



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118104008 A

(43) 申请公布日 2024.05.28

(21) 申请号 202280065988.2

(22) 申请日 2022.09.13

(30) 优先权数据

2021-162291 2021.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034231 2022.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/053947 JA 2023.04.06

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 佐藤阳祐 冈崎敬太 奥野幸穗

(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 4/38 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

公开的二次电池包含正极和负极,该负极包含负极活性物质。负极活性物质包含碳材料和含硅材料。含硅材料包含第1含硅材料和第2含硅材料。第1含硅材料的平均粒径及第2含硅材料的平均粒径分别小于碳材料的平均粒径。碳材料的平均圆形度 Z_c 、第1含硅材料的平均圆形度 Z_{s1} 及第2含硅材料的平均圆形度 Z_{s2} 满足 $Z_{s1} < Z_c$ 及 $Z_{s1} < Z_{s2}$ 。

1. 一种二次电池,其包含正极和负极,所述负极包含负极活性物质,所述负极活性物质包含碳材料和含硅材料,所述含硅材料包含第1含硅材料和第2含硅材料,所述第1含硅材料的平均粒径和所述第2含硅材料的平均粒径分别小于所述碳材料的平均粒径,所述碳材料的平均圆形成度 Z_c 、所述第1含硅材料的平均圆形成度 Z_{s1} 和所述第2含硅材料的平均圆形成度 Z_{s2} 满足 $Z_{s1} < Z_c$ 和 $Z_{s1} < Z_{s2}$ 。
2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述平均圆形成度 Z_c 为0.7以上。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述平均圆形成度 Z_{s1} 为0.6以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池,其中,所述碳材料的平均粒径处于10~30 μm 的范围,所述第1含硅材料的平均粒径和所述第2含硅材料的平均粒径分别处于1~15 μm 的范围。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池,其中,所述平均圆形成度 Z_{s1} 与所述平均圆形成度 Z_{s2} 之比 Z_{s1}/Z_{s2} 处于0.4~0.9的范围。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池,其中,所述平均圆形成度 Z_{s1} 与所述平均圆形成度 Z_c 之比 Z_{s1}/Z_c 处于0.4~0.9的范围。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的二次电池,其中,所述碳材料包含选自由石墨、软碳及硬碳组成的组中的至少1种。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池,其中,所述含硅材料是包含离子传导相与分散于所述离子传导相内的硅相的复合颗粒。
9. 根据权利要求8所述的二次电池,其中,所述离子传导相是选自由硅酸盐相、碳相和氧化硅相组成的组中的至少1种。
10. 根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池,其中,所述第1含硅材料和所述第2含硅材料各自独立地为第1复合材料或第2复合材料,所述第1复合材料包含硅酸盐相和分散于所述硅酸盐相内的第1硅相,所述第2复合材料包含碳相和分散于所述碳相内的第2硅相。
11. 根据权利要求10所述的二次电池,其中,所述硅酸盐相包含选自由碱金属元素和第2族元素组成的组中的至少1种。
12. 根据权利要求10或11所述的二次电池,其中,所述硅酸盐相包含选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、镧系元素、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种。
13. 根据权利要求10~12中任一项所述的二次电池,其中,所述第1复合材料包含复合颗粒和覆盖所述复合颗粒的表面的至少一部分的涂层,所述复合颗粒包含所述硅酸盐相和所述第1硅相。
14. 根据权利要求1~13中任一项所述的二次电池,其中,在所述负极中,所述含硅材料的质量处于所述碳材料的质量与所述含硅材料的质量的合计的5%~30%的范围。
15. 根据权利要求1~14中任一项所述的二次电池,其中,在所述负极中,所述第1含硅材料的质量处于所述第2含硅材料的质量的0.2~5倍的范围。

二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池。

背景技术

[0002] 已知硅(Si)、硅氧化物等含硅材料与石墨等碳材料相比每单位体积能够吸储更多的锂离子。因此,提出了在锂离子二次电池的负极使用含硅材料。

[0003] 专利文献1(日本特开2016~110969号公报)公开了“一种锂离子二次电池用负极活性物质,其特征在于,在包含Si或Si合金、碳质物或碳质物和石墨的锂离子二次电池用负极活性物质中,该负极活性物质的平均粒径(D50)为1~40 μm ,且是平均圆形度为0.7~1.0的大致球状的复合颗粒。”。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-110969号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 目前,对于二次电池要求充放电循环特性的进一步提高。在这样的状况下,本公开的目的之一在于提供充放电循环中的容量维持率高的二次电池。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本公开的一个方面涉及二次电池。该二次电池包含正极和负极,前述负极包含负极活性物质,前述负极活性物质包含碳材料和含硅材料,前述含硅材料包含第1含硅材料和第2含硅材料,前述第1含硅材料的平均粒径和前述第2含硅材料的平均粒径分别小于前述碳材料的平均粒径,前述碳材料的平均圆形度 Z_c 、前述第1含硅材料的平均圆形度 Z_{s1} 和前述第2含硅材料的平均圆形度 Z_{s2} 满足 $Z_{s1} < Z_c$ 和 $Z_{s1} < Z_{s2}$ 。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本公开,能够得到充放电循环中的容量维持率高的二次电池。

[0013] 将本发明的新型特征记载于所附的权利要求,但能够根据本发明的其他目的及特征,并通过参照附图的以下的详细说明更进一步深入理解本发明的构成及内容这两者。

附图说明

[0014] 图1是示意性地示出本发明的一个实施方式的含硅材料的截面图。

[0015] 图2是将本发明的一个实施方式的二次电池的一部分剖切的示意立体图。

具体实施方式

[0016] 以下,举例对本公开的实施例进行说明,但本公开的实施例并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料,但只要能够实施本公开的发明,

也可以应用其他数值、其他材料。在本说明书中,“数值A~数值B”这样的记载包含数值A以及数值B,可解读为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,关于特定的物性、条件等数值,例示了下限和上限的情况下,只要下限没有成为上限以上,就可以任意组合例示的任意一个下限和例示的任意一个上限。

[0017] (二次电池)

[0018] 本实施方式的二次电池包含正极和负极,该负极包含负极活性物质。负极活性物质包含碳材料和含硅材料。含硅材料包含第1含硅材料和第2含硅材料。以下,有时将碳材料和含硅材料分别称为“碳材料(C)”和“含硅材料(S)”。本实施方式的二次电池满足以下的条件(1)和(2)。

[0019] (1) 第1含硅材料的平均粒径及第2含硅材料的平均粒径分别小于碳材料(C)的平均粒径。

[0020] (2) 碳材料(C)的平均圆形度 Z_c 、第1含硅材料的平均圆形度 Z_{s1} 及第2含硅材料的平均圆形度 Z_{s2} 满足 $Z_{s1} < Z_c$ 及 $Z_{s1} < Z_{s2}$ 。

[0021] 含硅材料(S)有时含有碳,含硅材料(S)中的碳材料不包含在碳材料(C)中而包含在含硅材料(S)中。另外,在本说明书中,关于含硅材料(S)的说明也可以应用于第1含硅材料及第2含硅材料中的任一种。

[0022] 含硅材料(S)和碳材料(C)分别以颗粒的状态存在于负极中。颗粒的圆形度由以下的式(M1)求出。

$$[0023] \quad \text{圆形度} = 4\pi S/L^2 \quad (M1)$$

[0024] [式(M1)中,S表示颗粒的投影图像的面积,L表示该投影图像的周长。]

[0025] 本说明书中,在测定负极中的含硅材料(S)和碳材料(C)的圆形度的情况下,测定负极的截面中的含硅材料(S)和碳材料(C)的圆形度。在该情况下,作为式(M1)的S使用颗粒的截面的面积,作为式(M1)的L使用该截面的周长。在一个观点中,这样测定的圆形度为含硅材料(S)和碳材料(C)的截面的圆形度。

[0026] 式(M1)中使用的S(颗粒的截面的面积)和L(颗粒的截面的周长)通过以下的方法获得。首先,将电池分解而取出负极后,使负极的截面露出。接着,用扫描型电子显微镜拍摄该截面而得到图像。接着,使用能量色散型X射线分析(EDS)等来区分图像中的碳材料和含硅材料。通过对图像中的颗粒图像(颗粒的截面)进行图像分析,获得该颗粒的截面的面积以及该颗粒的截面的周长。

[0027] 平均圆形度通过对任意选择的100个颗粒分别测定圆形度,对得到的100个圆形度进行算术平均而求出。在颗粒的投影图像为正圆的情况下,圆形度为1。因此,可以认为圆形度越高,颗粒越接近圆球。

[0028] 含硅材料(S)和碳材料(C)等各颗粒的平均粒径也同样可以通过图像解析求出。在该情况下,首先,选择图像中的任意100个颗粒来测定最大直径。接着,对测定出的100个最大直径进行算术平均,将得到的平均值作为平均粒径。

[0029] 能够单独分离的颗粒(例如,形成负极合剂之前的颗粒)的平均粒径可以使用在体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径(D50)。中值粒径例如可以使用激光衍射/散射式粒度分布测定装置求出。

[0030] 能够单独分离的颗粒(例如,形成负极合剂之前的颗粒)的平均圆形度可以通过以

下的方法测定。首先,使测定的颗粒分散于树脂中。接着,使该树脂的截面露出后,利用扫描型电子显微镜拍摄该截面而得到图像。接着,通过对图像中的颗粒图像(颗粒的截面)进行图像解析,获得该颗粒的截面的面积以及该颗粒的截面的周长。

[0031] 例如出于通过形状带有圆角而提高堆积密度、提高制成负极时的填充密度等方面考虑,提高含硅材料(S)的圆形成度是优选的。但是,本申请发明人等发现,在仅使用圆形成度高的含硅材料(S)的情况下,难以实现高的充放电循环特性。本申请发明人等为了解决该问题而反复研究,结果新发现了,通过满足上述(1)和(2)的条件,能够得到充放电循环特性高的二次电池。本公开基于该新的见解。

[0032] 通过满足上述(1)和(2)的条件,能够实现高循环特性的理由目前尚不明确。但是,能够如下考虑。通常,含硅材料与碳材料相比导电性低。因此,在将含硅材料(S)和碳材料(C)混合使用的情况下,为了形成大量的导电性通路,两者的接点多是重要的。特别是,在反复进行充放电循环的情况下,含硅材料(S)和碳材料(C)反复膨胀/收缩,因此两者的触点容易断开。认为在满足上述(1)和(2)的条件,含硅材料(S)容易进入碳材料(C)彼此的间隙且两者的接点增加。其结果认为即使在反复充放电循环的情况下也能够维持导电通路,实现高充放电循环特性。

[0033] 进一步地,本公开的二次电池的负极包含平均圆形成度不同的两种含硅材料。平均圆形成度高的含硅材料与平均圆形成度低的含硅材料相比,应力不易因伴随充放电的膨胀/收缩而集中,因此不易产生颗粒破裂,比表面积不易变高。因此,通过使用平均圆形成度高的含硅材料,能够抑制含硅材料的副反应的增大。另一方面,通过使用平均圆形成度低的含硅材料,即使在重复充放电循环的情况下也容易维持导电通路。因此,通过使用平均圆形成度不同的两种含硅材料,能够特别提高循环特性。

[0034] 进而,在满足上述(1)和(2)的条件,在尺寸大的碳材料(C)的颗粒间形成空隙,容易在该空隙中收纳含硅材料(S)。因此,容易提高负极中的活性物质的填充率,容易得到高容量的负极。

[0035] 碳材料(C)的平均圆形成度可以为0.7以上或0.8以上,为1以下。

[0036] 第1含硅材料的平均圆形成度 Z_{s1} 可以为0.6以下或0.5以下,也可以为0.2以上、0.3以上或0.4以上。在一例的负极中,碳材料(C)的平均圆形成度 Z_c 为0.7以上,第1含硅材料的平均圆形成度 Z_{s1} 为0.6以下。根据该构成,充放电循环特性变得特别良好。

[0037] 碳材料(C)的平均粒径可以为 $5\mu\text{m}$ 以上或 $10\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $50\mu\text{m}$ 以下或 $30\mu\text{m}$ 以下。含硅材料(S)的平均粒径可以为 $1\mu\text{m}$ 以上或 $5\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下或 $10\mu\text{m}$ 以下。在一例的负极中,碳材料(C)的平均粒径处于 $10\sim 30\mu\text{m}$ 的范围,第1含硅材料的平均粒径及第2含硅材料的平均粒径分别处于 $1\sim 15\mu\text{m}$ 的范围。根据该构成,充放电循环特性变得特别良好。

[0038] (含硅材料(S)的平均粒径)/(碳材料(C)的平均粒径)的值不足1,可以为0.8以下、0.6以下或0.5以下。该值的下限没有特别限定,可以为0.05以上、0.1以上或0.2以上。通过将该值设为0.5以下,充放电循环特性变得特别良好。

[0039] 平均圆形成度 Z_{s1} 与平均圆形成度 Z_{s2} 之比 Z_{s1}/Z_{s2} 可以为0.4以上或0.5以上,也可以为0.9以下或0.8以下。例如,比 Z_{s1}/Z_{s2} 也可以处于 $0.4\sim 0.9$ 的范围。

[0040] 平均圆形成度 Z_{s1} 与平均圆形成度 Z_c 之比 Z_{s1}/Z_c 可以为0.4以上或0.5以上,也可以为

0.9以下或0.8以下。例如,比 $Zs1/Zc$ 也可以处于0.4~0.9的范围。需要说明的是,平均圆形成度 $Zs2$ 可以比平均圆形成度 Zc 小,也可以为平均圆形成度 Zc 以上。

[0041] 优选的负极的一例满足以下的条件(J1)~(J4)中的至少一个。例如,可以满足(J1)和(J2),除了(J1)和(J2)之外,还可以满足(J3)和/或(J4)。

[0042] (J1)碳材料(C)的平均圆形成度 Zc 为0.7以上,第2含硅材料的平均圆形成度 $Zs2$ 为0.6以下。

[0043] (J2)碳材料(C)的平均粒径处于10~30 μm 的范围,含硅材料(S)的平均粒径处于1~15 μm 的范围。

[0044] (J3)比 $Zs1/Zs2$ 处于0.4~0.9的范围。

[0045] (J4)比 $Zs1/Zc$ 处于0.4~0.9的范围。

[0046] (碳材料(C))

[0047] 作为活性物质,负极中包含的碳材料(C)可以包含选自自由石墨、软碳(易石墨化碳)和硬碳(难石墨化碳)组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。碳材料(C)可以包含选自自由石墨和硬碳组成的组中的至少1种,也可以是该至少1种。碳材料(C)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。从充放电的稳定性优异、不可逆容量少的方面考虑,优选石墨。石墨在碳材料(C)中所占的比例可以为50质量%以上或80质量%以上。

[0048] 石墨是指石墨型晶体结构发达的材料,通常是指通过X射线衍射法测定的(002)面的平均面间隔 d_{002} 为0.34nm以下的碳材料。例如,天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等为代表性的石墨。另一方面,硬碳是微小的石墨的晶体沿随机方向配置且几乎不进行石墨化的碳材料, d_{002} 面的平均面间隔 d_{002} 大于0.38nm。硬碳在电阻低、容量高的方面优选。

[0049] 作为碳材料(C),市售有具有各种平均粒径和平均圆形成度的材料,因此也可以使用它们。或者,也可以调整市售的碳材料(C)的平均粒径和/或平均圆形成度。

[0050] (含硅材料(S))

[0051] 含硅材料(S)的例子包含硅合金、硅化合物和复合材料。含硅材料(S)也可以是具有所谓海岛结构的复合材料。

[0052] 含硅材料(S)可以是包含离子传导相和分散在离子传导相内的硅相(在1个观点中为硅颗粒)的复合颗粒。离子传导相是传导离子的相。离子传导相可以为选自自由硅酸盐相、碳相和氧化硅相组成的组中的至少1种。

[0053] 第1含硅材料及第2含硅材料可以分别独立地为包含硅酸盐相与分散于硅酸盐相内的第1硅相的第1复合材料、或者包含碳相和分散于碳相内的第2硅相的第2复合材料。以下,有时将包含硅酸盐相与分散于硅酸盐相内的第1硅相的复合材料(第1复合材料)称为“含硅材料(Ss)”,有时将包含碳相和分散于前述碳相内的第2硅相的复合材料(第2复合材料)称为“含硅材料(Sc)”。第1含硅材料和第2含硅材料可以均为含硅材料(Ss),也可以均为含硅材料(Sc)。在一个优选例中,第1含硅材料和第2含硅材料中的一者为含硅材料(Ss),另一者为含硅材料(Sc)。例如,第1含硅材料为含硅材料(Ss),第2含硅材料可以是含硅材料(Sc)。或者,第1含硅材料为含硅材料(Sc),第2含硅材料可以是含硅材料(Ss)。

[0054] 作为离子传导相的碳相可以由非晶质碳(无定形碳)构成。构成碳层的非晶质碳的例子包含硬碳、软碳及其他非晶质碳。非晶质碳是通过X射线衍射法测定的(002)面的平均面间隔 d_{002} 超过0.34nm的碳材料。

[0055] 氧化硅相的主成分(例如95~100质量%)可以为二氧化硅。包含氧化硅相和分散于其中的硅相的复合材料的组成作为整体可以用 SiO_x 表示。 SiO_x 具有硅的微粒分散于非晶态的 SiO_2 中的结构。氧相对于硅的含有比率 x 例如为 $0.5 \leq x < 2.0$,更优选为 $0.8 \leq x \leq 1.5$ 。

[0056] 硅酸盐相也可以满足以下的(3)和/或(4)的条件。

[0057] (3) 硅酸盐相包含选自碱金属元素和第2族元素(长周期型周期表的第2族元素)组成的组中的至少1种。

[0058] (4) 硅酸盐相包含元素L。该元素L为选自B、Al、Zr、Nb、Ta、V、镧系元素、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种。此外,镧系元素是从原子序数57的镧(La)到原子序数71的镱(Lu)的15种元素的总称。

[0059] 关于上述条件(3),碱金属元素的例子包含锂(Li)、钾(K)和钠(Na)。第2族元素的例子包含镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。通过包含碱金属元素和/或第2族元素,硅酸盐相的不可逆容量进一步显著降低。包含锂的硅酸盐相(以下,有时称为“硅酸锂相”)在不可逆容量小、初始的充放电效率高这一点上优选。

[0060] 含硅材料(S)可以包含配置于表面的涂层。含硅材料(S_s) (第1复合材料)可以包含复合颗粒和覆盖该复合颗粒的表面的至少一部分的涂层,前述复合颗粒含有硅酸盐相和第1硅相。

[0061] 存在于含硅材料(S) (例如含硅材料(S_s))的表面的涂层的例子包含导电层,例如包含由导电性碳材料形成的导电层。通过在含硅材料(S)的表面形成导电层,能够飞跃性地提高含硅材料(S)的导电性。作为构成导电层的导电性材料,优选含有碳的导电性材料。含有碳的导电性材料的例子包含导电性碳材料。导电性碳材料的例子包含炭黑、石墨、结晶性低的无定形碳(非晶质碳)等。无定形碳对于因充放电而体积变化的硅相的缓冲作用较大,因此优选。无定形碳可以是易石墨化碳(软碳),也可以是难石墨化碳(硬碳)。炭黑的例子包含乙炔黑、科琴黑等。

[0062] 导电层的厚度优选薄至不影响含硅材料(S)的平均粒径的程度。考虑到导电性的确保和锂离子的扩散性,导电层的厚度优选处于1~200nm的范围(例如5~100nm的范围)。导电层的厚度可以通过使用SEM或TEM(透射型电子显微镜)对含硅材料(S)进行截面观察来测量。

[0063] 硅酸锂只要是包含Li、Si和O的氧化物相即可,也可以包含其他元素。硅酸锂相中的O与Si的原子比:O/Si例如大于2且不足4。优选O/Si大于2且不足3。硅酸锂相中的Li与Si的原子比:Li/Si例如大于0且不足4。

[0064] 硅酸锂相可以包含由式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)表示的硅酸锂,也可以由该硅酸锂构成。 z 优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选 $z = 1/2$ (即 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)。

[0065] 含硅材料(S)和碳材料(C)的合计在负极活性物质中所占的比例可以为60质量%以上、80质量%以上、90质量%以上或90质量%以上,也可以为100质量%以下。

[0066] 在负极(负极活性物质)中,含硅材料(S)的质量 W_s 可以为碳材料(C)的质量 W_c 与含硅材料(S)的质量 W_s 的合计的3%以上、5%以上或10%以上,也可以为40%以下、30%以下、20%以下。例如,在负极中,含硅材料(S)的质量 W_s 也可以处于碳材料(C)的质量 W_c 与含硅材料(S)的质量 W_s 的合计的5~30%的范围。认为根据该范围,能够将负极整体的膨胀和收缩控制在更合适的范围,并且能够最大限度地享受由含硅材料(S)带来的高容量的优点。

[0067] 在负极中,第1含硅材料的质量 W_{s1} 可以为第2含硅材料的质量 W_{s2} 的0.2倍以上、0.5倍以上或1倍以上,也可以为5倍以下、2倍以下或1倍以下。例如,质量 W_{s1} 也可以处于质量 W_{s2} 的0.2~5倍的范围。根据该范围,能够有效地得到第1含硅材料和第2含硅材料各自的效果。需要说明的是,质量 W_{s1} 与质量 W_{s2} 之比对应于负极中的第1含硅材料的含有率与第2含硅材料的含有率之比。

[0068] 含硅材料(S)的组成的分析优选使用放电状态下的负极的含硅材料(S)来进行。另外,从除去电解质的分解产物的影响的观点出发,优选对充放电循环前或循环初期的电池内的含硅材料(S)的试样进行分析。

[0069] 硅酸盐层中所含的B、Na、K及Al的含量例如可通过依据JIS(Japanese Industrial Standard)R3105(1995)(硼硅酸盐玻璃的分析方法)进行定量分析而求出。另外,Ca含量通过依据JIS R3101(1995)(钠钙玻璃的分析方法)进行定量分析而求出。

[0070] 含硅材料(S)中所含的各元素的含量例如可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)来测定。具体而言,将含硅材料(S)的试样在加热后的酸溶液中进行全溶解,过滤除去溶液残渣的碳,然后,用ICP-AES分析得到的滤液,测定各元素的光谱强度。接着,使用市售的各元素的标准溶液制作标准曲线,计算各元素的含量。

[0071] 在分析硅酸盐相的组成的情况下,含硅材料(S)例如可以通过以下的方法从电池中取出。具体而言,将电池解体取出负极,用无水的碳酸甲乙酯或碳酸二甲酯清洗负极,除去电解质。接着,从负极集电体剥取负极合剂层,用乳钵粉碎,得到试样粉。接着,将试样粉在干燥气氛中干燥1小时,在微沸的6M盐酸中浸渍10分钟,除去粘结剂等中可含有的Na、Li等碱金属。接着,用离子交换水清洗试样粉,滤出该试样粉,在200℃下干燥1小时。这样,取出含硅材料(S)。

[0072] 含硅材料(S)中可存在硅酸盐相、氧化硅相、硅相等。通过使用Si-NMR,能够将它们区别并定量。如上所述,通过ICP-AES得到的Si含量是构成第1硅相的Si量、硅酸盐相中的Si量、和氧化硅相中的Si量的合计。另一方面,构成硅相的Si量和氧化硅相中的Si量可以另外使用Si-NMR进行定量。因此,通过从利用ICP-AES得到的Si含量减去构成硅相的Si量和氧化硅相中的Si量,能够对硅酸盐相中的Si量进行定量。需要说明的是,为了定量所需的标准物质使用以规定比例含有Si含量已知的硅酸盐和硅相的混合物等即可。

[0073] 以下示出优选的Si-NMR的测定条件。

[0074] <Si-NMR测定条件>

[0075] 测定装置:Varian公司制,固体核磁共振光谱测定装置(INOVA-400)

[0076] 探针:Varian7mm CPMAS-2

[0077] MAS:4.2kHz

[0078] MAS速度:4kHz

[0079] 脉冲:DD(45°脉冲+信号采集时间1H解耦)

[0080] 重复时间:1200sec~3000sec

[0081] 观测宽度:100kHz

[0082] 观测中心:-100ppm附近

[0083] 信号采集时间:0.05sec

[0084] 累计次数:560

[0085] 试样量:207.6mg

[0086] 另外,含硅材料(S)中的各元素的定量可以是SEM-EDX分析、俄歇电子能谱分析(AES)、激光烧蚀ICP质谱分析(LA-ICP-MS)、X射线光电子能谱分析(XPS)等。

[0087] 分散在离子传导相中的硅相(例如,第1硅相和第2硅相)的平均粒径可以为1nm以上或5nm以上。该平均粒径可以为1000nm以下、500nm以下、200nm以下、100nm以下或50nm以下。微细的硅相在充放电时的体积变化变小、含硅材料(S)的结构稳定性提高的方面是优选的。硅相的平均粒径可以根据上述颗粒的平均粒径的求出方法来求出。

[0088] 硅相(例如第1硅相和第2硅相)的微晶尺寸优选为30nm以下。微晶尺寸为30nm以下时,能够进一步减小伴随充放电的硅相的膨胀和收缩引起的含硅材料(S)的体积变化量。微晶尺寸更优选为30nm以下,进一步优选为20nm以下。微晶尺寸为20nm以下时,硅相的膨胀和收缩均匀化,硅相的微细裂纹减少,能够进一步提高循环特性。

[0089] 硅相的微晶尺寸由X射线衍射图案的归属于硅相(单质Si)的(111)面的衍射峰的半值宽度通过谢勒公式算出。

[0090] 具有海岛结构的含硅材料(S)的例子包括含硅材料(Ss)和含硅材料(Sc)。

[0091] 含硅材料(Ss)包含硅酸盐相和分散在硅酸盐相内的硅相(第1硅相)。另外,含硅材料(Sc)包含碳相和分散在碳相内的硅相(第2硅相)。第1硅相及第2硅相可分别视为硅颗粒。

[0092] 含硅材料(Ss)和含硅材料(Sc)可以分别以具有所谓海岛结构的颗粒的形态存在。第1或者第2硅相(岛)分散于硅酸盐相或者碳相的基体(海)中,被锂离子传导相(硅酸盐相或者碳相)覆盖。海岛结构中,第1或第2硅相与电解质的接触受到限制,因此副反应得到抑制。另外,由硅相的膨胀和收缩产生的应力被锂离子传导相的基体缓和。

[0093] 含硅材料(Ss)可包含相当量的第1硅相,并且捕捉成为不可逆容量的原因的锂离子的位点少,且不易发生副反应。但是,含硅材料(Ss)的硅酸盐相的导电性低。因此,当由于充放电引起的膨胀和收缩而在含硅材料(Ss)的周围形成空隙,或者由于膨胀和收缩引起的应力而在含硅材料(Ss)中产生龟裂时,含硅材料(Ss)的一部分孤立,含硅材料(Ss)的一部分与其周围的接点减少,因此容量容易降低。

[0094] 与此相对,含硅材料(Sc)包含碳相和分散于碳相内的第2硅相。含硅材料(Sc)的碳相的导电性高。因此,即使在含硅材料(Sc)的周围形成空隙、或者含硅材料(Ss)产生龟裂,含硅材料(Sc)的一部分也难以孤立,容易维持含硅材料(Sc)与其周围的接点。因此,通过用含硅材料(Sc)置换含硅材料(Ss)的一部分,容易维持与含硅材料整体的周围的接点,容易抑制反复充放电循环时的容量降低。

[0095] 负极中包含的含硅材料(Ss)的质量A、含硅材料(Sc)的质量B和碳材料(C)的质量C的相对值可以通过截面SEM-EDX分析求出。首先,判别含硅材料(Ss)的颗粒(颗粒A)、含硅材料(Sc)的颗粒(颗粒B)和碳材料(C)的颗粒(颗粒C)。观察倍率优选为2000~20000倍。

[0096] 为了进行截面SEM-EDX分析,例如,将电池解体,取出负极,使用截面抛光仪(CP)得到负极的截面。使用扫描型电子显微镜(SEM)观察负极的截面。对负极的反射电子图像的截面图像进行基于能量色散型X射线(EDX)的元素的映射分析。使用图像解析软件,计算颗粒A~C各自所占的总面积A~C。总面积A~C的面积比可以视为颗粒A~C的体积比。

[0097] 在SEM-EDX分析中,也可以进行颗粒A~C中的元素的定量。从负极的反射电子图像的截面图像中分别随机选取10个最大直径为5 μ m以上的颗粒A~C,各自进行基于能量色散

型X射线 (EDX) 的元素的映射分析。使用图像解析软件计算成为对象的元素的含有面积。对10个颗粒的规定元素的含有面积的测定值进行平均。将含有面积换算为原子数而算出组成。由颗粒A~C的组成分别求出颗粒A~C的比重。接着,使用总面积A~C和比重A~C,计算 B/A 和 $(A+B)/(A+B+C)$ 。

[0098] 上述分析和后述的负极的分析优选使用放电状态下的负极来进行。另外,从除去电解质的分解产物的影响的观点出发,优选对充放电循环前或循环初期的电池内的负极的试样进行分析。

[0099] 需要说明的是,在充放电的过程中,通过电解质的分解等在含硅材料的表面形成覆膜。另外,含硅材料有时在其表面具备导电层。因此,利用EDX进行的映射分析以在测定范围不包含覆膜、导电层的方式,对从含硅材料的截面的周端缘起 $1\mu\text{m}$ 以上内侧的区域进行。

[0100] 以下,示出优选的截面SEM-EDX分析的测定条件。

[0101] <SEM-EDX测定条件>

[0102] 加工装置:JEOL制,SM-09010(Cross Section Polisher)

[0103] 加工条件:加速电压6kV

[0104] 电流值: $140\mu\text{A}$

[0105] 真空度: $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}\text{Pa}$

[0106] 测定装置:电子显微镜HITACHI制SU-70

[0107] 分析时加速电压:10kV

[0108] 场:自由模式

[0109] 探针电流模式:Medium

[0110] 探针电流范围:High

[0111] 阳极Ap.:3

[0112] OBJ Ap.:2

[0113] 分析区域: $1\mu\text{m}$ 见方

[0114] 分析软件:EDAX Genesis

[0115] CPS:20500

[0116] Lsec:50

[0117] 时间常数:3.2

[0118] 含硅材料(Ss)的平均粒径Da可以为 $2\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以上或 $5\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $15\mu\text{m}$ 以下、 $12\mu\text{m}$ 以下或 $10\mu\text{m}$ 以下。认为在这样的范围内,能够适度地抑制由于含硅材料(Ss)的膨胀和收缩而可能产生的空隙,并且也容易抑制因膨胀和收缩而可能产生的含硅材料(Ss)的龟裂。

[0119] 含硅材料(Sc)的平均粒径Db可以为 $3\mu\text{m}$ 以上、 $6\mu\text{m}$ 以上或 $8\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $18\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下或 $12\mu\text{m}$ 以下。认为在负极活性物质包含含硅材料(Ss)和含硅材料(Sc)这两者的情况下,在上述范围内,即使在含硅材料(Sc)中生成了龟裂,含硅材料(Sc)的一部分也容易侵入由含硅材料(Ss)的膨胀后的收缩、龟裂而产生的空隙中。其结果可认为维持含硅材料(Ss)与其周围的电连接的效果变得显著。

[0120] 含硅材料(Ss)中的第1硅相的含量可以为30质量%以上、40质量%以上或50质量%以上,也可以为80质量%以下或70质量%以下。在这样的范围内,不仅实现负极的充分

的高容量化,而且第1硅相的膨胀和收缩带来的副作用受到限制,因此循环特性容易提高。这是因为,含硅材料(Ss)包含充分量的第1硅相,另一方面,硅酸盐相在含硅材料(Ss)中所占的比例不会变得过小。通过硅酸盐相的比例维持在一定以上,第1硅相与电解质的接触被显著地限制,并且副反应也被显著抑制。另外,第1硅相的膨胀和收缩所产生的应力容易被硅酸盐相的基体缓和。

[0121] 含硅材料(Sc)中的第2硅相的含量可以为30质量%以上、40质量%以上或50质量%以上,也可以为80质量%以下或70质量%以下。在这样的范围内,与含硅材料(Ss)的情况同样地,能够实现负极的充分的高容量化,并且循环特性也容易提高。另外,通过维持相当的碳相的比例,碳相容易侵入起因于充放电而后发生成的空隙,例如容易维持含硅材料(Ss)与其周围的电连接。

[0122] 含硅材料(Sc)与含硅材料(Ss)相比,通常副反应量多。因此,第2硅相的平均粒径优选大于第1硅相的平均粒径,例如可以为1.1~2倍。通过增大第2硅相的平均粒径,能够降低与电解液的接触面积,降低副反应量。

[0123] (碳材料(C)的平均粒径及平均圆形度的调整方法)

[0124] 碳材料(C)的平均粒径和平均圆形度的调整方法没有特别限定,可以使用公知的方法。例如,可以单独使用或组合使用与机械融合法同样的方法、粉碎方法等。例如,也可以在通过喷磨机调整平均粒径之后,使用机械融合等中使用的装置来调整平均圆形度。

[0125] (含硅材料(S)的平均粒径及平均圆形度的调整方法)

[0126] 含硅材料(S) (含硅材料(Ss)及含硅材料(Sc))的平均粒径及平均圆形度的调整方法没有特别限定,可以使用公知的方法。例如,在使用喷磨机等将含硅材料粉碎而制成颗粒时,也可以通过变更粉碎时间等条件来调整平均粒径及平均圆形度。例如,通过缩短粉碎时间,能够降低平均圆形度。

[0127] 接着,对含硅材料(Ss)的制造方法的一例进行详述。在此,对使第1硅相分散于硅酸锂相的情况进行说明。

[0128] 工序(i)

[0129] 硅酸锂的原料使用以规定的比例含有Si原料和Li原料的原料混合物。原料混合物中可以含有上述的碱金属元素、第2族元素和/或元素L。将原料混合物溶解,使熔体通过金属辊进行薄片化,制作硅酸锂。然后,在大气气氛下,在玻璃化转变温度以上且熔点以下的温度下通过热处理使薄片化的硅酸盐结晶化。需要说明的是,薄片化的硅酸盐也可以不结晶化而使用。也可以不溶解原料混合物,在熔点以下的温度下进行烧成,通过固相反应制造硅酸盐。

[0130] Si原料可以使用氧化硅。Li原料例如可以使用碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氢化锂等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。作为碱金属元素、第2族元素和元素L的原料,可以使用各元素的氧化物、氢氧化物、碳酸化合物、氢化物、硝酸盐、硫酸盐等。

[0131] 工序(ii)

[0132] 接着,在硅酸锂中配混原料硅进行复合化。例如,经过以下的工序(a)~(c),制作硅酸锂与第1硅相的复合颗粒(以下也称为硅酸盐复合颗粒)即含硅材料(Ss)。

[0133] 工序(a)

[0134] 将原料硅的粉末与硅酸锂的粉末以例如20:80~95:5的质量比混合。原料硅使用

平均粒径为数 μm ~数十 μm 左右的硅的粗颗粒即可。

[0135] 工序(b)

[0136] 接着,使用球磨机那样的粉碎装置,将原料硅与硅酸锂的混合物微粒化并进行粉碎和复合化。此时,可以在混合物中添加有机溶剂,进行湿式粉碎。有机溶剂起到防止粉碎对象物附着在粉碎容器的内壁的作用。

[0137] 作为有机溶剂,可以使用醇、醚、脂肪酸、烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0138] 需要说明的是,也可以将原料硅和硅酸锂分别单独地微粒化后进行混合。另外,也可以不使用粉碎装置而制作硅纳米颗粒和非晶质的硅酸锂纳米颗粒并混合。纳米颗粒的制作使用气相法(例如等离子体法)、液相法(例如液相还原法)等公知的方法即可。

[0139] 工序(c)

[0140] 接着,将混合物在例如非活性气体气氛(例如氩气、氮气等气氛)中加热至 600°C ~ 1000°C 的状态下进行加压、烧结。烧结可以使用热压机等在非活性气氛下能够加压的烧结装置。烧结时,硅酸盐软化,以填埋第1硅相间的间隙的方式流动。其结果,能够得到以硅酸盐相为海部、以第1硅相为岛部的致密的块状的烧结体。如果将得到的烧结体粉碎,则得到硅酸盐复合颗粒。

[0141] 工序(iii)

[0142] 接着,可以用导电性材料覆盖复合颗粒的表面的至少一部分而形成导电层。作为用导电性碳材料覆盖复合颗粒的表面的方法,可例示:将乙炔、甲烷等烃气体用作原料的CVD法、将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与复合颗粒混合,在非活性气氛(例如氩气、氮气等气氛)中,在 700°C ~ 950°C 下加热使其碳化的方法等。另外,也可以使炭黑附着于复合颗粒的表面。

[0143] 工序(iv)

[0144] 也可以进行利用酸清洗复合颗粒(包含表面具有导电层的情况)的工序。例如,通过用酸性水溶液清洗复合颗粒,能够将在使原料硅与硅酸锂复合化时可能产生的微量的碱成分溶解、除去。作为酸性水溶液,可以使用盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸等无机酸的水溶液、柠檬酸、乙酸等有机酸的水溶液。

[0145] 通过以上的工序,得到含硅材料(Ss)。作为含硅材料(Ss)的一例,在图1中示意性地示出被导电层覆盖的硅酸盐复合颗粒20的截面。

[0146] 硅酸盐复合颗粒(母颗粒)23包含硅酸锂相21和分散在硅酸锂相21内的硅相22。硅酸盐复合颗粒(母颗粒)23具有在硅酸锂相21的基体中分散有微细的硅相22的海岛结构。硅酸盐复合颗粒(母颗粒)23的表面被导电层26覆盖。

[0147] 在硅酸锂相21中可分散氧化硅相(未图示)。通过Si-NMR测定的硅酸盐复合颗粒(母颗粒)23中所占的 SiO_2 含量例如优选为30质量%以下,更优选为不足7质量%。

[0148] 硅酸盐复合颗粒(母颗粒)23除了上述以外,还可以含有其他成分。例如,相对于母颗粒23,碳材料、 ZrO_2 等氧化物、碳化物等增强材料可以含有不足10质量%。

[0149] 接着,关于含硅材料(Sc)的制造方法,例示2种方法。

[0150] (a) 第一方法

[0151] 将原料硅与碳源混合,使用球磨机那样的粉碎装置,将原料硅与碳源的混合物微粒化并进行粉碎及复合化。也可以在混合物中添加有机溶剂。此时,原料硅被微粉碎而生成

第2硅相。第2硅相分散在碳源的基体中。

[0152] 作为碳源,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮等水溶性树脂、纤维素、蔗糖等糖类、石油沥青、煤沥青、焦油等,没有特别限定。

[0153] 作为有机溶剂,可以使用醇、醚、脂肪酸、烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0154] 接着,将第2硅相与碳源的复合物在非活性气体气氛(例如氩气、氮气等气氛)中加热至700℃~1200℃,使碳源碳化,生成无定形碳。由此,得到在包含无定形碳的碳相中分散有第2硅相的含硅材料(Sc)。

[0155] (b) 第二方法

[0156] 将原料硅与碳材料混合,使用球磨机那样的粉碎装置,将原料硅与碳材料的混合物微粒化并进行粉碎及复合化。也可以在混合物中添加有机溶剂。此时,原料硅被微粉碎而生成第2硅相。第2硅相分散在碳材料的基体中。

[0157] 通过上述那样的原料硅与碳材料的复合化,得到在无定形碳的碳相中分散有第2硅的含硅材料(Sc)。之后,可以将含硅材料(Sc)在非活性气体气氛中加热至700℃~1200℃。

[0158] 作为碳材料,优选为无定形碳,可以使用易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、炭黑等。作为炭黑,可以举出乙炔黑、科琴黑等。即使在使用石墨作为碳材料的情况下,在使用粉碎装置得到第2硅与碳材料的复合物时,石墨的晶体结构也几乎消失,形成无定形碳的碳相。

[0159] (二次电池的构成的例子)

[0160] 以下,对本公开的二次电池的构成的例子进行说明。除使用上述的负极活性物质作为负极活性物质以外,其他构成要素可以进行各种选择。例如,除负极活性物质以外的其他构成要素也可以使用公知的构成要素。本公开涉及的二次电池通常包含正极、负极、电解质以及配置于正极与负极之间的分隔件。以下对这些构成要素进行说明。另外,除使用上述的负极活性物质以外,二次电池的制造方法没有限定,可以使用公知的制造方法。

[0161] [负极]

[0162] 负极例如具备负极集电体和形成于负极集电体的表面且包含负极活性物质的负极合剂层。负极合剂层可以通过将负极合剂的成分分散于分散介质中的负极浆料涂布于负极集电体的表面并使其干燥而形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行轧制。

[0163] 负极合剂包含负极活性物质作为必要成分,作为任意成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等。负极活性物质包含碳材料(C)和含硅材料(S)。

[0164] 作为负极集电体,使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(网格体、网体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,可例示不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0165] 粘结剂可以例示氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、乙烯基树脂、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)、聚丙烯酸及其衍生物等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0166] 作为导电剂,可以例示炭黑、导电性纤维、氟化碳、有机导电性材料等。这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0167] 作为增稠剂,可列举羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇等。这些可以单独使用1种,也

可以组合使用2种以上。

[0168] 作为分散介质,可例示水、醇、醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、或这些的混合溶剂等。

[0169] [正极]

[0170] 正极例如包含正极集电体和形成于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以通过将正极合剂的成分分散于分散介质中的正极浆料涂布于正极集电体的表面并使其干燥而形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行轧制。

[0171] 正极合剂包含正极活性物质作为必要成分,作为任意成分,可以包含粘结剂、导电剂等。

[0172] 作为正极活性物质,可以使用吸储和释放锂离子的材料。正极活性物质可以使用非水电解质二次电池中使用的公知的正极活性物质。正极活性物质的例子包含锂复合金属氧化物。作为锂复合金属氧化物,例如可举出 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ 。在此,M为选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种。Me至少包含过渡元素(例如包含选自Mn、Fe、Co、Ni组成的组中的至少1种)。其中, $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ 。另外,表示锂的摩尔比的a值是刚制作活性物质后的值,通过充放电而增减。

[0173] 作为粘结剂和导电剂,可以使用与负极例示的物质相同的物质。作为导电剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0174] 正极集电体可以使用具有与对负极集电体说明的形状为同样的形状的导电性基板。作为正极集电体的材质,例如可例示不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0175] [电解质]

[0176] 电解质(或电解液)包含溶剂和溶解于溶剂的锂盐。电解质中的锂盐的浓度例如为0.5~2mol/L。电解质可以含有公知的添加剂。

[0177] 溶剂使用水系溶剂或非水溶剂。作为非水溶剂,例如可以使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0178] 作为锂盐,例如可以使用含氯酸的锂盐(LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等)、含氟酸的锂盐(LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 等)、含氟酸酰亚胺的锂盐($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等)、锂卤化物(LiCl 、 LiBr 、 LiI 等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0179] 本实施方式的二次电池可以是使用了非水电解质的非水电解质二次电池。非水电解质例如通过在非水溶剂中溶解锂盐而得到。

[0180] [分隔件]

[0181] 优选使分隔件介于正极与负极之间。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,例如可以使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0182] 二次电池的一例包含电极组和电解质以及收纳它们的外装体。电极组可以是正极

和负极夹着分隔件卷绕而成的卷绕型的电极组。或者,电极组也可以是其他方式。例如,电极组可以是正极和负极夹着分隔件层叠而成的层叠型的电极组。二次电池的形态没有特别限定,例如可以是圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等形态。

[0183] 图2是将本公开的一个实施方式的方形二次电池的一部分剖切的示意立体图。此外,图2所示的电池是一个例子,本公开的二次电池不限于图2所示的电池。

[0184] 电池具备有底方形的电池壳体4、收纳于电池壳体4内的电极组1以及电解质(未图示)、以及将电池壳体4的开口部封口的封口板5。电极组1具有长条带状的负极、长条带状的正极、以及介于它们之间的分隔件。封口板5具有由密封栓8堵塞的注液口和由垫片7从封口板5绝缘的负极端子6。

[0185] 负极引线3的一端通过焊接等安装于负极集电体。正极引线2的一端通过焊接等安装于正极集电体。负极引线3的另一端与负极端子6电连接。正极引线2的另一端与封口板5电连接。

[0186] 实施例

[0187] 以下,基于实施例和比较例具体说明本公开,但本公开不限于以下的实施例。按照以下步骤制作多个二次电池。

[0188] <电池A1>

[0189] [含硅材料(Ss)的制备]

[0190] 将二氧化硅与碳酸锂以原子比:Si/Li成为1.05的方式混合而得到混合物。通过将得到的混合物在950℃空气中烧成10小时,得到由式: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($z=0.5$)表示的硅酸锂。将得到的硅酸锂粉碎至某种程度的大小(平均粒径为100 μm 以下)。

[0191] 将粉碎后的硅酸锂($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)与原料硅(3N,平均粒径10 μm)以40:60的质量比混合。将混合物填充于行星球磨机(Fritsch公司制,P-5)的罐(SUS制,容积:500mL)中。接着,在罐中放入24个SUS制球(直径20mm)并关闭盖,在非活性气氛中,以200rpm将混合物粉碎处理50小时。

[0192] 接着,在非活性气氛中取出粉末状的混合物,在非活性气氛中,在利用热压机施加了压力的状态下,在800℃下烧成4小时,得到混合物的烧结体(硅-硅酸盐复合体)。

[0193] 然后,将硅-硅酸盐复合体粉碎,通过40 μm 的筛后,将得到的硅酸盐复合颗粒与煤沥青(JFE Chemical株式会社制,MCP 250)混合,在非活性气氛下、在800℃下烧成混合物,用导电性碳覆盖硅酸盐复合颗粒的表面而形成导电层。相对于硅酸盐复合颗粒与导电层的总质量,导电层的覆盖量为5质量%。由此,得到具有导电层的硅酸盐复合颗粒P1(含硅材料(Ss))。然后,使用筛调整硅酸盐复合颗粒P1的平均粒径。

[0194] 通过硅酸盐复合颗粒P1的XRD分析,由归属于Si(111)面的衍射峰通过谢勒公式算出的硅酸盐复合颗粒P1的微晶的尺寸为15nm。

[0195] 通过上述方法(ICP-AES)分析硅酸盐复合颗粒P1的硅酸锂相的组成,结果Si/Li比为1.0,通过Si-NMR测定的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的含量为70质量%(第1硅相的含量为30质量%)。

[0196] [含硅材料(Sc)的制备]

[0197] 将碳源的煤沥青(JFE Chemical株式会社制,MCP 250)与原料硅(3N,平均粒径10 μm)以50:50的质量比混合。将混合物填充于行星球磨机(Fritsch公司制,P-5)的罐(SUS制,容积:500mL)中,在罐中放入SUS制球(直径20mm)24个并关闭盖,在非活性气氛中,以200rpm

将混合物粉碎处理50小时,得到第2硅相与碳源的复合物。

[0198] 接着,在非活性气体气氛中对第2硅相与碳源的复合物进行烧成,使碳源碳化,得到在包含无定形碳的碳相中分散有第2硅相的复合颗粒P2(含硅材料(Sc))。然后,使用喷磨机调整复合颗粒P2的平均粒径。

[0199] 通过第2含硅颗粒的XRD分析,由归属于Si(111)面的衍射峰通过谢勒公式算出的第2硅相的微晶尺寸为15nm。

[0200] [碳材料(C)]

[0201] 准备平均粒径Dc为24 μ m的球状石墨颗粒。

[0202] [负极的制作]

[0203] 通过以硅酸盐复合颗粒P1:复合颗粒P2:石墨颗粒=3:3:94的质量比混合硅酸盐复合颗粒P1、复合颗粒P2和石墨颗粒,得到了负极活性物质。将得到的负极活性物质、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)以负极活性物质:CMC-Na:SBR=97.5:1:1.5的质量比混合,得到混合物。在该混合物中添加水之后,使用混合机(PRIMIX公司制,T.K.HIVIS MIX)进行搅拌。如此制备负极浆料。

[0204] 接着,以每1m²的负极合剂的质量成为190g的方式在铜箔的表面涂布负极浆料而形成涂膜。使该涂膜干燥后,进行轧制,由此得到在铜箔的两面形成有负极合剂层(密度:1.5g/cm³)的负极。

[0205] [正极的制作]

[0206] 将锂镍复合氧化物(LiNi_{0.8}Co_{0.18}Al_{0.02}O₂)、乙炔黑、聚偏氟乙烯以锂镍复合氧化物:乙炔黑:聚偏氟乙烯=95:2.5:2.5的质量比混合而获得混合物。在该混合物中添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)后,使用混合机(PRIMIX公司制,T.K.HIVIS MIX)进行搅拌,由此制备正极浆料。接着,在铝箔的表面涂布正极浆料而形成涂膜。使该涂膜干燥后,进行轧制,由此得到在铝箔的两面形成有正极合剂层(密度:3.6g/cm³)的正极。

[0207] [电解液的制备]

[0208] 通过非水溶剂中溶解锂盐来制备电解液。非水溶剂使用以EC:DMC:MA=20:40:40的体积比含有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和乙酸甲酯(MA)的混合溶剂。电解液中的LiPF₆的浓度为1.0mol/L。

[0209] [二次电池的制作]

[0210] 在各电极上分别安装极耳。接着,通过夹着分隔件将正极和负极卷绕成涡旋状而制作电极组。此时,以极耳位于最外周部的方式进行卷绕。接着,将电极组插入到铝层压膜制的外装体内,在105℃下真空干燥2小时。接着,向外装体内注入电解液,将外装体的开口部密封。由此得到电池A1。

[0211] <电池A2~A8和电池CA1~CA4>

[0212] 除变更上述硅酸盐复合颗粒P1及复合颗粒P2(含硅材料(S))的平均粒径及平均圆形度、上述石墨颗粒(碳材料(C))的平均粒径及平均圆形度、以及它们的混合比以外,以与电池A1的负极的制作同样的方法及条件制作多个负极。然后,除使用制作的负极以外,以与电池A1的制作同样的方法和条件制作电池A2~A8和电池CA1~CA4。

[0213] 硅酸盐复合颗粒P1(含硅材料(Ss))及复合颗粒P2(含硅材料(Sc))的平均粒径及平均圆形度通过上述方法而变更。碳材料(C)购入平均粒径及平均圆形度不同的材料而使

用。

[0214] 硅酸盐复合颗粒P1(含硅材料(Ss))、复合颗粒P2(含硅材料(Sc))和石墨颗粒(碳材料(C))的平均粒径和平均圆形度通过以下方法测定。在平均粒径的测定中,首先,使用激光衍射式粒度分布测定装置(Microtrac公司制的MT 3300EXII)测定各颗粒的体积基准的粒度分布。然后,将累积体积50%时的粒径(中值粒径D50)作为平均粒径。平均圆形度通过上述方法、即将颗粒分散在树脂中进行测定的方法测定。

[0215] [评价]

[0216] 对于所制作的电池,通过以下的方法进行评价。

[0217] (充放电循环试验)

[0218] 对于所制作的各电池,在以下的条件下进行充放电循环试验。首先,作为充电工序,以 $0.3I_t$ 的电流进行恒定电流充电直至电压变为4.2V,然后,以4.2V的恒定电压进行恒定电压充电直至电流变为 $0.015I_t$ 。然后,作为放电工序,以 $0.3I_t$ 的电流进行恒定电流放电直至电压变为2.75V。充电与放电之间的停顿期间设为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0219] 需要说明的是, $(1/X)I_t$ 表示电流, $(1/X)I_t(A) = \text{额定容量(Ah)} / X(h)$,X表示用于对额定容量的量的电进行充电或放电的时间。例如, $0.5I_t$ 是指 $X=2$,电流值为额定容量(Ah)/2(h)。

[0220] 在上述充放电的条件下重复充放电。此时,对于各电池,测定了第1次循环的放电容量C1和第300次循环的放电容量C300。然后,由以下式求出容量劣化率(%)。

[0221] 容量劣化率(%) = $100 \times (C1 - C300) / C1$

[0222] 将评价结果示于表1~表3。需要说明的是,表1的电池的容量劣化率用将电池C1的容量劣化率设为100时的相对值表示。表2的电池的容量劣化率用将电池C3的容量劣化率设为100时的相对值表示。表3的电池的容量劣化率用将电池C4的容量劣化率设为100时的相对值表示。容量劣化率的数值越小,表示容量维持率越高。需要说明的是,在该实施例,硅酸盐复合颗粒P1(含硅材料(Ss))相当于第1含硅材料,复合颗粒P2(含硅材料(Sc))相当于第2含硅材料。

[0223] [表1]

[0224]

电池	碳材料 (C)			第1含硅材料 (Ss) (含硅材料 (Ss))			第2含硅材料 (Sc) (含硅材料 (Sc))			平均圆 形度比		容量劣化率 (相对值)
	平均粒 径 (μm)	平均圆 形度 Z_c	质量 比	平均粒 径 (μm)	平均圆 形度 Z_{s1}	质量 比	平均粒 径 (μm)	平均圆 形度 Z_{s2}	质量 比	Z_{s1} / Z_{s2}	Z_{s1} / Z_c	
A1	24	0.74	94	6	0.42	3	12	0.78	3	0.54	0.57	81
A2	18	0.71	94	5	0.52	3	5	0.65	3	0.80	0.73	72
A3	24	0.74	94	5	0.52	2	5	0.65	4	0.80	0.70	75
C1	24	0.74	94	12	0.52	6	-	-	-	-	0.70	100
C2	24	0.74	94	11	0.78	6	-	-	-	-	1.05	115

[0225]

[表2]

[0226]

电池	碳材料(C)			第1含硅材料(Ss) (含硅材料(Ss))			第2含硅材料(Sc) (含硅材料(Sc))			平均圆形度比		容量劣化率 (相对值)
	平均粒径 (μm)	平均圆形度 Z_c	质量比	平均粒径 (μm)	平均圆形度 Z_{s1}	质量比	平均粒径 (μm)	平均圆形度 Z_{s2}	质量比	Z_{s1}/Z_c	Z_{s1}/Z_{s2}	
A4	24	0.74	86	6	0.42	4	12	0.78	10	0.54	0.57	80
A5	18	0.71	85	5	0.52	3	5	0.65	12	0.80	0.73	76
A6	24	0.74	86	5	0.52	10	5	0.65	4	0.80	0.70	78
C3	24	0.74	85	12	0.52	15	-	-	-	-	0.70	100

[0227]

[表3]

[0228]

电池	碳材料 (C)			第1含硅材料 (Ss) (含硅材料 (Ss))			第2含硅材料 (Sc) (含硅材料 (Sc))			平均圆 形度比		容量劣化率 (相对值)
	平均 粒径 (μm)	平均圆 形度 Z_c	质量 比	平均 粒径 (μm)	平均圆 形度 Z_{s1}	质量 比	平均 粒径 (μm)	平均圆 形度 Z_{s2}	质量 比	Z_{s1} / Z_{s2}	Z_{s1} / Z_c	
A7	24	0.74	76	6	0.42	5	12	0.78	19	0.54	0.57	71
A8	18	0.71	78	5	0.52	7	5	0.65	15	0.80	0.73	75
C4	24	0.74	78	12	0.52	22	—	—	—	—	0.70	100

[0229] 电池C1~C4是比较例的电池,电池A1~A8是实施例的电池。如表所示,满足以下的条件(1)和(2)的电池A1~A7与电池C1~C4相比,容量劣化率小。即,电池A1~A8与电池C1~C4相比容量维持率高。

[0230] (1) 第1含硅材料的平均粒径及第2含硅材料的平均粒径分别小于碳材料(C)的平均粒径。

[0231] (2) 碳材料(C)的平均圆形成度 Z_c 、第1含硅材料的平均圆形成度 Z_{s1} 及第2含硅材料的平均圆形成度 Z_{s2} 满足 $Z_{s1} < Z_c$ 及 $Z_{s1} < Z_{s2}$ 。

[0232] 如表所示,碳材料(C)的平均圆形成度 Z_c 优选为0.70以上且第1含硅材料的平均圆形成度为0.60以下。进而,如表所示,平均圆形成度的比 Z_{s1}/Z_{s2} 的值优选为0.80以下,更优选为0.60以下。平均圆形成度的比 Z_{s1}/Z_c 的值优选为0.80以下,更优选为0.60以下。

[0233] 产业上的可利用性

[0234] 本公开能够利用于二次电池,例如对移动通信设备、便携电子设备等的主电源等有用。

[0235] 尽管已经结合目前优选的实施方案描述了本发明,但不应限制性地解释此类公开。通过阅读上述公开内容,各种变形和改变对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,所附权利要求应被解释为在不背离本发明的真实精神和范围的前提下包含所有变形和改变。

[0236] 附图标记说明

[0237] 1:电极组、2:正极引线、3:负极引线、4:电池壳体、5:封口板、6:负极端子、7:垫片、8:密封栓、20:被导电层覆盖的硅酸盐复合颗粒、21:硅酸锂相、22:第1硅相(硅颗粒)、23:硅酸盐复合颗粒、26:导电层

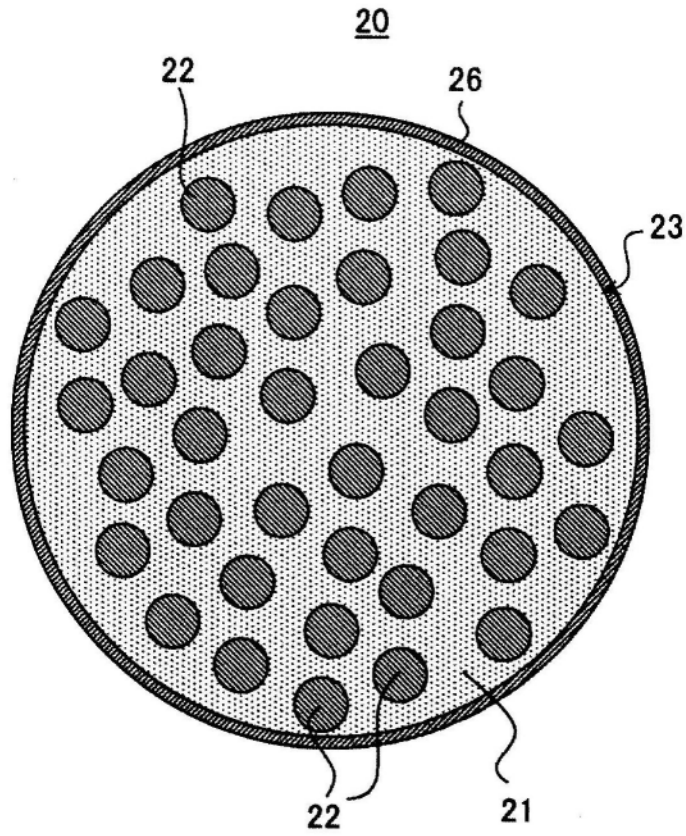


图1

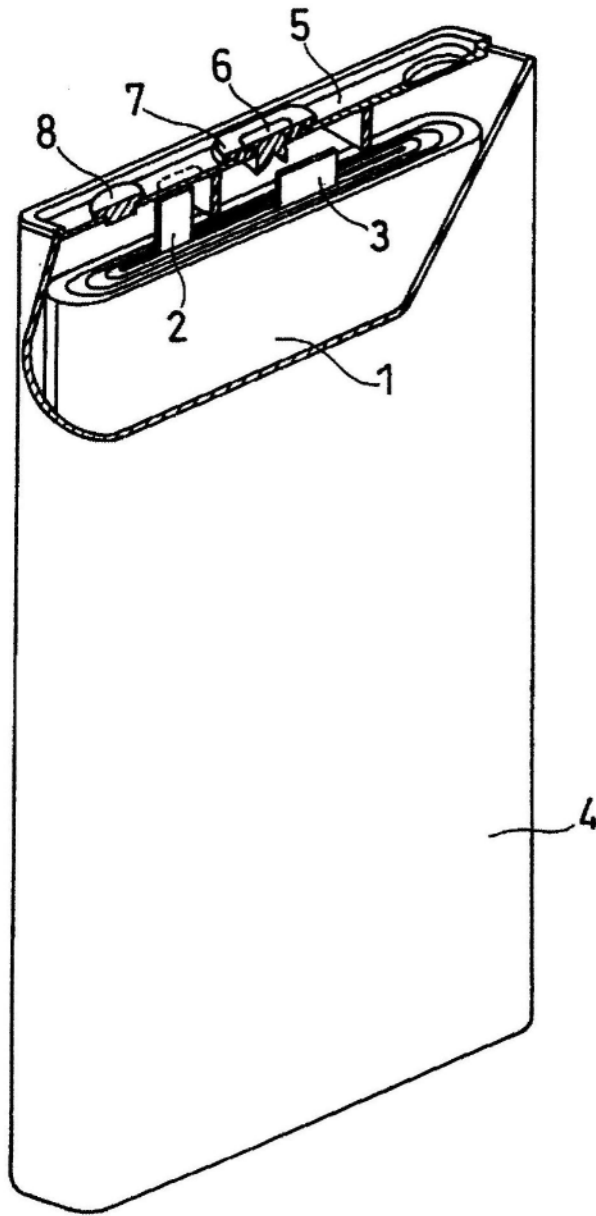


图2