



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403928 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280011514. 6

H01M 4/134(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 06

H01M 4/38(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-050314 2011. 03. 08 JP

2011-117073 2011. 05. 25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/055665 2012. 03. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/121240 JA 2012. 09. 13

(73) 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 渡边学 田中修 吉田雅夫

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

H01M 4/42(2006. 01)

C22C 18/00(2006. 01)

C22C 30/06(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1033767 A1, 2000. 09. 06, 全文.

JP 2005-158305 A, 2005. 06. 16, 说明书摘要、说明书第【0015】段.

US 6265111 B1, 2001. 07. 24, 全文.

Sukeun Yoon, et al.. 《Electrochemical properties of Si - Zn - C composite as an anode material for lithium - ion batteries. 《Journal of Power Sources》. 2007, 摘要、第 520 页第 2 栏第 8 - 21 行、第 521 页第 2 栏第 1 - 17 行、第 523 页第 1 栏第 16 - 25 行.

审查员 林娟

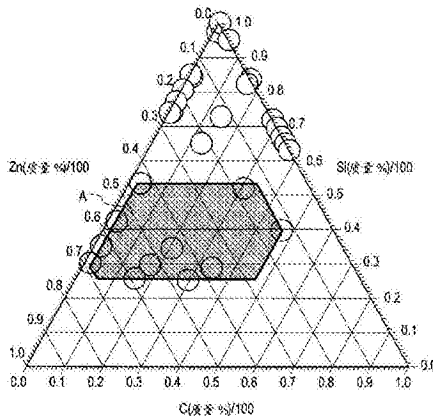
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

电气设备用负极活性物质

(57) 摘要

本发明涉及电气设备用负极活性物质及电气设备,所述电气设备用负极活性物质具有以质量比计含有大于 25% 且小于 54% 的硅、大于 1% 且小于 47% 的碳、以及大于 13% 且小于 69% 的锌、且余量为不可避免的杂质的合金。该负极活性物质可通过例如将硅、碳及锌作为靶,使用多元 DC 磁控溅射装置而得到。另外,使用该负极活性物质的电气设备能够在保持其循环特性的同时,提高初期充放电效率。



CN 103403928 B

1. 一种锂离子二次电池用负极活性物质,其具有合金,
所述合金仅由以质量比计为大于 25%且小于 54%的硅、大于 1%且小于 47%的碳、以及大于 13%且小于 69%的锌,余量为不可避免的杂质构成。
2. 根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述合金仅由以质量比计为大于 25%且小于 54%的硅、大于 1%且小于 34%的碳和大于 17%且小于 69%的锌,余量为不可避免的杂质构成。
3. 一种锂离子二次电池用负极,其含有权利要求 1 或 2 所述的负极活性物质。
4. 一种锂离子二次电池,其具备权利要求 1 或 2 所述的负极活性物质。
5. 一种锂离子二次电池,其具备权利要求 3 所述的负极。

电气设备用负极活性物质

技术领域

[0001] 本发明涉及可作为电动汽车 (EV)、混合动力汽车 (HEV) 等的发动机驱动用电源使用的、以二次电池、电容器等为代表的电气设备用的负极活性物质。

背景技术

[0002] 近年来,作为应对大气污染、地球温室效应的对策,以降低二氧化碳 (CO₂) 排放量为目标采取了各种措施。此外,在汽车产业界,期待通过引入混合动力汽车、电动汽车来削减 CO₂排放量。因此,作为这些车辆的发动机驱动用二次电池的电气设备的开发正日益盛行。

[0003] 这里,作为上述发动机驱动用二次电池,特别要求高容量、循环特性优异。因此,在各种二次电池中,具有高理论能量的锂离子二次电池已备受关注。为了提高诸如这样的锂离子二次电池中的能量密度,必须增加正极和负极每单位质量所蓄积的电量。因此,为了满足诸如这样的要求,各种活性物质的选定变得极其重要。

[0004] 这里,已经提出了在保持高的放电容量的同时、发挥优异循环特性的锂离子二次电池用负极材料(例如,参照专利文献 1)。并且公开了下述内容:该负极材料由具有指定粒径的多种金属成分及合金成分、和具有指定直径及长度的细微碳成分组成。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本专利第 4406789 号说明书

发明内容

[0008] 然而,对于使用了专利文献 1 中记载的负极材料的锂离子二次电池而言,存在初期充放电效率低、作为电池的有效电容低的问题。此外,还存在缺少与正极侧的特性平衡、以及在制作电池时原料的制备非常困难的问题。

[0009] 鉴于如上所述的现有技术所存在的问题,本发明的目的在于提供能够在保持循环特性的同时、提高初期充放电效率的锂离子二次电池等电气设备用的负极活性物质。此外,本发明的目的还在于提供使用了诸如这样的负极活性物质的电气设备用负极及电气设备、以及锂离子二次电池。

[0010] 本发明的实施方式所涉及的电气设备用负极活性物质具有合金,该合金以质量比计含有大于 25% 且小于 54% 的硅、大于 1% 且小于 47% 的碳、及大于 13% 且小于 69% 的锌、且余量为不可避免的杂质。

附图说明

[0011] [图 1] 图 1 为三元组成图,其描绘并示出了构成本发明的实施方式涉及的电气设备用负极活性物质的 Si-C-Zn 系合金的组成范围、以及实施例中成膜的合金成分。

[0012] [图 2] 图 2 为三元组成图,其示出了构成本发明的实施方式涉及的电气设备用负

极活性物质的 Si-C-Zn 系合金的优选组成范围。

[0013] [图 3] 图 3 为剖面示意图,其示出了本发明的实施方式涉及的锂离子二次电池的一例。

[0014] 符号说明

[0015]

- 1 锂离子二次电池
- 10 电池元件
- 11 正极
- 12 负极
- 12a 负极集电体
- 12b 负极活性物质层
- 13 电解质层
- 30 外装体

具体实施方式

[0016] 以下,针对本发明的电气设备用负极活性物质、电气设备用负极以及电气设备进行具体说明。需要说明的是,在本说明书中,如无特别提及,“%”表示质量百分率。另外,为了便于说明,附图的尺寸比例可能存在一定程度的夸张、与实际的比例存在出入。

[0017] [电气设备用负极活性物质]

[0018] 本发明的实施方式的电气设备用负极活性物质具有合金,所述合金含有大于 25 质量%且小于 54 质量%的硅(Si)、大于 1 质量%且小于 47 质量%的碳(C)、及大于 13 质量%且小于 69 质量%的锌(Zn)、余量为不可避免的杂质。需要说明的是,该数值范围相当于图 1 的符号 A 所示的范围。

[0019] 另外,上述负极活性物质可用于例如锂离子二次电池的负极。此时,上述负极活性物质中含有的合金在电池充电时吸收锂离子、放电时释放锂离子。而且,上述负极活性物质含有在通过充电而与锂发生合金化时,可抑制无定形-晶体的相转移、使循环寿命提高的作为第 1 添加元素的碳(C)。此外,还含有即使在该第 1 添加元素的浓度增加时也不易使作为电极的容量减少的作为第 2 添加元素的锌(Zn)。由此,本实施方式的 Si(Si-C-Zn 系)合金的负极活性物质是高容量的,其能够发挥高循环耐久性,而且在初期能够发挥高的充放电效率。

[0020] 需要说明的是,在由 Si-C-Zn 系合金构成的上述负极活性物质中,硅含量为 25 质量%以下时存在无法获得充分的初期容量的可能性,相反,硅含量为 54 质量%以上时存在仅能获得与传统的纯硅的情况等同的循环特性的可能性。此外,关于碳含量,1 质量%以下时循环特性变得与纯硅等同,而 47 质量%以上时硅的含量相对降低,因而存在与现有的负极活性物质相比初期容量劣化的倾向。另一方面,对于锌含量,13 质量%以下时循环特性与纯硅等同,而 69 质量%以上时硅的含量降低,因而存在与现有的负极活性物质相比初期容量劣化的倾向。

[0021] 需要说明的是,如图2的符号B所示,从使该负极活性物质的上述特性更为良好的观点来看,对于碳含量,优选大于1质量%且小于34质量%的范围。另外,对于锌含量,优选大于17质量%且小于69质量%的范围。

[0022] 需要说明的是,本实施方式的负极活性物质除了上述三种成分之外,还不可避免地含有来源于原料、制造方法的杂质。作为这样的不可避免的杂质的含量,优选小于0.5质量%,更优选小于0.1质量%。

[0023] 这里,如上所述,本实施方式的负极活性物质中所含的合金是含有大于25质量%且小于54质量%的硅、大于1质量%且小于47质量%的碳、及大于13质量%且小于69质量%的锌、余量为不可避免的杂质的合金。因此,换言之,上述合金仅由大于25质量%且小于54质量%的硅、大于1质量%且小于47质量%的碳、大于13质量%且小于69质量%的锌、以及不可避免的杂质构成。

[0024] 作为本实施方式的负极活性物质、即上述组成的Si-C-Zn系合金的制造方法,没有特殊限制,可以利用传统公知的各种方法来制造。也就是说,由于不存在由制作方法引起的合金状态、特性的差异,因而传统公知的任何制作方法均可以无问题地使用。具体地,通过利用例如多元PVD法(溅射法、电阻加热法、激光烧蚀法)、多元CVD法(化学气相沉积法)等,可以获得具有上述组成的薄膜形态的合金。

[0025] 就这样的合金薄膜而言,可以通过在集电体上直接成膜而得到负电极。这样一来,在谋求工序的简化、精简方面是优异的。而且,不必使用合金以外的粘合剂、导电助剂等其他构成负极活性物质层的成分,可以由作为负极活性物质的合金薄膜直接制成负极。因此,在谋求满足车辆用途的实用化水平的高容量化及高能量密度化方面是优异的。此外,还适于对活性物质的电化学特性进行考察的情况。

[0026] 在制造上述合金薄膜时,可以使用多元DC磁控溅射装置,例如,可以使用独立控制的三元DC磁控溅射装置。由此,可以自如地在基板(集电体)表面形成各种合金组成及厚度的Si-C-Zn系合金薄膜。具体地,例如,在三元DC磁控溅射装置中,可以使用靶1(Si)、靶2(C)及靶3(Zn)。并且,固定溅射时间并分别改变DC电源的功率,使得硅为185W、碳为30~90W、锌为20~90W。由此,可以得到具有各种组成式的三元系合金样品。需要说明的是,由于溅射条件因溅射装置而不同,因此,优选对于各个装置,适当地通过预备实验等来把握优选的范围。

[0027] 这里,如上述,本实施方式的负极活性物质层可以使用上述Si-C-Zn系合金的薄膜。但是,也可以使负极活性物质层为含有上述Si-C-Zn系合金的颗粒作为主成分。作为诸如这样的颗粒形态的合金的制造方法,可以采用例如机械合金化法、等离子电弧熔炼法等。

[0028] 在将诸如这样的颗粒形态的合金作为负极活性物质使用的情况下,可以如下地得到负极:首先,在该合金颗粒中加入粘合剂、导电助剂及粘度调节溶剂等而制成浆料,然后,使用该浆料在集电体上形成负极活性物质层,由此得到负极。因此,从容易量产化、容易作为实际的电池用电极而实现实用化这些方面考虑是优异的。

[0029] 需要说明的是,在使用颗粒形态的合金作为负极活性物质的情况下,其平均粒径与传统的负极活性物质为同等程度即可,没有特殊限制。但从高输出化的观点来看,优选平均粒径在1~20 μm 的范围。但是并不限于这样的范围,只要能够有效地表现出本实施方

式的作用效果即可,也可以在上述范围之外。

[0030] 需要说明的是,在本说明书中,所述“粒径”指的是:使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察仪器观察到的活性物质颗粒(观察面)的轮廓线上任意2点间距离中最大的距离。作为“平均粒径”的值,采用的是使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察仪器,作为在数个~数十个视野中观察到的颗粒的粒径的平均值而算出的值。其他构成成分的粒径、平均粒径也可以同样地定义。

[0031] [电气设备用负极以及电气设备]

[0032] 本发明的实施方式的电气设备用负极使用了包含上述Si-C-Zn系合金的负极活性物质。作为诸如这样的电气设备,典型地可以列举出锂离子二次电池、双电荷层电容器。另外,如图3所示,该锂离子二次电池一般具有下述结构:在正极集电体上涂布正极活性物质等而成的正极11、和在负极集电体上涂布负极活性物质等而成的负极12通过电解质层13相连接,并被收纳于外装体内。以下,对这样的锂离子二次电池的结构、其材料等分别进行说明。

[0033] (正极)

[0034] 在本实施方式的锂离子二次电池1中,正极11具有在正极集电体11a的两面形成有正极活性物质层11b的结构。

[0035] 正极集电体11a优选由铝箔、铜箔、镍箔及不锈钢箔等导电性材料形成。对正极集电体11a的厚度没有特殊限制,一般优选为1~30 μm 左右。

[0036] 此外,正极活性物质层11b中除了含有正极活性物质以外,还根据需要而含有导电助剂、粘合剂。另外,对于正极活性物质层11b中的上述正极活性物质、导电助剂以及粘合剂的配合比没有特殊限制。

[0037] 作为上述正极活性物质,可以列举例如:锂-过渡金属复合氧化物、锂-过渡金属磷酸化合物、锂-过渡金属硫酸化合物、固溶体系、三元系、NiMn系、NiCo系、尖晶石锰系等。

[0038] 作为锂-过渡金属复合氧化物,可以列举例如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及它们中的过渡金属的一部分被其它元素取代而得到的物质等。作为锂-过渡金属磷酸化合物,可以列举出 LiFePO_4 等。作为锂-过渡金属硫酸化合物,可以列举出 $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等。作为固溶体系,可以列举 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$, M为平均氧化态为3+的1种以上金属元素、N为平均氧化态为4+的1种以上金属元素)、 $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (R为Ni、Mn、Co、Fe等过渡金属元素)等。作为三元系,可以列举出镍-钴-锰系复合正极材料等。作为NiMn系,可以列举出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。作为NiCo系,可以列举出 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等。此外,作为尖晶石锰系,可以列举出 LiMn_2O_4 等。需要说明的是,根据情况不同,也可以将2种以上的正极活性物质组合使用。另外,从容量以及输出特性的观点来看,优选使用锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。

[0039] 需要说明的是,对于上述正极活性物质的粒径没有特殊限制,一般越微小越优选。因此,考虑到工作效率、操作的容易程度等,正极活性物质的平均粒径可以为1~30 μm 左右,更优选为5~20 μm 左右。此外,也可以使用上述以外的正极活性物质,而在活性物质表现各自固有的效果的最适粒径不同的情况下,可以将各种最适粒径的活性物质混合使用。因此,无需使全部活性物质的粒径一定达到均一化。

[0040] 正极活性物质层11b中添加粘合剂的目的在于将活性物质之间或活性物质与

正极集电体 11a 之间粘结,以保持电极结构。作为这样的粘合剂,可以使用聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙酸乙烯酯、聚酰亚胺 (PI)、聚酰胺 (PA)、聚氯乙烯 (PVC)、聚丙烯酸甲酯 (PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚醚腈 (PEN)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 以及聚丙烯腈 (PAN) 等热塑性树脂。此外,作为粘合剂,还可以使用环氧树脂、聚氨酯树脂以及脲醛树脂等热固性树脂,以及丁苯橡胶 (SBR) 等橡胶类材料。

[0041] 正极活性物质层 11b 中的导电助剂也称为导电剂,是指为了提高导电性而配合的导电性的添加物。作为本实施方式中使用的导电助剂,没有特殊限制,可以使用传统公知的导电助剂。例如,作为导电助剂,可以列举出乙炔黑等炭黑、石墨及碳纤维等碳材料。活性物质层包含导电助剂时,可有效地形成活性物质层内部的电子网络,从而对电池的输出特性的提高、由电解液的保液性提高带来的可靠性提高做出贡献。

[0042] (负极)

[0043] 与正极 11 同样,负极 12 具有在由导电性材料形成的负极集电体 12a 的两面形成有负极活性物质层 12b 的结构。负极集电体 12a 与正极集电体 11a 同样,优选由例如铝箔、铜箔、镍箔以及不锈钢箔等导电性材料形成。此外,负极集电体 12a 的厚度与正极集电体 11a 同样,优选为 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 左右。

[0044] 如上所述,本实施方式的负极活性物质含有具备上述组成的 Si-C-Zn 系合金作为必须成分。并且,如上所述,本实施方式的负极活性物质层 12b 可以由所述 Si-C-Zn 系合金形成的薄膜。这种情况下,负极活性物质层可以仅由所述 Si-C-Zn 系合金形成,也可以含有后述的其他负极活性物质。

[0045] 此外,如上所述,负极活性物质层 12b 可以是含有上述 Si-C-Zn 系合金的颗粒作为主成分的层。这种情况下,视需要,负极活性物质层 12b 可以含有可包含在正极活性物质层 11b 中的上述导电助剂、粘合剂。需要说明的是,在本说明书中,“主成分”是指负极活性物质层 12b 中的含量为 50 质量% 以上的成分。

[0046] 在本实施方式涉及的电气设备、即锂离子二次电池中,可使用由具备上述组成的 Si-C-Zn 系合金形成的负极活性物质。但只要含有这样的合金形成的负极活性物质作为必须成分,则与能够可逆地吸留和放出锂的传统公知的负极活性物质组合使用是没有问题的。

[0047] 作为这样的负极活性物质,可以列举出例如:作为高结晶性碳的石墨(天然石墨、人造石墨等)、低结晶性碳(软碳、硬碳)、炭黑(Ketjen Black(注册商标)、乙炔黑、槽法炭黑、灯黑、油炉法炭黑、热裂炭黑等)、富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米突、碳纤维等碳材料。此外,作为负极活性物质,还可以列举出 Si、Ge、Sn、Pb、Al、In、Zn、H、Ca、Sr、Ba、Ru、Rh、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Cd、Hg、Ga、Tl、C、N、Sb、Bi、O、S、Se、Te、Cl 等与锂发生合金化的元素的单质、包含这些元素的氧化物及碳化物等。作为这样的氧化物,可以列举出一氧化硅(SiO)、 SiO_x ($0 < x < 2$)、二氧化锡(SnO_2)、 SnO_x ($0 < x < 2$)、 SnSiO_3 等,作为碳化物,可以列举出碳化硅(SiC) 等。此外,作为负极活性物质,还可以列举出锂金属等金属材料、锂-钛复合氧化物(钛酸锂: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等锂-过渡金属复合氧化物。

[0048] 这样,作为负极 12,可以通过将含有负极活性物质、同时含有导电助剂、粘合剂的浆料涂布于负极集电体 12a 的表面而形成负极活性物质层 12b。此外,作为负极 12,还可以使用通过多元 PVD 法、CVD 法等将负极活性物质合金的薄膜直接成膜在负极集电体 12a 表

面而得到的电极。

[0049] 需要说明的是,在上述中,针对将正极活性物质层及负极活性物质层形成于各自的集电体的一面或两面上的情况进行了说明。但也可以在 1 片集电体的一侧表面形成正极活性物质层、而在另一侧表面形成负极活性物质层,这样的电极可适用于双极型电池。

[0050] (电解质层)

[0051] 电解质层 13 是含非水电解质的层,该非水电解质作为充放电时在正负极间移动的锂离子的载体发挥功能。需要说明的是,作为电解质层 13 的厚度,从降低内部电阻的观点来看越薄越好,通常为 1 ~ 100 μm 左右,优选 5 ~ 50 μm 的范围。

[0052] 作为电解质层 13 中含有的非水电解质,只要是能作为锂离子的载体发挥功能的电解质即可,没有特殊限制,可以使用液体电解质或聚合物电解质。

[0053] 上述液体电解质具有在有机溶剂中溶解锂盐(电解质盐)的构成。作为有机溶剂,可以列举出例如:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等碳酸酯类。此外,作为锂盐,可以使用 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等能够添加在电极活性物质层中的化合物。

[0054] 上述聚合物电解质分为包含电解液的凝胶聚合物电解质(凝胶电解质)和不包含电解液的真性(真性)聚合物电解质。

[0055] 凝胶聚合物电解质优选具有在由离子传导性聚合物构成的基质聚合物(主体聚合物)中注入上述液体电解质而成的构成。通过使用凝胶聚合物电解质作为电解质,电解质的流动性消失,可以容易地阻断各层间的离子传导,这一点是优异的。作为可用作基质聚合物(主体聚合物)的离子传导性聚合物,没有特殊限制,可以列举出例如,聚氧乙烯(PEO)、聚氧丙烯(PPO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物(PVDF-HFP)、聚乙二醇(PEG)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及它们的共聚物等。

[0056] 这里,上述离子传导性聚合物可以与活性物质层中作为电解质使用的离子传导性聚合物相同、也可以不同,但优选相同。对于电解液、即锂盐及有机溶剂的种类没有特殊限制,可以使用上述锂盐等电解质盐以及碳酸酯类等有机溶剂。

[0057] 真性聚合物电解质是在上述基质聚合物中溶解锂盐而形成的,其不包含有机溶剂。因此,通过使用真性聚合物电解质作为电解质,无需担心由电池发生漏液,可以提高电池的可靠性。

[0058] 凝胶聚合物电解质、真性聚合物电解质的基质聚合物可通过形成交联结构而表现出优异的机械强度。为了形成这样的交联结构,可使用适当的聚合引发剂对高分子电解质形成用聚合性聚合物(例如,PEO、PPO)实施聚合处理。作为聚合处理,可采用热聚合、紫外线聚合、放射线聚合、电子束聚合等。需要说明的是,电解质层 13 所含的非水电解质可以仅由单独 1 种构成,也可以由 2 种以上混合而成。

[0059] 此外,在电解质层 13 由液体电解质、凝胶聚合物电解质构成的情况下,优选在电解质层 13 中使用隔板。作为隔板的具体形态,可以列举出例如,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃形成的微多孔膜。

[0060] (正极极耳(タブ)及负极极耳)

[0061] 如图 3 所示,本实施方式的锂离子二次电池 1 具有安装有正极极耳 21 及负极极耳

22 的电池元件 10 被封入外装体 30 的内部而成的结构。另外,在本实施方式中,正极极耳 21 及负极极耳 22 从外装体 30 的内部向外部反向地导出。需要说明的是,虽未图示,但正极极耳及负极极耳也可以从外装体的内部向外部同向地导出。此外,这样的正极极耳及负极极耳可以通过例如超声波焊接、电阻焊接等安装于正极集电体 11a 及负极集电体 12a。

[0062] 正极极耳 21 及负极极耳 22 例如由铝、铜、钛、镍、不锈钢 (SUS)、它们的合金等材料构成。但并不限于此,也可以使用可用作锂离子二次电池用极耳的传统公知的材料。

[0063] 需要说明的是,正极极耳 21 及负极极耳 22 可以使用同一材料,也可以使用不同材料。此外,如本实施方式,可以将另行准备的极耳连接于正极集电体 11a 及负极集电体 12a,也可以通过将各正极集电体 11a 及各负极集电体 12a 分别延长来形成极耳。虽未图示,但优选耐热绝缘性的热收缩管等将从外装体 30 导出的部分的正极极耳 21 及负极极耳 22 包覆。由此,可以降低因正极极耳 21 及负极极耳 22 与周边设备、配线等接触发生漏电而对制品(例如,汽车部件、特别是电子设备等)造成影响的隐患。

[0064] 此外,出于向电池外部导出电流的目的,也可以使用集电板。集电板与集电体、引线进行电连接,导出至外装体 30 的外部。对构成集电板的材料没有特殊限制,可以使用以往被用作锂离子二次电池用集电板的公知的高导电性材料。作为集电板的构成材料,优选例如铝、铜、钛、镍、不锈钢 (SUS)、它们的合金等金属材料。从轻质、耐腐蚀性、高导电性的观点来看,更优选铝、铜等。需要说明的是,就正极集电板与负极集电板而言,可以使用相同的材质,也可以使用不同的材质。

[0065] (外装体)

[0066] 作为外装体 30,从例如小型化、轻质化的观点来看,优选由膜状的外装材料形成。但不限于此,可以使用可用于锂离子二次电池用外装体的传统公知的材料。即,可以使用金属罐壳体。

[0067] 需要说明的是,从高输出化、冷却性能优异、能够适用于电动汽车、混合动力汽车的大型设备用电池这样的观点来看,可以使用例如热传导性优异的高分子-金属复合层压片。更具体地,可以使用由按照 PP、铝、尼龙的顺序依次叠层而成的 3 层结构的层压膜等外装材料形成的外装体。

[0068] (电池的形状)

[0069] 如上所述,本实施方式的锂离子二次电池具有由多个电池单元(电极结构体)14 叠层而成的电池元件 10,所述电池单元(电极结构体)14 由正极和负极通过电解质层连接而得到。并且,本实施方式的锂离子二次电池具有将电池元件 10 收纳于罐体、层压体容器等外装体中的结构。

[0070] 需要说明的是,锂离子二次电池的结构大致分为具有由正极 11、电解质层 13 及负极 12 卷绕而成的结构的卷绕型,和由正极 11、电解质层 13 及负极 12 叠层而成的结构的叠层型,图 3 的电池及双极型电池具有叠层型的结构。此外,有时也根据电池壳体的形状、结构而称作所谓的硬币电池、纽扣电池、层压体电池等。

[0071] 实施例

[0072] 以下,结合实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0073] [1] 负极的制作

[0074] 作为溅射装置,使用了独立控制方式的三元DC磁控溅射装置(大和机器工业株式会社制造,组合型溅射涂敷装置,枪-样品间距离:约100mm)。使用该装置,按照以下的靶及成膜条件在厚度20 μm 的镍箔制成的基板(集电体)上成膜了负极活性物质合金的薄膜。其结果,得到了29种负极样品,这些负极样品具备具有表1所示组成的负极活性物质合金的薄膜。

[0075] (1) 靶(株式会社高纯度化学研究所制、纯度:4N)

[0076] Si:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制背衬板)

[0077] C:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制背衬板)

[0078] Zn:50.8mm直径、3mm厚度

[0079] (2) 成膜条件

[0080] 基础压力: $\sim 7 \times 10^{-6}$ Pa

[0081] 溅射气体种类:Ar(99.9999%以上)

[0082] 溅射气体导入量:10sccm

[0083] 溅射压力:30mTorr

[0084] DC电源:硅(185W)、碳(30~90W)、锌(20~90W)

[0085] 预溅射时间:1min

[0086] 溅射时间:10min

[0087] 基板温度:室温(25 $^{\circ}\text{C}$)

[0088] 即,在本实施例中,使用了上述Si靶、C靶及Zn靶,将溅射时间固定为10分钟,DC电源的功率分别在上述范围内变化。这样,在Ni基板上成膜了无定形状态的合金薄膜,得到了具备各种组成的合金薄膜的负极样品。

[0089] 这里,样品制作条件的数个例子如下所示:样品No.5(实施例)中,使DC电源1(Si靶)为185W、DC电源2(C靶)为60W、DC电源3(Zn靶)为30W。此外,样品No.22(比较例)中,使DC电源1(Si靶)为185W、DC电源2(C靶)为45W、DC电源3(Zn靶)为0W。此外,样品No.26(比较例)中,使DC电源1(Si靶)为185W、DC电源2(C靶)为0W、DC电源3(Zn靶)为28W。

[0090] 这些合金薄膜的成分组成如表1及图1所示。需要说明的是,所得合金薄膜的分析采用下述分析法及分析装置进行。

[0091] 组成分析:SEM-EDX分析(日本电子株式会社制造)、EPMA分析(日本电子株式会社制造)

[0092] 膜厚测定(用于计算溅射速率):膜厚计(株式会社TOKYO INSTRUMENTS制)

[0093] 膜状态分析:拉曼分光测定(Bruker公司制造)

[0094] [2] 电池的制作

[0095] 通过将上述得到的各负极样品和由锂箔制成的对电极(正极)隔着隔板相对设置,然后注入电解液,分别制作了IEC60086规定的CR2032型硬币电池。其中,锂箔使用的是本城金属株式会社制造的锂箔,冲裁成直径15mm、厚度200 μm 的材料使用。此外,隔板使用了CELGARD公司制造CELGARD2400。此外,使用了下述电解液:在由碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以1:1的体积比混合而成的混合非水溶剂中溶解 LiPF_6 (六氟磷酸锂)、并使其达到1M浓度。

[0096] [3] 电池的充放电试验

[0097] 对于上述得到的各电池,实施了充放电试验。即,使用充放电试验机,在温度设定为 300K (27℃) 的恒温槽中进行了充电以及放电。其中,作为充放电试验机,使用了北斗电工株式会社制造的 HJ0501SM8A,作为恒温槽,使用了 ESPEC 株式会社制造的 PFU-3K。

[0098] 另外,在充电过程、即向作为评价对象的负极中嵌入 Li 的过程中,采用恒定电流 - 恒定电压模式,以 0.1mA 从 2V 充电至 10mV。然后,在放电过程、即 Li 从上述负极中脱出的过程中,采用恒定电流模式,以 0.1mA 从 10mV 放电至 2V。将上述充放电循环作为 1 个循环,将其重复进行 50 次。该结果一并示于表 1。需要说明的是,表 1 中的所述“50 循环后的放电容量保持率 (%)”是指:第 50 循环的放电容量相对于第 1 循环的放电容量的比例 ($(\text{第 50 循环的放电容量}) / (\text{第 1 循环的放电容量}) \times 100$)。此外,所述“充放电效率”是指:放电容量相对于充电容量的比例 ($\text{放电容量} / \text{充电容量} \times 100$)。其中,充放电容量示出的是以单位合金重量计算出的值。

[0099] [表 1]

| No. | 负极活性物质成分(质量%) | | | 初期充电容量 (mAh/g) | 50 循环后的 放电容量保持率 (%) | 初期充放电 效率 (%) | 分类 |
|-----|---------------|-------|-------|-------------------|---------------------------|--------------------|-----|
| | Si | C | Zn | | | | |
| 1 | 53.40 | 2.60 | 44.00 | 1819 | 77 | 100 | 实施例 |
| 2 | 42.45 | 2.07 | 55.48 | 1668 | 74 | 98 | 实施例 |
| 3 | 35.22 | 1.72 | 63.06 | 1378 | 77 | 97 | 实施例 |
| 4 | 30.10 | 1.47 | 68.43 | 1221 | 72 | 97 | 实施例 |
| 5 | 51.95 | 30.37 | 17.68 | 1693 | 75 | 99 | 实施例 |
| 6 | 34.59 | 20.21 | 45.20 | 1326 | 78 | 98 | 实施例 |
| 7 | 29.63 | 17.32 | 53.05 | 1215 | 71 | 98 | 实施例 |
| 8 | 25.92 | 15.15 | 58.93 | 1129 | 74 | 98 | 实施例 |
| 9 | 39.85 | 46.59 | 13.57 | 1347 | 69 | 99 | 实施例 |
| 10 | 28.77 | 33.63 | 37.60 | 1103 | 79 | 98 | 实施例 |
| 11 | 25.26 | 29.53 | 45.21 | 1059 | 72 | 98 | 实施例 |
| 12 | 97.73 | 0.48 | 1.79 | 3099 | 48 | 89 | 比较例 |
| 13 | 84.44 | 0.41 | 15.15 | 2752 | 52 | 90 | 比较例 |
| 14 | 74.33 | 0.36 | 25.31 | 2463 | 53 | 89 | 比较例 |
| 15 | 82.56 | 15.93 | 1.51 | 2601 | 59 | 90 | 比较例 |
| 16 | 72.87 | 14.06 | 13.07 | 2483 | 68 | 90 | 比较例 |
| 17 | 65.22 | 12.58 | 22.20 | 2136 | 55 | 90 | 比较例 |
| 18 | 100.00 | 0.00 | 0.00 | 3232 | 47 | 91 | 比较例 |
| 19 | 95.36 | 4.64 | 0.00 | 3132 | 58 | 92 | 比较例 |
| 20 | 83.69 | 16.31 | 0.00 | 2778 | 64 | 91 | 比较例 |
| 21 | 71.96 | 28.04 | 0.00 | 2388 | 51 | 91 | 比较例 |
| 22 | 69.52 | 30.48 | 0.00 | 2370 | 68 | 91 | 比较例 |
| 23 | 67.24 | 32.76 | 0.00 | 2295 | 54 | 91 | 比较例 |
| 24 | 65.11 | 34.89 | 0.00 | 2240 | 32 | 87 | 比较例 |
| 25 | 63.11 | 36.89 | 0.00 | 2120 | 59 | 91 | 比较例 |
| 26 | 85.15 | 0.00 | 14.85 | 2618 | 76 | 88 | 比较例 |
| 27 | 80.83 | 0.00 | 19.17 | 2268 | 70 | 87 | 比较例 |
| 28 | 77.15 | 0.00 | 22.85 | 2123 | 74 | 87 | 比较例 |
| 29 | 73.97 | 0.00 | 26.03 | 2640 | 80 | 89 | 比较例 |

[0100]

[0101] 由表 1 可知, 实施例的样品编号为 1 ~ 11 的电池的初期充放电效率及放电容量保持率之间的平衡优异。特别是, 如图 2 所示, 可以确认在 Si 大于 25% 且小于 54%、C 大于 1%

且小于 34%、Zn 大于 17% 且小于 69% 的范围内良好。与此相对,与实施例的电池相比,比较例的样品编号为 12 ~ 29 的电池虽然初期充电容量大,但初期充放电效率和 / 或放电容量保持率的降低显著。

[0102] 日本专利申请特愿 2011-50314 号(申请日:2011 年 3 月 8 日)以及特愿 2011-117073 号(申请日:2011 年 5 月 25 日)的全部内容援引于此。

[0103] 以上,结合实施例对本发明的内容进行了说明,但本发明不受这些记载的限定,本领域技术人员应当理解的是,可以进行各种变形和改良。

[0104] 工业实用性

[0105] 本发明中,作为电气设备用负极活性物质,使用了上述组成范围的 Si-C-Zn 系三元合金。而且,使用了这样的负极活性物质的电气设备、例如锂离子二次电池,能够在保持其循环特性的同时,提高初期充放电效率。

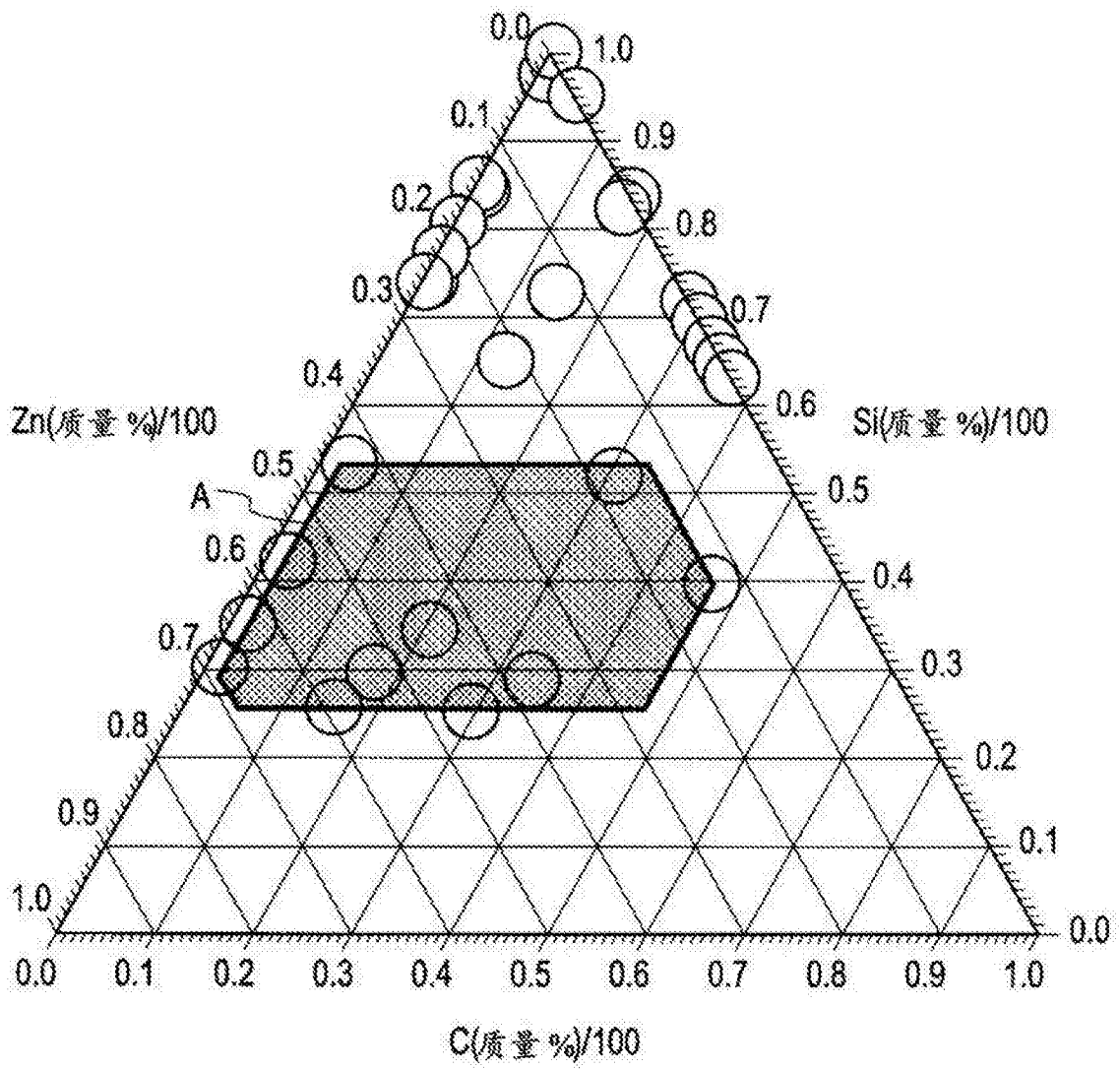


图 1

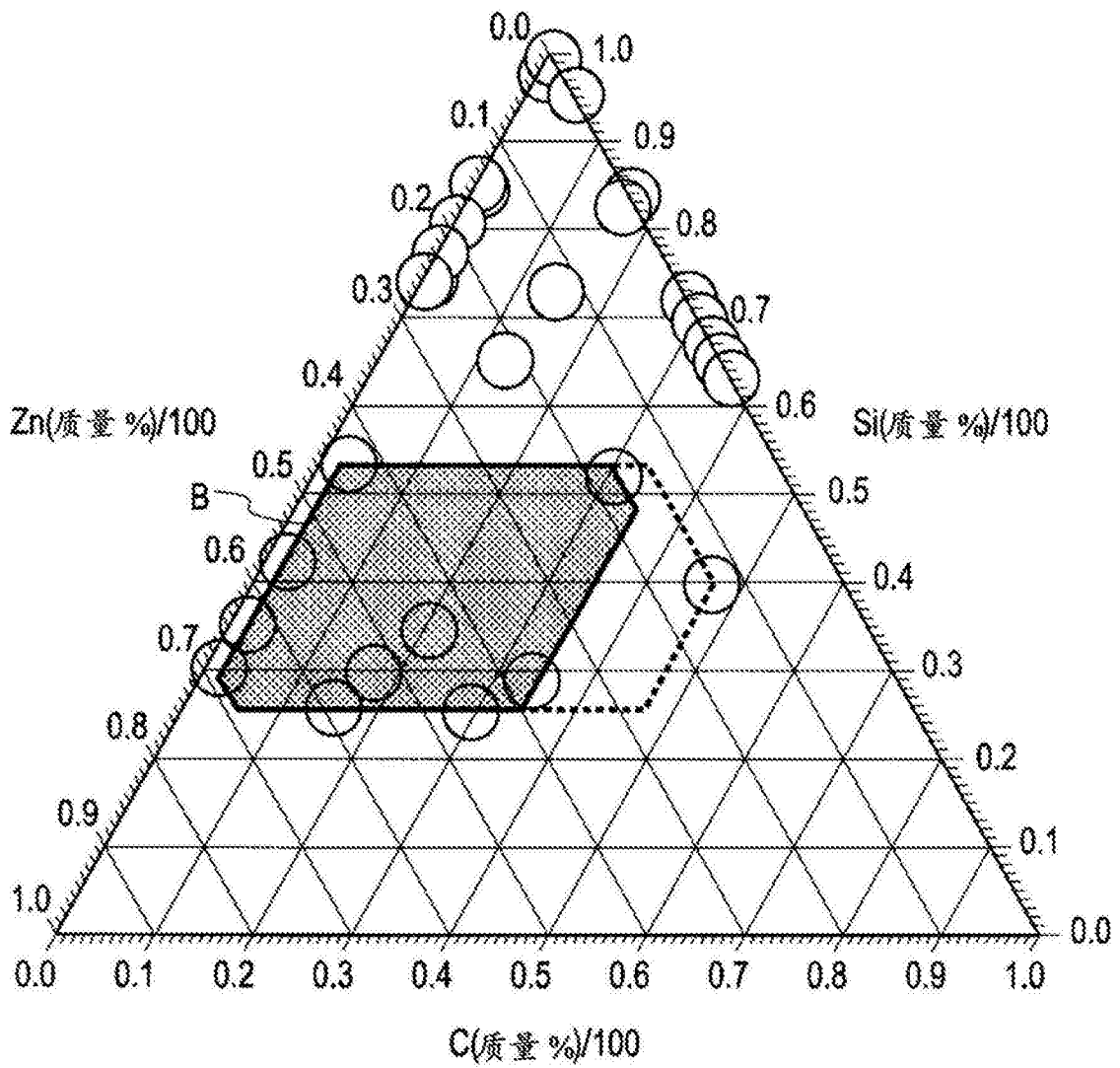


图 2

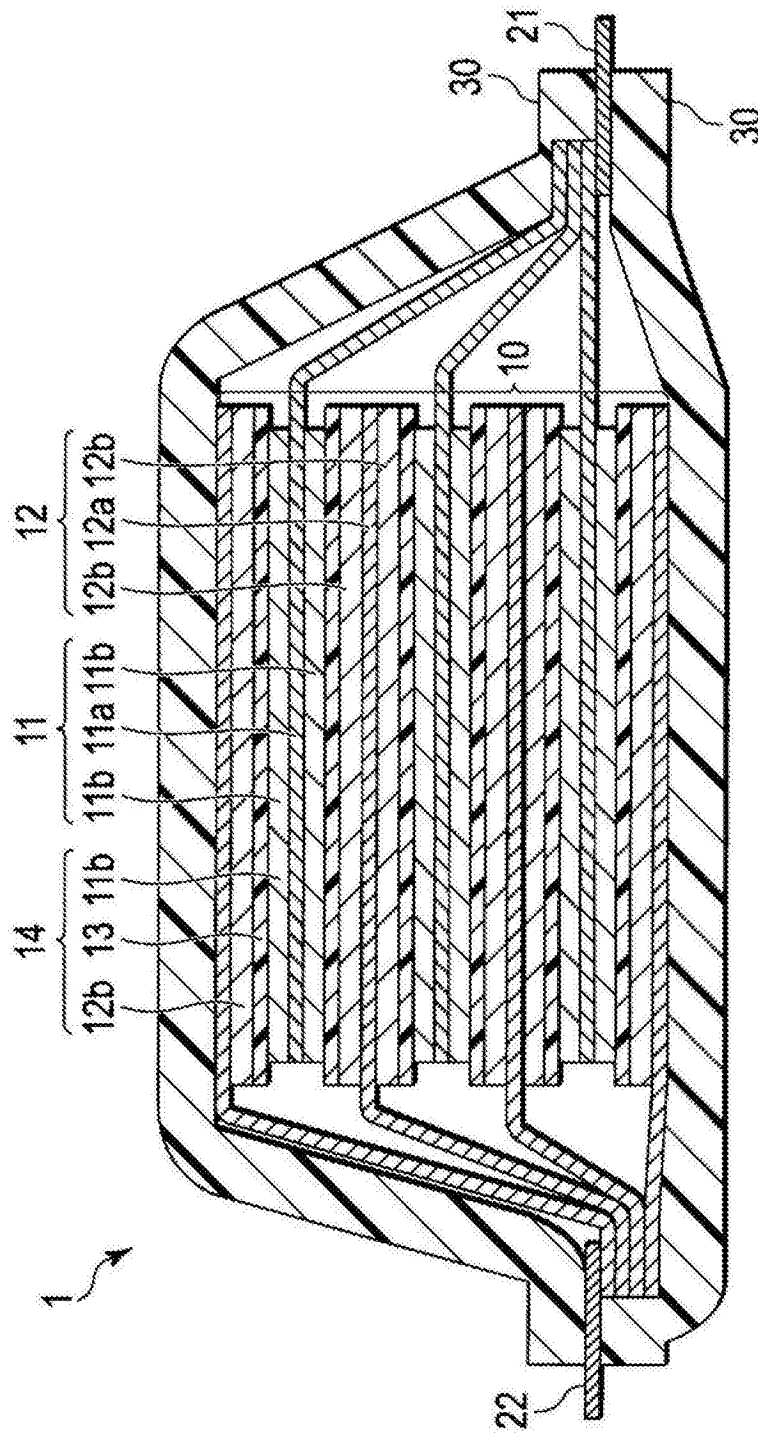


图 3