(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119547225 A
(43)申请公布日 2025.02.28

(21)申请号 202380057459.2
(22)申请日 2023.06.09
(30)优先权数据
2022-144501 2022.09.12 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/021492 2023.06.09
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/057641 JA 2024.03.21
(71)申请人 株式会社村田制作所
地址 日本京都
(72)发明人 井上信洋
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
专利代理师 赵曦
(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/134(2006.01)
H01M 4/136(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0566(2006.01)

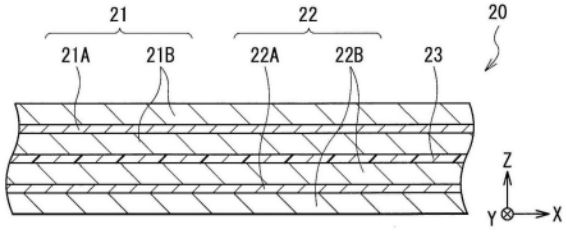
权利要求书1页 说明书22页 附图3页

(54)发明名称

二次电池用负极以及二次电池

(57)摘要

二次电池具备正极、包括负极活性物质层的负极、以及电解液，该负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物。碳酸碱金属化合物具有碳酸键(-OC(=O)O-)，并且含有碱金属元素作为构成元素，镁化合物含有镁作为构成元素。



CN 119547225 A

1.一种二次电池,具备:

正极;

负极,包括负极活性物质层;以及

电解液,

所述负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,

所述碳酸碱金属化合物具有碳酸键即-OC(=O)O-,并且含有碱金属元素作为构成元素,

所述镁化合物含有镁作为构成元素。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,

所述碳酸碱金属化合物包含碳酸锂Li_2CO_3、由式(1)表示化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一种,

R1-OC(=O)O-M1…(1)

式中,R1是烷基,M1是碱金属元素,

M2-OC(=O)O-R2-OC(=O)O-M3…(2)

式中,R2是亚烷基,M2以及M3分别是碱金属元素。

3.根据权利要求2所述的二次电池,其中,

在所述式(1)中,所述碱金属元素是锂,

在所述式(2)中,所述碱金属元素是锂。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的二次电池,其中,

所述镁化合物包含氟化镁、氧化镁、氮化镁以及碳酸镁中的至少一种。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,

所述负极活性物质层中的所述碳酸碱金属化合物的含量为0.2重量%以上且0.8重量%以下。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的二次电池,其中,

所述负极活性物质层中的所述镁化合物的含量为0.01重量%以上且5重量%以下。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的二次电池,其中,

所述负极活性物质层包含负极活性物质,

所述负极活性物质包含碳材料以及含硅材料。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的二次电池,

所述二次电池是锂离子二次电池。

9.一种二次电池用负极,

具备负极活性物质层,

所述负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,

所述碳酸碱金属化合物具有碳酸键即-OC(=O)O-,并且含有碱金属元素作为构成元素,

所述镁化合物含有镁作为构成元素。

二次电池用负极以及二次电池

技术领域

[0001] 本技术涉及二次电池用负极以及二次电池。

背景技术

[0002] 由于移动电话等多种电子设备正在普及,因此作为小型且轻量并且可以得到高能量密度的电源,二次电池的开发正在进行。该二次电池具备正极、负极(二次电池用负极)以及电解液,关于该二次电池的构成进行了各种研究。

[0003] 具体而言,负极活性物质层包含负极活性物质(碳材料)以及陶瓷的纳米粒子(MgO)(例如,参照专利文献1。)。阳极活性物质含有$(CH_2OCO_2Li)_2$作为锂离子导电性添加剂(例如,参照专利文献2。)。正极、负极以及非水电解质中的至少一个含有碱性化合物,该碱性化合物含有阴离子(NO_2^-)以及阳离子(Mg^{2+})(例如,参照专利文献3。)。电极的粘合剂含有高分子化合物,该高分子化合物含有阴离子(NO_3^-或NO_2^-)以及阳离子(Mg^{2+})(例如,参照专利文献4。)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-305545号公报

[0007] 专利文献2:日本特表2020-513138号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2015-090860号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2014-077134号公报

发明内容

[0010] 尽管关于二次电池的构成已经进行了各种研究,但该二次电池的电池特性仍不充分,因此存在改善的余地。

[0011] 期望能够得到优异的电池特性的二次电池用负极以及二次电池。

[0012] 本技术的一个实施方式的二次电池用负极具备负极活性物质层,该负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,该碳酸碱金属化合物具有碳酸键(-OC(=O)O-),并且含有碱金属元素作为构成元素,该镁化合物含有镁作为构成元素。

[0013] 本技术的一个实施方式的二次电池具备正极、负极和电解液,该负极具有与上述的本技术的一个实施方式的二次电池用负极的构成相同的构成。

[0014] 根据本技术的一个实施方式的二次电池用负极或二次电池,该二次电池用负极包括负极活性物质层,并且该负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,因此能够得到优异的电池特性。

[0015] 需要说明的是,本技术的效果并不一定限定于在此说明的效果,可以是后述的与本技术相关联的一系列效果中的任何效果。

附图说明

[0016] 图1是表示本技术的一个实施方式中的二次电池用负极的构成的剖视图。

[0017] 图2是表示本技术的一个实施方式中的二次电池的构成的立体图。

[0018] 图3是表示图2所示的电池元件的构成的剖视图。

[0019] 图4是表示图3所示的正极的构成的俯视图。

[0020] 图5是表示图3所示的负极的构成的俯视图。

[0021] 图6是用于说明二次电池的制造方法的立体图。

[0022] 图7是表示二次电池的应用例的构成的框图。

具体实施方式

[0023] 以下,关于本技术的一个实施方式,边参照附图边详细地进行说明。需要说明的是,说明的顺序如下所述。

[0024] 1.二次电池用负极

[0025] 1-1.构成

[0026] 1-2.动作

[0027] 1-3.制造方法

[0028] 1-4.作用以及效果

[0029] 2.二次电池

[0030] 2-1.构成

[0031] 2-2.动作

[0032] 2-3.制造方法

[0033] 2-4.作用以及效果

[0034] 3.变形例

[0035] 4.二次电池的用途

[0036] <1.二次电池用负极>

[0037] 首先,关于本技术的一个实施方式的二次电池用负极(以下简称为“负极”。)进行说明。

[0038] 在此说明的负极用于作为电化学装置的二次电池。另外,负极也可以用于二次电池以外的其他电化学装置。其他电化学装置的具体例子是一次电池以及电容器等。

[0039] 该负极在电化学装置的电极反应时嵌入脱嵌电极反应物质。电极反应物质的种类没有特别限定,具体而言,是碱金属以及碱土类金属等轻金属。碱金属的具体例子是锂、钠以及钾等,并且碱土类金属的具体例子是铍、镁以及钙等。

[0040] 以下,以电极反应物质是锂的情况为例。在负极中,在电极反应时,锂以离子状态被嵌入脱嵌。

[0041] <1-1.构成>

[0042] 图1示出了作为负极的一例的负极100的截面构成。如图1所示,该负极100具备负极活性物质层120。在此,负极100进一步具备支承负极活性物质层120的负极集电体110。

[0043] [负极集电体]

[0044] 负极集电体110是支承负极活性物质层120的导电性的支承体,具有设置有该负极

活性物质层120的一对面。该负极集电体110包含金属材料等导电性材料中的任意一种或两种以上,该导电性材料的具体例子是铜等。

[0045] 负极集电体110的表面优选使用电解法等进行粗糙化。这是因为,利用所谓的锚固效应,可以提高负极活性物质层120相对于负极集电体110的紧贴性。

[0046] 另外,也可以省略负极集电体110。即,负极100可以不具备负极集电体110而仅具备负极活性物质层120。

[0047] [负极活性物质层]

[0048] 负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物。在此,负极活性物质层120进一步包含嵌入脱嵌锂的负极活性物质。另外,也可以是,负极活性物质层120进一步包含负极粘结剂以及负极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。

[0049] 在此,负极活性物质层120设置在负极集电体110的两面上。另外,负极活性物质层120也可以仅设置在负极集电体110的单面上。负极活性物质层120的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法等。

[0050] (负极活性物质)

[0051] 负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是碳材料以及金属系材料等材料中的任意一种或两种以上。即,负极活性物质可以仅是碳材料,也可以仅是金属系材料,也可以是碳材料以及金属系材料双方。这是因为可以得到高能量密度。另外,负极活性物质的种类也可以是碳材料以及金属系材料各自以外的其他材料。

[0052] 碳材料是含有碳作为构成元素的材料的总称。由于碳材料的结晶结构在锂的嵌入脱嵌时几乎不变化,因此在负极活性物质层120中可以稳定地得到高能量密度。另外,由于碳材料还作为负极导电剂发挥功能,因此在负极活性物质层120中导电性提高。

[0053] 碳材料的具体例子是易石墨化碳、难石墨化碳以及石墨等。该石墨可以是天然石墨,也可以是人造石墨,也可以是双方。关于难石墨化碳的(002)面的面间距没有特别限定,具体而言,为0.37nm以上。关于石墨的(002)面的面间距没有特别限定,具体而言,为0.34nm以下。

[0054] 另外,碳材料的具体例子是热解碳类、焦炭类、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物烧成体、活性炭以及炭黑类等。该焦炭类包括沥青焦炭、针状焦炭以及石油焦炭等。有机高分子化合物烧成体是在适当的温度下对酚醛树脂以及呋喃树脂等高分子化合物进行烧成(碳化)而得到的烧成物。此外,碳材料可以是在约1000℃以下的温度下热处理而得到的低结晶性碳,也可以是非晶质碳。碳材料的形状没有特别限定,具体而言,是纤维状、球状、粒状以及鳞片状等中的任意一种或两种以上。

[0055] 金属系材料是含有能够与锂形成合金的金属元素以及半金属元素中的任意一种或两种以上作为构成元素的材料的总称。由于金属系材料具有更高的能量密度,因此在负极活性物质层120中可以得到更高的能量密度。

[0056] 该金属系材料可以是单体,也可以是合金,也可以是化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是含有它们的一种或两种以上的相的材料。在此说明的“单体”仅是指一般的单体,因此该单体也可以含有微量的杂质。即,单体的纯度不一定限于100%。

[0057] 另外,在此说明的“合金”不仅包括含有两种以上的金属元素作为构成元素的材料,还包括含有一种或两种以上的金属元素和一种或两种以上的半金属元素作为构成元素

的材料。另外,“合金”也可以含有一种或两种以上的非金属元素作为构成元素。金属系材料的组织没有特别限定,具体而言,是固溶体、共晶(共熔混合物)、金属间化合物以及它们的两种以上的共存物等中的任意一种或两种以上。

[0058] 金属元素以及半金属元素的具体例子是镁、硼、铝、镓、铟、硅、锗、锡、铅、铋、镉、银、锌、铪、锆、钇、钯以及铂等。

[0059] 其中,金属系材料优选为含硅材料。含硅材料具有优异的嵌入脱嵌锂的能力,因此在负极活性物质层120中可以得到显著高的能量密度。该含硅材料是含有硅作为构成元素的材料的总称。即,含硅材料可以是硅的单体、硅的合金、硅的化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是含有它们的一种或两种以上的相的材料。

[0060] 硅的合金含有锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑以及铬等金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。另外,硅的化合物含有碳以及氧等非金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。另外,硅的化合物可以含有关于硅的合金说明的一系列的金属元素中的任意一种或两种以上作为硅以外的构成元素。

[0061] 硅的合金的具体例子是SiB_4、SiB_6、Mg_2Si、Ni_2Si、$TiSi_2$、$MoSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、$CaSi_2$、$CrSi_2$、Cu_5Si、$FeSi_2$、$MnSi_2$、$NbSi_2$、$TaSi_2$、VSi_2、WSi_2、$ZnSi_2$以及SiC等。另外,硅的合金的组成(硅与金属元素的混合比)能够任意地变更。

[0062] 硅的化合物的具体例子是Si_3N_4、Si_2N_2O、SiO_x($0<x\leq2$)以及LiSiO等。另外,x的范围可以是$0.2<x<1.4$。

[0063] 特别是,负极活性物质优选包含碳材料以及含硅材料双方。这是因为,在使用了负极100的二次电池的电极反应时(充放电时),在保证电池容量的同时,可以抑制负极活性物质层120的破损。

[0064] 详细而言,作为金属系材料的含硅材料具有高理论容量这一优点,但具有在充放电时容易剧烈膨胀收缩这一风险点。另一方面,碳材料具有低理论容量这一风险点,但具有在充放电时难以膨胀收缩这一优点。因此,通过并用碳材料和含硅材料,可以在得到高理论容量的同时,抑制在充放电时负极活性物质层120的膨胀收缩。由此,如上所述,可以在保证电池容量的同时,抑制负极活性物质层120的破损。需要说明的是,负极活性物质层120的破损的具体例子是负极活性物质层120的开裂以及负极活性物质层120的脱落等。

[0065] (碳酸碱金属化合物)

[0066] 如上所述,碳酸碱金属化合物包含在负极活性物质层120中。由此,碳酸碱金属化合物分散在负极活性物质层120中。

[0067] 该碳酸碱金属化合物具有碳酸键(-OC(=O)O-),并且含有碱金属元素作为构成元素。碳酸键的数量可以仅为1个,也可以为2个以上。如上所述,碱金属元素的具体例子是锂、钠以及钾等。需要说明的是,碳酸碱金属化合物的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0068] 负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物是因为在充放电时在负极活性物质的表面形成良好的覆膜。该覆膜是源自碳酸碱金属化合物的覆膜,具有高密度的细孔结构。因此,覆膜覆盖具有高反应性的负极活性物质的表面,从而保护该负极活性物质的表面,因此覆膜具有在保证该负极活性物质中的锂的输入输出的同时保护该负极活性物质的表面免受电解液影响的功能(阻隔功能)。另外,由于覆膜在充放电时追随负极活性物质的膨胀收缩,从而增强该负极活性物质的物理强度,因此覆膜具有抑制该负极活性物质的破损的功

能(应力松弛功能)。

[0069] (具体构成)

[0070] 碳酸碱金属化合物的种类没有特别限定,其中,碳酸碱金属化合物优选含有碳酸锂(Li_2CO_3)、第一碳酸碱金属化合物以及第二碳酸碱金属化合物中的任意一种或两种以上。这是因为容易稳定地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜。

[0071] 第一碳酸碱金属化合物是由式(1)表示的化合物中的任意一种或两种以上。由式(1)可知,该第一碳酸碱金属化合物具有1个碳酸键。

[0072] R1-OC(=O)O-M1…(1)

[0073] (R1是烷基。M1是碱金属元素。)

[0074] 烷基的种类没有特别限定,具体而言,是甲基、乙基以及丙基等。另外,烷基可以是直链状,也可以是支链状。关于碱金属元素的详细情况如上所述。

[0075] 第一碳酸碱金属化合物的具体例子是甲基碳酸锂盐(H_3C-OC(=O)O-Li)、乙基碳酸锂盐(H_5C_2-OC(=O)O-Li)、丙基碳酸锂盐(H_7C_3-OC(=O)O-Li)、甲基碳酸钠盐(H_3C-OC(=O)O-Na)、乙基碳酸钠盐(H_5C_2-OC(=O)O-Na)、丙基碳酸钠盐(H_7C_3-OC(=O)O-Na)、甲基碳酸钾盐(H_3C-OC(=O)O-K)、乙基碳酸钾盐(H_5C_2-OC(=O)O-K)以及丙基碳酸钾盐(H_7C_3-OC(=O)O-K)等。

[0076] 第二碳酸碱金属化合物是由式(2)表示的化合物中的任意一种或两种以上。由式(2)可知,该第二碳酸碱金属化合物具有2个碳酸键。

[0077] M2-OC(=O)O-R2-OC(=O)O-M3…(2)

[0078] (R2是亚烷基。M2以及M3分别是碱金属元素。)

[0079] 亚烷基的种类没有特别限定,具体而言,是亚甲基、亚乙基以及亚丙基等。另外,亚烷基可以是直链状,也可以是支链状。关于碱金属元素的详细情况如上所述。

[0080] 第二碳酸碱金属化合物的具体例子是亚甲基二碳酸二锂盐(Li-OC(=O)O-CH_2-OC(=O)O-Li)、亚乙基二碳酸二锂盐(Li-OC(=O)O-C_2H_4-OC(=O)O-Li)、亚丙基二碳酸二锂盐(Li-OC(=O)O-C_3H_6-OC(=O)O-Li)、亚甲基二碳酸二钠盐(Na-OC(=O)O-CH_2-OC(=O)O-Na)、亚乙基二碳酸二钠盐(Na-OC(=O)O-C_2H_4-OC(=O)O-Na)、亚丙基二碳酸二钠盐(Na-OC(=O)O-C_3H_6-OC(=O)O-Na)、亚甲基二碳酸二钾盐(K-OC(=O)O-CH_2-OC(=O)O-K)亚乙基二碳酸二钾盐(K-OC(=O)O-C_2H_4-OC(=O)O-K)以及亚丙基二碳酸二钾盐(K-OC(=O)O-C_3H_6-OC(=O)O-K)等。

[0081] 特别是,在式(1)所示的第一碳酸碱金属化合物中,碱金属元素(M1)优选为锂,并且在式(2)所示的第二碳酸碱金属化合物中,碱金属元素(M2以及M3)优选为锂。这是因为容易稳定地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜。

[0082] (含量)

[0083] 负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量没有特别限定,其中,优选为0.2重量%~0.8重量%。这是因为容易稳定地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜。

[0084] 需要说明的是,在负极活性物质层120包含两种以上的碳酸碱金属化合物的情况下,在此说明的“负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量”是各碳酸碱金属化合物的含量的总和。

[0085] (确认步骤以及计算步骤)

[0086] 确认负极活性物质层120中是否包含碳酸碱金属化合物的步骤和计算该负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量的步骤如下所述。

[0087] 首先,将负极集电体110从负极100中的负极活性物质层120剥离,从而回收该负极活性物质层120。在使用具备负极100的二次电池的情况下,通过将该二次电池解体来回收该负极100。

[0088] 接下来,在使用清洗用的溶剂清洗负极活性物质层120之后,使该负极活性物质层120干燥。清洗用的溶剂的种类没有特别限定,具体而言,是丙酮等有机溶剂。干燥时的环境条件没有特别限定,具体而言,可以是使用了氩气等的惰性气体气氛,也可以是干燥环境。

[0089] 接下来,通过在提取用的溶液中投入负极活性物质层120,进行提取处理(提取时间=15分钟)。提取用的溶液的种类没有特别限定,具体而言,是双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂($LiN(CF_3SO_2)_2$)的二甲基亚砜-d_6溶液(LiTFSI DMSO-d_6)等。由此,可以得到提取液。

[0090] 接下来,使用核磁共振法分析提取液。在此,作为核磁共振法,使用质子核磁共振法(^1H NMR)以及碳13核磁共振法(^{13}C NMR)。由此,在检测到归属于碳酸碱金属化合物的峰的情况下,可以确认负极活性物质层120中包含碳酸碱金属化合物。

[0091] 若举一例,在碳酸碱金属化合物为第一碳酸碱金属化合物(碳酸锂亚乙酯)的情况下,在质子核磁共振法中,在3.44ppm以及3.72ppm处检测到峰,并且在碳13核磁共振法中,在61.0ppm、65.8ppm以及156.9ppm处检测到峰。

[0092] 另外,在碳酸碱金属化合物为第二碳酸碱金属化合物(亚乙基二碳酸二锂盐)的情况下,在质子核磁共振法中,在3.63ppm处检测到峰,并且在碳13核磁共振法中,在62.7ppm以及166.2ppm处检测到峰。

[0093] 接下来,在负极活性物质层120中包含碳酸碱金属化合物的情况下,通过将相当于有机覆膜成分的部分结构的信号的积分值与内标物质的信号的积分值进行比较,计算出提取液中的部分结构(碳酸碱金属化合物)的重量。内标物质的种类没有特别限定,具体而言,是3-(三甲基甲硅烷基)丙酸-d_4钠等。

[0094] 最后,基于负极活性物质层120的重量和碳酸碱金属化合物的重量,计算该负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量。在该情况下,使用负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量(重量%)=(碳酸碱金属化合物的重量/负极活性物质层120的重量)×100这一计算公式。

[0095] 需要说明的是,在确认负极活性物质层120中是否包含碳酸碱金属化合物的情况下,也可以使用红外光谱法来代替核磁共振法。

[0096] 若举一例,在碳酸碱金属化合物为第二碳酸碱金属化合物(亚乙基二碳酸二锂盐)的情况下,在1650cm^{-1}、1395cm^{-1}、1305cm^{-1}、1080cm^{-1}以及820cm^{-1}处分别检测到峰。

[0097] (镁化合物)

[0098] 如上所述,镁化合物包含在负极活性物质层120中。由此,镁化合物分散在负极活性物质层120中。因此,碳酸碱金属化合物以及镁化合物在相互混合的同时分散在负极活性物质层120中。

[0099] 该镁化合物含有镁作为构成元素。镁化合物中含有的镁以外的元素的种类没有特别限定,能够任意地选择。需要说明的是,镁化合物的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0100] 负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物是因为,镁化合物在充放电时自牺牲地起作用,因此该镁化合物比碳酸碱金属化合物优先反应以及分解。由此,利

用镁化合物可以抑制碳酸碱金属化合物的反应以及分解。因此,即使反复进行充放电,也容易稳定且持续地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜,因此容易维持该覆膜的功能(阻隔功能以及应力松弛功能)。

[0101] (具体构成)

[0102] 镁化合物的种类没有特别限定,该镁化合物的具体例子是氟化镁(MgF_2)、氧化镁(MgO)、氮化镁(Mg_3N_2)以及碳酸镁($MgCO_3$)等。这是因为,由于容易充分抑制碳酸碱金属化合物的反应以及分解,因此容易充分维持覆膜的功能。

[0103] 需要说明的是,也可以是,镁化合物从二次电池的最初的充放电前就已经包含在负极活性物质层120中。

[0104] 或者,也可以是,镁化合物在二次电池的最初的充放电前还不包含在负极活性物质层120中,在该二次电池的充放电后才包含在负极活性物质层120中。即,也可以是,镁化合物在最初的充放电前在负极活性物质层120中还不存在,但在该最初的充放电后利用充放电反应在负极活性物质层120的内部形成,从而存在于该负极活性物质层120中。

[0105] 能够利用该充放电反应形成镁化合物的材料的种类没有特别限定,具体而言,是硝酸镁($Mg(NO_3)_2$)以及碳酸镁($Mg(CO_3)_2$)等。

[0106] (含量)

[0107] 负极活性物质层120中的镁化合物的含量没有特别限定,其中,优选为0.01重量%~5重量%。这是因为,由于容易充分抑制碳酸碱金属化合物的反应以及分解,因此容易充分维持覆膜的功能。

[0108] 需要说明的是,在负极活性物质层120包含两种以上的镁化合物的情况下,在此说明的“负极活性物质层120中的镁化合物的含量”是各镁化合物的含量的总和。

[0109] (确认步骤以及计算步骤)

[0110] 确认在负极活性物质层120中是否包含镁化合物的步骤以及计算该负极活性物质层120中的镁化合物的含量的步骤如下所述。

[0111] 首先,将负极集电体110从负极100中的负极活性物质层120剥离,由此回收该负极活性物质层120。在使用具备负极100的二次电池的情况下,通过将该二次电池解体来回收该负极100。

[0112] 接下来,在使用清洗用的溶剂清洗负极活性物质层120之后,使该负极活性物质层120自然干燥。清洗用的溶剂的种类没有特别限定,具体而言,是碳酸二甲酯等有机溶剂。干燥时的环境条件没有特别限定,具体而言,是导入了氩气等惰性气体的手套箱的内部。

[0113] 接下来,使用导电性碳双面胶(日新EM株式会社制的导电性碳双面胶(8mm×20m)型号7311)制成分析用的样品之后,使样品从手套箱的内部移动到X射线光电子光谱分析(XPS)装置的内部。在该情况下,将样品导入XPS装置的内部,同时防止样品暴露于大气中。

[0114] 接下来,使用XPS装置分析样品。由此,在检测到源自镁化合物的峰的情况下,确认了负极活性物质层120中含有镁化合物。

[0115] 若举一例,在镁化合物是氧化镁的情况下,在约50.4eV的键能附近检测到峰,并且在镁化合物是氟化镁的情况下,在约50.9eV的键能附近检测到峰。

[0116] 需要说明的是,作为XPS装置,能够使用ULVAC·PHI株式会社制的X射线光电子光谱分析装置PHI 5000 VersaProbe等。分析条件为:X射线源=单色化Al-Kα射线(1486.6eV),

X射线光斑直径=100μmφ,光电子逃逸角度=45°,带电中和=电子枪(Flood Gun)以及Ar离子枪均不使用。

[0117] 接下来,在镁化合物包含在负极活性物质层120中的情况下,通过计算源自基于相对灵敏度而标准化的镁化合物的峰的面积与源自负极活性物质层120中含有的各元素的峰的面积的比,基于该比计算出镁化合物的重量。

[0118] 最后,基于负极活性物质层120的重量和镁化合物的重量,计算出该负极活性物质层120中的镁化合物的含量。在该情况下,使用负极活性物质层120中的镁化合物的含量(重量%)=(镁化合物的重量/负极活性物质层120的重量)×100这一计算公式:。

[0119] (负极粘结剂)

[0120] 负极粘结剂包含合成橡胶以及高分子化合物等材料中的任意一种或两种以上。合成橡胶的具体例子是丁苯系橡胶、氟系橡胶以及三元乙丙橡胶等。高分子化合物的具体例子是聚偏氟乙烯、聚酰亚胺以及羧甲基纤维素等。

[0121] (负极导电剂)

[0122] 负极导电剂包含碳材料等导电性材料中的任意一种或两种以上,该导电性材料的具体例子是石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑等。另外,导电性材料不限于碳材料,也可以是金属材料以及高分子化合物等。

[0123] <1-2.动作>

[0124] 在该负极100中,在电极反应时的负极活性物质层120中,负极活性物质以离子状态嵌入锂,并且从该负极活性物质以离子状态脱嵌锂。

[0125] <1-3.制造方法>

[0126] 在制造负极100的情况下,首先,使负极活性物质、碳酸碱金属化合物和镁化合物相互混合,由此形成负极合剂。在该情况下,根据需要,也可以使负极合剂含有负极粘结剂以及负极导电剂等。

[0127] 接下来,在溶剂中投入负极合剂,由此制备糊剂状的负极合剂浆料。溶剂的种类没有特别限定,可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。在该情况下,也可以使用搅拌器等搅拌装置,对投入了负极合剂的溶剂进行搅拌。

[0128] 在此,在准备了包含负极活性物质、碳酸碱金属化合物以及镁化合物的负极合剂之后,使用该负极合剂制备了负极合剂浆料。然而,也可以在准备包含负极活性物质的负极合剂,由此使用该负极合剂制备了负极合剂浆料之后,将碳酸碱金属化合物以及镁化合物添加到该负极合剂浆料中。

[0129] 最后,通过在负极集电体110的两面涂布负极合剂浆料,形成负极活性物质层120。此后,可以使用辊压机等对负极活性物质层120进行压缩成型。在该情况下,可以加热负极活性物质层120,也可以重复多次压缩成型。

[0130] 由此,在负极集电体110的两面上形成负极活性物质层120,从而完成负极100。

[0131] <1-4.作用以及效果>

[0132] 根据该负极100,负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物。

[0133] 在该情况下,由于负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物,因此如上所述,在使用了负极100的二次电池的充放电时,在负极活性物质的表面形成源自碳酸碱金属化合物的良好覆膜。由此,利用覆膜的阻隔功能,可以在保证锂的输入输出的同时,抑制负极活

性物质的表面上的电解液的分解反应。另外,利用覆膜的应力松弛功能,可以抑制由膨胀收缩引起的负极活性物质的破损。

[0134] 而且,由于负极活性物质层120包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,因此如上所述,在充放电时,镁化合物比碳酸碱金属化合物优先反应以及分解,从而可以抑制该碳酸碱金属化合物的反应以及分解。由此,即使反复进行充放电,也容易稳定且持续地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜,因此容易维持该覆膜的功能(阻隔功能以及应力松弛功能)。因此,可以持续地抑制电解液在负极活性物质的表面上的分解反应,并且可以持续地抑制由膨胀收缩引起的负极活性物质的破损。

[0135] 根据以上所述,即使反复进行充放电,放电容量也不易减少,因此在使用了负极100的二次电池中,能够得到优异的电池特性。

[0136] 特别是,如果碳酸碱金属化合物含有碳酸锂、第一碳酸碱金属化合物以及第二碳酸碱金属化合物中的任意一种或两种以上,则容易稳定地形成源自该碳酸碱金属化合物的覆膜,因此能够得到更高的效果。

[0137] 在该情况下,如果在关于第一碳酸碱金属化合物的式(1)中,碱金属元素(M1)是锂,并且在关于第二碳酸碱金属化合物的式(2)中,碱金属元素(M2以及M3)是锂,则容易稳定地形成源自碳酸碱金属化合物的覆膜,因此能够得到更高的效果。

[0138] 另外,如果镁化合物含有氟化镁、氧化镁、氮化镁以及碳酸镁中的任意一种或两种以上,则容易充分抑制碳酸碱金属化合物的反应以及分解。由此,容易充分维持覆膜的功能,因此能够得到更高的效果。

[0139] 另外,如果负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量为0.2重量%~0.8重量%,则容易稳定地形成源自该碳酸碱金属化合物的覆膜,因此能够得到更高的效果。

[0140] 另外,如果负极活性物质层120中的镁化合物的含量为0.01重量%~5重量%,则容易充分抑制碳酸碱金属化合物的反应以及分解。由此,容易充分维持覆膜的功能,因此能够得到更高的效果。

[0141] 另外,如果负极活性物质层120包含负极活性物质,该负极活性物质包含碳材料以及含硅材料,能够在保证电池容量的同时抑制负极活性物质层120的破损,因此能够得到更高的效果。

[0142] <2.二次电池>

[0143] 接着,关于应用了负极100的本技术的一个实施方式的二次电池进行说明。

[0144] 在此说明的二次电池是利用电极反应物质的嵌入脱嵌可以得到电池容量的二次电池,具备正极、负极以及电解液。

[0145] 负极的充电容量优选大于正极的放电容量。即,优选负极的每单位面积的电化学容量大于正极的每单位面积的电化学容量。这是为了抑制在充电过程中电极反应物质在负极的表面上析出。

[0146] 以下,如上所述,以电极反应物质是锂的情况为例。利用锂的嵌入脱嵌而得到电池容量的二次电池是所谓的锂离子二次电池。在该锂离子二次电池中,锂以离子状态被嵌入脱嵌。

[0147] <2-1.构成>

[0148] 图2示出了二次电池的立体构成,图3示出了图2所示的电池元件20的截面构成。图

4示出了图3所示的正极21的平面构成,图5示出了图3所示的负极22的平面构成。另外,图2示出了外包装膜10和电池元件20相互分离的状态。

[0149] 如图2以及图3所示,该二次电池具备外包装膜10、电池元件20、多个正极端子31、多个负极端子32、正极引线41、负极引线42以及密封膜51、52。

[0150] 如上所述,在此说明的二次电池使用了具有挠性或柔性的外包装膜10作为外包装部件,因此是所谓的层压膜型的二次电池。

[0151] [外包装膜]

[0152] 如图2所示,外包装膜10是收纳电池元件20的外包装部件,具有在该电池元件20收纳在内部的状态下被密封的袋状结构。由此,外包装膜10收纳后述的正极21、负极22以及电解液。

[0153] 在此,外包装膜10是一张薄膜状的部件,向折叠方向F折叠。在该外包装膜10上设置有用于收容电池元件20的凹陷部10U(所谓的深拉伸部)。

[0154] 具体而言,外包装膜10是从内侧依次层叠有熔接层、金属层以及表面保护层的3层的层压膜,在该外包装膜10被折叠的状态下,相互对置的熔接层中的外周缘部彼此相互熔接。熔接层包含聚丙烯等高分子化合物。金属层包含铝等金属材料。表面保护层包含尼龙等高分子化合物。

[0155] 另外,外包装膜10的构成(层数)没有特别限定,可以是1层或2层,也可以是4层以上。

[0156] [电池元件]

[0157] 如图2~图5所示,电池元件20是包含正极21、负极22、隔膜23以及电解液(未图示)的发电元件,并收纳在外包装膜10的内部。

[0158] 在此,由于电池元件20是所谓的层叠电极体,因此正极21以及负极22隔着隔膜23交替层叠。正极21、负极22以及隔膜23的每一个的数量没有特别限定,因此能够任意设定。

[0159] (正极)

[0160] 如图3以及图4所示,正极21包含正极集电体21A以及正极活性物质层21B。在图4中,对正极活性物质层21B标有阴影。

[0161] 正极集电体21A具有设置有正极活性物质层21B的一对面。该正极集电体21A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铝等。

[0162] 正极活性物质层21B包含嵌入脱嵌锂的正极活性物质中的任意一种或两种以上。另外,也可以是,正极活性物质层21B进一步包含正极粘结剂以及正极导电剂等其他材料中的任意一种或两种以上。

[0163] 在此,正极活性物质层21B设置在正极集电体21A的两面上。另外,也可以是,正极活性物质层21B在正极21与负极22对置的一侧仅设置在正极集电体21A的单面上。正极活性物质层21B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法等。

[0164] 正极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是含锂化合物等。该含锂化合物是含有锂以及一种或两种以上的过渡金属元素作为构成元素的化合物,也可以进一步含有一种或两种以上的其他元素作为构成元素。其他元素的种类只要是锂以及过渡金属元素的每一个以外的元素,则没有特别限定,具体而言,是属于长周期型周期表中的2族~15族的元素。含锂化合物的种类没有特别限定,具体而言,是氧化物、磷酸化合物、硅酸化合物以及硼

酸化合物等。

[0165] 氧化物的具体例子是$LiNiO_2$、$LiCoO_2$、$LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$、$Li_{1.2}Mn_{0.52}Co_{0.175}Ni_{0.1}O_2$、$Li_{1.15}(Mn_{0.65}Ni_{0.22}Co_{0.13})O_2$以及$LiMn_2O_4$等。磷酸化合物的具体例子是$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$以及$LiFe_{0.3}Mn_{0.7}PO_4$等。

[0166] 关于正极粘结剂以及正极导电剂的每一个的详细情况与关于上述的负极粘结剂以及负极导电剂的每一个的详细情况相同。

[0167] 在此,如图4所示,由于正极集电体21A的一部分突出,因此该正极集电体21A包含从正极活性物质层21B朝向外侧突出的部分(以下称为“正极集电体21A的突出部分”。)。由于在该正极集电体21A的突出部分上没有设置正极活性物质层21B,因此该正极集电体21A的突出部分作为正极端子31发挥功能。需要说明的是,关于正极端子31的详细情况将在下文叙述。

[0168] 在正极集电体21A的两面(除正极端子31之外。)上,正极活性物质层21B仅设置在该正极集电体21A的一部分上。因此,正极集电体21A中的没有设置正极活性物质层21B的部分没有被该正极活性物质层21B覆盖而露出。

[0169] 具体而言,如图4所示,正极集电体21A包含覆盖部21AX以及非覆盖部21AY。覆盖部21AX位于正极集电体21A的中央部,是形成有正极活性物质层21B的部分。非覆盖部21AY位于覆盖部21AX的周围,是没有形成正极活性物质层21B的框型的部分。由此,覆盖部21AX被正极活性物质层21B覆盖,非覆盖部21AY未被正极活性物质层21B覆盖而露出。

[0170] (负极)

[0171] 负极22具有与负极100的构成相同的构成。具体而言,如图3以及图5所示,负极22包含负极集电体22A以及负极活性物质层22B。在图5中,对负极活性物质层22B标有阴影。

[0172] 负极集电体22A的构成与负极集电体110的构成相同,并且负极活性物质层22B的构成与负极活性物质层120的构成相同。即,负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物。

[0173] 在此,如图5所示,由于负极集电体22A的一部分突出,因此该负极集电体22A包含从负极活性物质层22B朝向外侧突出的部分(以下称为“负极集电体22A的突出部分”。)。

[0174] 该负极集电体22A的突出部分的突出方向与正极集电体21A的突出部分的突出方向相同。另外,负极集电体22A的突出部分的位置是在正极21以及负极22隔着隔膜23交替层叠的状态下不与正极集电体21A的突出部分重叠的位置。

[0175] 由于在该负极集电体22A的突出部分上没有设置负极活性物质层22B,因此该负极集电体22A的突出部分作为负极端子32发挥功能。需要说明的是,关于负极端子32的详细情况将在下文叙述。

[0176] 在负极集电体22A的两面(除负极端子32之外。)上,负极活性物质层22B设置在该负极集电体22A的整体上。因此,负极集电体22A的整体没有露出,而是被负极活性物质层22B覆盖。

[0177] 具体而言,如图5所示,负极活性物质层22B包含对置部22BX以及未对置部22BY。对置部22BX是与覆盖部21AX对置的部分。即,由于对置部22BX与正极活性物质层21B对置,因此是参与充放电反应的部分。未对置部22BY是与非覆盖部21AY对置的部分。即,未对置部

22BY不与正极活性物质层21B对置,而是与正极集电体21A对置,因此是不参与充放电反应的部分。在图5中,为了容易理解覆盖部21AX(正极活性物质层21B)的形成范围,用虚线示出了该覆盖部21AX的形成范围(对置部22BX与未对置部22BY的边界)。

[0178] 负极活性物质层22B设置在负极集电体22A的两面的整体上,与此相对,正极活性物质层21B仅设置在正极集电体21A的两面的一部分(覆盖部21AX)上,以抑制在充电时从正极活性物质层21B脱嵌的锂在负极22的表面上析出。

[0179] (隔膜)

[0180] 如图3所示,隔膜23是介于正极21与负极22之间的绝缘性的多孔质膜,在防止该正极21与负极22的接触(短路)的同时使锂离子通过。该隔膜23包含聚乙烯等高分子化合物。

[0181] (电解液)

[0182] 电解液是液状的电解质。该电解液浸渍在正极21、负极22以及隔膜23的每一个中,包含溶剂以及电解质盐。

[0183] 在此,溶剂包含非水溶剂(有机溶剂)中的任意一种或两种以上,并且包含该非水溶剂的电解液是所谓的非水电解液。该非水溶剂包含酯类以及醚类等,更具体而言,包含碳酸酯系化合物、羧酸酯系化合物以及内酯系化合物等。这是因为不仅可以改善电解质盐的解离性,而且也可以改善离子迁移率。

[0184] 碳酸酯系化合物是环状碳酸酯以及链状碳酸酯等。环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯等,链状碳酸酯的具体例子是碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯等。

[0185] 羧酸酯系化合物是链状羧酸酯等。链状羧酸酯的具体例子是乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯以及三甲基乙酸乙酯等。

[0186] 内酯系化合物是内酯等。内酯的具体例子是γ-丁内酯以及γ-戊内酯等。

[0187] 需要说明的是,醚类也可以是1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环以及1,4-二噁烷等。

[0188] 电解质盐包含锂盐等轻金属盐中的任意一种或两种以上。锂盐的具体例子是六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、三氟甲烷磺酸锂($LiCF_3SO_3$)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂($LiN(FSO_2)_2$)、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂($LiN(CF_3SO_2)_2$)、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂($LiC(CF_3SO_2)_3$)、双(草酸)硼酸锂($LiB(C_2O_4)_2$)、单氟磷酸锂(Li_2PFO_3)以及二氟磷酸锂($LiPF_2O_2$)等。这是因为可以得到高电池容量。

[0189] 电解质盐的含量没有特别限定,具体而言,相对于溶剂为0.3mol/kg~3.0mol/kg。这是因为可以得到高离子传导性。

[0190] 需要说明的是,也可以是,电解液进一步包含添加剂中的任意一种或两种以上。添加剂的种类没有特别限定,具体而言,是不饱和环状碳酸酯、氟代环状碳酸酯、磺酸酯、磷酸酯、酸酐、腈化合物以及异氰酸酯化合物等。

[0191] 不饱和环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯以及碳酸亚甲基亚乙酯等。氟代环状碳酸酯的具体例子是单氟碳酸亚乙酯以及二氟碳酸亚乙酯等。磺酸酯的具体例子是丙烷磺内酯以及丙烯磺内酯等。磷酸酯的具体例子是磷酸三甲酯以及磷酸三乙酯等。酸酐的具体例子是琥珀酸酐、1,2-乙烷二磺酸酐以及2-磺基苯甲酸酐等。腈化合物的具体例子是琥珀腈等。异氰酸酯化合物的具体例子是六亚甲基二异氰酸酯等。

[0192] [正极端子以及负极端子]

[0193] 如图4所示,正极端子31电连接至正极21,更具体而言,电连接至正极集电体21A。在电池元件20中,如上所述,由于正极21以及负极22隔着隔膜23交替层叠,因此该电池元件20包含多个正极21。由此,二次电池具备多个正极端子31。

[0194] 正极端子31包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的种类没有特别限定。具体而言,正极端子31包含与正极集电体21A的形成材料相同的材料。

[0195] 在此,如上所述,由于正极集电体21A的突出部分作为正极端子31发挥功能,因此该正极端子31与正极集电体21A物理地一体化。这是因为,由于正极集电体21A与正极端子31的连接电阻降低,因此二次电池整体的电阻降低。

[0196] 多个正极端子31如后所述,使用焊接法等的接合法相互接合,因此如图2所示,形成一根引线状的接合部31Z。

[0197] 如图5所示,负极端子32电连接至负极22,更具体而言,电连接至负极集电体22A。在电池元件20中,如上所述,由于正极21以及负极22隔着隔膜23交替层叠,因此该电池元件20包含多个负极22。由此,二次电池具备多个负极端子32。

[0198] 负极端子32包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的种类没有特别限定。具体而言,负极端子32包含与负极集电体22A的形成材料相同的材料。

[0199] 在此,如上所述,由于负极集电体22A的突出部分作为负极端子32发挥功能,因此该负极端子32与负极集电体22A物理地一体化。这是因为,由于负极集电体22A与负极端子32的连接电阻降低,因此二次电池整体的电阻降低。

[0200] 多个负极端子32如后所述,使用焊接法等接合法而相互接合,因此如图2所示,形成一根引线状的接合部32Z。

[0201] [正极引线以及负极引线]

[0202] 如图2所示,正极引线41连接至接合部31Z,并引出至外包装膜10的外部。该正极引线41包含金属材料等导电性材料,具体而言,包含与正极集电体21A的形成材料相同的材料。正极引线41的形状没有特别限定,具体而言,是薄板状以及网眼状等中的任一个。

[0203] 如图2所示,负极引线42连接至接合部32Z,并引出至外包装膜10的外部。该负极引线42包含金属材料等导电性材料,具体而言,包含与负极集电体22A的形成材料相同的材料。需要说明的是,负极引线42的引出方向与正极引线41的引出方向相同。另外,关于负极引线42的形状的详细情况与关于正极引线41的形状的详细情况相同。

[0204] [密封膜]

[0205] 密封膜51插入到外包装膜10与正极引线41之间,并且密封膜52插入到外包装膜10与负极引线42之间。另外,也可以省略密封膜51、52中的一方或双方。

[0206] 该密封膜51是防止外部气体等侵入外包装膜10的内部的密封部件。需要说明的是,密封膜51包含相对于正极引线41具有紧贴性的聚烯烃等高分子化合物,该高分子化合物的具体例子是聚丙烯等。

[0207] 密封膜52的构成与密封膜51的构成相同,不同之处在于密封膜52是相对于负极引线42具有紧贴性的密封部件。即,密封膜52包含相对于负极引线42具有紧贴性的聚烯烃等高分子化合物。

[0208] <2-2.动作>

[0209] 该二次电池如以下说明那样动作。

[0210] 在充电时,在电池元件20中,锂从正极21脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到负极22中。另一方面,在放电时,在电池元件20中,锂从负极22脱嵌,并且该锂经由电解液嵌入到正极21中。在这些充电时以及放电时,锂以离子状态被嵌入以及脱嵌。

[0211] <2-3.制造方法>

[0212] 为了说明二次电池的制造方法,图6示出了与图2对应的立体构成。另外,在图6中,示出了用于制作该电池元件20的层叠体20Z来代替电池元件20。需要说明的是,关于层叠体20Z的详细情况将在下文叙述。

[0213] 在制造二次电池的情况下,在通过以下说明的一例的步骤分别制作正极21以及负极22并且制备了电解液之后,使用该正极21、负极22以及电解液组装二次电池,并且对该二次电池进行稳定化处理。以下,随时参照已经说明的图1~图5。

[0214] [正极的制作]

[0215] 首先,将正极活性物质、正极粘结剂以及正极导电剂相互混合而成的混合物(正极合剂)投入到溶剂中,由此制备糊剂状的正极合剂浆料。该溶剂可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。接下来,在正极端子31被一体化的正极集电体21A的两面(除正极端子31之外。)上涂布正极合剂浆料,由此形成正极活性物质层21B。最后,使用辊压机等对正极活性物质层21B进行压缩成型。在该情况下,可以加热正极活性物质层21B,也可以重复多次压缩成型。由此,在正极集电体21A的两面上形成正极活性物质层21B,从而制作正极21。

[0216] [负极的制作]

[0217] 通过与上述的负极100的制作步骤相同的步骤形成负极22。具体而言,首先,将负极活性物质、碳酸碱金属化合物、镁化合物以及负极粘结剂相互混合而成的混合物(负极合剂)投入到溶剂中,由此制备糊剂状的负极合剂浆料。接下来,在负极端子32被一体化的负极集电体22A的两面(除负极端子32之外。)上涂布负极合剂浆料,由此形成负极活性物质层22B。最后,对负极活性物质层22B进行压缩成型。由此,在负极集电体22A的两面上形成负极活性物质层22B,从而制作负极22。

[0218] [电解液的制备]

[0219] 将电解质盐投入到溶剂中。由此,电解质盐分散或溶解在溶剂中,从而制备电解液。

[0220] [二次电池的组装]

[0221] 首先,如图6所示,使正极21以及负极22隔着隔膜23交替层叠,由此制作层叠体20Z。该层叠体20Z具有与电池元件20的构成相同的构成,不同之处在于,正极21、负极22以及隔膜23均未浸渍有电解液。

[0222] 接下来,通过使用焊接法等接合法使多个正极端子31相互接合,由此形成接合部31Z,然后使用焊接法等接合法,使正极引线41连接至接合部31Z。另外,使用焊接法等接合法使多个负极端子32相互接合,由此形成接合部32Z,然后使用焊接法等接合法,使负极引线42连接至接合部32Z。

[0223] 接下来,在将层叠体20Z收容在凹陷部10U的内部之后,折叠外包装膜10(熔接层/金属层/表面保护层),由此使该外包装膜10彼此相互对置。接下来,使用热熔接法等粘接法,使相互对置的熔接层中的两个边的外周缘部彼此相互粘接,由此将层叠体20Z收纳于袋

状的外包装膜10的内部。

[0224] 最后,在将电解液注入到袋状的外包装膜10的内部之后,使用热熔接法等粘接法使相互对置的熔接层中的剩余的一个边的外周缘部彼此相互粘接。在该情况下,将密封膜51插入到外包装膜10与正极引线41之间,并且将密封膜52插入到外包装膜10与负极引线42之间。

[0225] 由此,在层叠体20Z中浸渍电解液,从而制作作为层叠电极体的电池元件20。由此,在袋状的外包装膜10的内部封入电池元件20,从而组装成二次电池。

[0226] [二次电池的稳定化]

[0227] 使组装后的二次电池充放电。环境温度、充放电次数(循环数)以及充放电条件等各种条件能够任意地设定。由此,在正极21以及负极22各自的表面上形成覆膜,从而使二次电池的状态电化学稳定化。由此,完成二次电池。

[0228] <2-4.作用以及效果>

[0229] 根据该二次电池,负极22具有与负极100的构成相同的构成,因此由于上述的理由,能够得到优异的电池特性。

[0230] 特别是,如果二次电池是锂离子二次电池,则利用锂的嵌入脱嵌可以稳定地得到充分的电池容量,因此能够得到更高的效果。

[0231] 除此以外的关于二次电池的其他作用以及效果与关于负极100的其他作用以及效果相同。

[0232] <3.变形例>

[0233] 如以下说明的那样,上述的负极100以及二次电池各自的构成能够适当变更。另外,以下说明的一系列的变形例中的任意两种以上也可以相互组合。

[0234] [变形例1]

[0235] 在图4中,由于正极集电体21A的突出部分也用作正极端子31,因此该正极端子31与正极集电体21A物理地一体化。然而,也可以是,由于正极端子31从正极集电体21A物理地分离,因此与该正极集电体21A分体化。在该情况下,也可以使用焊接法等接合法将正极端子31连接至正极集电体21A。

[0236] 在该情况下,由于正极端子31与正极21电连接,因此也能够得到相同的效果。另外,为了随着连接电阻的降低而使二次电池整体的电阻降低,正极端子31优选与正极集电体21A物理地一体化。

[0237] 同样地,在图5中,由于负极集电体22A的突出部分也用作负极端子32,因此该负极端子32与负极集电体22A物理地一体化。然而,也可以是,由于负极端子32从负极集电体22A物理地分离,因此与该负极集电体22A分体化。在该情况下,也可以使用焊接法等接合法将负极端子32连接至负极集电体22A。

[0238] 在该情况下,由于负极端子32与负极22电连接,因此也能够得到相同的效果。另外,为了随着连接电阻的降低而使二次电池整体的电阻降低,负极端子32优选与负极集电体22A物理地一体化。

[0239] [变形例2]

[0240] 在图2中,使用了作为层叠电极体的电池元件20。然而,虽然在此没有具体图示,但是也可以使用作为卷绕电极体的电池元件。在该情况下,正极21具有带状的结构,正极端子

31电连接至正极集电体21A,并且负极22具有带状的结构,负极端子32电连接至负极集电体22A。由此,正极21以及负极22隔着隔膜23相互对置地卷绕。需要说明的是,正极端子31的数量可以仅为一个,也可以为两个以上。负极端子32的数量也同样可以仅为一个,也可以为两个以上。

[0241] 在该情况下,由于二次电池能够利用电池元件20充放电,因此能够得到相同的效果。

[0242] [变形例3]

[0243] 使用了作为多孔质膜的隔膜23。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用包括高分子化合物层的层叠型的隔膜。

[0244] 具体而言,层叠型的隔膜包括具有一对面的多孔质膜和设置在该多孔质膜的单面或两面上的高分子化合物层。这是因为由于隔膜对于正极21以及负极22的每一个的紧贴性提高,因此可以抑制电池元件20的位置偏移。由此,即使发生电解液的分解反应等副反应,也可以抑制二次电池的膨胀。高分子化合物层包含聚偏氟乙烯等高分子化合物。这是因为可以得到优异的物理强度以及优异的电化学稳定性。

[0245] 需要说明的是,多孔质膜以及高分子化合物层中的一方或双方可以包含多个绝缘性粒子中的任意一种或两种以上。这是因为在二次电池发热时多个绝缘性粒子促进散热,因此该二次电池的安全性(耐热性)提高。绝缘性粒子包含无机材料以及树脂材料等绝缘性材料中的任意一种或两种以上。无机材料的具体例子是氧化铝、氮化铝、勃姆石、氧化硅、氧化钛、氧化镁以及氧化锆等。树脂材料的具体例子是丙烯酸树脂以及苯乙烯树脂等。

[0246] 在制作层叠型的隔膜的情况下,制备了包含高分子化合物以及溶剂等的前体溶液,然后将前体溶液涂布在多孔质膜的单面或两面上。在该情况下,根据需要,也可以在前体溶液中添加多个绝缘性粒子。

[0247] 在使用了该层叠型的隔膜的情况下,锂离子也能够在正极21与负极22之间移动,因此能够得到相同的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于二次电池的安全性提高,因此能够得到更高的效果。

[0248] [变形例4]

[0249] 使用了作为液状的电解质的电解液。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以使用作为凝胶状电解质的电解质层。

[0250] 在使用了电解质层的电池元件20中,正极21以及负极22隔着隔膜23以及电解质层交替层叠。该电解质层介于正极21与隔膜23之间,并且介于负极22与隔膜23之间。

[0251] 具体而言,电解质层包含电解液以及高分子化合物,该电解液由高分子化合物保持。这是因为可以防止电解液的漏液。电解液的构成如上所述。高分子化合物包含聚偏氟乙烯等。在形成电解质层的情况下,制备了包含电解液、高分子化合物以及溶剂等的前体溶液,然后将前体溶液涂布在正极21以及负极22的每一个的单面或两面上。

[0252] 在使用了该电解质层的情况下,锂离子也能够经由电解质层在正极21与负极22之间移动,因此能够得到相同的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于可以防止电解液的漏液,因此能够得到更高的效果。

[0253] <4.二次电池的用途>

[0254] 二次电池的用途(应用例)没有特别限定。在电子设备以及电动车辆等中,用作电

源的二次电池可以是主电源,也可以是辅助电源。主电源是指优先使用的电源,与有无其他电源无关。辅助电源可以是代替主电源而使用的电源,也可以是从主电源切换的电源。

[0255] 二次电池的用途的具体例子如下所述。摄像机、数码静态相机、移动电话、笔记本电脑、立体声耳机、便携式收音机以及便携式信息终端等电子设备;备用电源以及存储卡等存储用装置;电钻以及电锯等电动工具;搭载于电子设备等的电池包;起搏器以及助听器等医用电子设备;电动汽车(包括混合动力汽车。)等电动车辆;防备紧急情况等而预先蓄积电力的家用或工业用电池系统等电力存储系统。在这些用途中,可以使用一个二次电池,也可以使用多个二次电池。

[0256] 电池包可以使用单电池,也可以使用电池组。电动车辆是使用二次电池作为驱动用电源而行驶的车辆,也可以是同时具备该二次电池以外的其他驱动源的混合动力汽车。在家用的电力存储系统中,能够利用蓄积在作为电力存储源的二次电池中的电力来使用家用的电气产品等。

[0257] 在此,关于二次电池的应用例的一例具体进行说明。以下说明的应用例的构成仅是一例,因此能够适当变更。

[0258] 图7示出了电池包的模块构成。在此说明的电池包是使用了一个二次电池的电池包(所谓的软包),搭载在以智能手机为代表的电子设备等中。

[0259] 如图7所示,该电池包具备电源71和电路基板72。该电路基板72与电源71连接,并且包括正极端子73、负极端子74以及温度检测端子75。

[0260] 电源71包括一个二次电池。在该二次电池中,正极引线连接至正极端子73,并且负极引线连接至负极端子74。该电源71能够经由正极端子73以及负极端子74与外部连接,因此能够进行充放电。电路基板72包括控制部76、开关77、热敏电阻元件(PTC元件)78和温度检测部79。另外,也可以省略PTC元件78。

[0261] 控制部76包括中央运算处理装置(CPU)以及存储器等,控制电池包整体的动作。该控制部76根据需要进行电源71的使用状态的检测以及控制。

[0262] 需要说明的是,控制部76在电源71(二次电池)的电压达到过充电检测电压或过放电检测电压时,通过切断开关77,使充电电流不流过电源71的电流路径。过充电检测电压没有特别限定,具体而言为4.20V±0.05V,并且过放电检测电压没有特别限定,具体而言为2.40V±0.1V。

[0263] 开关77包括充电控制开关、放电控制开关、充电用二极管以及放电用二极管等,根据控制部76的指示来切换电源71与外部设备的连接的有无。该开关77包含使用了金属氧化物半导体的场效应晶体管(MOSFET)等,充放电电流基于开关77的导通电阻来检测。

[0264] 温度检测部79包括热敏电阻等温度检测元件。该温度检测部79使用温度检测端子75测定电源71的温度,并且将该温度的测定结果输出到控制部76。由温度检测部79测定的温度的测定结果用于在异常发热时控制部76进行充放电控制的情况以及在计算剩余容量时控制部76进行修正处理的情况等。

[0265] 实施例

[0266] 关于本技术的实施例进行说明。

[0267] <实施例1~17以及比较例1~3>

[0268] 如以下说明的那样,在制造二次电池之后,评价了该二次电池的电池特性。

[0269] [二次电池的制造]

[0270] 通过以下的步骤制造了图2~图5所示的二次电池(层压膜型的锂离子二次电池)。

[0271] (正极的制作)

[0272] 首先,使94质量份的正极活性物质(作为含锂化合物(氧化物)的$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$)、3质量份的正极粘结剂(聚偏氟乙烯)和3质量份的正极导电剂(作为无定形性碳粉的科琴黑)相互混合,由此制成正极合剂。接下来,将正极合剂投入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该有机溶剂,由此制备了糊剂状的正极合剂浆料。接下来,使用涂布装置,在与正极端子31一体化的正极集电体21A(厚度=20μm的铝箔)的两面(除正极端子31之外。)上涂布正极合剂浆料,然后使该正极合剂浆料干燥,由此形成了正极活性物质层21B。最后,使用辊压机对正极活性物质层21B进行了压缩成型。由此,制作了正极21。

[0273] (负极的制作)

[0274] 首先,使60质量份的负极活性物质(作为碳材料的人造石墨)、30质量份的负极活性物质(作为含硅材料的氧化硅(SiO_x))和10质量份的负极粘结剂(丁苯橡胶)相互混合,由此制成负极合剂。接下来,将负极合剂投入到溶剂(作为有机溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮)中,然后搅拌该有机溶剂,由此制备了糊剂状的负极合剂浆料。

[0275] 接下来,在负极合剂浆料中添加碳酸碱金属化合物以及镁化合物,由此搅拌了该负极合剂浆料。

[0276] 作为碳酸碱金属化合物,使用了碳酸锂(Li_2CO_3)、第一碳酸碱金属化合物和第二碳酸碱金属化合物。作为第一碳酸碱金属化合物,使用了甲基碳酸锂盐(LMC)、乙基碳酸锂盐(LEC)和丙基碳酸锂盐(LPC)。作为第二碳酸碱金属化合物,使用了亚乙基二碳酸二锂盐(LEDC)和亚丙基二碳酸二锂盐(LPDC)。

[0277] 作为镁化合物,使用了氟化镁(MgF_2)、氧化镁(MgO)、氮化镁(Mg_3N_2)和碳酸镁($MgCO_3$)。

[0278] 在此,作为第二碳酸碱金属化合物的合成方法的一例,具体说明亚乙基二碳酸二锂盐的合成方法。在合成亚乙基二碳酸二锂盐的情况下,使有机溶剂(碳酸亚乙酯)和萘二甲酸锂的四氢呋喃溶液相互混合,然后放置该混合物(放置时间=1天)。由此,使碳酸亚乙酯和萘二甲酸锂相互反应,由此合成了亚乙基二碳酸二锂盐。

[0279] 接下来,使用涂布装置,将负极合剂浆料涂布在与负极端子32一体化的负极集电体22A(厚度=15μm的铜箔)的两面(除负极端子32之外。)上,然后使该负极合剂浆料干燥,由此形成了负极活性物质层22B。最后,使用辊压机对负极活性物质层22B进行了压缩成型。由此,制作了负极22。

[0280] 需要说明的是,为了进行比较,除了不使用碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方以外,通过相同的步骤制作了负极22。另外,为了进行比较,除了仅使用了碳酸碱金属化合物以及镁化合物中的任一方以外,通过相同的步骤制作了负极22。

[0281] (电解液的制备)

[0282] 首先,将电解质盐($LiPF_6$)投入到溶剂中,然后搅拌了该溶剂。作为溶剂,使用了作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯、作为链状碳酸酯的碳酸二甲酯以及碳酸甲乙酯、和作为氟代环状碳酸酯的单氟碳酸亚乙酯的混合物。溶剂的组成(质量比)为碳酸亚乙

酯:碳酸亚丙酯:碳酸二甲酯:碳酸甲乙酯:单氟碳酸亚乙酯=27.5:5:60:5:2.5。电解质盐的含量相对于溶剂为1.5mol/kg。

[0283] (二次电池的组装)

[0284] 首先,使正极21以及负极22隔着隔膜23(厚度=15μm的微孔聚乙烯膜)相互层叠,由此制作了层叠体20Z。

[0285] 接下来,将多个正极端子31相互焊接,由此形成了接合部31Z,然后将正极引线41(铝箔)焊接至该接合部31Z。另外,将多个负极端子32相互焊接,由此形成了接合部32Z,然后将负极引线42(铜箔)焊接至该接合部32Z。

[0286] 接下来,以夹着收容于凹陷部10U的层叠体20Z的方式折叠外包装膜10(熔接层/金属层/表面保护层),然后使该熔接层中的两个边的外周缘部彼此相互热熔接,由此将层叠体20Z收纳于袋状的外包装膜10的内部。作为外包装膜10,使用了从内侧依次层叠有熔接层(厚度=30μm的聚丙烯膜)、金属层(厚度=40μm的铝箔)、表面保护层(厚度=25μm的尼龙膜)的铝层压膜。

[0287] 最后,在袋状的外包装膜10的内部注入电解液之后,在减压环境中使熔接层中的剩余的一个边的外周缘部彼此相互热熔接。在该情况下,将密封膜51(厚度=5μm的聚丙烯膜)插入到外包装膜10和正极引线41之间,并且将密封膜52(厚度=5μm的聚丙烯膜)插入到外包装膜10与负极引线42之间。由此,电解液浸渍在层叠体20Z中,从而制成作为层叠电极体的电池元件20。

[0288] 因此,电池元件20被封入外包装膜10的内部,从而组装成二次电池。

[0289] 在二次电池完成后,计算负极活性物质层120中的碳酸碱金属化合物的含量(重量%)和负极活性物质层120中的镁化合物的含量(重量%),结果如表1所示。需要说明的是,关于计算步骤的详细情况如上所述。

[0290] (二次电池的稳定化)

[0291] 在常温环境中(温度=25℃)使二次电池充放电1个循环。在充电时,以0.1C的电流进行恒流充电直至电压达到4.2V,然后以该4.2V的电压进行恒压充电直至电流达到0.05C。在放电时,以0.1C的电流进行恒流放电直至电压达到2.5V。0.1C是指将电池容量(理论容量)在10小时内完全放电的电流值,0.05C是指将电池容量在20小时内完全放电的电流值。

[0292] 由此,由于在正极21以及负极22各自的表面上形成了覆膜,因此二次电池的状态电化学稳定化。因此,完成了层压膜型的二次电池。

[0293] [电池特性的评价]

[0294] 作为电池特性,评价了循环特性,得到表1所示的结果。

[0295] 在评价循环特性的情况下,首先,在低温环境中(温度=5℃)放置二次电池(放置时间=3小时)。接下来,通过在相同环境中使二次电池进行充放电,由此测定了放电容量(第1个循环的放电容量)。

[0296] 接下来,在相同环境中,使二次电池反复进行充放电直至循环总数达到300个循环,由此测定了放电容量(第300个循环的放电容量)。

[0297] 最后,基于容量维持率(%)=(第300个循环的放电容量/第1个循环的放电容量)×100这一计算公式,计算出作为用于评价循环特性的指标的容量维持率。

[0298] 在充电时,以3mA/cm^2的电流密度进行恒流充电直至电压达到4.2V,然后以该4.2V

的电压进行恒压充电直至电流密度达到0.7mA/cm^2。在放电时,以3mA/cm^2的电流密度进行恒流放电直至电压达到3.0V。

[0299] [表1]

表1

	碳酸碱金属化合物		镁化合物		容量维持率(%)
	种类	含量(重量%)	种类	含量(重量%)	
实施例1	Li_2CO_3	0.6	MgO	1	69
实施例2	LMC	0.6	MgO	1	72
实施例3	LEC	0.6	MgO	1	70
实施例4	LPC	0.6	MgO	1	52
实施例5	LEDC	0.2	MgO	1	68
实施例6	LEDC	0.5	MgO	1	75
实施例7	LEDC	0.6	MgO	1	81
实施例8	LEDC	0.8	MgO	1	61
实施例9	LPDC	0.6	MgO	1	45
实施例10	LEDC	0.6	MgO	0.01	41
实施例11	LEDC	0.6	MgO	0.05	54
实施例12	LEDC	0.6	MgO	0.5	73
实施例13	LEDC	0.6	MgO	2	79
实施例14	LEDC	0.6	MgO	5	71
实施例15	LEDC	0.6	MgF_2	1	77
实施例16	LEDC	0.6	Mg_3N_2	1	74
实施例17	LEDC	0.6	$MgCo_3$	1	73
比较例1	—	—	—	—	19
比较例2	LEDC	0.6	—	—	25
比较例3	—	—	MgO	1	37

[0300]

[考察]

[0301] 如表1所示,容量维持率根据负极22的构成大幅变动。

[0302] 以下,将负极活性物质层22B不包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方的情况下(比较例1)的容量维持率作为比较基准。

[0303] 具体而言,在负极活性物质层22B仅包含碳酸碱金属化合物的情况下(比较例2),容量维持率略微增加。另外,在负极活性物质层22B仅包含镁化合物的情况下(比较例3),容量维持率也同样地略微增加。由此,可以预期,即使负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方,容量维持率也仅略微增加。

[0304] 然而,在负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方的情况下

(实施例1~17),得到了与上述的预期相反的结果。即,当负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方时,容量维持率显著增加。

[0305] 在此,关于与上述的预期相反的结果详细地进行说明。

[0306] 首先,在负极活性物质层22B仅包含碳酸碱金属化合物的情况下(比较例2),容量维持率的增加率为约31.6%。另外,在负极活性物质层22B仅包含镁化合物的情况下(比较例3),容量维持率的增加率为约94.7%。因此,当负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方时,容量维持率的增加率预期成为约126.3%(=31.6%+94.7%)。该增加率(=约126.3%)是超过100%的值,因此乍一看认为是充分的值,但考虑到尽可能提高循环特性,还是不充分的值。

[0307] 与此相对,实际验证发现,在负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方的情况下(实施例7),容量维持率的增加率为约326.3%。该增加率(=约326.3%)是相当于上述的预期的增加率(=约126.3%)的约2.5倍的值,是与该预期相反的显著高的值,因此在考虑尽可能改善循环特性时,该增加率是充分的值。

[0308] 特别是,当负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方时,容量维持率显著增加这一有利倾向,是不经过实际验证就不能简单地导出的特别倾向。

[0309] 在负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物双方的情况下(实施例1~17),特别是,得到了以下说明的倾向。第一,即使变更碳酸碱金属化合物的种类(碳酸锂、第一碳酸碱金属化合物以及第二碳酸碱金属化合物),也可以得到高容量维持率。第二,即使变更镁化合物的种类,也可以得到高容量维持率。第三,当负极活性物质层22B中的碳酸碱金属化合物含量为0.2重量%~0.8重量%时,得到了高容量维持率。第四,当负极活性物质层22B中的镁化合物的含量为0.01重量%~5重量%时,得到了高容量维持率。

[0310] [总结]

[0311] 根据表1所示的结果,当负极22的负极活性物质层22B包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物时,得到了高容量维持率。因此,由于改善了循环特性,因此在二次电池中能够得到优异的电池特性。

[0312] 以上,列举一个实施方式以及实施例关于本技术进行了说明,但该本技术的构成并不限定于一个实施方式以及实施例中说明的构成,因此能够进行各种变形。

[0313] 具体而言,关于二次电池的电池结构是层压膜型的情况进行了说明。然而,由于二次电池的电池结构没有特别限定,因此可以是圆筒型、方型、硬币型以及纽扣型等其他电池结构。

[0314] 另外,关于电池元件的元件结构是层叠型以及卷绕型的情况进行了说明。然而,电池元件的元件结构没有特别限定,因此也可以是反复折叠型等其他元件结构。在该反复折叠型中,正极以及负极隔着隔膜相互对置地折叠成Z字形。

[0315] 此外,虽然关于电极反应物质是锂的情况进行了说明,但该电极反应物质没有特别限定。具体而言,如上所述,电极反应物质可以是钠以及钾等其他碱金属,也可以是铍、镁以及钙等碱土类金属。此外,电极反应物质也可以是铝等其他轻金属。

[0316] 本说明书中记载的效果仅是示例,因此本技术的效果并不限定于本说明书中记载的效果。因此,关于本技术也可以得到其他效果。

[0317] 需要说明的是,本技术也能够采用以下的构成。

[0318] ＜1＞一种二次电池,具备:

[0319] 正极;

[0320] 负极,包括负极活性物质层;以及

[0321] 电解液,

[0322] 所述负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,

[0323] 所述碳酸碱金属化合物具有碳酸键(-OC(=O)O-),并且含有碱金属元素作为构成元素,

[0324] 所述镁化合物含有镁作为构成元素。

[0325] ＜2＞根据＜1＞所述的二次电池,

[0326] 所述碳酸碱金属化合物包含碳酸锂(Li_2CO_3)、由式(1)表示化合物以及由式(2)表示的化合物中的至少一种。

[0327] R1-OC(=O)O-M1…(1)

[0328] (R1是烷基。M1是碱金属元素。)

[0329] M2-OC(=O)O-R2-OC(=O)O-M3…(2)

[0330] (R2是亚烷基。M2以及M3分别是碱金属元素。)

[0331] ＜3＞根据＜2＞所述的二次电池,

[0332] 在所述式(1)中,所述碱金属元素是锂,

[0333] 在所述式(2)中,所述碱金属元素是锂。

[0334] ＜4＞根据(1)至(3)中任一项所述的二次电池,

[0335] 所述镁化合物包含氟化镁、氧化镁、氮化镁以及碳酸镁中的至少一种。

[0336] ＜5＞根据(1)至(4)中任一项所述的二次电池,

[0337] 所述负极活性物质层中的所述碳酸碱金属化合物的含量为0.2重量%以上且0.8重量%以下。

[0338] ＜6＞根据＜1＞至＜5＞中任一项所述的二次电池,

[0339] 所述负极活性物质层中的所述镁化合物的含量为0.01重量%以上且5重量%以下。

[0340] ＜7＞根据＜1＞至＜6＞中任一项所述的二次电池,

[0341] 所述负极活性物质层包含负极活性物质,

[0342] 所述负极活性物质包含碳材料以及含硅材料。

[0343] ＜8＞根据＜1＞至＜7＞中任一项所述的二次电池,

[0344] 所述二次电池是锂离子二次电池。

[0345] ＜9＞一种二次电池用负极,

[0346] 具备负极活性物质层,

[0347] 所述负极活性物质层包含碳酸碱金属化合物以及镁化合物,

[0348] 所述碳酸碱金属化合物具有碳酸键(-OC(=O)O-),并且含有碱金属元素作为构成元素,

[0349] 所述镁化合物含有镁作为构成元素。

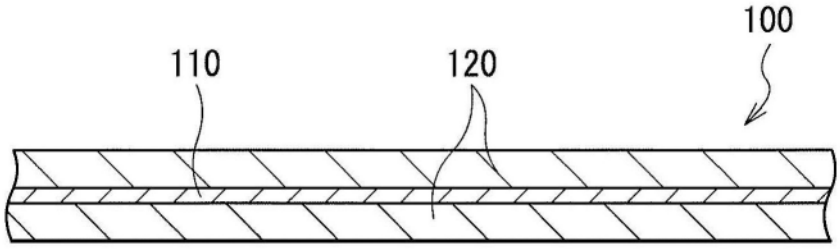


图1

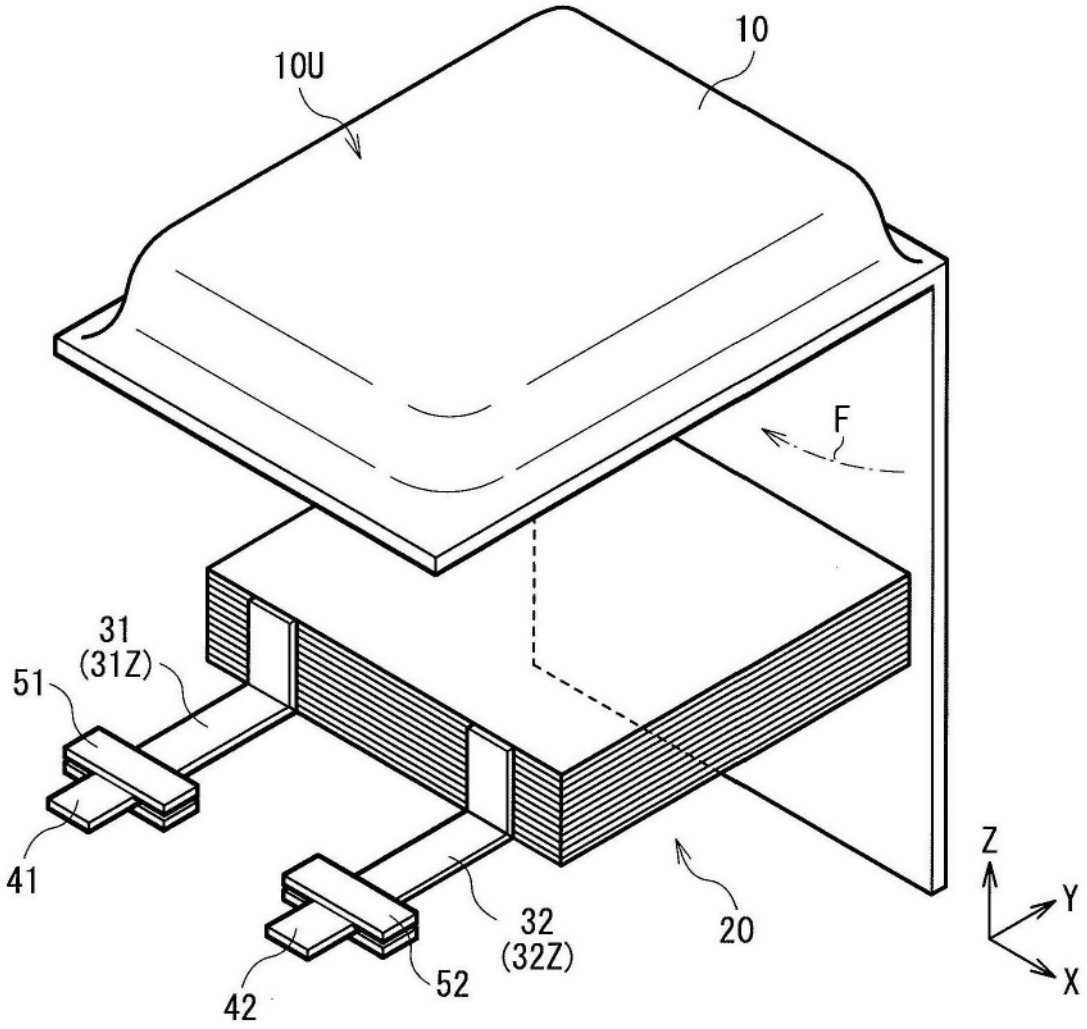


图2

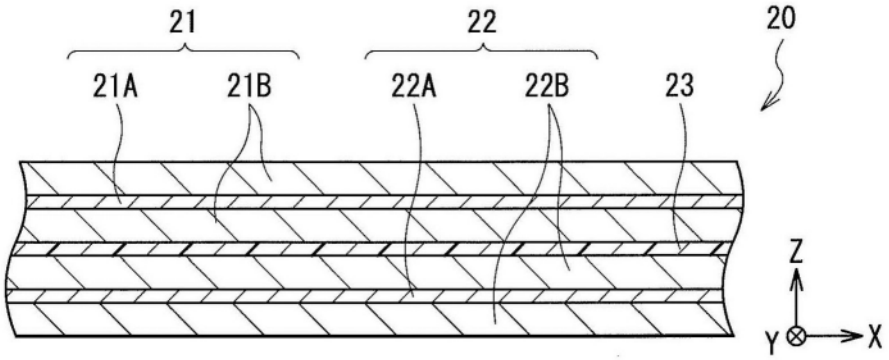

21
22
20
21A
21B
22A
22B
23
Z
Y
X

图3

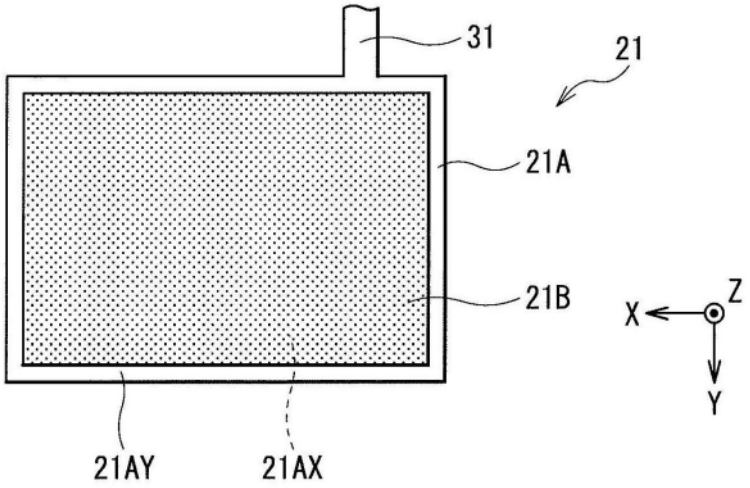

31
21
21A
21B
Z
X
Y
21AY
21AX

图4

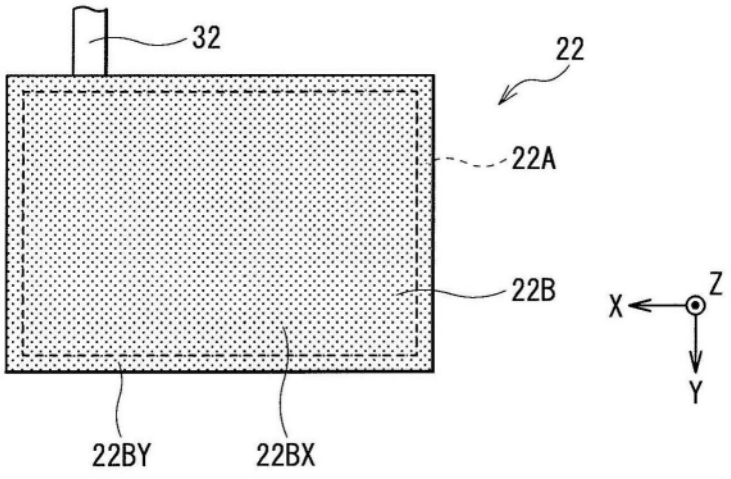

32
22
22A
22B
Z
X
Y
22BY
22BX

图5

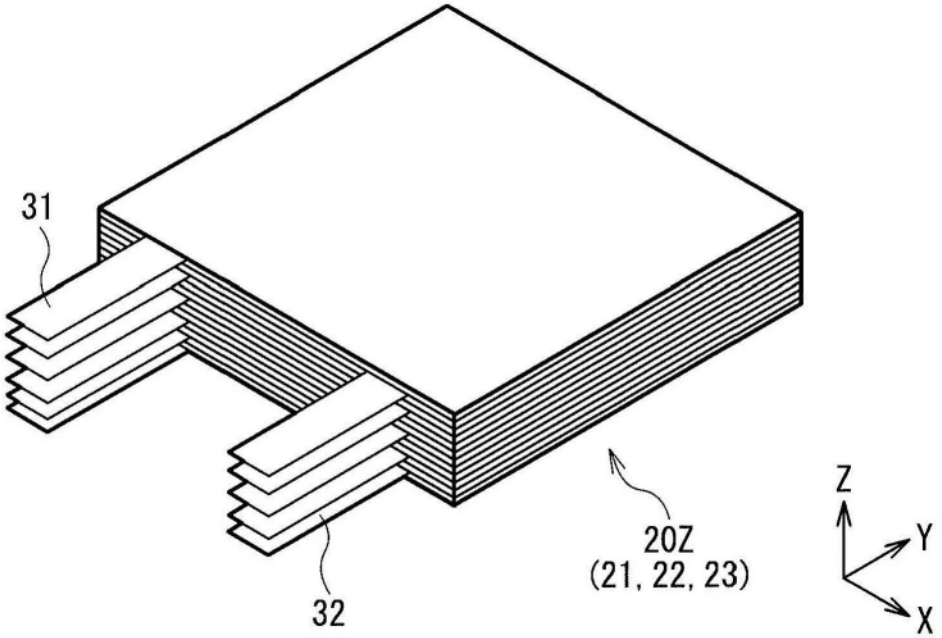

31
32
20Z
(21, 22, 23)
Z
Y
X

图6

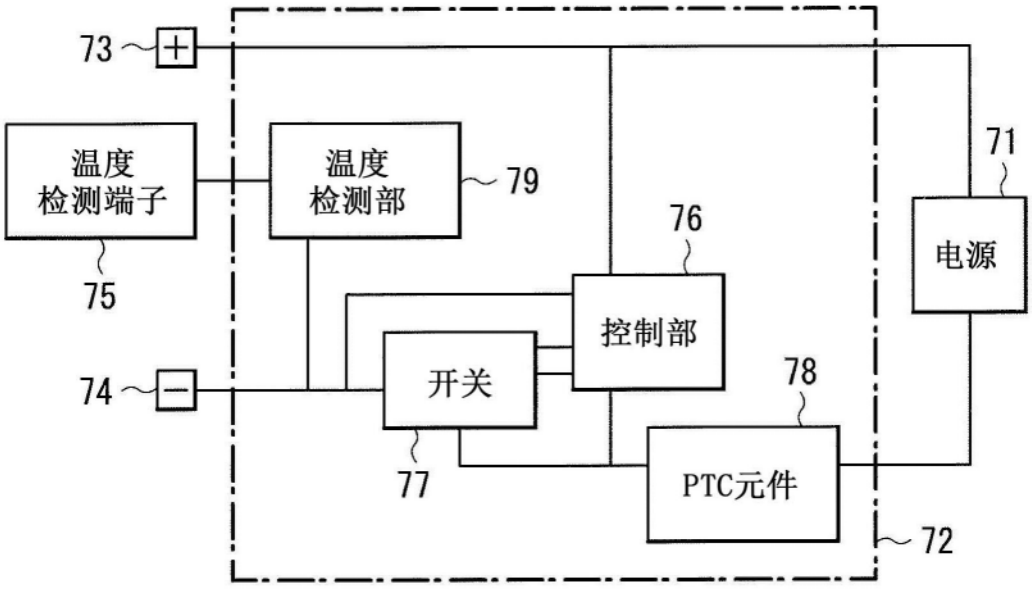

73
+
温度
检测端子
75
温度
检测部
79
71
电源
76
控制部
开关
74
−
77
78
PTC元件
72

图7