(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120019518 A
(43)申请公布日 2025.05.16

(21)申请号 202380072094.0
(22)申请日 2023.10.03
(30)优先权数据
2022-170058 2022.10.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/036005 2023.10.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/090148 JA 2024.05.02
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 奥野幸穗 佐藤阳祐 坂田基浩
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 4/583(2006.01)

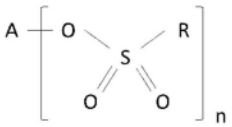
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

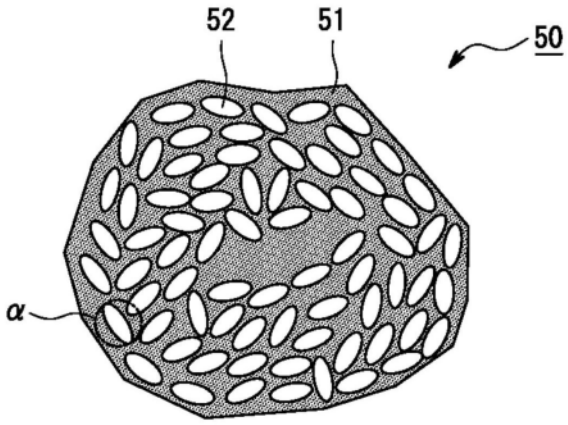
非水电解质二次电池

(57)摘要

作为实施方式的一例的非水电解质二次电池中,正极包含含锂过渡金属复合氧化物和存在于该复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物。磺酸化合物为式(I)所示的化合物。式中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。负极包含含硅材料(50)。含硅材料(50)包含离子传导相(51)和分散在离子传导相(50)中的Si相(52),Si相(52)的尺寸为110nm以下。



(I)

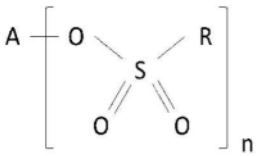


CN 120019518 A

1.一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极、以及非水电解质,

所述正极包含含锂过渡金属复合氧化物和存在于该复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物,

所述磺酸化合物为式(I)所示的化合物,



(I)

式(I)中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2,

所述负极包含含硅材料,

所述含硅材料包含离子传导相和分散在所述离子传导相中的Si相,所述Si相的尺寸为110nm以下。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述磺酸化合物相对于所述含锂过渡金属复合氧化物以0.1质量%以上且1.0质量%以下的量存在。

3.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,式(I)的A为Li或Na。

4.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,式(I)的R为碳数3以下的烷基。

5.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述含锂过渡金属复合氧化物具有层状岩盐结构。

6.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极包含碳材料和所述含硅材料作为负极活性物质。

7.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述离子传导相为选自由硅酸盐相、碳相、硅化物相和氧化硅相组成的组中的至少1种。

8.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述Si相的尺寸为1nm以上且50nm以下。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中提出了:在以$Li_4Ti_5O_{12}$作为主要成分的钛酸锂的颗粒表面形成有包含磺酸锂盐化合物的表面层的活性物质。专利文献1中记载了:通过在负极活性物质中使用该活性物质,从而能够抑制电池在充电保存前后的电阻变化。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

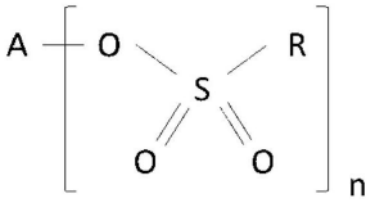
[0005] 专利文献1:日本特开2018-6164号公报

发明内容

[0006] 非水电解质二次电池中,确保高容量的同时改善输出特性和循环特性是重要的课题。包括专利文献1在内的现有技术无法充分应对这样的课题,改良的余地仍很大。

[0007] 本公开的非水电解质二次电池具备:正极、负极、以及非水电解质,正极包含含锂过渡金属复合氧化物和存在于该复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物,磺酸化合物为式(I)所示的化合物,

[0008] [化学式1]

[0009] 

(I)

[0010] 式(I)中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。负极包含含硅材料。含硅材料包含离子传导相和分散在离子传导相中的Si相,Si相的尺寸为110nm以下。

[0011] 本公开的非水电解质二次电池为高容量、且输出特性和循环特性优异。

附图说明

[0012] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的剖视图。

[0013] 图2是示出作为实施方式的一例的含硅材料的颗粒截面的图。

具体实施方式

[0014] 本发明人等的研究结果证实了:通过在作为正极活性物质使用的含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在上述式(I)所示的磺酸化合物,从而能够实现高容量且低电阻的非水电解质二次电池。认为其原因在于,通过磺酸化合物的功能使正极中的反应电阻降低,能使充放电深度变深。然而,伴随着反应电阻的降低使充放电深度变深,而产生了循环特性降低这样的新课题。认为上述循环特性降低的主要原因在于,由于充放电深度变深而负极

合剂层的膨胀收缩变大,负极合剂层中的电解液的扩散成为不充分的状态而电池反应不均匀化。

[0015] 因此,本发明人等通过使用在颗粒表面附着有特定的磺酸化合物的含锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质、同时使用分散在离子传导相中的Si相的大小为110nm以下的含硅材料作为负极活性物质,从而成功地确保高容量、且改善输出特性和循环特性。根据本公开的非水电解质二次电池,认为即使负极的充放电深度变深,负极合剂层的膨胀收缩也抑制得较小,因此改善循环特性。

[0016] 上述式(I)所示的磺酸化合物在应用于含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的情况下特异性发挥功能而使正极中的反应电阻降低,使正极的充放电深度变深。然而,仅通过将磺酸化合物应用于正极,无法实现高容量、且输出特性和循环特性优异的电池。本发明人等的研究结果可知,为了实现这样的电池,如上所述,使用特定的含硅材料作为负极活性物质是重要。通过将含硅材料的Si相的尺寸设为110nm以下,从而与使用了Si相的尺寸超过110nm的含硅材料的情况相比,特异性改善循环特性。

[0017] 以下,边参照附图,边对本公开的非水电解质二次电池的实施方式的一例详细地进行说明。需要说明的是,选择性组合以下说明的多个实施方式、变形例的各构成元件而成的构成包含在本公开的范围中。

[0018] 以下说明的实施方式中,示例出卷绕型的电极体14被收纳于有底圆筒形状的外装罐16中的圆筒形电池即非水电解质二次电池10,但电池的外壳体不限定于圆筒形的外装罐。作为本公开的非水电解质二次电池的其它实施方式,可列举出具备方形的外装罐的方形电池、具备硬币形的外装罐的硬币形电池、以及具备由包含金属层和树脂层的层压片构成的外壳体的袋型电池。另外,电极体不限定于卷绕型,也可以为将多个正极和多个负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体。

[0019] 图1是示意性示出作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的轴向截面的图。如图1所示,非水电解质二次电池10具备卷绕型的电极体14、非水电解质、以及收纳电极体14和非水电解质的外装罐16。电极体14具有正极11、负极12和分隔件13,具有隔着分隔件13将正极11和负极12卷绕成螺旋状而成的卷绕结构。外装罐16为轴向一端侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,且外装罐16的开口被封口体17堵塞。以下,为了便于说明,将电池的封口体17侧设为上、外装罐16的底部侧设为下。

[0020] 非水电解质具有离子传导性(例如,锂离子传导性)。非水电解质可以为液态的电解质(电解液),也可以为固体电解质。

[0021] 液态的电解质(电解液)包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的电解质盐。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类以及这些2种以上的混合溶剂等。作为非水溶剂的一例,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)以及它们的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有将这些溶剂的至少一部分氢用氟等卤素原子取代而成的卤素取代物(例如,氟代碳酸亚乙酯等)。作为电解质盐使用例如$LiPF_6$等锂盐。

[0022] 作为固体电解质,例如使用固体状或凝胶状的聚合物电解质、无机固体电解质等。聚合物电解质例如包含锂盐与基质聚合物,或者包含非水溶剂、锂盐与基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂而进行凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,例如使用氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。作为无机固体电解质,例如使用全固态锂离子二次电

池等中公知的材料(例如,氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质等)。

[0023] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为带状的长条体,且通过卷绕成螺旋状而在电极体14的径向上交替层叠。负极12以比正极11大一圈的尺寸形成以防止锂的析出。即,负极12以在长度方向和宽度方向上比正极11更长地形成。分隔件13以至少比正极11大一圈的尺寸形成,例如,以夹持正极11的方式配置2张。电极体14具有通过焊接等与正极11连接的正极引线20、和通过焊接等与负极12连接的负极引线21。

[0024] 在电极体14的上下分别配置有绝缘板18、19。图1所示的例子中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,负极引线21通过绝缘板19的外侧向外装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等与封口体17的内部端子板23的下表面连接,与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等与外装罐16的底部内表面连接,外装罐16成为负极端子。

[0025] 在外装罐16与封口体17之间设有垫片28,以确保电池内部的密闭性。外装罐16上形成有侧面部的一部分向内侧突出的、支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿外装罐16的圆周方向形成为环状,由其上表面支撑封口体17。封口体17通过沟槽部22和相对于封口体17被紧固的外装罐16的开口端部被固定在外装罐16的上部。

[0026] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。当电池的内压由于异常放热而上升时,下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式发生变形而断裂,从而下阀体24与上阀体26之间的电流通路被切断。当内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖27的开口部被排出。

[0027] 以下,对构成电极体14的正极11、负极12、分隔件13,特别是对构成正极11的正极活性物质和构成负极12的负极活性物质进行详细说明。

[0028] [正极]

[0029] 正极11具有正极芯体30和配置于正极芯体30上的正极合剂层31。正极芯体30可以使用铝、铝合金、不锈钢、钛等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表面的薄膜等。正极合剂层31包含正极活性物质、导电剂和粘结剂,优选设置于除了连接正极引线20的部分以外的正极芯体30的两面。正极11例如通过如下方式制作:将包含正极活性物质、导电剂和粘结剂的正极合剂浆料涂布于正极芯体30的表面,使涂膜干燥后,进行压缩而在正极芯体30的两面形成正极合剂层31,由此能够制作。

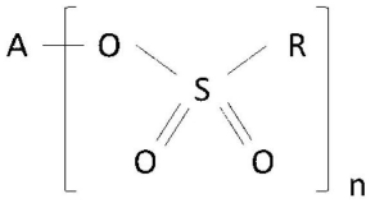
[0030] 作为正极合剂层31中包含的导电剂,可以示例出乙炔黑、科琴黑等炭黑、石墨、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维、石墨烯、金属纤维、金属粉末、导电性晶须等。导电剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0031] 作为正极合剂层31中包含的粘结剂,可以示例出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等含氟树脂;聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-异戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁二烯共聚物等烯烃系树脂;聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、聚酰胺、乙烯-丙烯酸共聚物等丙烯酸类树脂等。另外,也可以组合使用这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。导电剂和粘结剂的含有率相对于正极合剂层

31的质量分别例如为0.1质量%以上且5质量%以下。

[0032] 正极11包含含锂过渡金属复合氧化物和存在于该复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物。在颗粒表面附着有磺酸化合物的含锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质发挥作用。磺酸化合物为式(I)所示的化合物。

[0033] [化学式2]

[0034] 

(I)

[0035] 式(I)中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。

[0036] 式(I)所示的磺酸化合物(以下有时简称为“磺酸化合物”)在应用于含锂过渡金属氧化物的颗粒表面的情况下特异性起作用而降低正极11中的反应电阻,改善电池的输出特性。另外,伴随低电阻化,能够使充放电深度变深,能够实现高容量化。磺酸化合物即使为极少量,也发挥该效果,但优选相对于含锂过渡金属复合氧化物以0.01质量%以上的量存在于复合氧化物的颗粒表面。磺酸化合物的含有率相对于含锂过渡金属复合氧化物更优选0.05质量%以上,特别优选0.10质量%以上。

[0037] 磺酸化合物的含有率的上限没有特别限定,从兼顾输出特性和循环特性的观点出发,相对于含锂过渡金属复合氧化物优选2.0质量%,更优选1.5质量%,特别优选1.0质量%。磺酸化合物的适合的含有率的一例是相对于含锂过渡金属复合氧化物为0.05质量%以上且1.50质量%以下、为0.1质量%以上且1.0质量%以下、或为0.2质量%以上且0.7质量%以下。

[0038] 正极活性物质以作为在颗粒表面附着有磺酸化合物的含锂过渡金属复合氧化物的复合颗粒作为主要成分(质量比例最高的成分),也可以实质上仅由该复合颗粒构成。需要说明的是,在不有损本公开的目的的范围内,正极活性物质中也可以包含该复合颗粒以外的复合氧化物、或其它化合物。例如,作为正极活性物质的一部分,也可以包含在颗粒表面未附着磺酸化合物的复合氧化物。

[0039] 含锂过渡金属氧化物优选具有层状岩盐结构。磺酸化合物应用于层状岩盐结构的复合氧化物的情况下,上述效果变得更为显著。作为含锂过渡金属氧化物的层状岩盐结构,例如可列举出属于空间群R-3m的层状岩盐结构、属于空间群C2/m的层状岩盐结构等。其中,从高容量化、晶体结构的稳定性的观点出发,优选属于空间群R-3m的层状岩盐结构。含锂过渡金属氧化物的层状岩盐结构包含过渡金属层、Li层和氧层。

[0040] 含锂过渡金属氧化物是除了Li之外含有Ni、Co、Mn、Al等金属元素的复合氧化物。构成含锂过渡金属氧化物的金属元素例如为选自Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、Sb、W、Pb和Bi中的至少1种。其中,优选含有选自Co、Ni和Mn中的至少1种。

[0041] 从高容量化等的观点出发,含锂过渡金属氧化物相对于Li除外的金属元素的总摩尔数优选含有70摩尔%以上、更优选含有80摩尔%以上的Ni。另外,磺酸化合物的添加效果在使用Ni含有率高的含锂过渡金属氧化物的情况下更为显著。Ni的含有率相对于Li除外的

金属元素的总摩尔数可以为85摩尔％以上,可以为90摩尔％以上。Ni含有率的上限例如为95摩尔％。

[0042] 相对于Li除外的金属元素的总摩尔数,例如,Al的含有率为4摩尔％以上且15摩尔％以下,Co的含有率为1.5摩尔％以下。Al的含有率若为该范围内,则与含有率不在该范围内的情况相比,晶体结构的稳定化,有助于改善循环特性。也可以实质上未添加Co,但通过少量添加Co而有改善电池性能的倾向。另外,相对于Li除外的金属元素的总摩尔数,Mn的含有率例如为4摩尔％以上且15摩尔％以下。

[0043] 含锂过渡金属氧化物可以为通式$Li_aNi_xAl_yCo_zM1_wO_{2-b}$(式中,0.8≤a≤1.2、0.85≤x≤0.95、0.04≤y≤0.15、0≤z≤0.015、0≤w≤0.15、0≤b＜0.05、x+y+z+w＝1,M1为选自Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo和Zn中的至少1种以上的元素。)所示的复合氧化物。M1优选为Mn。

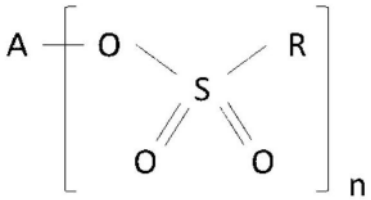
[0044] 构成含锂过渡金属复合氧化物的元素的含有率可以通过电感耦合等离子体发光光谱分析装置(ICP-AES)、电子探针显微分析仪(EPMA)、或能量色散型X射线分析装置(EDX)等进行测定。

[0045] 含锂过渡金属复合氧化物例如是多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。复合氧化物的体积基准的中值粒径(D50)没有特别限定,作为一例,为3μm以上且30μm以下、优选为5μm以上且25μm以下。复合氧化物为一次颗粒集合而成的二次颗粒的情况下,复合氧化物的D50是指二次颗粒的D50。D50是指在体积基准的粒度分布中从粒径小者起频率的累积成为50％的粒径。复合氧化物的粒度分布(负极活性物质的情况也同样)使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如,MicrotracBEL Corp.制、MT3000II)并以水作为分散介质而能够测定。

[0046] 构成含锂过渡金属复合氧化物的一次颗粒的平均粒径例如为0.05μm以上且1μm以下。一次颗粒的平均粒径通过对根据二次颗粒截面的扫描型电子显微镜(SEM)图像的解析而提取的一次颗粒的外接圆的直径进行平均化而算出。

[0047] 存在于含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物如上所述是式(I)所示的化合物。

[0048] [化学式3]

[0049] 

(I)

[0050] 式(I)中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。A优选为第1族元素。其中,更优选Li或Na,特别优选Li。

[0051] 式(I)中,R优选为烷基。烷基的碳数优选5以下,更优选3以下。从反应电阻降低等的观点出发,适合的R的一例中,碳数为3以下的烷基,其中,优选甲基。需要说明的是,在R中,与碳结合的氢的一部分也可以被氟取代。另外,式(I)的n优选为1。

[0052] 作为磺酸化合物的具体例,可列举出甲磺酸锂、乙磺酸锂、丙磺酸锂、甲磺酸钠、乙磺酸钠、甲磺酸镁、氟甲磺酸锂等。其中,优选选自由甲磺酸锂、乙磺酸锂和甲磺酸钠组成的组中的至少1种,特别优选甲磺酸锂。

[0053] 磺酸化合物例如均匀地存在于含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面整体。复合氧

化物的颗粒表面的磺酸化合物的存在可以通过傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)进行确认。在通过FT-IR而得到的红外吸收光谱中,包含甲磺酸锂的正极活性物质例如在1238cm^{-1}、1175cm^{-1}、1065cm^{-1}、785cm^{-1}附近具有吸收峰。1238cm^{-1}、1175cm^{-1}、1065cm^{-1}附近的峰是起因于源自甲磺酸锂的SO伸缩振动的峰。785cm^{-1}附近的峰是起因于源自甲磺酸锂的CS伸缩振动的峰。

[0054] 对于包含甲磺酸锂以外的磺酸化合物的正极活性物质而言,也能够由红外吸收光谱的磺酸化合物来源的吸收峰确认其存在。需要说明的是,含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物的存在也可以通过ICP、原子吸光法、X射线光电子能谱法(XPS)、同步辐射XRD测定、TOF-SIMS等进行确认。

[0055] 作为实施方式的一例的正极活性物质可以利用下述方法制造。需要说明的是,此处说明的制造方法为一例,正极活性物质的制造方法不限定于该方法。

[0056] 首先,最初合成含有Ni、Co、Mn、Al等金属元素的金属氧化物。其次,通过将该金属氧化物和锂化合物混合并进行焙烧,从而得到含锂过渡金属复合氧化物。金属氧化物例如可以通过如下方式合成;边搅拌包含Ni、Co、Mn、Al等的金属盐的溶液,边滴加氢氧化钠等碱溶液,从而将pH调整至碱侧(例如,8.5以上且12.5以下),由此使包含Ni、Co、Mn、Al等金属元素的复合氢氧化物析出(共沉淀),对该复合氢氧化物进行热处理,从而能够合成。热处理温度没有特别限制,作为一例,为300℃以上且600℃以下。

[0057] 作为锂化合物,可以示例出Li_2CO_3、LiOH、Li_2O_2、Li_2O、$LiNO_3$、$LiNO_2$、Li_2SO_4、$LiOH \cdot H_2O$、LiH、LiF等。金属氧化物和锂化合物例如以金属氧化物中的金属元素与锂化合物中的Li的摩尔比成为1:0.98以上且1:1.1以下的方式进行混合。需要说明的是,在混合金属氧化物和锂化合物时,根据需要也可以添加其它金属原料。

[0058] 金属氧化物和锂化合物的混合物例如在氧气气氛下焙烧。混合物也可以经过多个升温工艺进行焙烧。焙烧工序中例如包括如下工序:第1升温工序,以1.0℃/分钟以上且5.5℃/分钟以下的升温速度升温至450℃以上且680℃以下;以及第2升温工序,以0.1℃/分钟以上且3.5℃/分钟以下的升温速度升温至超过680℃的温度。焙烧工序的最高到达温度可以设定为700℃以上且850℃以下,在该温度下可以保持1小时以上且10小时以下的时间。

[0059] 其次,将焙烧物(含锂过渡金属复合氧化物)水洗,进行脱水而得到饼状组合物。通过该清洗工序,可去除残留的碱成分。水洗和脱水可以利用现有公知的方法进行。接着,使饼状组合物干燥而得到粉体状组合物。干燥工序可以在真空气氛下进行。干燥条件的一例是在150℃以上且400℃以下的温度下进行0.5小时以上且15小时以下。

[0060] 磺酸化合物例如被添加至清洗工序中得到的饼状组合物、或干燥工序中得到的粉体状组合物中。此时,也可以代替磺酸化合物添加磺酸溶液,或与磺酸化合物一起添加磺酸溶液。由此,可以得到在含锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面附着有磺酸化合物的正极活性物质。磺酸化合物可以以水分散体的形式添加。另外,磺酸溶液优选为磺酸的水溶液。磺酸溶液体中的磺酸的浓度例如为0.5质量%以上且40质量%以下。

[0061] 需要说明的是,饼状组合物中残留有一定程度的锂化合物,因此,通过在饼状组合物中添加磺酸溶液,从而溶解于饼中的水中的Li与磺酸发生反应而得到磺酸锂。

[0062] [负极]

[0063] 负极12具有负极芯体40和配置于负极芯体40上的负极合剂层41。作为负极芯体40

可以使用铜、铜合金、不锈钢、镍、镍合金等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表面的薄膜等。负极合剂层41包含负极活性物质和粘结剂,优选设置于除了连接负极引线21的部分以外的负极芯体40的两面。负极12例如通过如下方式制作:在负极芯体40的表面涂布包含负极活性物质和粘结剂的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩而在负极芯体40的两面形成负极合剂层41,由此能够制作。需要说明的是,负极合剂层41中也可以包含CNT等导电剂。

[0064] 负极合剂层41中包含的粘结剂中,与正极11的情况同样地,也可以使用含氟树脂、烯烃系树脂、PAN、聚酰亚胺、聚酰胺、丙烯酸类树脂等,但也可以使用聚乙酸乙烯酯、丁苯橡胶(SBR)等。其中,优选使用SBR。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用多种。粘结剂的含有率相对于负极合剂层41的质量例如为0.1质量%以上且5质量%以下。另外,负极合剂层41优选包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。这些在负极合剂浆料中作为增稠剂发挥功能。

[0065] 图2是示意性示出含硅材料50的颗粒截面的图。负极12包含图2所示那样的具有颗粒截面的含硅材料50。含硅材料50包含于负极合剂层41,作为在电池的充放电时吸储、释放Li离子的负极活性物质发挥作用。含硅材料50包含离子传导相51和分散在离子传导相51中的Si相52。此外,Si相52的尺寸为110nm以下。正极11中应用了上述磺酸化合物的非水电解质二次电池10中,以110nm的Si相尺寸为界,循环特性特异性发生变化。含硅材料50的Si相52的尺寸为110nm以下的情况下,循环特性特异性改善。

[0066] 负极12可以仅使用含硅材料50作为负极活性物质,但优选包含碳材料和含硅材料50。通过组合使用碳材料和含硅材料50,从而容易兼顾高容量和优异的循环特性。负极12例如也可以包含含硅材料50以外的含硅材料、或者含有能与Li构成合金的其它元素的材料等作为负极活性物质,但在本实施方式中,实质上仅包含碳材料和含硅材料50。

[0067] 碳材料的含有率优选高于含硅材料50的含有率。从改善循环特性的观点出发,含硅材料50的含有率优选负极活性物质的总质量的40质量%以下,更优选35质量%以下,特别优选30质量%以下。需要说明的是,磺酸化合物添加至正极11中而成的非水电解质二次电池中,在完全不存在含硅材料50的情况下,不仅电池容量降低,循环特性也降低。从高容量化和循环特性改善的观点出发,含硅材料50的含有率优选负极活性物质的总质量的5质量%以上。

[0068] 含硅材料50的含有率的适合的范围的一例为负极活性物质的总质量的5质量%以上且35质量%以下,更优选为5质量%以上且30质量%以下、或5质量%以上且25质量%以下。需要说明的是,如上所述,在不有损本公开的目的的范围内,负极12中也可以包含含硅材料50以外的含硅材料。例如,负极12中包含的含硅材料的Si相的尺寸的平均为110nm以下即可,也可以包含Si相的尺寸超过110nm的含硅材料。

[0069] 作为负极活性物质起作用的碳材料例如为选自由天然石墨、人造石墨、软碳和硬碳组成的组中的至少1种。其中,作为碳材料,优选至少使用块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微球(MCMB)等人造石墨、鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、或它们的混合物。碳材料的体积基准的D50例如为1μm以上且30μm以下,优选为5μm以上且25μm以下。

[0070] 软碳和硬碳被分类为石墨晶体结构不发达的无定形碳。更具体而言,是指基于X射线衍射的d(002)晶面间距为0.342nm以上的碳成分。软碳也被称为易石墨化碳,是与硬碳相

比通过高温处理而容易石墨化的碳。硬碳也被称为难石墨化碳。需要说明的是,在本发明的构成上,无需明确区分软碳和硬碳。作为负极活性物质,也可以组合使用石墨与软碳和硬碳中的至少一种无定形碳。

[0071] 如上所述,含硅材料50包含离子传导相51和分散在离子传导相51中的Si相52。含硅材料50是由离子传导相51和Si相52构成的复合颗粒。含硅材料50的D50通常小于石墨的D50。含硅材料50的体积基准的D50例如为1μm以上且20μm以下、或为1μm以上且15μm以下。需要说明的是,含硅材料50可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0072] 离子传导相51例如为选自由硅酸盐相、碳相、硅化物相和氧化硅相组成的组中的至少1种。硅化物相是由Si和比Si更具电阳性的元素构成的化合物的相,作为一例,可列举出NiSi、Mg_2Si、$TiSi_2$等。Si相52是Si分散成微细的颗粒状而形成的。离子传导相51是由比Si相52更微细的颗粒的集合构成的连续相。

[0073] 含硅材料50的Si相52的尺寸如上所述为110nm以下。含硅材料50的1个颗粒中包含的Si相52的尺寸的平均值优选为110nm以下。Si相52在含硅材料50的颗粒截面中以微细的颗粒状分散在离子传导相51中。因此,以下,有时将Si相52的尺寸的平均值称为“平均粒径”。Si相的平均粒径如下计算:随机选择100个含硅材料,拍摄各颗粒的截面的SEM图像,将通过图像解析而提取的Si相的外接圆α的直径平均化而算出。颗粒截面可以利用截面抛光(CP)法进行制作。

[0074] 负极12中,对于负极合剂层41中包含的全部含硅材料、或者从全部含硅材料中随机选择的100个含硅材料,在测定Si相的尺寸的情况下,Si相的平均粒径为110nm以下。需要说明的是,只要在负极合剂层41的整体中Si相的平均粒径为110nm以下,则也可以使用Si相的平均粒径超过110nm的含硅材料。但是,在使用2种以上的材料的情况下,所有材料均优选Si相52的平均粒径为110nm以下的含硅材料50。

[0075] 如上所述,含硅材料50的1个颗粒中包含的Si相52的平均粒径为110nm以下即可,其全部粒径也可以为110nm以下。Si相52的平均粒径优选100nm以下,更优选90nm以下,特别优选80nm以下。在该情况下,能够维持高容量的同时有效地抑制伴随充放电的颗粒膨胀,循环特性的改善效果变得更为显著。

[0076] Si相52的平均粒径也可以为50nm以下、30nm以下、20nm以下或10nm以下。Si相52的平均粒径的下限值没有特别限定,例如为1nm。Si相52的平均粒径的适合的范围的一例可以为1nm以上且50nm以下、1nm以上且40nm以下、1nm以上且30nm以下、5nm以上且30nm以下或10nm以上且30nm以下。Si相52的平均粒径若在该范围内,则与平均粒径不在该范围内的情况相比,循环特性的改善效果提高。

[0077] 含硅材料50也可以具有覆盖离子传导相51的表面的导电层。导电层由导电性比离子传导相51高的材料构成,在负极合剂层41中形成良好的导电通路。导电层例如是由导电性的碳材料构成的碳覆膜。导电性的碳材料可以使用乙炔黑、科琴黑等炭黑、石墨、结晶性低的无定形碳(amorphous carbon)等。考虑到导电性的确保与Li离子向颗粒内部的扩散性,导电层的厚度优选为1nm以上且200nm以下、或5nm以上且100nm以下。导电层的厚度可以通过使用SEM或透射型电子显微镜(TEM)的复合材料的截面观察来进行测量。

[0078] 离子传导相51也可以包含选自由元素周期表的第1族和第2族元素组成的组中的至少1种。离子传导相51也可以为掺杂有Li的氧化硅相。另外,离子传导相51也可以包含选

自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F、W和镧系元素组成的组中的至少1种。

[0079] 含硅材料50的适合的一例是具有在无定形的氧化硅相(离子传导相51)中大致均匀地分散有微细的Si(Si相52)的海岛结构、整体上由通式SiO_x(0＜x≤2)所示的复合颗粒。氧化硅的主要成分也可以为二氧化硅。另外,氧化硅相中也可以掺杂有Li。氧相对于Si的含有比率(x)例如为0.5≤x＜2.0,优选为0.8≤x≤1.5。

[0080] 适合的含硅材料50的另一例是具有在无定形的硅酸盐相中大致均匀地分散有微细的Si的海岛结构的复合颗粒。适合的硅酸盐相为含有Li的锂硅酸盐相。锂硅酸盐相例如为由通式$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$(0<z<2)表示的复合氧化物的相。优选锂硅酸盐相中不含Li_4SiO_4(Z＝2)。Li_4SiO_4是不稳定的化合物,与水反应而示出碱性,因此,有时使Si变质而导致充放电容量降低。从稳定性、生产率、Li离子导电性等的观点出发,锂硅酸盐相优选以Li_2SiO_3(Z＝1)或$Li_2Si_2O_5$(Z＝1/2)为主要成分。

[0081] 适合的含硅材料50的另一例是具有在碳相中大致均匀地分散有微细的Si的海岛结构的复合颗粒。碳相优选为无定形碳相。碳相中也可以包含晶相成分,但优选无定形相成分多。无定形碳相由例如通过X射线衍射法测得的(002)面的平均晶面间距超过0.34nm的碳材料构成。需要说明的是,包含碳相的复合材料可以具有与碳相不同的导电层,也可以不具有该导电层。

[0082] 含硅材料50例如可以通过将烷氧基硅烷作为原料合成SiO_2纳米颗粒后、合成包封SiO_2纳米颗粒的聚合物并使该聚合物碳化、进行还原处理而得到(详情参照后述的实施例)。在该情况下,成为在非晶碳相中大致均匀地分散有微细的Si的复合颗粒。Si相52的尺寸例如通过使用珠磨机等粉碎机对SiO_2纳米颗粒进行长时间粉碎处理而能够减小。粉碎例如持续100小时以上,进行至SiO_2纳米颗粒的平均粒径达到目标粒径。此时,通过添加异丙醇进行粉碎处理,从而可促进SiO_2纳米颗粒的微细化。

[0083] 从改善循环特性的观点出发,含硅材料50的颗粒膨胀率优选210％以下,更优选170％以下。

[0084] 含硅材料50的颗粒膨胀率利用下述方法进行测定。

[0085] (1)将评价对象的电池拆除并切出负极板,作为对电极使用金属Li,作为电解液使用离子液体,制作含硅材料的颗粒截面露出的状态的单极电池单元。

[0086] (2)将单极电池单元在25℃的温度环境下,以0.002C进行充电直至电池单元电压成为5mV后,以0.05C进行放电直至电池单元电压为1.0V,利用SEM以原位(in-situ)观察含硅材料的颗粒截面。

[0087] (3)由含硅材料的颗粒截面积的变化,求出充电状态的含硅材料的颗粒体积(V1)和放电状态的含硅材料的颗粒体积(V2),计算出颗粒膨胀率(V1×100/V2)。

[0088] 负极合剂层41的单位放电容量的充电时膨胀率优选50％/(mAh/g)以下,更优选48％/(mAh/g)以下。此处,放电容量是每1g负极活性物质的放电容量。在该情况下,与在负极合剂层41的充电时膨胀率超过550％的情况相比,循环特性的改善效果变得更为显著。负极合剂层41的充电时膨胀率可以通过含硅材料50的添加量和上述颗粒膨胀率进行控制。负极合剂层41的单位放电容量的充电时膨胀率的下限值没有特别限定,作为一例,为40％/(mAh/g)。充电时膨胀率若为40％/(mAh/g)以上,则与低于40％/(mAh/g)的情况相比,变得

容易实现高容量化。

[0089] 负极合剂层41的单位放电容量的充电时膨胀率利用下述方法进行测定。

[0090] (1)将评价对象的电池拆除并切出负极,作为对电极使用金属Li,作为电解液使用离子液体,制作单极电池单元。

[0091] (2)将单极电池单元在25℃的温度环境下,以0.1C进行充电直至电池单元电压成为5mV后,以0.1C进行放电直至电池单元电压为1.0V,求出每1g负极活性物质的放电容量(mAh/g)。

[0092] (3)求出充电状态的负极合剂层的厚度(T1)和放电状态的负极合剂层的厚度(T2),计算出该厚度的增加率(T1×100/T2-100),除以负极合剂中的每1g活性物质的放电容量(mAh/g)而计算出负极合剂层的单位放电容量的充电时膨胀率。

[0093] [分隔件]

[0094] 作为分隔件13使用具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,适合的是聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构,也可以为多层结构。分隔件13可以具有例如包含聚烯烃等热塑性树脂层和纤维素纤维层的多层结构、聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)的二层结构、或PE/PP/PE的三层结构。

[0095] 在分隔件13与正极11和负极12中的至少一者的界面也可以配置包含无机物填料的填料层。作为无机物填料,例如可列举出含有Ti、Al、Si、Mg等金属元素的氧化物、磷酸化合物等。填料层可以将含有该填料的浆料涂布于正极11、负极12或分隔件13的表面而形成。另外,在分隔件13的表面也可以配置芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层(耐热层)。分隔件13例如也可以具有由多孔片形成的基材以及配置于基材上的填料层或耐热层。

[0096] 实施例

[0097] 以下,根据实施例对本公开进一步进行说明,但本公开不限定于这些实施例。

[0098] <实施例1>

[0099] [正极活性物质的合成]

[0100] 将利用共沉淀法而得到的$[Ni_{0.90}Al_{0.05}Mn_{0.05}](OH)_2$所示的复合氢氧化物在500℃下焙烧8小时,得到氧化物($Ni_{0.90}Al_{0.05}Mn_{0.05}O_2$)。接着,以Li与Ni、Al和Mn的总量的摩尔比成为1.03:1的方式混合LiOH和该复合氧化物而得到混合物。将该混合物在氧浓度95%的氧气气流下(每10cm^3为2mL/分钟和每1kg混合物为5L/分钟的流量)、以升温速度2.0℃/分钟从室温焙烧至650℃后,以升温速度0.5℃/分钟从650℃焙烧至780℃而得到含锂过渡金属复合氧化物。

[0101] 在得到的含锂过渡金属复合氧化物中加入水使得浆料浓度成为1500g/L,搅拌15分钟,进行过滤而得到饼状组合物。在该饼状组合物中添加粉状的甲磺酸锂。甲磺酸锂的添加量相对于含锂过渡金属复合氧化物的总质量为0.1质量%。在添加甲磺酸锂后,在真空气氛下、180℃、2小时的条件下进行干燥而得到正极活性物质。需要说明的是,利用傅立叶变换红外光谱法(FT-IR),确认了在复合氧化物的颗粒表面存在甲磺酸锂。

[0102] [正极的制作]

[0103] 以98:1:1的以质量比将上述正极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备正极合剂浆料。接着,在由铝箔形成的正极芯体上

涂布正极合剂浆料,将涂膜干燥、压缩后,将正极芯体切割成规定的电极尺寸,得到在正极芯体的两面形成有正极合剂层的正极。需要说明的是,在正极的一部分设置正极芯体的表面露出的露出部。

[0104] [含硅材料的合成]

[0105] 在乙醇/水/氨的混合用液中,混合四乙氧基硅烷(TEOS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)而得到用CTAB修饰的SiO_2纳米颗粒。对于得到的SiO_2纳米颗粒,使用珠磨机,添加异丙醇进行300小时粉碎处理。进而,通过加入间苯二酚和甲醛而进行聚合,从而得到包封有SiO_2纳米颗粒的聚合物颗粒。此时,将间苯二酚与TEOS的比率设为约0.5:1。将得到的聚合物颗粒干燥后,在氮气气氛中、加热至800℃使聚合物碳化,进而,与镁粉末混合并在氩气气氛中以650℃进行加热,由此进行镁热还原反应。用HCl/H_2O/乙醇溶液使MgO从反应后的颗粒中溶解,用乙醇进行清洗后,进行干燥,由此得到在非晶碳相中分散有Si相的介孔含硅材料。

[0106] 从包含得到的含硅材料的颗粒截面的SEM图像中随机选择100个颗粒,利用上述方法求出Si相的尺寸的平均值(平均粒径)(对于以下的实施例、比较例也同样)。Si相的平均粒径为5nm。

[0107] [负极的制作]

[0108] 作为负极活性物质,使用以10:90的以质量比混合上述含硅材料和人造石墨而成者。以100:1:1的固体成分质量比混合该负极活性物质、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和丁苯橡胶(SBR)的分散剂,使用水作为分散介质而制备了负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于由铜箔形成的负极芯体的两面,将涂膜干燥后,使用辊将涂膜压延,切割成规定的电极尺寸,得到在负极芯体的两面形成有负极合剂层的负极。需要说明的是,在负极的一部分设置负极芯体的表面露出的露出部。

[0109] [非水电解质的制备]

[0110] 相对于以3:3:4的体积比(25℃)混合碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(MEC)与碳酸二甲酯(DMC)而成的混合溶剂,以1.2摩尔/升的浓度溶解$LiPF_6$而制备了非水电解液。

[0111] [试验电池单元(非水电解质二次电池)的制作]

[0112] 分别在上述正极的露出部安装铝引线,在上述负极的露出部安装镍引线,隔着聚烯烃制的分隔件将正极和负极卷绕成螺旋状后,沿径向进行压制成型而制作了扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收纳于由铝层压片构成的外壳体内,注入上述非水电解液后,将外壳体的开口部密封而得到试验电池单元。

[0113] <实施例2>

[0114] 在正极活性物质的合成中,将相对于含锂过渡金属复合氧化物的甲磺酸锂的添加量变更为0.3质量%,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0115] <实施例3>

[0116] 在正极活性物质的合成中,将相对于含锂过渡金属复合氧化物的甲磺酸锂的添加量变更为0.5质量%,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0117] <实施例4>

[0118] 在正极活性物质的合成中,将相对于含锂过渡金属复合氧化物而言的甲磺酸锂的添加量变更为1.0质量%,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0119] ＜实施例5＞

[0120] 作为负极活性物质,使用以20:80的以质量比混合上述含硅材料和人造石墨而成者,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0121] ＜实施例6＞

[0122] 使用Si相的平均粒径为20nm的含硅材料作为负极活性物质,除此以外,与实施例3同样地制作非水电解质二次电池。该含硅材料的合成法如下所述。

[0123] [含硅材料的合成]

[0124] 在乙醇/水/氨的混合用液中,混合四乙氧基硅烷(TEOS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)而得到用CTAB修饰的SiO_2纳米颗粒。对于得到的SiO_2纳米颗粒,使用珠磨机,添加异丙醇进行200小时粉碎处理。进而,通过加入间苯二酚和甲醛而进行聚合,从而得到包封有SiO_2纳米颗粒的聚合物颗粒。此时,将间苯二酚与TEOS的比率设为约0.5:1。将得到的聚合物颗粒干燥后,在氮气气氛中、加热至800℃使聚合物碳化,进而,与镁粉末混合并在氩气气氛中以650℃进行加热,由此进行镁热还原反应。用HCl/H_2O/乙醇溶液使MgO从反应后的颗粒中溶解,用乙醇进行清洗后,进行干燥,由此得到在非晶碳相中分散有Si相的介孔含硅材料。

[0125] ＜实施例7＞

[0126] 作为负极活性物质,使用以20:80的以质量比混合实施例6中使用的含硅材料和人造石墨而成者,除此以外,与实施例6同样地制作试验电池单元。

[0127] ＜实施例8＞

[0128] 在正极活性物质的合成中,代替甲磺酸锂而使用甲磺酸钠,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0129] ＜实施例9＞

[0130] 在正极活性物质的合成中,代替甲磺酸锂而使用乙磺酸锂,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0131] ＜实施例10＞

[0132] 使用Si相的平均粒径为100nm的含硅材料作为负极活性物质,除此以外,与实施例3同样地制作非水电解质二次电池。该含硅材料的合成法如下所述。

[0133] [含硅材料的合成]

[0134] 对于SiO_2纳米颗粒,使用珠磨机进行100小时粉碎处理,除此以外,利用与实施例1的情况同样的方法合成含硅材料。

[0135] ＜实施例11＞

[0136] 使用Si相的平均粒径为80nm的含硅材料作为负极活性物质,除此以外,与实施例3同样地制作非水电解质二次电池。该含硅材料的合成法如下所述。

[0137] [含硅材料的合成]

[0138] 对于SiO_2纳米颗粒,使用珠磨机进行150小时粉碎处理,除此以外,利用与实施例1的情况同样的方法合成含硅材料。

[0139] ＜比较例1＞

[0140] 在正极活性物质的合成中,未使用甲磺酸锂,以及使用Si相的平均粒径为120nm的含硅材料作为负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。该含

硅材料的合成法如下所述。

[0141] [含硅材料的合成]

[0142] 对于SiO_2纳米颗粒,使用珠磨机进行50小时粉碎处理,除此以外,利用与实施例1的情况同样的方法合成含硅材料。

[0143] <比较例2>

[0144] 在正极活性物质的合成中,未使用甲磺酸锂,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0145] <比较例3>

[0146] 在正极活性物质的合成中,代替甲磺酸锂而使用琥珀酸锂,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0147] <比较例4>

[0148] 在正极活性物质的合成中,代替甲磺酸锂而使用草酸锂,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0149] <比较例5>

[0150] 作为含硅材料,使用比较例1中使用的含硅材料,除此以外,与实施例3同样地制作试验电池单元。

[0151] 对于实施例和比较例的各试验电池单元,利用下述方法进行输出特性和循环特性(容量维持率)的评价,将评价结果示于表1。表1所示的各试验电池单元的输出特性是将比较例2的试验电池单元的值设为100时的相对值,值越大,表示输出特性越优异。

[0152] [初始输出特性(放电负载特性)的评价]

[0153] 对于上述试验电池单元,在25℃的温度环境下,以0.3It进行恒定电流充电直至电池电压成为4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至电流值成为0.02It。然后,以0.2It进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V。然后,再次以0.3It进行恒定电流充电直至电池电压成为4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至电流值成为0.02It。然后,以0.5It进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V。使用此时的放电容量的值,根据下述式求出放电负载特性。

[0154] 放电负载特性(%)=(0.5It时的放电容量/0.02It时的放电容量)

[0155] [循环特性(循环试验后的容量维持率)的评价]

[0156] 对于上述试验电池单元,在25℃的温度环境下,以0.3It进行恒定电流充电直至电池电压成为4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至电流值成为0.02It。然后,以0.5It进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V。将该充放电作为1次循环,进行300次循环,求出第1次循环的放电容量和第300次循环的放电容量,根据下述式计算出容量维持率。

[0157] 容量维持率(%)=(第300次循环放电容量÷第1次循环放电容量)×100

[0158] [表1]

[0159]

	磺酸化合物		含Si材料		电池性能评价	
	种类	添加率[质量%]	含有率[质量%]	Si相尺寸[nm]	输出特性	容量维持率[%]
实施例1	MSL	0.1	10	5	101.5	89.5
实施例2	MSL	0.3	10	5	102.0	87.9
实施例3	MSL	0.5	10	5	102.3	87.3
实施例4	MSL	1.0	10	5	101.0	89.8
实施例5	MSL	0.5	20	5	102.6	84.8
实施例6	MSL	0.5	10	20	102.7	90.1
实施例7	MSL	0.5	20	20	103.0	85.3
实施例8	MSN	0.5	10	5	101.0	88.7
实施例9	ESL	0.5	10	5	101.3	88.4
实施例10	MSL	0.5	10	100	102.0	84.2
实施例11	MSL	0.5	10	80	102.0	85.1
比较例1	-	-	10	120	99.8	84.5
比较例2	-	-	10	5	100	90.1
比较例3	琥珀酸Li	0.5	10	5	99.8	90.4
比较例4	草酸Li	0.5	10	5	99.4	90.9
比较例5	MSL	0.5	10	120	102.0	76.7

[0160] 如表1所示,实施例的试验电池单元与比较例1～4的试验电池单元相比,放电负载特性均高、且输出特性均优异。另外,实施例的试验电池单元与比较例5的试验电池单元相比,循环试验后的容量维持率均高、且循环特性均优异。即,实施例的试验电池单元中,兼顾了优异的输出特性和循环特性。如比较例5的试验电池单元那样,难以确保输出特性改善和良好的循环特性,但实施例的试验电池单元尽管输出特性高,但还具有良好的循环特性。

[0161] 作为正极未使用磺酸化合物、使用了Si相的平均粒径超过110nm的含硅化合物作为负极活性物质的比较例1的试验电池单元与实施例的试验电池单元相比,输出特性低。进而,比较例1的试验电池单元的容量维持率与实施例中容量维持率最低的实施例10的情况(输出特性:102.0)同样。

[0162] 正极使用了磺酸化合物的情况下,若使用Si相的平均粒径超过110nm的含硅化合物作为负极活性物质(比较例5),则容量维持率大幅降低。即,由实施例和比较例5可理解的是,作为正极使用磺酸化合物的情况下,通过使用Si相的平均粒径为110nm以下的含硅化合物作为负极活性物质,从而大幅改善容量维持率。

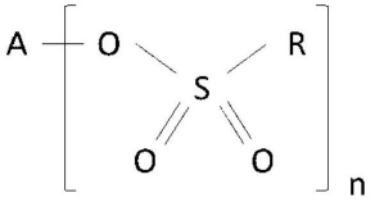
[0163] 需要说明的是,代替甲磺酸锂而使用了琥珀酸锂和草酸锂的情况(比较例3、4)与正极中未添加任何酸的盐的情况(比较例2)相比,输出特性反而降低。

[0164] 本公开通过以下的实施方式进行进一步说明。

[0165] 构成1:一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极、以及非水电解质,

[0166] 前述正极包含含锂过渡金属复合氧化物和存在于该复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物,

[0167] 前述磺酸化合物为式(I)所示的化合物,

[0168] 

(I)

[0169] 式(I)中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2,

[0170] 前述负极包含含硅材料,

[0171] 前述含硅材料包含离子传导相和分散在前述离子传导相中的Si相,前述Si相的尺寸为110nm以下。

[0172] 构成2:根据构成1所述的非水电解质二次电池,其中,前述磺酸化合物相对于前述含锂过渡金属复合氧化物以0.1质量%以上且1.0质量%以下的量存在。

[0173] 构成3:根据构成1或2所述的非水电解质二次电池,其中,式(I)的A为Li或Na。

[0174] 构成4:根据构成1～3中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,式(I)的R为碳数3以下的烷基。

[0175] 构成5:根据构成1～4中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,前述含锂过渡金属复合氧化物具有层状岩盐结构。

[0176] 构成6:根据构成1～5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,前述负极合剂层包含碳材料和前述含硅材料作为负极活性物质。

[0177] 构成7:根据构成1～6中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,前述离子传导相为选自由硅酸盐相、碳相、硅化物相和氧化硅相组成的组中的至少1种。

[0178] 构成8:根据构成1～7中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,前述Si相的尺寸为1nm以上且50nm以下。

[0179] 附图标记说明

[0180] 10非水电解质二次电池、11正极、12负极、13分隔件、14电极体、16外装罐、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22沟槽部、23内部端子板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片、30正极芯体、31正极合剂层、40负极芯体、41负极合剂层、50含硅材料、51离子传导相、52Si相。

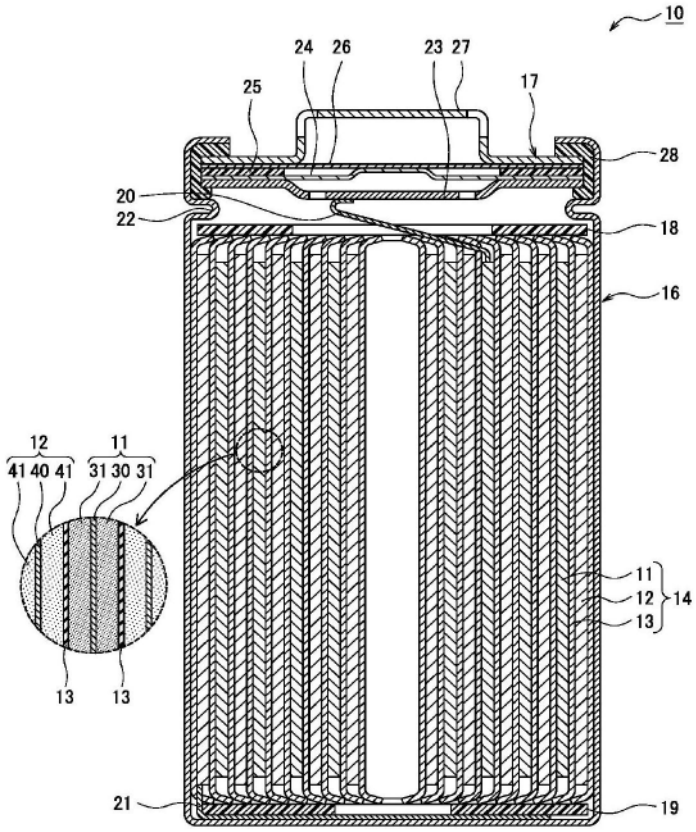

10
24
26
23
27
25
17
28
20
22
18
16
12
11
41 40 41
31 30 31
11
12
13
14
13
13
21
19

图1

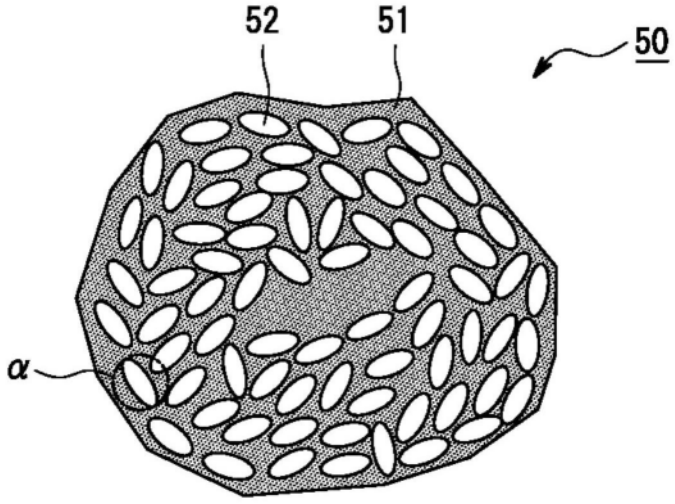

52
51
50
α

图2