



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118648130 A

(43) 申请公布日 2024.09.13

(21) 申请号 202380019944.0

(22) 申请日 2023.02.03

(30) 优先权数据

2022-016896 2022.02.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003508 2023.02.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149529 JA 2023.08.10

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

申请人 松下控股株式会社

(72) 发明人 加藤木晶大 田下敬光 大浦勇士

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 戴彬

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

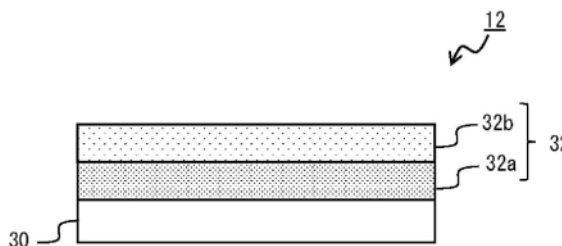
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种高容量且充放电循环特性优异的非水电解质二次电池。作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解质,负极具有负极集电体和形成于负极集电体的表面的负极合剂层,负极合剂层具有与负极集电体相面对的第1负极合剂层和与正极相面对的第2负极合剂层,负极合剂层包含粒子状的负极活性物质,至少第2负极合剂层包含碳纳米管,在将第1负极合剂层中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S1、将第2负极合剂层中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S2的情况下,满足 $3.5 \leq S2/S1 \leq 5.0$ 。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,所述负极具有负极集电体和形成于所述负极集电体的表面的负极合剂层,所述负极合剂层具有与所述负极集电体相面对的第1负极合剂层和与所述正极相面对的第2负极合剂层,所述负极合剂层包含粒子状的负极活性物质,至少所述第2负极合剂层包含碳纳米管,在将所述第1负极合剂层中的所述负极活性物质的粒子间空隙率设为S1、将所述第2负极合剂层中的所述负极活性物质的粒子间空隙率设为S2的情况下,满足 $3.5 \leq S2/S1 \leq 5.0$ 。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极活性物质包含Si系材料。
3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池,其中,所述Si系材料相对于所述负极活性物质的总质量的比例为1质量% ~ 10质量%。
4. 根据权利要求2或3所述的非水电解质二次电池,其中,所述Si系材料包含 SiO_x ,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述碳纳米管的利用拉曼分光测定得到的G/D比为40~130。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,在将所述第1负极合剂层中的所述碳纳米管的含有率设为A1、将所述第2负极合剂层中的所述碳纳米管的含有率设为A2的情况下,满足 $A2/A1 > 1$ 。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第2负极合剂层的厚度与所述第1负极合剂层的厚度的比为2:8~5:5。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及一种非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池被作为高能量密度的二次电池广泛地利用。专利文献1中,从高容量化的观点出发,公开了将负极合剂层设为2层结构、并使正极侧的负极合剂层A2的空隙率大于负极集电体侧的负极合剂层A1的空隙率的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2003-77463号公报

发明内容

[0006] 近年来,对非水电解质二次电池越来越要求高容量化,作为负极合剂层中含有的负极活性物质,有时使用膨胀收缩的比例大的Si系材料等。像专利文献1中记载的负极合剂层A2那样空隙率高的负极合剂层中,因伴随着充放电的体积变化,无法维持负极活性物质的粒子间的导电通路,有电池容量降低的情况。专利文献1对于充放电循环特性的提高没有进行研究,仍有改良的余地。

[0007] 本申请的目的在于,提供高容量且充放电循环特性优异的非水电解质二次电池。

[0008] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备正极、负极和非水电解质,负极具有负极集电体和形成于负极集电体的表面的负极合剂层,负极合剂层具有与负极集电体相面对的第1负极合剂层和与正极相面对的第2负极合剂层,负极合剂层包含粒子状的负极活性物质,至少第2负极合剂层包含碳纳米管,在将第1负极合剂层中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S1、将第2负极合剂层中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S2的情况下,满足 $3.5 \leq S2/S1 \leq 5.0$ 。

[0009] 根据本申请的非水电解质二次电池,可以提高电池容量及充放电循环特性。

附图说明

[0010] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池的轴向剖视图。

[0011] 图2是实施方式的一例的负极的剖视图。

[0012] 图3是表示实施方式的一例的石墨粒子的剖面的示意图。

具体实施方式

[0013] 以下,在参照附图的同时,对本申请的圆筒形的二次电池的实施方式的一例进行详细说明。在以下的说明中,具体的形状、材料、数值、方向等是用于使本发明的理解容易的例示,可以根据圆筒形的二次电池的规格适当地进行变更。另外,外包装体并不限定于圆筒形,例如也可以为方形等。另外,在以下的说明中,在包含多个实施方式、变形例的情况下,

从最初就设想为将它们的特征部分恰当地组合使用。

[0014] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的轴向剖视图。图1所示的二次电池10在外包装体15中收容有电极体14及非水电解质(未图示)。电极体14具有将正极11及负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。需要说明的是,以下为了说明的方便,将封口体16侧设为“上”、将外包装体15的底部侧设为“下”而进行说明。

[0015] 外包装体15的开口端部由封口体16封堵,由此将二次电池10的内部密闭。在电极体14的上下,分别设有绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯穿孔向上方延伸,焊接于作为封口体16的底板的滤片22的下表面。二次电池10中,与滤片22电连接的作为封口体16的顶板的帽26成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔,向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。二次电池10中,外包装体15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20设置于负极12的卷绕结束侧的端部的情况下,负极引线20穿过绝缘板18的外侧,向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。

[0016] 外包装体15例如为有底圆筒形状的金属制外包装罐。在外包装体15与封口体16之间设有衬垫27,确保二次电池10的内部的密闭性。外包装体15具有例如从外侧冲压侧面部而形成的开槽部21。开槽部21优选沿着外包装体15的圆周方向以环状形成,以其上表面夹隔着衬垫27支承封口体16。

[0017] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的滤片22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25以及帽26。构成封口体16的各构件例如具有圆板形或环形,除去绝缘构件24以外的各构件被相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部被相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。当因异常发热而使电池的内压升高时,例如下阀体23断裂,由此上阀体25向帽26侧膨胀而脱离下阀体23,从而阻断两者的电连接。当内压进一步升高时,上阀体25断裂,从帽26的开口部26a排出气体。

[0018] 以下,对构成二次电池10的正极11、负极12、间隔件13及非水电解质、特别是对负极12进行详细说明。

[0019] [负极]

[0020] 图2是作为实施方式的一例的负极12的剖视图。如图2所示,负极12具有负极集电体30和形成于负极集电体30的表面的负极合剂层32。负极合剂层32具有与负极集电体30相面对的第1负极合剂层32a和与正极11相面对的第2负极合剂层32b。

[0021] 第1负极合剂层32a与第2负极合剂层32b的厚度可以相同也可以彼此不同。第2负极合剂层32b的厚度例如小于第1负极合剂层32a的厚度。第2负极合剂层32b的厚度与第1负极合剂层32a的厚度的比优选为2:8~5:5,更优选为2:8~4:6。

[0022] 负极集电体30例如可以使用铜等在负极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极集电体30的厚度例如为 $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 。

[0023] 负极合剂层32包含粒子状的负极活性物质。负极活性物质例如包含天然石墨、人造石墨等粒子状的石墨(以下有时称作石墨粒子40)。从后述的内部空隙率的调整的容易度等方面考虑,石墨优选包含人造石墨。

[0024] 图3是表示石墨粒子40的剖面的示意图。如图3所示,石墨粒子40在石墨粒子40的剖视中具有没有从粒子内部连通到粒子表面的被封闭的空隙42(以下称作内部空隙42)和从粒子内部连通到粒子表面的空隙44(以下称作外部空隙44)。

[0025] 石墨粒子40的基于X射线广角衍射法的(002)面的面间隔(d_{002})例如优选为0.3354nm以上,更优选为0.3357nm以上,另外,优选为小于0.340nm,更优选为0.338nm以下。另外,石墨粒子40的利用X射线衍射法求出的微晶尺寸(Lc(002))例如优选为5nm以上,更优选为10nm以上,另外,优选为300nm以下,更优选为200nm以下。在面间隔(d_{002})及微晶尺寸(Lc(002))满足上述范围的情况下,与不满足上述范围的情况相比,有电池容量变大的趋势。

[0026] 负极活性物质可以进一步包含Si、Sn等与锂发生合金化的金属、或包含它们的合金、氧化物等。它们与石墨相比能够吸储更多的锂离子,因此能够实现电池的高容量化。

[0027] 负极活性物质优选包含Si系材料。作为Si系材料,可以例示出Si、包含Si的合金、以 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)表示的Si氧化物、以 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)表示的在硅酸锂相中分散有Si的微粒的含Si材料以及在碳相中分散有Si的微粒的含Si材料等。

[0028] 从提高电池容量及抑制充放电循环特性的降低等观点出发,负极合剂层32中的Si系材料相对于负极活性物质的总质量的比例优选为1质量%~10质量%,更优选为3质量%~7质量%。Si系材料优选包含 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)。

[0029] 在将第1负极合剂层32a中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S1、将第2负极合剂层32b中的负极活性物质的粒子间空隙率设为S2的情况下,满足 $3.5 \leq S2/S1 \leq 5.0$ 。由此,负极合剂层32的非水电解质的渗透性提高。所谓负极活性物质的粒子间空隙率,是根据负极活性物质的粒子间空隙的面积相对于负极合剂层32的截面积的比例求出的二维值。S2/S1通过利用以下的步骤算出第1负极合剂层32a中的负极活性物质的粒子间空隙率S1以及第2负极合剂层32b中的负极活性物质的粒子间空隙率S2而求出。

[0030] <负极活性物质的粒子间空隙率的测定方法>

[0031] (1) 使负极合剂层32的剖面露出。作为使剖面露出的方法,例如可以举出切除负极12的一部分并利用离子铣削装置(例如HITACHI HIGH-TECH公司制、IM4000PLUS)进行加工、使负极合剂层32的剖面露出的方法。

[0032] (2) 使用扫描型电子显微镜,对第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b分别拍摄上述露出的负极合剂层32的剖面的反射电子像。拍摄反射电子像时的倍率例如为800倍。

[0033] (3) 将利用上述操作得到的剖面像导入计算机,使用图像分析软件(例如美国国立卫生研究所制、ImageJ)进行二值化处理,得到将剖面像内的粒子剖面变换为黑色、将存在于粒子剖面的空隙变换为白色的二值化处理图像。

[0034] (4) 在第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b的二值化处理图像中,分别将变换为白色的空隙之中的除去石墨粒子40的内部空隙42以及宽度 $3\mu\text{m}$ 以下的外部空隙44以外的部分设为负极活性物质的粒子间空隙,算出负极活性物质的粒子间空隙的面积。负极活性物质的粒子间空隙率可以基于下式算出。

[0035] 负极活性物质的粒子间空隙率(%) = 负极活性物质的粒子间空隙的面积/负极合剂层剖面的面积 $\times 100$

[0036] (5) 分别作为3次上述测定的平均值求出S1及S2。

[0037] 作为调整第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b中的负极活性物质的粒子间空隙率的方法,例如可以举出调整负极合剂层32的填充密度的方法和调整石墨粒子40的内部空隙率的方法。根据后者的方法,通过减小石墨粒子40的内部空隙率,能够不减小第1负极

合剂层32a及第2负极合剂层32b的填充密度地提高负极活性物质的粒子间空隙率。换言之,将第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b的填充密度设为同等,与第1负极合剂层32a中含有的石墨粒子A相比,减小第2负极合剂层32b中含有的石墨粒子B的内部空隙率,由此可以增大S2/S1。

[0038] 主要包含于第1负极合剂层32a中的石墨粒子A例如可以如下所示地制作。将成为主原料的焦炭(前体)粉碎为规定尺寸,将它们用粘结剂凝聚后,在进一步加压成形为块状的状态下,在2600°C以上的温度进行烧成,使之石墨化。将石墨化后的块状的成形体粉碎并进行筛分,由此得到所期望的尺寸的石墨粒子A。此处,可以利用添加到块状的成形体中的挥发成分的量将内部空隙率调整为大于后述的石墨粒子B。石墨粒子A的内部空隙率优选为8%~20%,更优选为10%~18%,特别优选为12%~16%。在添加到焦炭(前体)中的粘结剂的一部分在烧成时挥发的情况下,可以使用粘结剂作为挥发成分。作为此种粘结剂可以例示出沥青。

[0039] 主要包含于第2负极合剂层32b中的石墨粒子B例如可以如下所示地制作。将成为主原料的焦炭(前体)粉碎为规定尺寸,在将它们用粘结剂凝聚的状态下,在2600°C以上的温度进行烧成,使之石墨化后,进行筛分,由此得到所期望的尺寸的石墨粒子B。此处,可以利用粉碎后的前体的粒径、凝聚后的状态的前体的粒径等来调整石墨粒子B的内部空隙率。例如,通过增大粉碎后的前体的粒径,可以减小内部空隙率。粉碎后的前体的平均粒径(体积换算的中值粒径、以下有时称作D50)可以为12 μm ~20 μm 的范围。石墨粒子B的内部空隙率优选为5%以下,更优选为1%~5%,特别优选为3%~5%。

[0040] 在负极合剂层32之中,至少第2负极合剂层32b包含碳纳米管(以下有时称作CNT)。通过使负极活性物质的粒子间空隙率高的第2负极合剂层32b中含有CNT,在反复进行充放电后也能够维持负极活性物质的粒子间的导电通路。如上所述,由于能够在使S2/S1为规定的范围而提高非水电解质的渗透性的同时维持导电通路,因此能够兼顾高容量化和充放电循环特性的提高。第1负极合剂层32a可以包含CNT,也可以不包含CNT。

[0041] 在将第1负极合剂层32a中的CNT的含有率设为A1、将第2负极合剂层中的CNT的含有率设为A2的情况下,优选满足A2/A1>1。在负极合剂层32中含有的CNT的总量恒定的情况下,A2大于A1的状况下充放电循环特性提高。

[0042] 第2负极合剂层32b中的CNT的含有率相对于负极活性物质的质量优选为0.01质量%~0.1质量%,更优选为0.01质量%~0.05质量%。若为该范围,则可以充分地确保负极合剂层中的负极活性物质的含量。

[0043] 第2负极合剂层32b中含有的CNT的利用拉曼分光测定得到的G/D比优选为40~130。由此,能够使充放电循环特性显著地提高。关于机理的详情虽然并不清楚,然而推测为:由于G/D比表示结晶比率,因此为了确保第2负极合剂层32b中的导电通路,在CNT中需要适量的结构缺陷。

[0044] G/D比是在拉曼分光谱图中G带(G-Band)(1550 cm^{-1} ~1600 cm^{-1})的峰强度与D带(D-Band)(1300 cm^{-1} ~1350 cm^{-1})的峰强度的比。G/D比高的CNT的结晶性高。

[0045] CNT的拉曼分光谱图可以使用拉曼分光装置(例如日本分光公司制NRS-5500)来计测。例如,在载玻片上分取CNT,使用抹刀将其平坦化,对如此制作的试样进行测定。计测条件例如如下所示。

[0046] 测定时间:5秒

[0047] 累积次数:2次

[0048] 减光滤波器OD:0.3

[0049] 物镜倍率:100倍

[0050] 测定范围: $950\text{cm}^{-1} \sim 1900\text{cm}^{-1}$

[0051] 作为负极合剂层32中含有的CNT,可以例示出单层碳纳米管(SWCNT)和多层碳纳米管(MWCNT)。负极合剂层32中含有的CNT优选为SWCNT。另外,负极合剂层32中含有的CNT也可以是SWCNT与MWCNT的组合。

[0052] SWCNT的直径例如为 $0.1\text{nm} \sim 2\text{nm}$ 。另外,SWCNT的长度例如为 $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。此处,使用透射型电子显微镜(TEM)测定10根SWCNT的直径,根据它们的平均值算出SWCNT的直径。使用扫描型电子显微镜(SEM)测定10根SWCNT的长度,根据它们的平均值算出SWCNT的长度。MWCNT的直径例如为 $3\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。另外,MWCNT的长度例如为 $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。MWCNT的直径及长度可以利用与SWCNT同样的方法算出。

[0053] 负极合剂层32可以含有CNT以外的导电剂。作为CNT以外的导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨等碳材料等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0054] 负极合剂层32可以进一步包含粘结剂。作为粘结剂,例如可以举出氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、腈-丁二烯橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等,另外也可以是部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0055] 下面,对形成第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b的方法进行说明。例如,首先,将包含石墨粒子A的负极活性物质、粘结剂和水等溶剂混合,制备第1负极合剂浆料。除此以外,将包含石墨粒子B的负极活性物质、粘结剂和水等溶剂混合,制备第2负极合剂浆料。此后,在负极集电体的两面涂布第1负极合剂浆料并进行干燥后,在利用第1负极合剂浆料得到的涂膜上,在两面涂布第2负极合剂浆料并进行干燥。继而,利用压延辊压延第1负极合剂层32a及第2负极合剂层32b,由此可以形成负极合剂层32。需要说明的是,上述方法中,在涂布第1负极合剂浆料并使之干燥后涂布第2负极合剂浆料,然而也可以在涂布第1负极合剂浆料后、在干燥前涂布第2负极合剂浆料。另外,也可以在涂布第1负极合剂浆料、使之干燥并进行压延后在第1负极合剂层32a上涂布第2负极合剂浆料。

[0056] 通过改变第1负极合剂层32a和第2负极合剂层32b的压延的条件,可以使各自的填充密度的调整更加自由。需要说明的是,第1负极合剂层32a和第2负极合剂层32b即使如上所述同时地进行压延,各自的负极活性物质的粒子间空隙率也不相同。例如,通过改变石墨粒子A及石墨粒子B的粒度分布,可以调整第1负极合剂层32a和第2负极合剂层32b的负极活性物质的粒子间空隙率。

[0057] [正极]

[0058] 正极11例如由金属箔等正极集电体和形成于正极集电体上的正极合剂层构成。正极集电体可以使用铝等在正极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层例如包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等。例如将包含正极活性物质、粘结

剂、导电剂等的正极合剂浆料涂布于正极集电体上、并进行干燥而形成正极合剂层后,对该正极合剂层进行压延,由此可以制作正极11。

[0059] 作为正极活性物质,可以例示出含有Co、Mn、Ni等过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。锂过渡金属氧化物例如为 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M:Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)。它们可以单独使用一种,也可以混合使用多种。从能够实现非水电解质二次电池的高容量化的方面出发,正极活性物质优选包含 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ (M:Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少1种、 $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$)等锂镍复合氧化物。

[0060] 导电剂例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0061] 粘结剂例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0062] [间隔件]

[0063] 间隔件13例如使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片材等。作为多孔性片材的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等。间隔件13可以是具有纤维素纤维层及烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外,也可以是包含聚乙烯层及聚丙烯层的多层间隔件,也可以使用在间隔件13的表面涂布有芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料的构件。

[0064] [非水电解质]

[0065] 非水电解质是包含非水溶剂以及溶解于非水溶剂中的电解质盐的液体电解质(电解液)。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类以及它们的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。

[0066] 作为上述酯类的例子,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状羧酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0067] 作为上述醚类的例子,可以举出1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,3,5-三噁烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉叶素、冠醚等环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙基醚、丁基乙基醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚类等。

[0068] 优选使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等作为上述卤素取代物。

[0069] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可以举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、

LiSbF₆、LiAlCl₄、LiSCN、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、Li(P(C₂O₄)F₄)、LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x (1<x<6, n为1或2)、LiB₁₀Cl₁₀、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、Li₂B₄O₇、Li(B(C₂O₄)F₂)等硼酸盐类、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(C₁F_{2m+1}SO₂)_m (C_mF_{2m+1}SO₂) {1, m为1以上的整数}等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用一种这些物质,也可以混合使用多种。它们之中,从离子传导性、电化学的稳定性等观点出发,优选使用LiPF₆。锂盐的浓度优选设为每1L溶剂中0.8~1.8mol。

[0070] 实施例

[0071] 以下,利用实施例对本申请进一步进行说明,然而本申请并不限于这些实施例。

[0072] <实施例1>

[0073] [正极的制作]

[0074] 使用粉末状的以LiCo_{0.979}Zr_{0.001}Mg_{0.01}Al_{0.01}O₂表示的锂过渡金属氧化物作为正极活性物质。以使上述正极活性物质为95质量份、作为导电剂的乙炔黑(AB)为2.5质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯粉末为2.5质量份的方式混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备出正极合剂浆料。将该浆料利用刮板法涂布在由铝箔(厚度15μm)制成的正极集电体的两面,将涂膜干燥后,利用压延辊压延涂膜,制作出在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。

[0075] [石墨粒子A的制作]

[0076] 将焦炭粉碎至平均粒径(D50)为17μm为止,向粉碎了的焦炭中添加作为粘结剂的沥青,使焦炭凝聚。对该凝聚物施加各向同性的压力而制作出具有1.6g/cm³~1.9g/cm³的密度的块状的成形体。将该块状的成形体在2800°C的温度烧成而石墨化后,将石墨化了的块状的成形体粉碎,使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(D50)为23μm的石墨粒子A。

[0077] [石墨粒子B的制作]

[0078] 将焦炭粉碎至平均粒径(D50)为13μm为止,向粉碎了的焦炭中添加作为粘结剂的沥青,使之凝聚至平均粒径(D50)为18μm为止。将该凝聚物在2800°C的温度烧成而石墨化。然后,将石墨化了的块状的成形体粉碎,使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(D50)为23μm的石墨粒子B。

[0079] [负极的制作]

[0080] 将石墨粒子A和SiO₂以95:5的质量比混合而制成第1负极活性物质。将100质量份的第1负极活性物质、1质量份的羧甲基纤维素的钠盐(CMC-Na)和1质量份的苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)混合,将该混合物在水中混炼,制备出第1负极合剂浆料。

[0081] 将25质量份的石墨粒子A和75质量份的石墨粒子B混合,将所得的混合石墨和SiO₂以95:5的质量比混合而制成第2负极活性物质。将100质量份的第2负极活性物质、1质量份的CMC-Na、1质量份的SBR和0.02质量份的单层碳纳米管(SWCNT)混合,将该混合物在水中混炼,制备出第2负极合剂浆料。

[0082] 将第1负极合剂浆料利用刮板法涂布在由铜箔制成的负极集电体的两面,使之干燥而形成第1负极合剂层。进一步在第1负极合剂层上涂布上述的第2负极合剂浆料,进行干燥而形成第2负极合剂层。此时,第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比设为7:3。利用压延辊压延第1负极合剂层及第2负极合剂层,制作出负极。

[0083] [非水电解质的制作]

[0084] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸甲乙酯(EMC)混合,使之以体积比计为

10:10:80,在所得的100质量份的非水溶剂中以1.0mol/L的浓度溶解 LiPF_6 ,将其作为非水电解质。

[0085] [试验电池的制作]

[0086] 分别在正极集电体安装铝制的正极引线、在负极集电体安装镍制的负极引线,夹隔着聚烯烃制的间隔件将正极与负极卷绕成螺旋状后,沿径向进行加压成形而制作出扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收容于由铝层压板构成的外包装体内,注入上述非水电解质后,将外包装体的开口部密封,得到高度62mm、宽度35mm、厚度3.6mm的试验电池。

[0087] <实施例2>

[0088] 除了在第1负极合剂浆料的制备中进一步混合0.01质量份的SWCNT而制作出混合物以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0089] <实施例3>

[0090] 除了在第1负极合剂浆料的制备中进一步混合0.01质量份的SWCNT而制作出混合物、在第2负极合剂浆料的制备中将SWCNT的混合比率变更为0.03质量份以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0091] <实施例4>

[0092] 除了在第1负极合剂浆料的制备中进一步混合0.02质量份的SWCNT而制作出混合物以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0093] <实施例5>

[0094] 除了在第2负极合剂浆料的制备中将石墨粒子A与石墨粒子B的混合比变更为34:66以外,与实施例2同样地制作出试验电池。

[0095] <实施例6>

[0096] 除了在第2负极合剂浆料的制备中将石墨粒子B和SiO以95:5的质量比混合而制成第2负极活性物质以外,与实施例2同样地制作出试验电池。

[0097] <实施例7>

[0098] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比变更为8:2以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0099] <实施例8>

[0100] 除了在负极的制作中将第1负极合剂浆料与第2负极合剂浆料的每单位面积的涂布质量比变更为5:5以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0101] <比较例1>

[0102] 除了在负极的制作中变更以下的方面以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0103] (1) 在第1负极合剂浆料的制备中,将50质量份的石墨粒子A和50质量份的石墨粒子B混合,将所得的混合石墨和SiO以95:5的质量比混合而制成第1负极活性物质。

[0104] (2) 在第2负极合剂浆料的制备中,将石墨粒子A与石墨粒子B的混合比变更为50:50,不混合SWCNT地制作出混合物。

[0105] <比较例2>

[0106] 除了在第2负极合剂浆料的制备中将石墨粒子A与石墨粒子B的混合比变更为60:40、不混合SWCNT地制作出混合物以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0107] <比较例3>

[0108] 除了在第2负极合剂浆料的制备中不混合SWCNT地制作出混合物以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0109] <比较例4>

[0110] 除了负极的制作中变更以下的方面以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0111] (1) 在第1负极合剂浆料的制备中,将50质量份的石墨粒子A和50质量份的石墨粒子B混合,将所得的混合石墨和SiO₂以95:5的质量比混合而制成第1负极活性物质。另外,在第1负极合剂浆料的制备中进一步混合0.02质量份的SWCNT而制作出混合物。

[0112] (2) 在第2负极合剂浆料的制备中将石墨粒子A与石墨粒子B的混合比变更为50:50。

[0113] <比较例5>

[0114] 除了在第1负极合剂浆料的制备中进一步混合0.02质量份的SWCNT而制作出混合物、在第2负极合剂浆料的制备中将石墨粒子A与石墨粒子B的混合比变更为60:40以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0115] [负极活性物质的粒子间空隙率的评价]

[0116] 在环境温度25℃下将各实施例及各比较例的试验电池以0.2C恒电流充电至4.2V后,以4.2V恒电压充电至1/50C。其后,以0.2C恒电流放电至2.5V。将该充放电设为1个循环,进行5个循环。从5个循环后的各实施例及各比较例的试验电池中取出负极,算出负极活性物质的粒子间空隙率。

[0117] [容量保持率的评价]

[0118] 在环境温度25℃下将各实施例及各比较例的试验电池以1C恒电流充电至4.2V后,以4.2V恒电压充电至1/50C。其后,以0.5C恒电流放电至2.5V。将该充放电设为1个循环,进行200个循环。利用以下的式子,求出各实施例及各比较例的试验电池的充放电循环中的容量保持率。

[0119] 容量保持率 = (第200个循环的放电容量 / 第1个循环的放电容量) × 100

[0120] 表1中汇总了各实施例及各比较例的试验电池的容量保持率的评价结果。另外,表1中还一并表示出第1负极合剂层及第2负极合剂层各自的石墨粒子A与石墨粒子B的比、第1负极合剂层及第2负极合剂层中的CNT的含有率、第1负极合剂层及第2负极合剂层的厚度、负极合剂层的S2/S1。

[0121] [表1]

[0122]

	负极合剂层						评价结果 容量保持率 [%]	
	石墨比 (粒子A:粒子B)		CNT 含有率 [%]		厚度 [μm]			粒子间 空隙比率 (S2/S1)
	第2层	第1层	第2层 (A2)	第1层 (A1)	第2层 (B2)	第1层 (B1)		
实施例 1	25:75	100:0	0.02	0	3	7	4.0	82
实施例 2	25:75	100:0	0.02	0.01	3	7	4.0	87
实施例 3	25:75	100:0	0.03	0.01	3	7	4.0	89
实施例 4	25:75	100:0	0.02	0.02	3	7	4.0	87
实施例 5	34:66	100:0	0.02	0.01	3	7	3.5	84
实施例 6	0:100	100:0	0.02	0.01	3	7	5.0	89
实施例 7	25:75	100:0	0.02	0	2	8	4.1	81
实施例 8	25:75	100:0	0.02	0	5	5	3.9	84
比较例 1	50:50	50:50	0	0	3	7	1.0	68
比较例 2	60:40	100:0	0	0	3	7	2.0	74
比较例 3	25:75	100:0	0	0	3	7	4.0	72
比较例 4	50:50	50:50	0.02	0.02	3	7	1.0	74
比较例 5	60:40	100:0	0.02	0.02	3	7	2.0	79

[0123] 第2层:第2负极合剂层,第1层:第1负极合剂层

[0124] 实施例的电池与比较例的电池相比容量保持率提高。可以认为,实施例的电池中,在将S2/S1设为规定的范围的同时,至少使第2负极合剂层中含有碳纳米管,由此提高了负极合剂层整体的电解液的渗透性,因此容量保持率提高。

[0125] 附图标记说明

[0126] 10二次电池,11正极,12负极,13间隔件,14电极体,15外包装体,16封口体,17、18绝缘板,19正极引线,20负极引线,21开槽部,22滤片,23下阀体,24绝缘构件,25上阀体,26帽,26a开口部,27衬垫,30负极集电体,32负极合剂层,32a第1负极合剂层,32b第2负极合剂层,40石墨粒子,42内部空隙,44外部空隙。

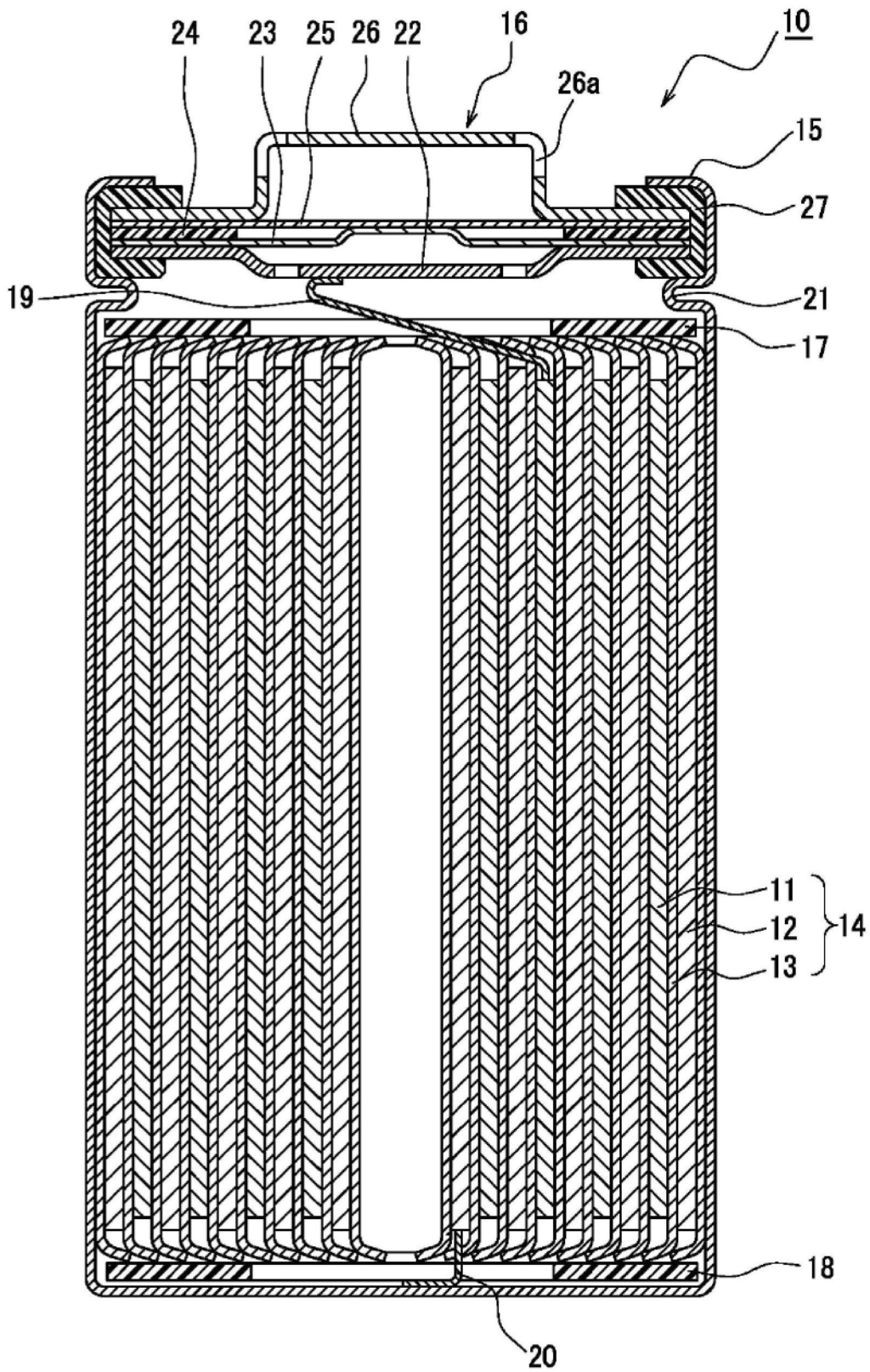


图1

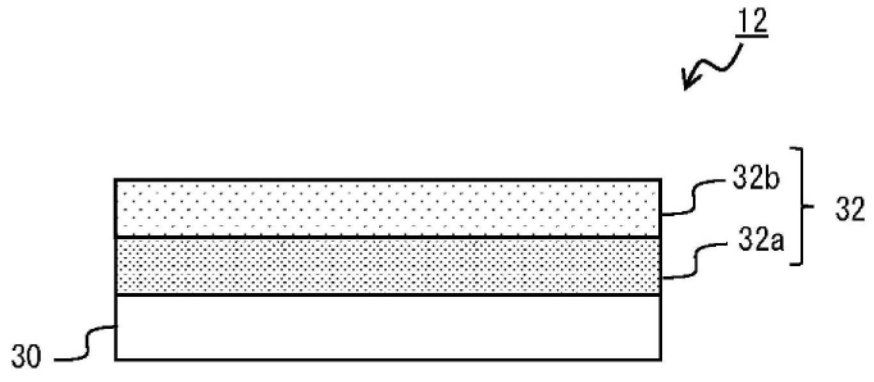


图2

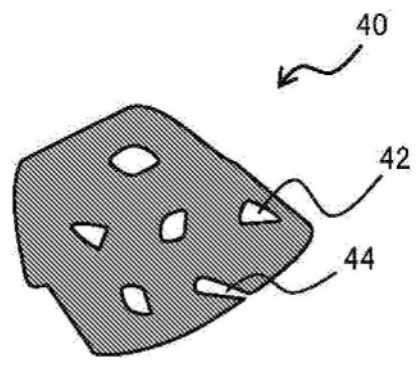


图3