



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113614979 B

(45) 授权公告日 2024.08.20

(21) 申请号 202080024189.1

(22) 申请日 2020.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113614979 A

(43) 申请公布日 2021.11.05

(30) 优先权数据  
2019-058635 2019.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/000982 2020.01.15

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/195025 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 松原健二 北條伸彦 竹内正信  
福井厚史

(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 10/36 (2006.01)  
H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/587 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2001006683 A, 2001.01.12

审查员 孙蕊

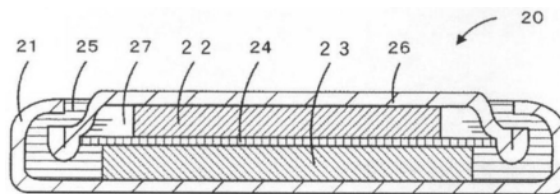
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

二次电池具备正极、负极和电解液,电解液包含水和锂盐,负极包含负极活性物质,在前述负极活性物质的表面附着有在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的硅烷偶联剂,前述硅烷偶联剂包含氟作为构成元素。



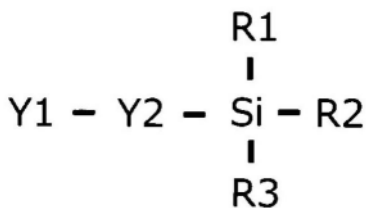
1. 一种二次电池,其特征在于,具备正极、负极和电解液,  
所述电解液包含水和锂盐,  
所述负极包含负极活性物质,在所述负极活性物质的表面附着有在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的硅烷偶联剂,所述硅烷偶联剂为氟烷基硅烷,所述氟烷基硅烷的氟化率为0.49以上。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质包含作为主要成分的碳材料。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述硅烷偶联剂的还原分解电位以Li基准计为2.1V以上。

4. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述氟烷基硅烷由下述化学式表示:

化学式1



式中,Y1为碳数5~10、氟数11~21的氟烷基,任选为直链或支链状,另外,任选包含醚键、酯键、肽键、乙烯基键、磺酰胺键、氢原子之中的至少一种,Y2由 $(\text{CH}_2)_n$ 表示,n为0~5的整数,Y2任选为直链或支链状,R1、R2及R3分别独立地为烷氧基、烷基、氨基、卤素原子、或氢原子。

5. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述Y1由 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 表示,所述 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 中, $5 \leq n \leq 10$ 。

6. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述R1、所述R2及所述R3分别独立地由 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示,所述 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中, $1 \leq n \leq 5$ 。

7. 根据权利要求5所述的二次电池,其中,所述R1、所述R2及所述R3分别独立地由 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 表示,所述 $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中, $1 \leq n \leq 5$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述氟烷基硅烷包含 $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ 之中的至少任一种。

9. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述硅烷偶联剂的含量相对于所述负极活性物质的质量为0.01质量%~10质量%的范围。

10. 一种二次电池,其具备正极、负极和电解液,  
所述电解液包含水和锂盐,

所述负极包含负极活性物质,在所述负极活性物质的表面形成有基于硅烷偶联剂的还原分解的覆膜,所述硅烷偶联剂在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解,所述硅烷偶联剂为氟烷基硅烷,所述氟烷基硅烷的氟化率为0.49以上。

11. 根据权利要求10所述的二次电池,其中,所述覆膜包含 $\text{LiF}$ 及 $\text{SiO}_x$ , $0 < x < 2$ 。

12. 根据权利要求11所述的二次电池,其中,所述 $\text{SiO}_x$ 中,从所述覆膜的表面侧向最深侧,Si的价数变为低价数。

13. 根据权利要求11或12所述的二次电池,其中,所述LiF在所述覆膜的最深侧不均匀

存在。

14. 根据权利要求1、2、10、11中任一项所述的二次电池,其中,所述锂盐包含具有锂离子和酰亚胺阴离子的盐。

15. 根据权利要求1、2、10、11中任一项所述的二次电池,其中,所述锂盐包含LiTFSI。

16. 根据权利要求1、2、10、11中任一项所述的二次电池,其中,所述电解液包含6质量%~50质量%的所述水。

17. 根据权利要求1、2、10、11中任一项所述的二次电池,其中,所述电解液中,相对于所述锂盐1mol,所述水为4mol以下。

## 二次电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池。

### 背景技术

[0002] 作为高输出、高能量密度的二次电池,具备正极、负极及电解液、并使锂离子在正极和负极之间移动而进行充放电的锂离子二次电池被广泛利用。以往的二次电池中,为了达成高能量密度,使用有机溶剂系的电解液。

[0003] 然而,有机溶剂通常为可燃性,确保安全性是重要的课题。另外,有机溶剂的离子传导率比水溶液低,快速的充放电特性不充分这点也成为问题。

[0004] 鉴于这样的问题,正在进行使用含有水的电解液的二次电池的研究,但使用含有水的电解液的二次电池的电位窗窄,难以在高电压下稳定地工作。

[0005] 作为解决这样的电位窗窄的问题的方法之一,例如专利文献1及2公开了使用包含高浓度的碱盐的水溶液作为二次电池的水系电解液,另外,专利文献3公开了使用在包含高浓度的碱盐的水溶液中添加有有机碳酸酯的电解液。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许第6423453号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2017/122597号

[0010] 专利文献3:日本特开2018-73819号公报

### 发明内容

[0011] 然而,为了使用水系电解液的二次电池的进一步的高电压化、稳定工作,需要扩大还原侧的电位窗,抑制自放电。

[0012] 因此,本公开的目的在于,在使用水系电解液的二次电池中,扩大还原侧的电位窗,抑制电池的自放电。

[0013] 作为本公开的第1方式的二次电池具备正极、负极和电解液,前述电解液包含水和锂盐,前述负极包含负极活性物质,在前述负极活性物质的表面附着有在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的、包含氟作为构成元素的硅烷偶联剂。

[0014] 另外,作为本公开的第2方式的二次电池具备正极、负极和电解液,前述电解液包含水和锂盐,前述负极包含负极活性物质,在前述负极活性物质的表面形成有基于硅烷偶联剂的还原分解的覆膜,所述硅烷偶联剂在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解,且包含氟作为构成元素。

[0015] 通过本公开的二次电池,可以扩大还原侧的电位窗。

### 附图说明

[0016] 图1为示出本实施方式的二次电池的一个例子的截面示意图。

## 具体实施方式

[0017] 通常,水系电解液的还原分解(实质上是水的还原分解)在以Li基准计约2V附近至比该电位低的电位之间发生,另外,碳材料等负极活性物质的充放电反应在比水的还原分解电位更低的电位下发生。因此,充电过程中,在负极活性物质的充电反应之前,发生水的还原分解,充电电流被该反应消耗,因此负极活性物质的充电反应的进行被阻碍。根据本发明人等的发现,为了抑制水系电解液的还原分解,使还原侧的电位窗扩大,抑制负极活性物质的表面的电化学活性是重要的。因此,本发明人等进行了深入研究,结果发现硅烷偶联剂能够抑制负极活性物质的表面的电化学活性、抑制水系电解液的还原分解,从而想到了以下示出的方式的二次电池。

[0018] 作为本公开的第1方式的二次电池具备正极、负极和电解液,前述电解液包含水和锂盐,前述负极包含负极活性物质,在所述负极活性物质的表面附着有在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的、包含氟作为构成元素的硅烷偶联剂。对于作为本公开的第1方式的二次电池,在充电过程中,在电解液中的水的还原分解前,该硅烷偶联剂被还原分解,从而在负极活性物质的表面形成源自硅烷偶联剂的覆膜。该覆膜为电化学稳定的覆膜,通过包含氟,可以形成溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜,因此之后的水的还原分解被抑制,二次电池的还原侧的电位窗扩大。由此,例如二次电池的高电压化成为可能。需要说明的是,源自该硅烷偶联剂的覆膜是在初始的充电过程中形成的,在其之后的充放电循环中几乎不形成。

[0019] 另外,源自该硅烷偶联剂的覆膜具有锂离子导电性,因此锂离子借助该覆膜被负极活性物质吸储/释放。即,作为本公开的一个方式的二次电池显示基于锂离子向负极活性物质的吸储/释放的充放电反应(氧化还原反应)。另外,在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解,形成覆膜,因此覆膜形成不与水的还原分解竞争地进行,能够形成致密的覆膜。另外,通过包含氟,能够形成溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜。因此,通过使用该硅烷偶联剂的本公开的二次电池,电池的自放电也被抑制。

[0020] 需要说明的是,如以下的实施例1及2所示,随着氟烷基链长的增加,自放电被进一步抑制。这是由于:通过选择氟化率更高的硅烷偶联剂,可以提高覆膜中的氟原子比率,电化学更稳定,且可以提高溶解度低的成分比率,能够形成具有更高耐水性的覆膜,能够使水系电解液中的覆膜的鲁棒性(robustness)提高。作为氟化率,优选为0.49以上,更优选为0.56以上。

[0021] 氟化率(-) = (硅烷偶联剂构成元素中的氟量(g/mol) / (硅烷偶联剂分子量(g/mol)))

[0022] 作为本公开的第2方式的二次电池具备正极、负极和电解液,前述电解液包含水和锂盐,前述负极包含负极活性物质,在所述负极活性物质的表面上形成有基于硅烷偶联剂的还原分解的覆膜,所述硅烷偶联剂在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解,且包含氟作为构成元素。作为本公开的第2方式的二次电池是作为本公开的第1方式的二次电池的充电后或充放电后的形态的二次电池。即,在负极活性物质的表面形成的覆膜为电化学稳定的覆膜,另外,通过包含氟,可以形成溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜,因此充电过程中的水的还原分解被抑制,二次电池的还原侧的电位窗扩大。

[0023] 以下,对本公开的二次电池的实施方式进行详细说明。

[0024] 本实施方式的二次电池的形状没有特别限定,可举出例如硬币型、按钮型、片型、层叠型、圆筒型、偏平型、方型等。图1为示出本实施方式的二次电池的一个例子的截面示意图。图1示出的二次电池20具备:杯形状的电池壳体21、设置在电池壳体21的上部的正极22、隔着分隔件24设置在与正极22相对的位置的负极23、由绝缘材料形成的垫片25、配设在电池壳体21的开口部并借助垫片25对电池壳体21进行密封的封口板26。图1示出的二次电池20中,在正极22与负极23的空间中充满电解液27。以下,对电解液27、正极22、负极23、分隔件24进行详细叙述。

[0025] 电解液27包含水和锂盐(以下有时称作水系电解液)。水系电解液包含不具有可燃性的水作为主溶剂,因此可以提高使用水系电解液的二次电池的安全性。从该观点来看,电解液27中的水的含量相对于电解液27的总量优选为6质量%以上,更优选为8质量%~50质量%的范围,更优选为8.5质量%~21质量%的范围。

[0026] 电解液27也可包含除水以外的溶剂。作为除水以外的溶剂,可举出例如醚类、碳酸酯类、腈类、醇类、酮类、胺类、酰胺类、硫化合物类及烃类等。除水以外的溶剂的含量相对于电解液27的总量优选为50质量%以下,更优选为25质量%以下。

[0027] 锂盐只要是可以溶解在含有水的溶剂中并解离、使水系电解液中存在锂离子的化合物,就可以任意使用。锂盐优选不因与构成正极及负极的材料反应而引起电池特性的劣化。作为这样的锂盐,可举出例如与高氯酸、硫酸、硝酸等无机酸的盐、与氯化物离子及溴化物离子等卤化物离子的盐、与结构内包含碳原子的有机阴离子的盐等。

[0028] 作为构成锂盐的有机阴离子,例如,可举出下述通式(i)~(iii)所示的阴离子。

[0029]  $(R^1SO_2)(R^2SO_2)N^-$  (i)

[0030] ( $R^1$ 、 $R^2$ 分别独立地选自烷基或卤素取代烷基。 $R^1$ 及 $R^2$ 可以彼此键合而形成环。)

[0031]  $R^3SO_3^-$  (ii)

[0032] ( $R^3$ 选自烷基或卤素取代烷基。)

[0033]  $R^4CO_2^-$  (iii)

[0034] ( $R^4$ 选自烷基或卤素取代烷基。)

[0035] 上述通式(i)~(iii)中,烷基或卤素取代烷基的碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。作为卤素取代烷基的卤素,优选氟。卤素取代烷基中的卤素取代数为原本烷基的氢的个数以下。

[0036]  $R^1 \sim R^8$ 分别为例如以下的通式(iv)所示的基团。

[0037]  $C_nH_aF_bCl_cBr_dI_e$  (iv)

[0038] (n为1以上的整数,a、b、c、d、e为0以上的整数,满足 $2n+1=a+b+c+d+e$ 。)

[0039] 作为上述通式(i)所示的有机阴离子的具体例,可举出例如双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(TFSI;  $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ )、双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺(BETI;  $[N(C_2F_5SO_2)_2]^-$ )、(全氟乙基磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺( $[N(C_2F_5SO_2)(CF_3SO_2)]^-$ )等。作为上述通式(ii)所示的有机阴离子的具体例,可举出例如 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 等。作为上述通式(iii)所示的有机阴离子的具体例,可举出例如 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2F_5CO_2^-$ 等。

[0040] 作为除上述通式(i)以外的有机阴离子,可举出例如双(1,2-苯二醇基(2-)-0,0')硼酸、双(2,3-萘二醇基(2-)-0,0')硼酸、双(2,2'-联苯二醇基(2-)-0,0')硼酸、双(5-氟-2-醇基-1-苯磺酸-0,0')硼酸等阴离子。

[0041] 作为构成锂盐的阴离子,从使还原侧的电位窗扩大等方面来看,优选包含具有酰亚胺阴离子的盐。作为酰亚胺阴离子的适当的具具体例,例如,除作为上述通式(i)所示的有机阴离子例示的酰亚胺阴离子外,还可举出双(氟磺酰基)酰亚胺(FSI;  $[N(FSO_2)_2]^-$ )、(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺(FTI;  $[N(FSO_2)(CF_3SO_2)]^-$ )等。

[0042] 从使还原侧的电位窗扩大等方面来看,具有锂离子和酰亚胺阴离子的锂盐可举出例如双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂(LiTFSI)、双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺锂(LiBETI)、(全氟乙基磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI)、(氟磺酰基)(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂(LiFTI)等。这些可以单独使用一种,也可并用两种以上。

[0043] 作为其他锂盐的具体例,可举出 $CF_3SO_3Li$ 、 $C_2F_5SO_3Li$ 、 $CF_3CO_2Li$ 、 $C_2F_5CO_2Li$ 、双(1,2-苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-醇基-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂、高氯酸锂( $LiClO_4$ )、氯化锂( $LiCl$ )、溴化锂( $LiBr$ )、氢氧化锂( $LiOH$ )、硝酸锂( $LiNO_3$ )、硫酸锂( $Li_2SO_4$ )、硫化锂( $Li_2S$ )、氢氧化锂( $LiOH$ )等。这些可以单独使用一种,也可并用两种以上。

[0044] 从使还原侧的电位窗扩大等方面来看,对于电解液27中的锂盐与水的混合比,优选相对于锂盐1mol,水为4mol以下,更优选水为3.5mol以下。只要不发生锂盐的析出等、且电池的充放电反应会进行,下限值就没有特别限定,从水系二次电池的安全性的观点来看,例如,优选相对于锂盐1mol,水为1mol以上。

[0045] 正极22例如具备正极集电体和正极集电体上形成的正极复合材料层。作为正极集电体,可以使用在正极的电位范围下电化学、化学稳定的金属的箔,及将在表层配置有该金属的薄膜等。正极集电体的形态没有特别限定,例如也可使用该金属的网格体、冲孔片、多孔金属网等多孔体。作为正极集电体的材料,可以使用在利用水系电解液的二次电池中可以使用的公知的金属等。作为这样的金属,可举出例如不锈钢、Al、铝合金、Ti等。从集电性、机械强度等观点来看,正极集电体的厚度例如优选为 $3\mu m$ 以上且 $50\mu m$ 以下。

[0046] 正极复合材料层包含正极活性物质。另外,正极复合材料层也可包含粘结材料、导电材料等。

[0047] 作为正极活性物质,可举出例如含有锂(Li)以及、钴(Co)、锰(Mn)及镍(Ni)等过渡金属元素的锂过渡金属氧化物。作为正极活性物质,此外还可举出过渡金属硫化物、金属氧化物、磷酸铁锂( $LiFePO_4$ )、焦磷酸铁锂( $Li_2FeP_2O_7$ )等包含1种以上过渡金属的含锂聚阴离子系化合物、硫系化合物( $Li_2S$ )、氧、氧化锂等含氧金属盐等。作为正极活性物质,优选含锂过渡金属氧化物,作为过渡金属元素,优选包含Co、Mn及Ni中的至少1种。

[0048] 锂过渡金属氧化物也可包含除Co、Mn及Ni以外的其他添加元素,例如也可包含铝(Al)、锆(Zr)、硼(B)、镁(Mg)、钪(Sc)、钇(Y)、钛(Ti)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、铬(Cr)、铅(Pb)、锡(Sn)、钠(Na)、钾(K)、钡(Ba)、锶(Sr)、钙(Ca)、钨(W)、钼(Mo)、铌(Nb)及硅(Si)等。

[0049] 作为锂过渡金属氧化物的具体例,可举出例如 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMnO_2$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_2$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ 、 $LiMPO_4$ 、 $Li_2MPO_4F$ (各化学式中,M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及B之中的至少1种,  $0 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq z \leq 2.3$ )。锂过渡金属氧化物可以单独使用一种,也可混合使用多种。从高容量化的观点来看,锂过渡金属氧化物优选相对于除锂以外的过渡金属的总量含有80摩尔%以上的Ni。另外,从晶体结构的稳定性的观点来看,锂过渡金属氧化物更优选 $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$ (0

$\langle a \leq 1.2, 0.8 \leq b < 1, 0 < c < 0.2, 0 < d \leq 0.1, b+c+d=1 \rangle$ 。

[0050] 作为导电材料,可以使用提高正极复合材料层的导电性的公知的导电材料,可举出例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米纤维、碳纳米管、石墨烯等碳材料,这些可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。作为粘结材料,可以使用维持正极活性物质、导电材料的良好接触状态、另外提高正极活性物质等对正极集电体表面的粘结性的公知的粘结材料,可举出例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等。

[0051] 正极22例如可以如下来制造:将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极复合材料浆料涂布在正极集电体上,对涂膜进行干燥、轧制,从而在正极集电体上形成正极复合材料层,由此制造。

[0052] 负极23例如具备负极集电体和负极集电体上形成的负极复合材料层。作为负极集电体,可以使用在负极的电位范围下电化学、化学稳定的金属的箔,及在表层配置有该金属的薄膜等。负极集电体的形态没有特别限定,例如也可使用该金属的网格体、冲孔片、多孔金属网等多孔体。作为负极集电体的材料,可以使用在利用水系电解液的二次电池中可以使用的公知的金属等。作为这样的金属,可举出例如Al、Ti、Mg、Zn、Pb、Sn、Zr、In等。这些可以为单独一种,也可以为两种以上的合金等,由以至少1种为主要成分的材料构成即可。另外,包含2种以上元素时,并非必须合金化。从集电性、机械强度等观点来看,负极集电体的厚度例如优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。

[0053] 负极复合材料层包含负极活性物质。在负极活性物质的表面附着有后述硅烷偶联剂。另外,负极复合材料层也可包含粘结材料、导电材料等。导电材料、粘结材料可以使用与正极侧同样的材料。

[0054] 负极活性物质可以使用以往的利用非水系电解液的二次电池中可以使用的公知的负极活性物质。作为这样的负极活性物质,可举出例如天然石墨、人造石墨、软质碳、硬质碳等非晶质碳等碳质材料。作为又一例子,可举出包含锂元素的合金、金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物那样的金属化合物、硅等。例如作为具有锂元素的合金,可举出例如锂铝合金、锂锡合金、锂铅合金、锂硅合金等。另外,作为具有锂元素的金属氧化物,可举出例如钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)等。另外,作为含有锂元素的金属氮化物,可举出例如锂钴氮化物、锂铁氮化物、锂锰氮化物等。进而,还可例示出硫系化合物。这些负极活性物质可以单独使用一种,也可并用两种以上。通过本实施方式的二次电池20,水的还原反应被抑制,还原侧的电位窗扩大,因此能够将以往存在困难的碳材料、锂锡合金材料、锂硅合金材料等用作使用水系电解液的电池的负极活性物质。

[0055] 负极23例如可以如下来制造:将包含负极活性物质、粘结材料等的负极复合材料浆料涂布在负极集电体上,对涂膜进行干燥、轧制,从而在负极集电体上形成负极复合材料层,由此制造。

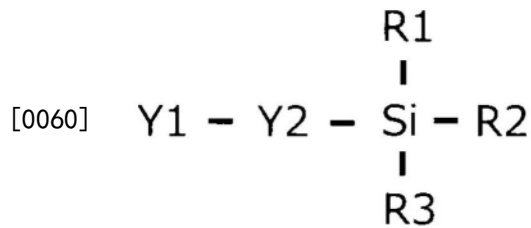
[0056] 在负极活性物质的表面附着的硅烷偶联剂只要包含氟作为构成元素、且在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解即可。从易于抑制水的还原分解等方面来看,硅烷偶联剂的还原分解电位以Li基准(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )计优选为2.1V以上,更优选为2.2V以上,更优选为2.4V以上。这是由于从避免竞争地进行的水的还原分解、在到达水的还原分解电位前

被致密的覆膜完全覆盖的观点来看是优选的。上限值没有特别限定,例如以Li基准计优选为3.0V以下。这是由于负极集电体不进行氧化溶解这样的电位是理想的。

[0057] 如前所述,在二次电池的初始的充电过程中,硅烷偶联剂在水的还原分解之前进行还原分解,在负极活性物质的表面为电化学稳定,通过包含氟,形成溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜。由此,在之后的充电过程中,水的还原分解被抑制,因此还原侧的电位窗扩大。

[0058] 从可以大幅扩大还原侧的电位窗等方面来看,硅烷偶联剂优选为在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的氟烷基硅烷,具体而言,更优选以下式所示的氟烷基硅烷。

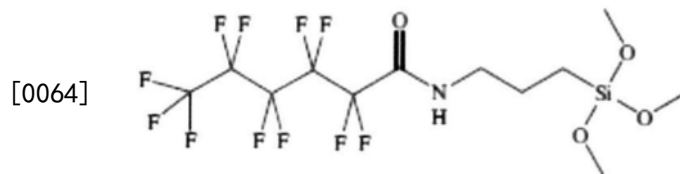
[0059] [化学式1]



[0061] (式中,Y1为碳数5~10、氟数11~21的氟烷基,可以为直链也可以为支链状,另外,可以包含醚键、酯键、肽键、乙烯基键、磺酰胺键、氢原子之中的至少1种,Y2由 $(\text{CH}_2)_n$ 表示,n为0~5的整数,可以为直链也可以为支链状,R1、R2及R3分别独立地为烷氧基、烷基、氨基、卤素原子、或氢原子)。

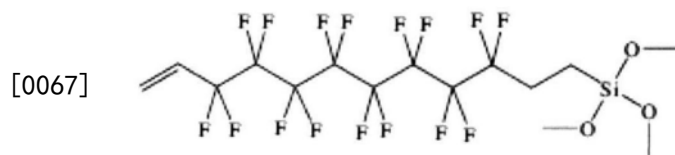
[0062] 对于Y1为具有肽键的氟烷基的氟烷基硅烷,可举出例如N-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)全氟己酰胺。

[0063] [化学式2]



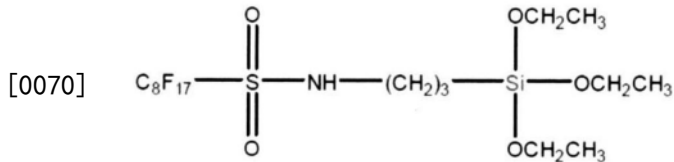
[0065] 对于Y1为具有乙烯基键的氟烷基的氟烷基硅烷,可举出例如十六氟十二碳-11-烯-1-基三甲氧基硅烷。

[0066] [化学式3]



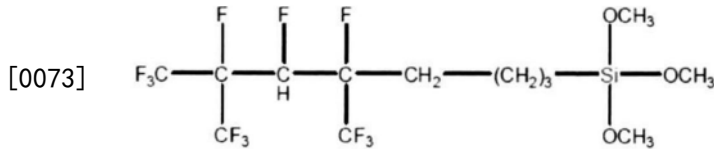
[0068] 对于Y1为具有磺酰胺键的氟烷基的氟烷基硅烷,可举出例如3-全氟辛基磺酰氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0069] [化学式4]

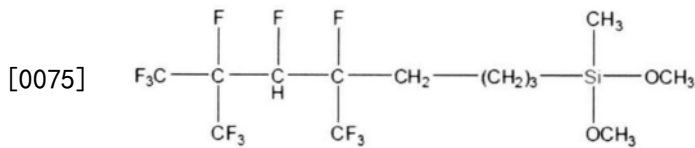


[0071] 对于Y1为具有氢原子的氟烷基的氟烷基硅烷,可举出例如十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷、十二氟庚基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0072] [化学式5]

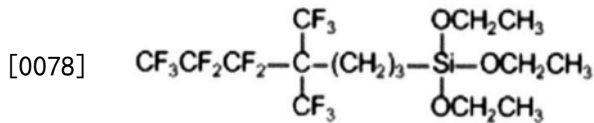


[0074] [化学式6]



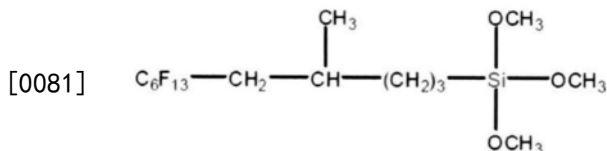
[0076] 对于Y1为支链状的氟烷基的氟烷基硅烷,可举出例如三乙氧基[5,5,6,6,7,7,7-七氟-4,4-双(三氟甲基)庚基]硅烷。

[0077] [化学式7]



[0079] 对于Y2为支链状的氟烷基硅烷,可举出例如4-甲基-(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

[0080] [化学式8]



[0082] 作为氟烷基硅烷,从可以大幅扩大还原侧的电位窗等方面来看,更优选Y1由 $C_nF_{2n+1}$  ( $5 \leq n \leq 10$ )表示,更优选R1、R2及R3分别独立地由 $OC_nH_{2n+1}$  ( $1 \leq n \leq 5$ )或 $C_nH_{2n+1}$  ( $1 \leq n \leq 5$ )表示。另外,更优选氟化率为0.49以上。具体而言,氟烷基硅烷更优选包含 $C_5F_{11}CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$ 之中的至少任一种。

[0083] 硅烷偶联剂的含量相对于负极活性物质的质量优选为0.01质量%~10质量%的范围。通过将硅烷偶联剂的含量设为上述范围,可以大幅扩大还原侧的电位窗。硅烷偶联剂的量小于0.01质量%时,难以通过源自硅烷偶联剂的覆膜将负极活性物质表面完全覆盖,其结果,无法通过源自硅烷偶联剂的覆膜阻断水系电解液的分解,有无法扩大还原侧的电位窗的担忧。

[0084] 使硅烷偶联剂附着在负极活性物质的表面的方法可举出例如对负极23的负极复合材料层直接喷雾硅烷偶联剂的溶液并干燥的方法,使硅烷偶联剂的溶液气化、使气化的

硅烷偶联剂与负极23的负极复合材料层接触的方法等。优选在使硅烷偶联剂附着在负极活性物质的表面前对包含负极活性物质的负极复合材料层进行臭氧处理。这是由于：通过进行臭氧处理，可以进行附着于负极活性物质表面的有机系的覆膜去除、能够赋予亲水性官能团，由此硅烷偶联剂易于致密均匀地附着在负极活性物质表面，通过还原分解形成的源自硅烷偶联剂的覆膜致密化，能够使电化学稳定性、耐水性提高。作为臭氧处理的方法，可举出例如UV臭氧处理、大气等离子体处理等。其中优选UV臭氧处理。UV臭氧处理例如可以使用UV清洗表面改性装置(ASM1101N)(Asumi技研株式会社)进行。然而，处理方法、装置并不限于上述。需要说明的是，可以使硅烷偶联剂附着在制作负极23前的负极活性物质的粉末上，也可以在浆料中添加硅烷偶联剂，使其附着在负极活性物质的表面。

[0085] 本实施方式的二次电池20的充电后，在负极活性物质的表面形成的源自硅烷偶联剂的覆膜例如由 $\text{LiF}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等成分构成。认为覆膜中通过包含 $\text{LiF}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )，从而电化学稳定，另一方面成为显示锂离子导电性的覆膜。另外，通过包含氟，可以提高溶解度低的成分比率，能够使水系电解液中的覆膜的鲁棒性提高。需要说明的是，通过将前述的氟烷基硅烷用作硅烷偶联剂，覆膜中的 $\text{LiF}$ 、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )的比例有增加的倾向。

[0086] 对于上述 $\text{SiO}_x$ 而言，优选从覆膜的表面侧向最深侧，Si的价数变为低价数。另外，上述 $\text{LiF}$ 优选在覆膜的最深侧不均匀存在。覆膜的最深侧是指与负极活性物质的表面的接触面侧。这些特征例如通过将前述的氟烷基硅烷用作硅烷偶联剂来达成。另外，具备这些特征的覆膜显示还原度低的硅烷偶联剂残留于电解液侧表层，通过该残留的还原度低的硅烷偶联剂的效果，能够使电解液侧表层的拒水性提高。其结果，可以抑制覆膜中水向负极活性物质表面的渗透，电化学、化学上更稳定，另外，可以使相对于水系电解液的鲁棒性提高。

[0087] 分隔件24只要是具有使锂离子透过、且将正极和负极电分离的功能，就没有特别限制，例如，可以使用由树脂、无机材料等构成的多孔性片。作为多孔性片的具体例，可举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质，可举出聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素等。作为构成分隔件的无机材料，可举出硼硅酸玻璃、二氧化硅、氧化铝、氧化钛等玻璃及陶瓷。分隔件也可以为具有纤维素纤维层、及烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外，也可以为包含聚乙烯层及聚丙烯层的多层分隔件，还可使用在分隔件的表面涂布有芳纶系树脂、陶瓷等材料者。

[0088] 实施例

[0089] 以下，通过实施例对本公开进行进一步说明，但本公开并不限于这些实施例。

[0090] <实施例1>

[0091] [负极]

[0092] 将作为负极活性物质的硬质碳和作为粘结材料的PVDF在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以96:4的固体成分质量比混合，制备负极复合材料浆料。接着，将该负极复合材料浆料涂布在由铜箔形成的负极集电体上，使涂膜干燥后，利用轧辊进行轧制，由此制作电极。

[0093] 将装有作为硅烷偶联剂的氟烷基硅烷溶液(组成： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OCH}_3)_3$ )的玻璃瓶和该电极放入带盖的金属容器中，将该金属容器投入恒温槽中，在干燥室内(露点： $-40^\circ\text{C}$ 以下)、以 $120^\circ\text{C}$ 加热12小时。通过该处理，使氟烷基硅烷挥发，使氟烷基硅烷附着在构

成电极的负极活性物质表面。将上述处理后的电极切断为规定的尺寸,得到负极。负极的涂布量及填充密度分别为 $32.3\text{g}/\text{m}^2$ 、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0094] [正极]

[0095] 在NMP中以94:3:3的质量比混合作为正极活性物质的 $\text{LiCoO}_2$ 、作为导电材料的炭黑和作为粘结材料的PVdF,制备正极复合材料浆料。接着,将该正极复合材料浆料涂布在由Ti箔形成的正极集电体上,使涂膜干燥后,通过轧辊进行轧制。然后,切断为规定的电极尺寸,得到正极。正极的涂布量及填充密度分别为 $65.0\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0096] [电解液]

[0097] 以摩尔比成为1:2的方式混合锂盐(LITFSI:LIBETI=0.7:0.3(摩尔比))和水,制备水中溶解有锂盐的电解液。

[0098] [三电极式电池单元]

[0099] 以上述负极为工作电极、上述正极为对电极、Ag/AgCl(3M NaCl)为参比电极,构建装有上述电解液的三电极式电池单元。

[0100] <实施例2>

[0101] 负极(工作电极)的制作中,除使用作为硅烷偶联剂的氟烷基硅烷溶液(组成: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OCH}_3)_3$ )以外,与实施例1同样地,构建三电极式电池单元。

[0102] <比较例1>

[0103] 负极(工作电极)的制作中,除未进行使氟烷基硅烷附着在负极活性物质表面的处理以外,与实施例1同样地,构建三电极式电池单元。

[0104] <比较例2>

[0105] 负极(工作电极)的制作中,除使用作为硅烷偶联剂的烷基硅烷溶液(组成: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{-Si-(OCH}_3)_3$ )以外,与实施例1同样地,构建三电极式电池单元。

[0106] <比较例3>

[0107] 负极(工作电极)的制作中,除使用作为硅烷偶联剂的氟烷基硅烷溶液(组成: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si-(OCH}_3)_3$ )以外,与实施例1同样地,构建三电极式电池单元。

[0108] 使用实施例1~2及比较例1~3的三电极式电池单元进行循环伏安法测定,评价其电位窗。

[0109] • 测定条件

[0110] 开始电位:OCV

[0111] 第一折返电位:-3.238V vs.Ag/AgCl(3M NaCl)

[0112] (以Li基准计0V)

[0113] 第二折返电位:-0.238V vs.Ag/AgCl(3M NaCl)

[0114] (以Li基准计3V)

[0115] 循环数:2个循环

[0116] 扫描速度:0.1mV/秒

[0117] 测定温度:25℃

[0118] 对于还原侧的电位窗,读取第2次循环中-0.1mA/cm<sup>2</sup>作为阈值。

[0119] 使用上述循环伏安法测定后的各实施例及比较例的三电极式电池单元,进行线性扫描伏安法测定,测定负极的OCP。

[0120] • 测定条件

[0121] 开始电位:0CV

[0122] 电位扫描范围:-3.238V ~ 0CV vs.Ag/AgCl (3M NaCl)

[0123] OCP测定时间:电位扫描至-3.238Vvs.Ag/AgCl (3M NaCl) 后30分钟扫描速度:0.1mV/秒

[0124] 测定温度:25℃

[0125] 将各实施例及比较例中的还原侧电位窗及0分钟后的负极的OCP (电位扫描至-3.238V后的OCP)、1分钟后的负极的OCP (电位扫描至-3.238V后1分钟后的OCP)、10分钟后的负极的OCP (电位扫描至-3.238V后10分钟后的OCP) 的结果示于表1。表1示出的还原侧电位窗、负极的OCP均是换算为锂基准 (vs.Li/Li<sup>+</sup>) 的值。

[0126] [表1]

[0127]

	硅烷偶联剂	还原侧电位窗 (V)	负极的OCP (V)		
			0分钟后	1分钟后	10分钟后
实施例1	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Si-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.72	1.34	1.74	2.38
实施例2	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Si-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.64	0.96	1.25	1.75
比较例1	—	2.03	1.61	2.14	2.86
比较例2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Si-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.12	1.51	2.22	2.91
比较例3	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Si-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.11	1.58	2.06	2.68

[0128] 根据表1可知,比较例1~3中,还原侧的电位窗为2.03V~2.12V(Li基准:vs.Li/Li<sup>+</sup>),还原侧的电位窗未扩张,实施例1中,还原侧的电位窗扩大到1.72V(Li基准:vs.Li/Li<sup>+</sup>)为止,实施例2中,还原侧的电位窗进而扩大到0.64V(Li基准:vs.Li/Li<sup>+</sup>)为止。然而,实施例1~2中,在循环伏安法测定的第1次循环中,在约2.5V附近观察到还原峰。鉴于水的还原分解在约2V附近开始,在2.5V附近观察到的还原峰表示在负极活性物质的表面附着的硅烷偶联剂进行还原分解而形成覆膜,并不表示水的还原所引起的氢的产生,即并不表示电位

窗的低电位侧的边界。因此,如实施例1及2,通过使在比水的还原分解电位高的电位下进行还原分解的、包含氟作为构成元素的硅烷偶联剂附着在负极活性物质的表面,能够使水系电解液的二次电池中还原侧的电位窗扩大。

[0129] 比较例1中,在负极活性物质的表面未附着有硅烷偶联剂,不可能形成源自硅烷偶联剂的覆膜,因此电位窗未扩大,自放电未被抑制。比较例2中,在负极活性物质的表面附着有硅烷偶联剂,但不包含氟元素作为硅烷偶联剂的构成元素,无法形成包含氟的溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜,因此电位窗未扩大,自放电未被抑制。比较例3中,在负极活性物质的表面上附着有包含氟作为构成元素的氟烷基硅烷,但碳数为4,不满足氟烷基硅烷的通式[化学式1],氟烷基硅烷未在比水的还原分解电位高的电位下还原分解,因此电位窗未扩大,自放电未被抑制。氟化率为0.46,小于0.49。

[0130] 另一方面,实施例1及实施例2中,附着有包含氟作为构成元素的氟烷基硅烷,碳数分别为5及8,满足了氟烷基硅烷的通式[化学式1],因此电位窗扩大,自放电被抑制。氟化率分别为0.50及0.57,为0.49以上。根据实施例1及2的结果可以确认,随着氟烷基链长的增加,电位窗有扩大的倾向。另外,根据实施例1及2的结果可以确认,随着氟烷基链长的增加,0分钟后~10分钟后的负极的OCP的变化变得更平缓。这是由于:通过选择氟化率更高的硅烷偶联剂,可以提高覆膜中的氟原子比率,能够形成电化学更稳定、且溶解度低的成分比率高的耐水性覆膜,可以使水系电解液中的覆膜的鲁棒性提高。

[0131] 实施例1及2中,在试验后的负极活性物质的表面形成有覆膜,用XPS对该覆膜进行分析,结果确认其为由LiF、SiO<sub>x</sub>等成分构成的覆膜。需要说明的是,比较例2、3也使用了硅烷偶联剂,但未观察到源自硅烷偶联剂的还原分解的明确的峰。推测这是由于水的还原分解和硅烷偶联剂的还原分解竞争地发生,在水的还原分解前硅烷偶联剂未被还原。

[0132] 另外,根据表1可知,实施例1~2的0分钟后~10分钟后的负极的OCP的变化平缓。这表示发生锂离子向负极活性物质的吸储,进而吸储的锂离子被储存在负极活性物质内。另一方面,比较例1~3的0分钟后~10分钟后的负极的OCP的变化剧烈。这表示几乎没有发生锂离子的吸储,或者即使发生,吸储的锂离子也未被储存在负极活性物质内,而是瞬间被释放。即,可以认为实施例1~2与比较例1~3相比,自放电被抑制。

[0133] 附图标记说明

[0134] 20 二次电池

[0135] 21 电池壳体

[0136] 22 正极

[0137] 23 负极

[0138] 24 分隔件

[0139] 25 垫片

[0140] 26 封口板

[0141] 27 电解液

[0142] 30 负极集电体

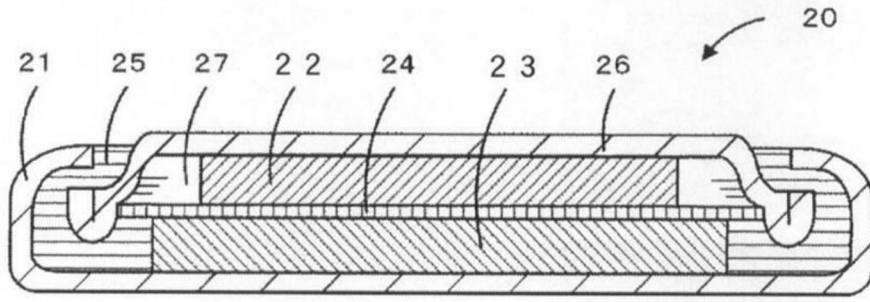


图1