实施方式。