

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680001052.4

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月26日

[11] 公开号 CN 101044654A

[22] 申请日 2006.3.29

[21] 申请号 200680001052.4

[30] 优先权

[32] 2005.3.31 [33] JP [31] 103167/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/306568 2006.3.29

[87] 国际公布 WO2006/106782 日 2006.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.17

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 武泽秀治 笠松真治

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

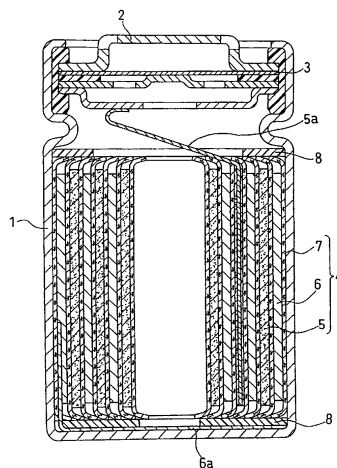
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

锂二次电池

[57] 摘要

通过抑制负极活性材料在充电期间的膨胀和相对于常规隔膜增加隔膜中耐热树脂的含量,提供具有优异安全性的高容量锂二次电池。该锂二次电池包括:包含化合物颗粒的负极活性材料;和具有第一多孔层和第二多孔层的隔膜,所述化合物颗粒包含选自 Si、Sn、Al 和 Zn 的至少一种金属元素,所述第一多孔层包含聚烯烃并且所述第二多孔层包含耐热树脂。相对于每 100 重量份所述第一多孔层,所述隔膜包含 10-60 重量份所述第二多孔层。



1. 一种锂二次电池，其包括：包含正极活性材料的正极；包含负极活性材料的负极；插在所述正极与所述负极之间的隔膜；和非水电解质，

其中所述负极活性材料包含化合物，所述化合物包含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属，

所述隔膜具有包含聚烯烃的第一多孔层和包含耐热树脂的第二多孔层，和

相对于每100重量份所述第一多孔层，所述隔膜包含10-60重量份所述第二多孔层。

2. 根据权利要求1的锂二次电池，其中所述负极活性材料还包含碳纳米纤维。

3. 根据权利要求2的锂二次电池，其中所述碳纳米纤维与所述化合物结合成一体。

4. 根据权利要求1或2的锂二次电池，其中所述负极活性材料包含具有第一相和第二相的复合材料，所述第一相包含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属元素，并且所述第二相包含过渡元素。

5. 根据权利要求4的锂二次电池，其中所述第一相包含选自所述金属元素、包含所述金属元素的合金和包含所述金属元素的金属间化合物中的至少一种。

6.根据权利要求4的锂二次电池，其中所述第一相包含Si。

7.根据权利要求4的锂二次电池，其中所述过渡元素是选自Fe、Co、Ni、Cu和Ti的至少一种，并且所述第二相包含选自所述过渡元素、包含所述过渡元素的合金和包含所述过渡元素的金属间化合物中的至少一种。

8.根据权利要求4的锂二次电池，其中所述第二相包含 $TiSi_2$ 。

9.根据权利要求4的锂二次电池，其中所述负极活性材料还包含石墨。

10.根据权利要求1的锂二次电池，其中所述耐热树脂具有 $260^{\circ}C$ 或更高的热变形温度。

11.根据权利要求1的锂二次电池，其中所述耐热树脂是选自芳族聚酰胺、聚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺中的至少一种。

12.根据权利要求1的锂二次电池，其中所述隔膜包括所述第一多孔层和所述第二多孔层的层合件，并且所述第一多孔层和所述第二多孔层是结合成一体。

13.根据权利要求1的锂二次电池，其中所述正极和所述负极之一被所述第二多孔层覆盖。

14.根据权利要求14的锂二次电池，其中所述正极包含正极材料混合物，该正极材料混合物包含所述正极活性材料，所述负

极包含负极材料混合物，该负极材料混合物包含所述负极活性材料，并且所述正极材料混合物和所述负极材料混合物之一被所述第二多孔层覆盖。

锂二次电池

技术领域

本发明涉及锂二次电池，更具体地说，涉及锂二次电池的负极活性材料和隔膜。

背景技术

镍-镉蓄电池和镍-金属氢化物蓄电池已主要用作驱动AV设备、笔记本式个人计算机和便携式通信设备的电源。然而，近年来，这些电子设备已变得无线且更便携，因此，存在对具有较高能量密度的二次电池的需要。这种需要已引起紧凑且轻质、能够快速充电和具有较高能量密度的锂二次电池的开发。

为了获得较高的能量密度，例如，已研究了用作正极活性材料和负极活性材料的各种材料。石墨型碳素材料已作为负极活性材料投入市场。然而，因为它们的有效容量正接近极限，所以需要其它的高容量材料。具体地说，由金属如Si或Sn或它们的合金制成的材料正受到深入研究，原因在于它们能够比石墨吸附和解吸更多锂且具有较高的容量。另一方面，虽然这些活性材料可以提供高的容量，但是它们由于吸附和解吸锂会经历非常大的体积变化。例如，石墨在吸附锂时的理论膨胀率是110%，而Si在吸附锂时的理论膨胀率是410%。负极活性材料的这种膨胀和收缩对电池的可靠性和电学特性具有许多不利影响。

例如，当Si用作电池中的负极活性材料时，在充电/放电

时可能产生微短路，从而导致在初期库仑效率的降低。出现微短路的原因是隔膜经受不住归因于Si的膨胀和收缩的应力并且负极穿透隔膜，从而与正极接触。

至于阻止使用此类显著膨胀和收缩的负极活性材料的电池的微短路的方法，专利文献1公开了使用由低熔点树脂如聚乙烯和高熔点树脂（包括没有熔点的芳族聚酰胺树脂）组成的隔膜。此外，专利文献2公开了使用由具有高穿透强度的聚乙烯或聚丙烯组成的隔膜。

专利文献1：日本特开专利2004-87209号公报

专利文献2：日本特开专利2000-173660号公报

发明内容

本发明将解决的问题

专利文献1提出了由低熔点树脂和高熔点树脂的混合物制成的隔膜，和由低熔点树脂层和高熔点树脂层的层合件组成的隔膜。

然而，在由低熔点树脂和高熔点树脂的混合物组成的隔膜的情况下，如果树脂之间的熔点存在大的差异，则低熔点树脂和高熔点树脂易于分离，并且难以获得均匀的隔膜。因此，即使当室温下的隔膜强度得到改进时，在130℃或更高的高温下的环境中隔膜强度仍易于劣化，原因在于高熔点树脂不会充分地显示其维持隔膜强度的作用并且主要是低熔点树脂变得软化。

此外，在由低熔点树脂层和高熔点树脂层的层合件组成的隔膜的情况下，高熔点树脂在隔膜中的含量低到为低熔点树脂层的5wt%。因此，高熔点树脂在高温环境下不会充分地显示其维持隔膜强度的作用。结果，隔膜强度易于降低。

因此，在使用Si（其显著地膨胀和收缩）作为负极活性材料

的电池的情况下，上述在高温环境下隔膜强度的降低可能引起内部短路，这可能导致电池的异常发热。

另外，虽然专利文献2的负极活性材料具有比仅由Si组成的物质低的膨胀率，但是它具有比石墨大的膨胀率。此外，专利文献2的隔膜（其由低熔点树脂制成）在高温环境下受到安全问题的困扰。

为了解决这些常规问题，因此，本发明的目的是通过抑制负极活性材料在充电期间的膨胀和相对于常规隔膜增加隔膜中高熔点耐热树脂的含量，来提供具有优异安全性的高容量锂二次电池。

解决问题的手段

本发明涉及锂二次电池，其包括：包括正极活性材料的正极；包括负极活性材料的负极；插在所述正极与所述负极之间的隔膜；和非水电解质。所述负极活性材料包含化合物，所述化合物包含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属元素。所述隔膜具有包含聚烯烃的第一多孔层和包含耐热树脂的第二多孔层，并且相对于每100重量份所述第一多孔层，所述隔膜包含10-60重量份所述第二多孔层。

因此，负极在充电期间的膨胀得到降低，从而施加于隔膜上的应力得到降低，同时高温下隔膜的变形得到降低并且可以阻止归因于负极与正极之间短路的异常发热。上述化合物可以呈颗粒或薄膜形式，并且它的至少一部分优选是微结晶型或无定形的。

所述负极优选包含碳纳米纤维（CNFs）。

所述CNFs优选与所述化合物结合成一体。例如，可以将催化剂放置在包含上述化合物的颗粒或薄膜的表面上，使用所述催化剂可以让CNFs在所述表面上生长。

此外,所述负极活性材料优选包含具有第一相和第二相的复合材料,所述第一相包括选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属元素,所述第二相包含过渡元素。所述复合材料可以呈颗粒或薄膜形式。

所述第一相优选包括选自所述金属元素、包含所述金属元素的合金和包含所述金属元素的金属间化合物的至少一种。

优选地,所述第一相包含Si。

所述过渡元素优选是选自Fe、Co、Ni、Cu和Ti的至少一种,并且所述第二相包含选自所述过渡元素、包含所述过渡元素的合金和包含所述过渡元素的金属间化合物的至少一种。

优选地,所述第二相包含 $TiSi_2$ 。

优选地,所述负极活性材料还包含石墨。

所述耐热树脂优选具有 $260^{\circ}C$ 或更高的热变形温度。

所述耐热树脂优选是选自芳族聚酰胺、聚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺的至少一种。

优选的是,所述隔膜包括所述第一多孔层和所述第二多孔层的层合件,并且所述层合件是结合成一体的。

所述正极和所述负极之一优选被所述第二多孔层覆盖。

优选的是,所述正极包含正极材料混合物,所述正极材料混合物包含所述正极活性材料,所述负极包含负极材料混合物,所述负极材料混合物包含所述负极活性材料,并且所述正极材料混合物和所述负极材料混合物之一被所述第二多孔层覆盖。

本发明的效果

根据本发明,通过相对于常规隔膜增加隔膜中耐热树脂的含量,显著改进了高温下的隔膜强度,使得锂二次电池的安全性得到改进。因为在充电期间负极活性材料的膨胀受到抑制,所以可

以阻止归因于负极穿透隔膜的微短路。另外，因为负极活性材料具有高容量，所以可以提高锂二次电池的容量。

附图说明

图1是本发明实施例中的圆柱形锂二次电池的纵向剖视图。

具体实施方式

已发现，当相对于每100重量份低熔点树脂层，隔膜包含5重量份耐热树脂层如芳族聚酰胺时，隔膜的强度得到改进。基于这一发现，本发明的发明人已进行了与增加耐热树脂层的含量以改进高温下电池安全性有关的研究。结果是，发现当相对于每100重量份聚烯烃多孔层，隔膜中耐热树脂多孔层的含量是10重量份或更多时，与常规隔膜相比，高温下的隔膜强度得到显著的改进，并且电池安全性得到显著的改进。

此外，通过将这种隔膜与在充电时具有小膨胀率的高容量负极活性材料结合，本发明的发明人已获得了与常规锂二次电池相比具有优异安全性和高容量的锂二次电池。

即，本发明涉及一种锂二次电池，其包括：包括正极活性材料的正极、包括负极活性材料的负极、插在所述正极与所述负极之间的隔膜和非水电解质。负极活性材料包含化合物，该化合物包含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属。隔膜具有包含聚烯烃（下文中也称为“ α 层”）的第一多孔层和包含耐热树脂（下文中也称为“ β 层”）的第二多孔层，并且相对于每100重量份 α 层，隔膜包含10-60重量份 β 层。

假如上述化合物呈颗粒状形式，下文将描述本发明的实施方案，但是本发明不应理解为仅限于这些实施方案。

这种化合物的颗粒具有在充电时的低的膨胀率以及高的容

量。作为此类化合物颗粒，例如，可以使用包含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属元素（下文中也称为“元素A”）的合金和金属间化合物；和包含元素A和典型元素如C、O、N、S或P的化合物。它们的实例包括：氧化物如 SiO_x ($0 < x < 2$)和 SnO_x ($0 < x < 2$)；碳化物和氮化物如 SiC_y ($0 < y < 1$)和 SiN_z ($0 < z < 1.3$)。可以包含两种或更多种典型元素。也可以使用包含元素A的卤化物和其盐。例如，可以使用盐例如 SnF_4 和 SnSO_4 。

考虑到降低不可逆容量和提高容量，优选如下复合颗粒，其具有含选自Si、Sn、Al和Zn的至少一种金属的第一相（下文中也称为“A相”）和含过渡金属的第二相（下文中也称为“B相”）。A相包含，例如，金属元素A或含元素A的合金或金属间化合物。元素A优选是Si或Sn，原因在于它们具有高的容量。另外，元素A更优选是Si，原因在于它具有高的体积容量密度（mAh/cc）和高的重量容量密度（mAh/g）。A相可以包含两种或更多种元素A的组合。A相具有高的电化学活性。

B相包含，例如，Fe、Co、Ni、Cu、Ti或Zr的过渡元素（下文中也称为“元素B”），包含元素B的合金或金属间化合物，或导电陶瓷例如TiN、TiC、 TiB_2 、 SnO_2 或 In_2O_3 。在它们之中，元素B优选是Ti、Fe、Co、Ni或Cu。另外，包含Ti的合金或金属间化合物是更优选的，考虑到电子导电性，尤其优选 TiSi_2 。B相具有高的电子导电性，并且起到将由于A相的膨胀和收缩而施加的应力减轻的作用。

至于化合物颗粒的结晶性，化合物颗粒的构成组分（A相和B相）的至少一部分是微结晶型或无定形的，以有效地抑制归因于颗粒膨胀的颗粒破裂。另外，这些化合物颗粒优选由以纳米级水平分散的这些组分形成。在这种情况下，由具有吸附和解吸锂功能的相的膨胀造成的应力在颗粒中得到分散和减轻。

此外，在材料力学方面，当微晶尺寸变得小到纳米级时，颗粒经受变形的强度得到显著的改进，以致归因于膨胀的颗粒破裂可以受到抑制。微晶尺寸越小越好，并且微晶尺寸优选为50nm或更小，该微晶尺寸是根据X射线衍射分析获得的X射线衍射图案中的主峰的半宽计算出的。微晶尺寸更优选为20nm或更小。

另外，化合物颗粒可以是具有A相和B相的复合颗粒。

在这种情况下，在复合颗粒中A相的含量优选为20-90wt%。如果在复合颗粒中A相的含量小于20wt%，则在复合颗粒中A相的比例减小，以致难以获得高容量。另一方面，如果在复合颗粒中A相的含量超过90wt%，则在复合颗粒中B相的比例减小，以致复合颗粒的电子导电性降低。

除了使用化合物颗粒作为负极活性材料以抑制膨胀之外，还优选负极包含碳纳米纤维（CNFs）以抑制含化合物颗粒的负极材料混合物的过度膨胀。CNFs在负极材料混合物中形成间隙，从而降低由化合物颗粒的膨胀施加于负极材料混合物上的膨胀应力。为了进一步提高降低膨胀的效果，CNFs和化合物颗粒优选是结合成一体的，这在改进其它性能例如循环特性方面也是有效的。

CNFs可以呈任何形式，例如，呈管子、多道褶裥(accordion pleats)、板和人字形形式。CNFs可以仅由这些中的一种组成，可以包含它们中的两种或更多种或可以包含呈其它形式的CNFs。此外，CNFs的纤维直径优选为1nm-1000nm，更优选50nm-300nm。

CNFs的纤维长度和纤维直径可以用扫描电子显微镜（SEM）等来测量。此外，例如，通过测量给定的20-100个CNFs的纤维长度和纤维直径并计算它们的平均值可以获得平均长度和平均直径，。

此外，CNFs的长度优选为1nm-1000 μ m，更优选500nm-100 μ m。当CNFs的长度为1nm或更多时，可以获得效果如改进负极的导电性和吸收由材料A施加的膨胀应力。当CNFs的长度为1000 μ m或更少时，可以维持负极的活性材料密度并且可以获得高的能量密度。

CNFs和化合物颗粒的结合成一体颗粒可以如下获得：让CNFs在负载催化剂元素的化合物颗粒的表面上生长，催化剂元素促进CNFs的生长。CNFs的至少一端与化合物颗粒的表面结合，并且，通常地，CNFs仅一端发生结合。本文所使用的“被结合”包括，例如，化学结合和通过分子间力结合，但是它不包括与树脂组分结合。

虽然对促进CNFs生长的催化剂元素不加以特别限制，但是可以使用Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。它们可以单独使用或以它们的两种或更多种的组合使用。催化剂元素可以呈金属形式，或可以呈化合物例如氧化物形式。此外，当催化剂元素呈金属形式时，它可以是仅由金属组成的物质或可以呈合金形式。另外，当催化剂元素呈合金形式时，它可以是催化剂元素和其它金属元素的合金。此外，呈不同形式的催化剂元素可以存在于负极活性材料中。催化剂元素优选以颗粒形式存在于负极活性材料中。

CNFs在负极中的含量优选为化合物颗粒、催化剂元素和CNFs的总体积的5-70wt%，更优选10wt%-40wt%。如果CNFs的含量小于5wt%，则提高活性材料颗粒间的导电性和吸收由活性材料的膨胀施加的应力的效果降低。此外，如果CNFs的含量超过70wt%，则负极的活性材料密度降低。

此外，可以将上述复合颗粒和常规使用的石墨型碳素材料的混合物用作负极活性材料。作为石墨型碳素材料，例如，可以使

用高度结晶的人造石墨或天然石墨。此外，可以使用具有处理过的表面的石墨材料。

电极形状可以是片材、丸粒(pellet)、薄膜等。

电极片材可以如下获得：例如，将电极材料混合物涂覆到集流体上，电极材料混合物是通过在溶剂中将活性材料粉末与导电剂、粘结剂等混合而制备的。电极丸粒可以例如通过将活性材料粉末、导电剂、粘结剂等混合物模塑来获得。电极薄膜可以如下获得：例如，通过方法例如溅镀、蒸镀、CVD或电镀在集流体上形成活性材料薄膜。

导电剂可以是具有电子导电性的任何材料。例如，可以单独使用以下物质或以它们的混合物使用：石墨例如天然石墨（例如，片状石墨）、人造石墨和膨胀石墨；炭黑例如乙炔黑和科琴黑(ketjen black)；导电纤维例如碳纤维和金属纤维；金属粉末例如铜和镍；和有机导电材料例如聚亚苯基衍生物。在它们之中，优选炭黑，例如乙炔黑和科琴黑，它们呈细颗粒形式且是高度导电的。对于所添加的导电剂的量没有特别限制，除非本发明的效果受到损害。

粘结剂可以是任何已知的粘结剂。例如，树脂例如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯（PTFE）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、丁苯橡胶（SBR）和聚丙烯酸可以单独使用，或以它们的混合物使用。

集流体可以是不引起组装电池中化学变化的任何电子导体。例如，负极集流体可以是铜、不锈钢、镍、钛、碳或导电树脂等。此外，可以使用通过用碳、镍或钛处理铜或不锈钢表面所获得的复合材料。在它们之中，考虑到材料成本、可加工性和稳定性，优选铜或铜合金。

此外，正极集流体可以是铝、不锈钢、镍、钛、碳或导电树脂等。此外，可以使用通过用碳、镍或钛处理铝或不锈钢表面获

得的复合材料。在它们之中，优选铝和铝合金。

这些材料的表面可以经受氧化处理。此外，集流体的表面可以经过粗糙化。集流体的形式可以是箔片，并且此外还可以是薄膜、片材、网、冲孔的、条板、多孔的、泡沫、模压纤维等。虽然对集流体的厚度不加以特别限制，但是它可以是5-50 μm 。

当隔膜具有 α 层和 β 层且相对于每100重量份 α 层，隔膜包含10-60重量份 β 层时，可以获得优异的关闭功能以及高的耐热性和抗缩性。本文所使用的抗缩性是表示耐热性的物理性能中的一种。当隔膜越不可能由于高温的热量而收缩，即当高温下隔膜变形越少时，隔膜的抗缩性越好。当抗缩性降低时，即当隔膜在高温下变得软化且对由于加热引起的隔膜宽度方向或纵向上的收缩敏感时，正极板和负极板可能相互接触，从而导致内部短路。

本文所使用的关闭功能是指隔膜的以下功能。即，当锂二次电池发生外部短路或在大电流下过充电时，由于在电池内部产生的热，电池温度升高。在这个时候，多孔隔膜变得软化或熔融且它的孔闭合。结果，绝缘膜形成并且电池的内电阻增加，所以电流得到关闭并且电池的生热停止。

此外，上述隔膜在高温下具有优异的强度和形状保持能力。因此，即使当负极活性材料显著地膨胀和收缩时，可以确保在高温下的足够的电池安全性。

如果相对于每100重量份 α 层， β 层在隔膜中的含量小于10重量份的话，则隔膜在高温下的强度和抗缩性显著地降低。另一方面，如果相对于每100重量份 α 层， β 层在隔膜中的含量大于60重量份的话，关闭功能不会充分地发挥作用。对 α 层在隔膜中的含量不加以特别限制，只要 α 层的关闭功能充分地发挥作用。

另外，相对于每100重量份 α 层， β 层在隔膜中的含量优选为15-30重量份，原因在于这使得降低隔膜的厚度和提高电池容量

同时维持上述效果成为可能。

α 层的构成材料可以是已知的材料例如聚乙烯或聚丙烯，它们是聚烯烃树脂。 β 层的构成材料令人希望地是热变形温度为260°C或更高的耐热树脂。耐热树脂的热变形温度可以如下获得，例如，在1.82 MPa的载荷下根据美国测试和材料学会(American Society for Testing and Materials)的试验标准ASTM-D648测量挠曲温度。

本文所使用的“耐热”是指具有足够高的玻璃化转变点和熔点，并且涉及化学变化的热分解开始时的温度足够地高。在载荷下的挠曲温度用作热变形温度，其表示用来评价耐热性的机械强度。当热变形温度变得越高时，当隔膜由于加热而收缩时，它的变形受到的抑制越多。

当 β 层的耐热树脂的热变形温度为260°C或更高时，可以获得优异的热稳定性，即使电池温度由于受热电池产生的热量蓄积而进一步升高（通常到大约180°C）仍如此。此类耐热树脂的实例包括芳族聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯、聚醚腈(polyether nitrile)、聚醚酮和聚苯并咪唑。在它们之中，优选芳族聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺和聚酰亚胺，原因在于它们具有非常高的耐热性。

隔膜的厚度优选为10-20 μm 。如果隔膜的厚度超过20 μm ，不能获得高容量锂二次电池。如果隔膜的厚度小于10 μm ，不能获得足够的机械强度。隔膜的 α 层和 β 层的厚度可以根据分别构成 α 层和 β 层的各树脂的含量、孔隙率等而定。

隔膜可以通过以下方法制备。

可以如下获得包含芳族聚酰胺 β 层和 α 层的隔膜，例如，将通过将芳族聚酰胺溶于N-甲基吡咯烷酮（下文中也称为“NMP”）极性溶剂中制备的芳族聚酰胺溶液涂覆到包含 α 层的基材上并干

燥它。在这个时候，通过将无机氧化物填料添加到芳族聚酰胺溶液中，可以形成芳族聚酰胺 β 层。作为无机氧化物填料，例如，优选使用多孔无机材料例如氧化铝、沸石、氮化硅或碳化硅。

此外，具有聚酰胺-酰亚胺 β 层和 α 层的隔膜可以如下获得，例如，将聚酰胺酸溶液（它是聚酰亚胺的前体）流延，将它拉伸以形成聚酰胺-酰亚胺多孔薄膜，并利用热辊等将它与包含 α 层的基材结合成一体。 β 层的孔隙率可以通过改变拉伸条件来控制。

聚酰胺-酰亚胺具有278°C的高热变形温度并且它的分子骨架同时具有酰胺基团和酰亚胺基团。因此，聚酰胺-酰亚胺 β 层具有源自聚酰亚胺树脂的高的机械强度和源自聚酰胺树脂的适合的柔韧性。

在上面的描述中， α 层用作基材，但是正极或负极的电极也可以用作基材。在这种情况下，包含 α 层和 β 层的隔膜可以如下制备：用与上面一样的方法在正极或负极上形成 β 层，并将被 β 层覆盖的电极与 α 层层合使得 α 层与 β 彼此面对。虽然可以通过层合被 α 层覆盖的电极与 β 层来形成隔膜，但是考虑到生产率，更优选如上所述在电极上形成 β 层。

用于本发明的非水电解质主要由非水溶剂和溶于其中的锂盐组成。质子惰性有机溶剂用作非水溶剂。这些实例包括：环状碳酸酯例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯；环状羧酸酯例如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯和呋喃酮(furanone)；链碳酸酯例如碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯和碳酸二甲酯；链醚例如1,2-甲氧基乙烷、1,2-乙氧基乙烷和乙氧基甲氧基乙烷；和环醚例如四氢呋喃和2-甲基四氢呋喃。它们可以单独使用或以它们的两种或更多种的组合使用。除非本发明的效果受到损害，也可能使用其中烷基的一部分被卤元素例如氟替代的非水溶剂例如环状碳酸酯、环状羧酸酯和链碳酸酯。

锂盐的实例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 和 LiAsF_6 。还可能使用全氟烷基磺酰亚胺锂例如 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ，和全氟烷基磺酰甲基锂例如 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。如有必要，可以将它们共混使用。

此外，用于本发明的正极活性材料的实例是：通常称为锂二次电池的正极材料的含锂化合物，例如由通式 Li_xCoO_2 ($0.4 \leq x \leq 1.0$) 表示的化合物，由通式 Li_xNiO_2 ($0.2 \leq x \leq 1.0$) 表示的化合物和由通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 1.0$) 表示的化合物；不含锂且通常称为锂二次电池的正极材料的化合物。此外，为了改进循环特性，包含在上述化合物中的过渡元素的一部分可以被其它元素替代。

此外，本发明的构型可适用于任何电池形状，例如硬币、钮扣、片状、层状、圆柱形、扁平形、矩形和用于机动车辆的大号形状。

将在下文中详细描述本发明的实施例。然而，这实施例不应理解为以任何方式限制本发明。

实施例

《实施例1》

(1) 负极活性材料的制备

将通过熔融方法获得的2.5kg Ti-Si合金（混合重量比是Ti:Si=37:63）原材料和300kg直径为1英寸的不锈钢球置于振动球磨机（可以从Chuo Kakohki Industries,Ltd.获得的FV-30）的不锈钢容器中。然后盖住该容器，所述容器具有95升的内体积。在将容器抽空之后，将氩气引入容器直到达到1个大气压。随后，将振动球磨机的振幅设置到8mm且将驱动马达的转速设置到1200rpm，进行机械合金化72小时，以获得包含Ti和Si的复合颗

粒a1。

此外，在相同的条件下分别使用Co-Si合金（Co:Si=41:59）、Ni-Si合金（Ni:Si=41:59）、Fe-Si合金（Fe:Si=39:61）、Ti-Si合金（Ti:Si=9:91）和Cu-Si合金（Cu:Si=20:80）制备包含Co和Si的复合颗粒a2、包含Ni和Si的复合颗粒a3、包含Fe和Si的复合颗粒a4、包含Ti和Si的复合颗粒a5和包含Cu和Si的复合颗粒a6。

让已被粉碎并分级到10 μ m的平均颗粒尺寸的SiO粉末（可以从Wako Pure Chemical Industries, Ltd.获得的试剂）与通过将1重量份可以从Kanto Chemicals Co., Ltd.获得的硝酸镍（II）六水合物（保证试剂）溶于去离子水中而制备的溶液混合。搅拌SiO颗粒和硝酸镍溶液的混合物1小时然后通过蒸发器去水，以便使SiO颗粒的表面上负载了硝酸镍。此后，将颗粒置于陶瓷反应容器中并在氮气的存在下加热到550 $^{\circ}$ C。然后用由50体积%氢气和50体积%甲烷气组成的混合气体替代氮气并使颗粒在550 $^{\circ}$ C静置10分钟。结果，硝酸镍（II）被还原，碳纳米纤维（CNFs）发生了生长。此后，用氢气替代混合气体，并使反应容器的内部冷却到室温以获得复合颗粒a7。从在这一工艺前后的重量变化发现，负极活性材料中CNFs的含量为21wt%。

使用复合颗粒a5，用和制备复合颗粒a7一样的方法使CNFs生长。在负极活性材料中CNFs的含量为23wt%。SEM观察表明CNFs的平均纤维直径和平均纤维长度分别为100nm和10 μ m。这样，获得了复合颗粒a8。

使用商购的Ti粉末和Sn粉末作为原材料，通过机械合金化在氮气中合成合金。比例为50wt% Ti比50wt% Sn。证实合成的合金包含Sn和TiN2个相。将这一Ti-Sn合金分级到平均粒度为10 μ m。用和制备复合颗粒a7一样的方法使CNFs生长，不同之处在于使用Ti-Sn合金。在负极材料中CNFs的含量为23wt%。这样，获得

了复合颗粒a9。

(2) 负极活性材料的结构分析

通过X射线衍射对由此获得的各复合颗粒的结构进行分析。使用可以从Rigaku Corporation获得的RAD-rx作为X射线衍射仪。CuK α 射线用作X射线源。加速电压设置到50kV，并且加速电流设置到150mA。此外，微晶尺寸由X射线衍射图案中主峰的半宽计算。测量结果在下面示出。

在复合颗粒a1的测量中获得的X射线衍射图案中，仅观察到可归因于TiSi₂的峰而没有发现可归因于Si的峰。复合颗粒a1由Si和TiSi₂ 2个相组成，Si是无定形的，并且TiSi₂的微晶尺寸为15nm。

复合颗粒a2由Si和CoSi₂ 2个相组成，Si是无定形的，并且TiSi₂的微晶尺寸为13nm。复合颗粒a3由Si和NiSi₂ 2个相组成，Si是无定形的，并且TiSi₂的微晶尺寸为13nm。复合颗粒a4由Si和FeSi₂ 2个相组成，Si是无定形的，并且TiSi₂的微晶尺寸为14nm。复合颗粒a5由Si和TiSi₂ 2个相组成，Si和TiSi₂的微晶尺寸分别为10nm和8nm。复合颗粒a6由Si和Cu 2个相组成，并且Si和Cu的微晶尺寸分别为12nm和9nm。另外，SiO是无定形的。此外，Sn和TiN是无定形的。

另外，在复合颗粒a1-a4中Si相的含量为20wt%，并且在复合颗粒a5和a6中Si相的含量为80wt%。

(3) 负极的制备

将分级成20 μ m或更小的复合颗粒a1-a4和a7-a9用作负极活性材料。以75:15:10的重量比将每种负极活性材料、充当导电剂的乙炔黑（可以从Denki Kagaku Kogyo K.K.获得的DENKA BLACK）和作为粘结剂的聚丙烯酸混合在一起。让这一混合物

进一步与聚丙烯酸水溶液（聚丙烯酸固体含量25%，可以从Wako Pure Chemical Industries,Ltd.获得）和纯水混合和捏合，以形成负极材料混合物糊剂。通过刮刀方法将这一负极材料混合物糊剂涂覆到10 μ m厚的电解铜箔上，然后将它压延到适合的厚度并在100 $^{\circ}$ C干燥12小时。这样，制备了负极A1-A4和A7-A9。在负极A7的情况下，通过真空蒸镀将10 μ m Li金属蒸镀在电极材料混合物的表面上并将它用作负极。

此外，以20:80:5:5的重量比将分级成20 μ m或更小的复合颗粒a5（充当负极活性材料）、人造石墨粉末（可以从Timcal Ltd.获得的KS-44）、作为导电剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚丙烯酸混合在一起。让这一混合物进一步与聚丙烯酸水溶液（聚丙烯酸固体含量25%，可以从Wako Pure Chemical Industries,Ltd.获得）和纯水混合和捏合，以形成负极材料混合物糊剂。用和上面一样的方法制备负极A5，不同之处在于使用这一负极材料混合物糊剂。此外，使用复合颗粒a6，用和使用复合颗粒a5的情况下一样的方法制备负极A6。

另外，在真空蒸镀装置中，将其中放有负极活性材料Si（纯度99.999%，可以从Furuuchi Chemical Corporation,ingot获得）的石墨坩埚紧挨着固定到水冷辊的电解Cu箔（可以从Furukawa Circuit Foil Co., Ltd.获得，厚度为18 μ m）的集流体放置在该集流体下。

随后，将用于引入氧气的喷嘴放置在坩埚与电解Cu之间，以10sccm(20cm³/分钟)的流速将氧气(纯度99.7%，可以从Nippon Sanso Corporation获得)引入真空蒸镀装置中。在-8kV的加速电压和150 mA的电流条件下，通过使用电子束进行真空蒸镀。

这样，在电解Cu箔的一面上形成了厚度大约为15 μ m的负极活性材料层，从而获得负极A10。通过燃烧法测量包含在这一负

极活性材料中的氧的量，表明组成由 $\text{SiO}_{0.3}$ 表示。此外，X射线衍射分析表明负极活性材料是无定形的。

(4) 正极的制备

以90:2:3的重量比将充当正极活性材料的 LiCoO_2 粉末、作为导电剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯（PVDF）混入PVDF-NMP溶液（产品号；#1320，可以从Kureha Corporation获得）中。让这一混合物进一步与NMP混合和捏合以形成正极材料混合物糊剂。通过刮刀方法将这一正极材料混合物糊剂涂覆到 $15\mu\text{m}$ 厚的铝箔上，然后将它压延到适合的厚度并在 85°C 完全干燥以获得正极。

(5) 隔膜的制备

(a) 包含芳族聚酰胺树脂多孔层（以下称为芳族聚酰胺层）和聚乙烯多孔层（以下称为聚乙烯层）的隔膜的制备

在反应容器中将芳族聚酰胺树脂加热直到它完全地溶于NMP中，以获得芳族聚酰胺树脂溶液。在这个时候，将6.5重量份干燥无水氯化钙添加到100重量份NMP中。使这一芳族聚酰胺树脂溶液冷却到室温。此后，将3.2重量份对苯二胺（可以从Mitsui Chemicals, Inc.获得）（PPD）添加到100重量份这一芳族聚酰胺树脂溶液中并使其完全地溶于芳族聚酰胺树脂溶液中。

将反应容器放入 20°C 恒温烘箱中，并将对苯二甲酸二氯（可以从Mitsui Chemicals, Inc.获得）（TPC）逐渐地滴入反应容器中1小时，从而经聚合反应合成聚对苯二甲酰对苯二胺（以下称为PPTA）。在这个时候，将5.8重量份TPC添加到100重量份包含无水氯化钙和PPD的芳族聚酰胺树脂溶液中。

此后，让反应容器置于恒温烘箱中1小时以使反应完成，然

后将它放入真空室，并且为了脱气在减压下搅拌溶液30分钟，从而获得聚合了的液体。用含氯化钙的NMP溶液进一步稀释该聚合了的液体，以获得PPTA浓度为1.4wt%的芳族聚酰胺树脂溶液。相对于每100重量份芳族聚酰胺树脂固体组分，向这一溶液中添加250重量份平均颗粒尺寸为0.1 μm 的氧化铝颗粒。

用棒式涂布机将由此获得的芳族聚酰胺树脂溶液薄薄地涂覆到厚度为14 μm 的多孔聚乙烯片材的一面上。用80 $^{\circ}\text{C}$ 的热空气（气流速度：0.5 m^3/s ）干燥所涂覆的部分，以便在聚乙烯片材上形成包含芳族聚酰胺树脂的薄膜。用纯水充分地洗涤这一薄膜以除去氯化钙，然后干燥，以便在聚乙烯片材上形成芳族聚酰胺层。

这样，制备了包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的层合件的20 μm 厚的隔膜s1。隔膜s1的芳族聚酰胺含量为20wt%。此外，根据试验标准ASTM-D648，测量芳族聚酰胺树脂在1.82MPa的载荷下的挠曲温度作为热变形温度。该芳族聚酰胺树脂的热变形温度为320 $^{\circ}\text{C}$ 。

此外，使用16 μm 厚的多孔聚乙烯片材，用和上面一样的方法制备包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的层合件的20 μm 厚的隔膜s2。相对于每100重量份聚乙烯层，芳族聚酰胺层在隔膜s2中的含量为10重量份。

此外，使用12 μm 厚的多孔聚乙烯片材，用和上面一样的方法制备包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的层合件的20 μm 厚的隔膜s3。相对于每100重量份聚乙烯层，芳族聚酰胺层在隔膜s3中的含量为30重量份。

(b) 包括聚酰亚胺树脂多孔层（聚酰亚胺层）和聚丙烯树脂多孔层（聚丙烯层）的隔膜的制备

让聚酰胺酸溶液（其是聚酰亚胺的前体）经受流延和拉伸，

以获得多孔薄膜。为了脱水和酰亚胺化，将这一薄膜加热到300℃，以获得6μm厚的聚酰亚胺层。此后，将该聚酰亚胺层和聚丙烯片材层合并用80℃的热辊压延。这样，制备了包括聚酰亚胺层和聚丙烯层的层合件的20μm厚的隔膜s4。

相对于每100重量份聚丙烯层，聚酰亚胺层在隔膜s4中的含量为15重量份。此外，聚酰亚胺树脂的热变形温度为360℃。

(c) 包括聚酰胺-酰亚胺树脂多孔层（聚酰胺-酰亚胺层）和聚乙烯层的隔膜的制备

在室温下在NMP中将无水偏苯三酸一氯化物和二胺混合，以获得聚酰胺酸溶液。用棒式涂布机将这一聚酰胺酸溶液薄薄地涂覆到聚乙烯片材的一面上，并用水洗涤片材以除去溶剂。通过将80℃的热空气（气流速度：0.5m³/s）吹到所涂覆的部分上，经过环化脱水形成了聚酰胺-酰亚胺。这样，制备了包括聚酰胺-酰亚胺层和聚乙烯层的层合件的20μm厚的隔膜s5。

相对于每100重量份聚乙烯层，聚酰胺-酰亚胺层在隔膜s5中的含量为15重量份。此外，聚酰胺-酰亚胺树脂的热变形温度为278℃。

(6) 圆柱形锂二次电池的制备

通过以下方法制备圆柱形锂二次电池。图1是本发明圆柱形锂二次电池的纵向剖视图。

将按上述方式获得的正极5和负极6与插在它们之间的隔膜7螺旋卷绕许多匝，以形成电极组件4。将绝缘环8安装到电极组件4的上面及下面。与正极5连接的铝正极引线5a与密封板2连接。与负极6连接的铜负极引线6a与电池盒1的底部连接。将电极组件4放入电池盒1中，并将电解质注入电池盒1中。所使用的电解质

是如下制备的：通过以1M的浓度将LiPF₆溶于体积比为1:1的碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯的溶剂混合物中。在注入电解质之后，安装绝缘填料3，并用密封板2将电池盒1密封。

在电池制备中，通过分别使用负极 A1-A10作为负极6和使用隔膜s1作为隔膜7制备了电池1到10。此外，通过分别使用负极 A8和隔膜s2-s5制备了电池11-14。

《对比实施例1》

使用18μm厚的多孔聚乙烯片材，用和实施例1一样的方法制备包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的层合件的20μm厚的隔膜s6。相对于每100重量份聚乙烯层，芳族聚酰胺层在隔膜s6中的含量为5重量份。使用隔膜s6和负极A8，用和实施例1一样的方法制备了电池15。

《对比实施例2》

通过RF溅镀在包括18μm厚的电解铜箔的集流体的每一侧上形成8μm厚的Si薄膜。特别地，将集流体固定到RF磁控管溅镀装置的真空室中的转鼓上，并将真空室抽空到 8×10^{-4} Pa或更小。从进口以50sccm的流速将氩气引入其中的同时，进行溅镀。RF功率为350W。

使用包括由此制备的Si薄膜的负极和隔膜s6，用和实施例1一样的方法制备了电池16。

使用包括由此制备的Si薄膜的负极和隔膜s1，用和实施例1一样的方法制备了电池17。

《对比实施例3》

如下制备负极材料混合物糊剂：将100重量份充当负极活性

材料的人造石墨粉末（可以从Timcal Ltd.获得的KS-44）、3重量份（基于固体组分）作为粘结剂的SBR的水分散体（可以从Zeon Corporation获得的BM-400B）和1重量份作为增稠剂的羧甲基纤维素（CMC）水溶液混合。将这一负极材料混合物糊剂涂覆到包括10 μ m厚的铜箔的集流体的每一侧上并在100 $^{\circ}$ C干燥，以获得负极。

使用由此获得的含石墨的负极和隔膜s6，用和实施例1一样的方法制备了电池18。

（7）放电试验和高温加热试验

在4.15V的恒定电压下对电池充电（最大充电电流值：0.7CA）直到充电电流值变成0.1CA。然后将电池放置30分钟，并在0.7CA的电流值下放电直到电池电压达到2.5V，以测量放电容量（mAh）。

随后，在与上述相同的条件下对放过电的电池充电。在控制温度的烘箱中以5 $^{\circ}$ C/min的速度将电池加热到25 $^{\circ}$ C-130 $^{\circ}$ C。此后，使它们在130 $^{\circ}$ C静置3小时，并通过使用与电池连接的热电偶监测电池的表面温度（ $^{\circ}$ C）。检测最高温度。表1示出了试验结果。

[表1]

电池号	负极	隔膜	电池容量 (mAh)	最高温度 (°C)
1	A1	s1	2430	133
2	A2	s1	2350	138
3	A3	s1	2400	136
4	A4	s1	2365	140
5	A5	s1	2295	135
6	A6	s1	2305	136
7	A7	s1	2525	133
8	A8	s1	2556	132
9	A9	s1	2433	135
10	A10	s1	2600	134
11	A8	s2	2450	140
12	A8	s3	2385	133
13	A8	s4	2400	136
14	A8	s5	2395	134
15	A8	s6	2370	178
16	Si薄膜	s6	2685	173
17	Si薄膜	s1	2680	160
18	石墨	s1	2085	169

表1的结果说明，当负极活性材料包含含Si或含Sn化合物颗粒或此类化合物颗粒和CNFs的复合颗粒，并且相对于每100重量份聚烯烃多孔层，包含芳族聚酰胺、聚酰亚胺或聚酰胺-酰亚胺的耐热树脂多孔层在隔膜中的含量为10重量份或更高时，在高温下电池的生热得到降低并且可以获得高容量。

至于Si或Sn在复合颗粒中的含量，可以获得基本上与上述相同的效果，即使在与实施例的含量不同的含量下仍如此。此外，如果相对于每100重量份聚烯烃多孔层，耐热树脂多孔层的含量为10重量份或更高，可以获得基本上与上述相同的效果，即使在与实施例的耐热树脂含量不同的耐热树脂含量下仍如此。

《实施例2》

用棒式涂布机将与实施例1的芳族聚酰胺树脂溶液相同的芳族聚酰胺树脂溶液薄薄地涂覆到实施例1的负极A1的负极材料混合物的表面上。用80℃的热空气（气流速度：0.5m³/s）干燥所涂覆的部分以获得薄膜。此后，用乙醇充分地洗涤这一薄膜以除去氯化钙然后将其干燥以获得芳族聚酰胺层。芳族聚酰胺层的厚度为5μm。

将具有由此获得的芳族聚酰胺层的负极A1、实施例1的正极、15μm厚的多孔聚乙烯片材层合以形成电极组件。在这个时候，将负极A6和聚乙烯片材层合使得负极A6的芳族聚酰胺层面对聚乙烯片材，从而形成了包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的隔膜。使用这一电极组件，用和实施例1一样的方法制备了电池19。相对于每100重量份聚乙烯层，芳族聚酰胺层在隔膜中的含量为15重量份。

《实施例3》

用棒式涂布机将与实施例1的芳族聚酰胺树脂溶液相同的芳族聚酰胺树脂溶液薄薄地涂覆到实施例1的正极的正极材料混合物的表面上。用80℃的热空气（气流速度：0.5m³/s）干燥所涂覆的部分以获得薄膜。此后，用乙醇充分地洗涤这一薄膜以除去氯化钙然后将其干燥以获得芳族聚酰胺层。芳族聚酰胺层的厚度为

5 μm 。

将具有由此获得的 β 层的正极、实施例1的负极A1、15 μm 厚的多孔聚乙烯片材层合以形成电极组件。在这个时候，将正极和聚乙烯片材层合使得正极的芳族聚酰胺层面对聚乙烯片材，从而形成了包括芳族聚酰胺层和聚乙烯层的隔膜。使用这一电极组件，用和实施例1一样的方法制备了电池20。相对于每100重量份聚乙烯层，芳族聚酰胺层在隔膜中的含量为15重量份。

表2示出了电池19和20的试验结果。

[表2]

电池号	电池容量 (mAh)	最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)
19	2424	139
20	2288	137

表2的结果说明，即使在通过将形成于电极上的芳族聚酰胺层和聚乙烯层进行层合来形成隔膜的情况下，当负极活性材料包含由含Si相和含过渡金属相2个相组成的复合颗粒，并且相对于每100重量份聚乙烯层，在隔膜中芳族聚酰胺层的含量为10重量份或更高时，在高温下电池的生热得到降低并且可以获得高容量。

工业应用性

本发明的锂二次电池优选用于个人数字助理、便携式电子设备、家用小型储能装置、两轮机动车辆、机动车辆或混合动力车辆。

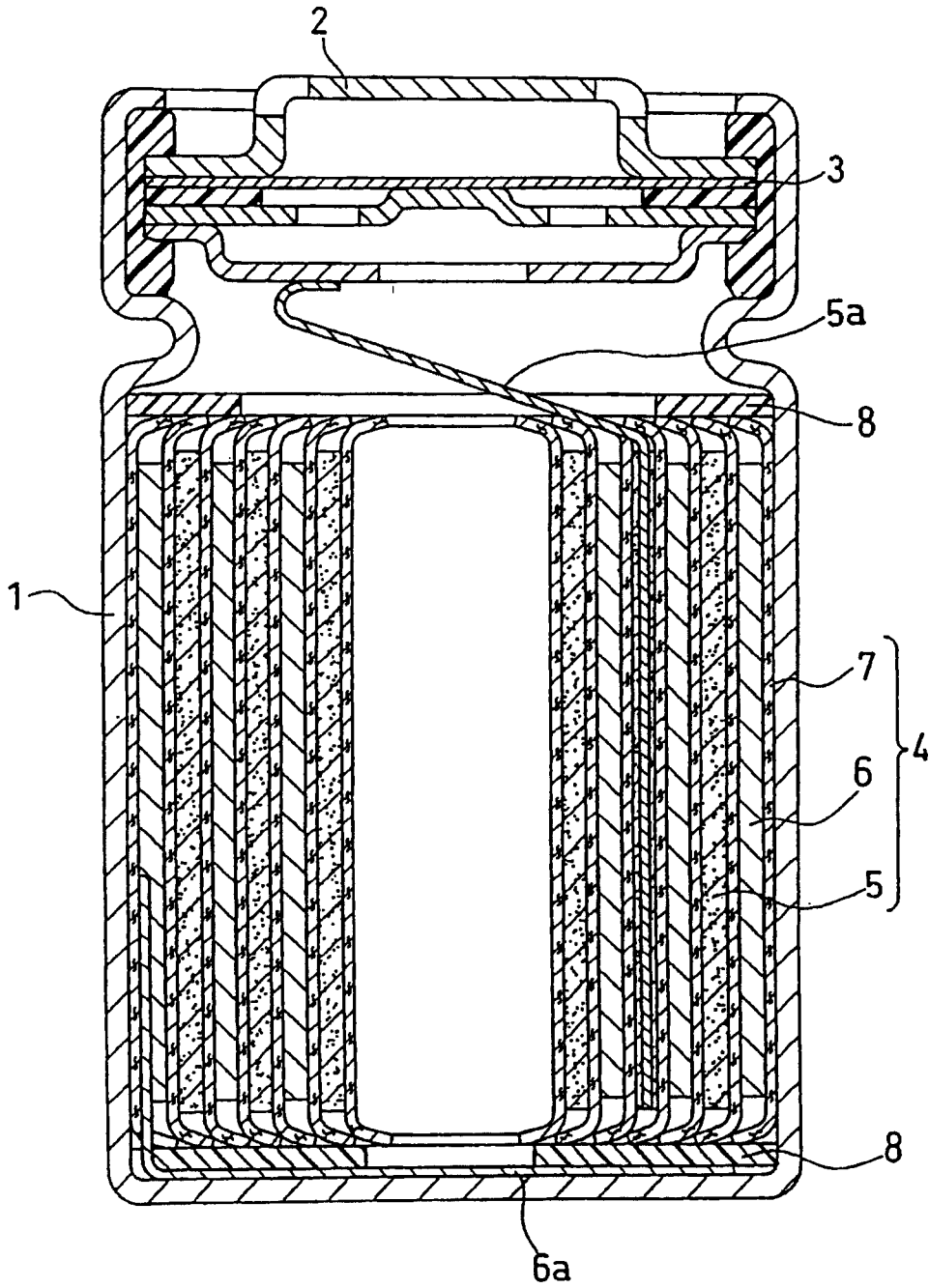


图1