



(10) 申请公布号 CN 119998954 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202380072923.5

(22) 申请日 2023.09.08

(30) 优先权数据

2022-199729 2022.12.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/032773 2023.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/127747 JA 2024.06.20

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72) 发明人 日浅巧 铃木义明

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

专利代理师 赵雨桐

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 10/0566 (2006.01)

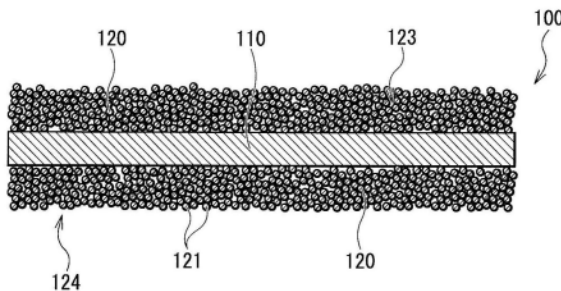
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

二次电池用正极以及二次电池

(57) 摘要

二次电池具备正极、负极以及电解液。正极包括正极集电体和由该正极集电体支承的正极活性物质层。正极活性物质层包含含有锐钛矿型的氧化钛的多个保持粒子,和含有含硫材料的多个正极活性物质粒子。多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,该多孔质结构与正极集电体直接连结。多个正极活性物质粒子由多个保持粒子各自保持,多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。



1. 一种二次电池,具备正极、负极以及电解液,  
所述正极包括:  
正极集电体;以及  
正极活性物质层,由所述正极集电体支承,  
所述正极活性物质层包含:  
多个保持粒子,含有锐钛矿型的氧化钛;以及  
多个正极活性物质粒子,含有含硫材料,  
所述多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,  
所述多孔质结构与所述正极集电体直接连结,  
所述多个正极活性物质粒子由所述多个保持粒子各自保持,  
所述多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。
2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,  
所述平均粒径为30nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,  
所述含硫材料包括碱金属的多硫化物。
4. 根据权利要求3所述的二次电池,其中,  
所述碱金属的多硫化物包括锂的多硫化物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的二次电池,其中,  
所述二次电池是锂硫二次电池。
6. 一种二次电池用正极,包括:  
正极集电体;以及  
正极活性物质层,由所述正极集电体支承,  
所述正极活性物质层包含:  
多个保持粒子,含有锐钛矿型的氧化钛;以及  
多个正极活性物质粒子,含有含硫材料,  
所述多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,  
所述多孔质结构与所述正极集电体直接连结,  
所述多个正极活性物质粒子由所述多个保持粒子各自保持,  
所述多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。

## 二次电池用正极以及二次电池

### 技术领域

[0001] 本技术涉及二次电池用正极以及二次电池。

### 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,正在进行二次电池的开发。该二次电池具备正极(二次电池用正极)、负极以及电解液,关于该二次电池的结构进行了各种研究。

[0003] 具体而言,将由氮化钛的纳米粒子形成的多孔质体、多孔性无纺布、导电性氧化钛纳米粒子或含有氧还原氧化钛( $\text{TiO}_{2-x}$ )的硫复合体(多孔质体)作为正极使用(例如,参照专利文献1~4。)

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2020-529102号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2011-198550号公报

[0008] 专利文献3:日本特表2020-534239号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2018-526793号公报

### 发明内容

[0010] 尽管已经关于二次电池的结构进行了各种研究,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] 期望提供具有优异的电池特性的二次电池用正极以及二次电池。

[0012] 本技术的一个实施方式的二次电池用正极包括正极集电体和由该正极集电体支承的正极活性物质层。正极活性物质层包含含有锐钛矿型的氧化钛的多个保持粒子,和含有含硫材料的多个正极活性物质粒子。多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,该多孔质结构与正极集电体直接连结。多个正极活性物质粒子由多个保持粒子各自保持,多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。

[0013] 另外,本技术的一个实施方式的二次电池具备正极、负极以及电解液,该正极具有与上述的本技术的一个实施方式的二次电池用正极的结构同样的结构。

[0014] 在此,“多个保持粒子的平均粒径”是通过使用电子显微镜观察正极活性物质层的截面,基于其观察结果(电子显微镜照片)而计算出的。关于该“平均粒径”的定义,即基于电子显微镜照片的平均粒径的计算步骤的详细情况,将在下文叙述。

[0015] 根据本技术的一个实施方式的二次电池用正极或二次电池,该二次电池用正极包括正极集电体以及正极活性物质层,该正极活性物质层包含多个保持粒子以及多个正极活性物质粒子,该多个保持粒子含有锐钛矿型的氧化钛,该多个正极活性物质粒子含有含硫材料,该多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,该多孔质结构与正极集电体直接连结,该多个正极活性物质粒子由多个保持粒子各自保持,多个保持粒子的平均粒径

为100nm以下,所以能够得到优异的电池特性。

[0016] 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

[0017] 图1是表示本发明的一个实施方式中的二次电池用正极的结构截面图。

[0018] 图2是放大表示图1所示的二次电池用正极的一部分结构的截面图。

[0019] 图3是表示图1所示的二次电池用正极的截面的电子显微镜照片的示意图。

[0020] 图4是表示本技术的一个实施方式中的二次电池的结构立体图。

[0021] 图5是表示图4所示的电池元件的结构截面图。

[0022] 图6是表示试验用的二次电池的结构截面图。

### 具体实施方式

[0023] 以下,一边参照附图一边关于本技术的一个实施方式详细地进行说明。需要说明的是,说明的顺序如下所述。

[0024] 1.二次电池用正极

[0025] 1-1.结构

[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.结构

[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] <1.二次电池用正极>

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

[0038] 在此说明的正极用于作为电化学装置的二次电池。另外,正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] 该正极在电化学装置中利用含硫材料的电化学反应而动作。在使用了正极的二次电池中,含硫材料在放电时被电化学地氧化,并且在充电时被电化学地还原。需要说明的是,关于含硫材料的详细情况,将在下文叙述。

[0040] <1-1.结构>

[0041] 图1示出了作为正极的一例的正极100的截面结构。图2放大了图1所示的正极100的一部分的截面结构。图3示意性地示出了图1所示的正极100的截面的电子显微镜照片200。

[0042] 如图1所示,该正极100包括正极集电体110以及正极活性物质层120。

[0043] [正极集电体]

[0044] 如图1所示,正极集电体110是支承正极活性物质层120的导电性的支承部件,具有设置有该正极活性物质层120的一对面(上表面以及下表面)。

[0045] 该正极集电体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钛、铝、钛合金以及铝合金等。

[0046] [正极活性物质层]

[0047] 如图1所示,正极活性物质层120是含硫材料发生电化学反应的场所(层),由正极集电体110支承。该正极活性物质层120包括含有含硫材料的正极活性物质和保持该正极活性物质的保持体。另外,正极活性物质层120还可以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。

[0048] 在此,正极活性物质层120设置于正极集电体110的两面(上表面以及下表面)。另外,正极活性物质层120可以仅设置于正极集电体110的单面(上表面或下表面)。

[0049] 特别是,如图1以及图2所示,正极活性物质层120包含两种多个粒子。第一种多个粒子是形成上述的保持体(后述的多孔质结构124)的多个保持粒子121,并且第二种多个粒子是作为多个粒子状的正极活性物质的多个正极活性物质粒子122。

[0050] (多个保持粒子)

[0051] 保持粒子121含有锐钛矿型的氧化钛( $\text{TiO}_2$ )。即,保持粒子121中含有的氧化钛具有锐钛矿型的结晶结构。在此说明的保持粒子121不是作为多个一次粒子的集合体的二次粒子,而是其一次粒子。

[0052] 若举一例,锐钛矿型的氧化钛包含由式(1)表示的化合物中的任意一种或两种以上。

[0053]  $\text{TiO}_w \cdots (1)$

[0054] (w满足 $1.85 \leq w \leq 2.15$ 。)

[0055] 需要说明的是,锐钛矿型的氧化钛也可以包含掺杂剂中的任意一种或两种以上。该掺杂剂是掺杂在锐钛矿型的氧化钛中的元素,该掺杂剂的种类只要是能够掺杂在锐钛矿型的氧化钛中的元素,则没有特别限定。关于掺杂剂的种类,为了提高作为保持体的多孔质结构124的导电性,并且促进该多孔质结构124的形成,能够适当选择。掺杂剂的具体例子是Nb、Ta、Fe、Zr、La、As、P以及B等。另外,从成本的观点出发,与含有掺杂剂的锐钛矿型的氧化钛相比,优选不含有掺杂剂的锐钛矿型的氧化钛。

[0056] 保持粒子121含有锐钛矿型的氧化钛是因为,与该保持粒子121含有金红石型或板钛矿型的氧化钛的情况相比,在正极活性物质层120中,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)的电化学反应容易稳定地进行。

[0057] 详细而言,锐钛矿型的氧化钛与金红石型或板钛矿型的氧化钛相比,具有容易促进含硫材料的电化学反应的性质。由此,与含有金红石型或板钛矿型的氧化钛的保持粒子121相比,含有锐钛矿型的氧化钛的保持粒子121容易使含硫材料的电化学反应稳定地进行。

[0058] 多个保持粒子121通过相互直接接合而形成多孔质结构124。由此,正极活性物质层120包含多个一次粒子即多个保持粒子121相互直接接合而成的多孔质结构124,该多孔

质结构124具有多个空隙(孔隙123)。

[0059] 详细而言,正极活性物质层120包含使用烧成法形成的多个保持粒子121的烧结体,该烧结体是上述的保持体(多孔质结构124)。由此,在正极活性物质层120的内部,如上所述,多个保持粒子121相互直接接合。关于使用了该烧成法的正极活性物质层120的形成方法的详细情况,将在下文叙述。

[0060] 如上所述,该“相互直接接合”是指多孔质结构124为多个保持粒子121的烧结体。即,为了形成多孔质结构124,多个保持粒子121没有经由粘结剂而相互间接地接合,而是不经由该粘结剂而相互直接地接合。另外,多个保持粒子121不是为了形成多孔质结构124而经由导电剂相互间接地接合,从而经由该导电剂相互电连结,而是为了形成多孔质结构124而不经由导电剂地相互直接接合,从而不经由该导电剂地相互电连结。

[0061] 正极活性物质层120包含作为多个保持粒子121的烧结体的多孔质结构124是因为,该多个保持粒子121相互物理连结且电连结。由此,正极活性物质层120的单位体积的能量密度增加,并且多个保持粒子121间的电子传导性提高。因此,在正极100中可以在保证能量密度的同时降低电阻,因此在使用了该正极100的二次电池中可以得到高放电容量。

[0062] 该多孔质结构124与正极集电体110直接连结。由此,多个保持粒子121不仅为了形成多孔质结构124而相互直接接合,而且形成该多孔质结构124的多个保持粒子121的一部分与正极集电体110直接连结。

[0063] 该“相互直接连结”是指多个保持粒子121的一部分没有经由粘结剂或导电剂与正极集电体110间接连结,而是该多个保持粒子121的一部分不经由粘结剂或导电剂而与正极集电体110直接连结。

[0064] 根据以上所述,如图1所示,多个保持粒子121相互直接接合,由此形成作为正极活性物质层120的骨架的多孔质结构124。在该情况下,如图2所示,保持粒子121保持多个正极活性物质粒子122。即,多个保持粒子121中的每一个保持多个正极活性物质粒子122。需要说明的是,在图2中,为了简化图示内容,仅示出了1个保持粒子121。

[0065] 在此,形成多孔质结构124的多个保持粒子121的平均粒径AS变得足够小,具体而言,为100nm以下。即,平均粒径AS的值是所谓的纳米级的值,因此保持粒子121是所谓的纳米粒子。这是因为,正极活性物质层120的每单位重量的能量密度提高,并且在该正极活性物质层120的内部容易形成含硫材料的移动路径(多个孔隙123)。由此,在保持粒子121的表面可以促进多个正极活性物质粒子122(含硫材料)的电化学反应,因此该电化学反应容易稳定地进行。因此,使用了正极100的二次电池的电池容量增加。

[0066] 其中,平均粒径AS优选为30nm以下。这是因为,在保持粒子121的表面可以进一步促进多个正极活性物质粒子122(含硫材料)的电化学反应。另外,这是因为,正极活性物质层120的每单位重量的能量密度进一步提高,并且在该正极活性物质层120的内部更容易形成多个孔隙123。

[0067] 需要说明的是,平均粒径AS的下限值没有特别限定。具体而言,平均粒径AS优选为7nm以上。这是因为容易稳定地形成多个保持粒子121。

[0068] 计算平均粒径AS的步骤如下所述。为了计算该平均粒径AS,使用电子显微镜照片200。

[0069] 具体而言,首先,通过在厚度方向(图1中的上下方向)上切断正极100,使该正极

100的截面露出。在该情况下,通过使用离子铣削装置等切断装置来切断正极100,使正极活性物质层120的截面露出。需要说明的是,作为离子铣削装置,能够使用株式会社Hitachi High-tech制的离子铣削装置ArBlade(注册商标)5000等。

[0070] 接下来,使用电子显微镜观察正极活性物质层120的截面,由此取得电子显微镜照片200。电子显微镜的种类没有特别限定,具体而言,为扫描型电子显微镜(SEM)以及透射型电子显微镜(TEM)等中的任意一种或两种以上。观察条件没有特别限定,具体而言,加速电压=5.0kV,倍率=15万倍。

[0071] 在电子显微镜照片200中,如图3所示,由于多个保持粒子121相互直接接合,因此可以观察到具有多个孔隙123的多孔质结构124。在图3中,为了简化图示内容,将多个保持粒子121各自的平面形状设为矩形,并且省略了多个正极活性物质粒子122的图示。

[0072] 接下来,从电子显微镜照片200中辨认出的多个保持粒子121中选择任意的50个保持粒子121后,测定该50个保持粒子121各自的粒径S(最大外径)。由此,得到50个粒径S。

[0073] 在选择50个保持粒子121的情况下,从相互重合的多个保持粒子121中选择存在于最近前侧的保持粒子121。即,由于与其他一个或两个以上的保持粒子121相互重合,因此不选择看不到外缘的整体的保持粒子121(121Y)。与此相对,由于与其他的一个或两个以上的保持粒子121不相互重合,因此选择可以看到外缘的整体的保持粒子121(121X)。在图3中,对成为选择对象的几个保持粒子121X标有阴影。

[0074] 最后,通过计算50个粒径S的平均值,将该平均值作为平均粒径AS。

[0075] 需要说明的是,关于正极活性物质层120的一系列的构成条件能够任意地设定。这一系列的构成条件是体积密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )以及空隙率(%)等。

[0076] (多个正极活性物质粒子)

[0077] 如图1以及图2所示,多个正极活性物质粒子122由多个保持粒子121各自保持。在此,多个正极活性物质粒子122吸附于多个保持粒子121各自的表面。需要说明的是,在图1中,省略了多个正极活性物质粒子122的图示。

[0078] 多个正极活性物质粒子122由多个保持粒子121各自保持是因为,在该保持粒子121的表面上,多个正极活性物质粒子122的电化学反应容易充分且稳定地进行。由此,在使用了正极100的二次电池中,可以稳定地得到充分的电池容量。

[0079] 如上所述,正极活性物质粒子122包含含硫材料中的任意一种或两种以上。该含硫材料是含有硫作为构成元素的材料总称。即,含硫材料可以是硫的单质(以下称为“单质硫”),也可以是硫的合金,也可以是硫的化合物,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。

[0080] 另外,在此说明的“单质”仅是指一般的单质,因此该单质也可以含有微量的杂质。即,单质的纯度不一定限于100%。

[0081] 需要说明的是,硫的化合物也可以含有盐。该盐包含含有硫作为构成元素的阴离子(以下,称为“含硫阴离子”)和任意的阳离子。阳离子的种类没有特别限定,其中,优选在使用了正极100的二次电池中进行电化学反应的阳离子。这是因为能量密度提高。

[0082] 具体而言,阳离子是碱金属以及碱土类金属等轻金属的阳离子。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。

[0083] 含硫材料的具体例子是单质硫、碱金属的硫化物、碱土类金属的硫化物、碱金属的

多硫化物以及碱土类金属的多硫化物等。其中,含硫材料优选含有碱金属的多硫化物,更优选含有锂的多硫化物。这是因为,多个正极活性物质粒子122的电化学反应容易充分进行。锂的多硫化物的具体例子是硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}_8$ )等。

[0084] 在含硫阴离子含有多硫化物离子( $\text{S}_n^{x-}$ )的情况下,其n以及x各自的范围没有特别限定。具体而言,n优选满足 $2 \leq n \leq 20$ ,更优选满足 $2 < n \leq 12$ 。x优选满足 $0 < x \leq 2$ ,更优选为2。

[0085] (正极粘结剂)

[0086] 正极粘结剂包含合成橡胶以及高分子化合物等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等,并且高分子化合物的具体例子是聚乙二醇、聚偏氟乙烯以及聚酰亚胺等。

[0087] (正极导电剂)

[0088] 正极导电剂包含碳材料,金属材料以及导电性高分子化合物等导电性材料中的任意一种或两种以上,该碳材料的具体例子是石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑等。

[0089] <1-2.动作>

[0090] 该正极100如以下那样动作。

[0091] 在电极反应时(使用了后述的正极100以及电解液的二次电池的放电时),在正极活性物质层120中,在多个保持粒子121的表面,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)被电化学还原。在该情况下,如果含硫材料含有具有高溶解性的含硫阴离子,则有时含有该含硫阴离子的盐从多个保持粒子121溶出到电解液中。

[0092] 另外,在电极反应时(使用了后述的正极100以及电解液的二次电池的充电时),在正极活性物质层120中,在多个保持粒子121的表面,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)被电化学氧化。在该情况下,如果含硫材料含有具有高溶解性的含硫阴离子,则含有电解液中含有的含硫阴离子的盐被电化学氧化。因此有时由于该盐在多个保持粒子121的表面析出而形成多个正极活性物质粒子122中的一部分或全部。

[0093] 若举一例,在含硫材料为单质硫( $\text{S}_8$ )的情况下,进行由式(2)表示的电化学反应。

[0094] 
$$n/8\text{S}_8 + x\text{e}^- = \text{S}_n^{x-} \cdots (2)$$

[0095] (其中,n满足 $2 \leq n \leq 20$ ,并且x满足 $0 < x \leq 2$ 。)

[0096] 由式(2)可知,单质硫由于在放电时被还原,因此成为多硫化物离子,并且由于在充电时被氧化,因此成为单质硫。需要说明的是,在放电时,由于正极活性物质粒子122被还原,因此单质硫成为含有多硫化物离子的盐,但该盐的一部分或全部也可以被电解液溶解。另外,在充电时,作为正极活性物质粒子122的含有多硫化物离子的盐可以被氧化,溶解在电解液中的含有多硫化物离子的盐也可以被氧化,因此可以形成多个正极活性物质粒子122中的一部分或全部。

[0097] <1-3.制造方法>

[0098] 该正极100通过以下说明的一例的步骤来制造。

[0099] 首先,使多个保持粒子121(锐钛矿型的氧化钛)、正极粘结剂和溶剂相互混合,由此得到糊剂。在该情况下,使用平均粒径AS为100nm以下的多个保持粒子121。溶剂的种类没有特别限定,具体而言,是水等水性溶剂,使用了水性溶剂作为该溶剂的糊剂是所谓的水性糊剂。需要说明的是,糊剂的组成(混合比)能够任意地设定。

[0100] 接下来,将糊剂涂布在正极集电体110的两面上,由此形成涂布膜,然后对形成有该涂布膜的正极集电体110进行压制。压制条件能够任意地设定。由此,将涂布膜压接在正极集电体110的两面上。

[0101] 接下来,在大气中对形成有涂布膜的正极集电体110进行烧成。烧成温度以及烧成时间等烧成条件能够任意地设定。在该情况下,调整烧成条件,使得含有锐钛矿型氧化钛的多个保持粒子121在维持一次粒子的状态下相互直接接合。若举一例,烧成时的最高温度为500°C~1200°C。需要说明的是,烧成时的环境条件没有特别限定,因此可以在氧气氛中进行烧成处理。

[0102] 在该烧成处理中,正极粘结剂根据烧成而被脱脂。由此,多个保持粒子121相互直接接合,因此形成具有多个孔隙123的多孔质结构124。在该情况下,多孔质结构124的一部分,即多个保持粒子121的一部分与正极集电体110直接连结。

[0103] 接下来,在溶剂中添加含硫材料,然后搅拌该溶剂,由此制备含硫溶液。溶剂的种类没有特别限定,具体而言,为有机溶剂等。

[0104] 最后,使形成有多孔质结构124的正极集电体110浸渍于含硫溶液中,然后将形成有该多孔质结构124的正极集电体110从含硫溶液中取出后使其干燥。浸渍时间等浸渍条件能够任意地设定。由此,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)被多个保持粒子121各自保持。

[0105] 因此,形成包含多个保持粒子121(多孔质结构124)以及多个正极活性物质粒子122的正极活性物质层120,从而完成正极100。

[0106] 需要说明的是,在制作正极100的情况下,也可以使用对含有上述的正极粘结剂的涂布膜进行烧成的方法以外的方法。只要能够利用烧成处理形成多孔质结构124,就能够适当地变更正极100的制作步骤。

[0107] 具体而言,也可以不使用正极粘结剂而对多个保持粒子121进行冲压成型,然后对该多个保持粒子121进行烧成。另外,也可以将分散有多个保持粒子121的分散液涂布于正极集电体110的两面,并且使该分散液干燥,然后对涂布有该分散液的正极集电体110进行烧成。

[0108] <1-4.作用以及效果>

[0109] 根据该正极100,该正极100包括正极集电体110以及正极活性物质层120,该正极活性物质层120包含多个保持粒子121(锐钛矿型的氧化钛)以及多个正极活性物质粒子122(含硫材料)。该正极活性物质层120包含多孔质结构124,该多孔质结构124通过多个保持粒子121相互直接接合而形成,并且与正极集电体110直接连结。多个正极活性物质粒子122由多个保持粒子121各自保持,多个保持粒子121的平均粒径AS为100nm以下。

[0110] 在该情况下,如上所述,可以得到以下说明的一系列的作用。

[0111] 第一,由于正极活性物质层120包含作为多个保持粒子121的烧结体的多孔质结构124,因此该多个保持粒子121相互物理连结且电连结。在该情况下,正极活性物质层120的能量密度增加,并且多个保持粒子121间的电子传导性提高。由此,可以在保证能量密度的同时降低电阻。

[0112] 第二,由于保持粒子121含有锐钛矿型的氧化钛,因此在正极活性物质层120中,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)的电化学反应容易稳定地进行。

[0113] 第三,由于多个保持粒子121的平均粒径AS为100nm以下,因此正极活性物质层120的每单位重量的能量密度提高,并且在正极活性物质层120的内部容易形成含硫材料的移动路径(多个孔隙123)。

[0114] 根据以上所述,在正极100中,含硫材料的电化学反应变得容易进行。而且,使用现有的烧成法,可以容易地制造包含多孔质结构124的正极100。因此,在充放电时容易稳定地得到充分的放电容量,因此能够使用正极100来实现具有优异的电池特性的二次电池。

[0115] 特别是,如果平均粒径AS为30nm以下,则在正极活性物质层120的内部含硫材料更容易移动,该正极活性物质层120的每单位重量的能量密度进一步提高,在该正极活性物质层120的内部,含硫材料的移动路径(多个孔隙123)更容易形成,因此能够得到更高的效果。

[0116] 另外,如果含硫材料包含碱金属的多硫化物,则该含硫材料的电化学反应容易充分地进行,因此能够得到更高的效果。在该情况下,如果碱金属的多硫化物包含锂的多硫化物,则多个正极活性物质粒子122的电化学反应更容易进行,因此能够得到更高的效果。

[0117] <2. 二次电池>

[0118] 接着,关于应用了正极100的本技术的一个实施方式的二次电池进行说明。

[0119] 在此说明的二次电池是利用电极反应物质的电化学反应可以得到电池容量的二次电池,具备正极、负极以及电解液。

[0120] 在该负极中,通过利用电解液中含有的阳离子的电化学反应而得到容量。在该情况下,优选利用能够与含硫阴离子形成盐的阳离子的电化学反应。这是因为二次电池的能量密度提高。该情况下的负极活性物质是能够与含硫阴离子形成盐的阳离子进行电化学反应的材料。

[0121] 具体而言,阳离子是碱金属以及碱土类金属等轻金属的离子。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。

[0122] 在该情况下,负极活性物质包含碱金属材料以及碱土类金属材料中的一方或双方。碱金属材料是含有碱金属元素作为构成元素的材料,并且碱土类金属材料是含有碱土类金属元素作为构成元素的材料。另外,碱金属元素以及碱土类金属材料各自的种类可以仅为一种,也可以为两种以上。另外,碱金属材料以及碱土类金属材料分别可以是单质,也可以是合金,也可以是化合物,也可以是它们的两种以上。需要说明的是,单质的含义如上所述。

[0123] 在下文中,以阳离子是锂离子的情况为例。在负极中利用锂的嵌入脱嵌来得到容量的二次电池是所谓的锂硫二次电池。

[0124] <2-1. 结构>

[0125] 图4示出了二次电池的立体结构,并且图5示出了图4所示的电池元件20的截面结构。另外,在图4中,示出了外包装膜10和电池元件20相互分离的状态,并且用虚线示出了沿着XZ面的电池元件20的截面。

[0126] 如图4以及图5所示,该二次电池具备外包装膜10、电池元件20、正极引线31、负极引线32和密封膜41、42。

[0127] 如上所述,在此说明的二次电池使用具有挠性或柔性的外包装膜10作为用于收纳电池元件20的外包装部件,因此是所谓的层压膜型的二次电池。

[0128] [外包装膜]

[0129] 如图4所示,外包装膜10具有在收纳电池元件20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、隔膜23以及电解液。

[0130] 在此,外包装膜10是一张薄膜状的部件,沿折叠方向F折叠。在该外包装膜10上设置有用以收容电池元件20的凹陷部10U(所谓的深拉深部)。

[0131] 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。

[0132] 另外,外包装膜10的结构(层数)没有特别限定,可以是1层或2层,也可以是4层以上。

[0133] [电池元件]

[0134] 电池元件20收纳在外包装膜10中。该电池元件20是所谓的发电元件,并且如图4以及图5所示,包括正极21、负极22、隔膜23以及电解液(未图示)。

[0135] 在此,电池元件20是所谓的卷绕电极体。即,正极21以及负极22隔着隔膜23相互对置,同时以卷绕轴P为中心卷绕。由图4可知,该卷绕轴P是沿Y轴方向延伸的假想轴。

[0136] 电池元件20的立体形状没有特别限定。在此,由于电池元件20具有扁平状的立体形状,因此与卷绕轴P交叉的电池元件20的截面(沿着XZ面的截面)的形状是由长轴J1以及短轴J2规定的扁平形状。

[0137] 长轴J1是沿X轴方向延伸的假想轴,具有比短轴J2的长度大的长度。短轴J2是在与X轴方向交叉的Z轴方向上延伸的假想轴,具有比长轴J1的长度小的长度。在此,电池元件20的立体形状为扁平的圆筒状,因此该电池元件20的截面形状为扁平的大致椭圆形状。

[0138] (正极)

[0139] 正极21具有与正极100的结构同样的结构。即,如图5所示,正极21包括正极集电体21A以及正极活性物质层21B。正极集电体21A以及正极活性物质层21B中的每一个的结构分别与正极集电体110以及正极活性物质层120中的每一个的结构是同样的。

[0140] (负极)

[0141] 如图5所示,负极22包括负极集电体22A以及负极活性物质层22B。

[0142] 负极集电体22A具有设置有负极活性物质层22B的一对面。该负极集电体22A包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铜等。

[0143] 负极活性物质层22B包含能够嵌入脱嵌锂的负极活性物质中的任意一种或两种以上。另外,负极活性物质层22B还可以包含负极粘结剂以及负极导电剂中等其他材料中的任意一种或两种以上。负极活性物质层22B的形成方法没有特别限定,具体而言,是涂布法、气相法、液相法、热喷涂法以及烧成法(烧结法)等中的任意一种或两种以上。

[0144] 在此,负极活性物质层22B设置于负极集电体22A的两面。另外,也可以是,负极活性物质层22B在负极22与正极21对置的一侧仅设置于负极集电体22A的单面。

[0145] 负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言,是碳材料、金属系材料以及金属锂(所谓的锂的单质)等。这是因为可以得到高能量密度。需要说明的是,单质的含义如上所述。

[0146] 碳材料的种类没有特别限定,具体而言,是难石墨化性碳、易石墨化性碳、石墨(天

然石墨以及人造石墨)、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物烧成体、碳纤维以及活性炭等。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通过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而使该高分子化合物碳化的材料。另外,有机高分子化合物烧成体的一部分有时也被分类为难石墨化碳或易石墨化碳。

[0147] 碳材料在充放电时产生的结晶结构的变化非常小,因此在可以得到高充放电容量方面是优选的,并且在可以得到良好的循环特性方面也是优选的。特别是,石墨在电化学当量大并且可以得到高能量密度的方面是优选的。另外,难石墨化碳在可以得到优异的循环特性的方面是优选的。此外,充放电电位低的碳材料,更具体而言具有与锂金属的充放电电位接近的充放电电位的碳材料,在容易实现二次电池的高能量密度化的方面是优选的。

[0148] 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,该金属元素以及半金属元素的具体例子是镁、硼、铝、钛、镓、铟、硅、锗、锡、铅、铋、镉、银、锌、铟、铈、钨、钼以及铂等。

[0149] 该金属系材料可以是结晶质,也可以是非晶质。更具体而言,金属系材料可以是单质,也可以是合金,也可以是化合物,也可以是它们中的两种以上的混合物,也可以是含有它们中的2种以上的相的材料。需要说明的是,单质的含义如上所述。合金不仅可以是含有两种以上金属元素作为构成元素的材料,也可以是含有一种以上金属元素和一种以上半金属元素作为构成元素的材料。另外,合金可以含有一种以上的非金属元素作为构成元素。合金的组织没有特别限定,具体而言,可以是固溶体,也可以是共晶(共熔混合物),也可以是金属间化合物,也可以是它们的两种以上的共存物。

[0150] 其中,金属系材料优选含有短周期型周期表中的4B族的金属元素或半金属元素作为构成元素,更优选含有硅以及锡中的一方或双方作为构成元素。这是因为可以得到足够高的能量密度。

[0151] 作为该硅以外的元素,硅的合金含有锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、铈、铌、钼、铝、磷、镓以及铬中的任意一种或两种以上作为构成元素。作为该锡以外的元素,锡的合金含有硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、铈、铌、钼、铝、磷、镓以及铬中的任意一种或两种以上作为构成元素。

[0152] 硅的化合物以及锡的化合物中分别含有氧以及碳中的任意一种或两种以上作为构成元素。需要说明的是,也可以是,硅的化合物以及锡的化合物分别含有关于硅的合金说明的一系列元素中的任意一种或两种以上作为构成元素。

[0153] 特别是,在金属系材料为含有锡作为构成元素的材料的情况下,该金属系材料优选为含有钴、锡以及碳作为构成元素并且具有低结晶性或非晶质性的材料。这是因为可以得到足够高的能量密度。

[0154] 此外,负极活性物质可以是能够嵌入脱嵌锂的金属氧化物或高分子化合物。金属氧化物的种类没有特别限定,具体而言,是锂钛氧化物、氧化铁、氧化钪以及氧化钼等。该锂钛氧化物的具体例子是钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )等,并且高分子化合物的具体例子是聚乙炔、聚苯胺以及聚吡咯等。

[0155] 关于负极粘结剂的详细情况与关于正极粘结剂的详细情况是同样的,并且关于负极导电剂的详细情况与关于正极导电剂的详细情况是同样的。

[0156] (隔膜)

[0157] 如图5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,在防止由于该正极21与负极22的接触而发生短路的同时使锂以离子状态通过。该隔膜23包含聚乙烯等高分子化合物。

[0158] (电解液)

[0159] 电解液是液状的电解质,分别浸渍到正极21、负极22以及隔膜23中。该电解液包含溶剂以及电解质盐。

[0160] 溶剂包含非水溶剂(有机溶剂)中的任意一种或两种以上,包含该非水溶剂的电解液是所谓的非水电解液。

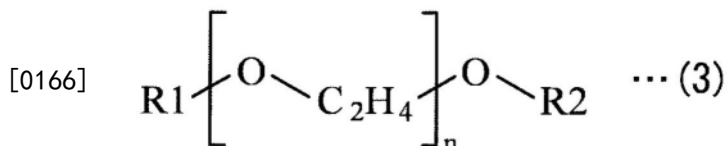
[0161] 该非水溶剂为酯类以及醚类等,更具体而言,是碳酸酯系化合物、羧酸酯系化合物以及内酯系化合物等中的任意一种或两种以上。这是因为电解质盐的解离性以及离子迁移率提高。

[0162] 碳酸酯系化合物是环状碳酸酯以及链状碳酸酯。环状碳酸酯的具体例子是碳酸亚乙酯以及碳酸亚丙酯等,并且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。

[0163] 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。

[0164] 内酯系化合物是内酯等。内酯的具体例子是 $\gamma$ -丁内酯以及 $\gamma$ -戊内酯等。

[0165] 需要说明的是,醚类也可以是四氢呋喃、1,3-二氧戊环以及1,4-二噁烷等。此外,醚类也可以是由式(3)表示的化合物。该化合物是具有乙烯氧基结构单元作为重复单元的直链状的醚,该化合物的具体例子是1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚以及四乙二醇二甲基醚等。



[0167] (R1以及R2分别是具有1以上且10以下的碳原子数的烷基。n是1以上且10以下的整数。)

[0168] 另外,非水溶剂是不饱和环状碳酸酯、氟化环状碳酸酯、磺酸酯、磷酸酯、酸酐、腈化合物以及异氰酸酯化合物等中的任意一种或两种以上。同样地,这是因为电解质盐的解离性以及离子迁移率提高。

[0169] 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。氟化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。

[0170] 电解质盐包含锂盐等轻金属盐中的任意一种或两种以上。

[0171] 锂盐的具体例子是六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)、三氟甲烷磺酸锂(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂(LiN

( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ )<sub>2</sub>)、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化锂( $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ )、双(草酸)硼酸锂( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ )、单氟磷酸锂( $\text{Li}_2\text{PF}_3$ )、二氟磷酸锂( $\text{LiPF}_2\text{O}_2$ )以及硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ )等。这是因为可以得到高电池容量。

[0172] 电解质盐的含量没有特别限定,具体而言,相对于溶剂为 $0.3\text{mol/kg}\sim 3.0\text{mol/kg}$ 。这是因为可以得到高离子传导性。

[0173] [正极引线]

[0174] 如图4以及图5所示,正极引线31是与正极21的正极集电体21A连接的正极布线,并引出至外包装膜10的外部。该正极引线31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。需要说明的是,正极引线31的形状为薄板状以及网眼状等中的任一种。

[0175] [负极引线]

[0176] 如图4以及图5所示,负极引线32是与负极22连接的负极布线,并引出至外包装膜10的外部。在此,负极引线32的引出方向为与正极引线31的引出方向同样的方向。该负极引线32包含金属材料等导电性材料,该导电性材料的具体例子是铜等。需要说明的是,关于负极引线32的形状的详细情况与关于正极引线31的形状的详细情况是同样的。

[0177] [密封膜]

[0178] 如图4所示,密封膜41插入到外包装膜10与正极引线31之间。如图4所示,密封膜42插入到外包装膜10与负极引线32之间。另外,也可以省略密封膜41、42中的一方或双方。

[0179] 密封膜41是防止外部气体等侵入外包装膜10的内部的密封部件。该密封膜41包含相对于正极引线31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。

[0180] 除了密封膜42是相对于负极引线32具有紧贴性的密封部件以外,密封膜42的结构与密封膜41的结构是同样的。即,密封膜42包含相对于负极引线32具有紧贴性的聚烯烃等高分子化合物。

[0181] <2-2.动作>

[0182] 该二次电池在充放电时如下那样动作。

[0183] 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。在放电时以及充电时,锂以离子状态被嵌入脱嵌。

[0184] <2-3.制造方法>

[0185] 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准备正极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,并且对该组装后的二次电池进行稳定化处理。

[0186] [正极的制作]

[0187] 通过与正极100的制造步骤同样的步骤,制作正极21。在该情况下,在正极集电体21A的两面上形成正极活性物质层21B。

[0188] [负极的制作]

[0189] 首先,使负极活性物质、负极粘结剂以及负极导电剂相互混合,由此制成负极混合物。接下来,通过在溶剂中加入负极合剂,制备糊剂状的负极合剂浆料。该溶剂可以是水性溶剂,也可以是有机溶剂。最后,将负极合剂浆料涂布在负极集电体22A的两面上,由此形成

负极活性物质层22B。此外,也可以使用辊压机等对负极活性物质层22B进行压缩成型。在该情况下,可以加热负极活性物质层22B,也可以重复多次压缩成型。由此,在负极集电体22A的两面上形成负极活性物质层22B,从而制成负极22。

[0190] [电解液的制备]

[0191] 将电解质盐加入到溶剂中。由此,电解质盐分散或溶解在溶剂中,从而制备电解液。

[0192] [二次电池的组装]

[0193] 首先,使用焊接法等接合法,使正极引线31连接至正极21的正极集电体21A,并且使用焊接法等接合法使负极引线32连接至负极22的负极集电体22A。

[0194] 接下来,使正极21以及负极22隔着隔膜23相互层叠,然后使该正极21、负极22以及隔膜23卷绕,由此制作卷绕体(未图示)。接下来,使用压力机等按压卷绕体,由此将卷绕体成型为扁平形状。除了正极21、负极22以及隔膜23均未浸渍有电解液以外,该成型后的卷绕体具有与电池元件20的结构同样的结构。

[0195] 接下来,在将卷绕体收容在凹陷部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接合,由此将卷绕体收纳于袋状的外包装膜10的内部。

[0196] 最后,在将电解液注入到袋状的外包装膜10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接合。在该情况下,将密封膜41插入到外包装膜10与正极引线31之间,并且将密封膜42插入到外包装膜10与负极引线32之间。

[0197] 由此,电解液浸渍到卷绕体中,从而形成作为卷绕电极体的电池元件20。由此,在袋状的外包装膜10的内部封入电池元件20,从而完成二次电池。

[0198] <2-4.作用以及效果>

[0199] 根据该二次电池,正极21具有与正极100的结构同样的结构。因此,由于上述的理由,在充放电时容易稳定地得到充分的放电容量,因此能够得到优异的电池特性。

[0200] 特别是,如果二次电池是锂硫二次电池,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。

[0201] <3.变形例>

[0202] 如以下说明的那样,二次电池的结构能够适当变更。另外,以下说明的一系列变形例也可以相互组合。

[0203] [变形例1]

[0204] 在上述的正极100中,示例了含硫材料包含碱金属的多硫化物,该碱金属的多硫化物包含锂的多硫化物的情况。然而,碱金属的多硫化物也可以包含钠的多硫化物。

[0205] 具备应用了正极100的正极21以及负极22,并且在负极22中利用钠的嵌入脱嵌可以得到容量的二次电池是所谓的钠硫二次电池。

[0206] 该钠硫二次电池的结构除了以下说明的内容以外,与上述的锂硫二次电池的结构是同样的。负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言为碳材料以及金属钠(所谓的钠的单质)等。需要说明的是,单质的含义如上所述。电解液的电解质盐包含钠盐中的任意一种或两种以上。钠盐的具体例子是与上述的锂盐的具体例子对应的钠盐等。

[0207] 在该情况下,在二次电池的充放电时也容易稳定地得到充分的放电容量,因此能够得到同样的效果。

[0208] [变形例2]

[0209] 在上述的正极100中,示例了含硫材料包含碱金属的多硫化物的情况。然而,含硫材料包含碱土类金属的多硫化物,更具体而言,也可以包含镁的多硫化物。

[0210] 具备应用了正极100的正极21以及负极22,并且在该负极22中利用镁的嵌入脱嵌而得到容量的二次电池是所谓的镁硫二次电池。

[0211] 该镁硫二次电池的结构除了以下说明的内容以外,与上述的锂硫二次电池的结构是同样的。

[0212] 负极活性物质的种类没有特别限定,具体而言是镁系材料等。该镁系材料是含有镁作为构成元素的材料,可以是镁的单质,也可以是镁的合金,也可以是镁的化合物,也可以是它们的两种以上的混合物,也可以是含有它们的两种以上的相的材料。需要说明的是,单质的含义如上所述。在镁的合金中作为构成元素含有的金属元素(除镁以外)的种类没有特别限定,因此能够任意地选择。镁的化合物含有碳、氧、硫以及卤素等非金属元素中的任意一种或两种以上作为构成元素,该卤素的具体例子是氟、氯、溴以及碘等。

[0213] 电解液的电解质盐包含镁盐中的一种或两种以上。镁盐的种类没有特别限定。在电解质盐包含镁盐的情况下,电解液的溶剂优选包含式(3)所示的醚类(直链状的醚)。这是因为电解质盐容易稳定地溶解在溶剂中。

[0214] 具体而言,镁盐是由式(4)表示的镁盐。

[0215]  $MgX_n \cdots$  (4)

[0216] (X为1价或2价的阴离子。n为1或2。)

[0217] 在式(4)所示的X为卤素离子的情况下,镁盐是所谓的卤素金属盐。卤素的具体例子是F、Cl、Br以及I等。

[0218] 当然,X也可以是卤素离子以外的离子。X为卤素离子以外的离子时的镁盐的具体例子是高氯酸镁( $Mg(ClO_4)_2$ )、硝酸镁( $Mg(NO_3)_2$ )、硫酸镁( $MgSO_4$ )、乙酸镁( $Mg(CH_3COO)_2$ )、三氟乙酸镁( $Mg(CF_3COO)_2$ )、四氟硼酸镁( $Mg(BF_4)_2$ )、四苯基硼酸镁( $Mg[B(C_6H_5)_4]_2$ )、六氟磷酸镁( $Mg(PF_6)_2$ )、六氟砷酸镁( $Mg(AsF_6)_2$ )、全氟烷基磺酸的镁盐( $Mg(RfSO_3)_2$ )、全氟烷基磺酰亚胺的镁盐( $Mg(Rf_2SO_2)_2$ )以及六烷基二硅烷的镁盐( $Mg[N(SiR_3)_2]$ )、 $Mg[B(OCH(CRff)_3)_4]_2$ 等。需要说明的是,Rf为全氟烷基,并且R为烷基。另外,48个Rff分别是H以及F中的任一个,并且该48个Rff中的1个以上是F。

[0219] 其中,镁盐优选包含卤素系镁盐以及酰亚胺系镁盐中的一方或双方。这是因为能量密度进一步提高。在该情况下,镁盐可以仅包含卤素系镁盐以及酰亚胺系镁盐中的任一方,镁盐也可以包含卤素系镁盐以及酰亚胺系镁盐双方。

[0220] 卤素系镁盐是式(4)中X为卤素离子的镁盐。卤素系镁盐的具体例子是氟化镁( $MgF_2$ )、氯化镁( $MgCl_2$ )、溴化镁( $MgBr_2$ )以及碘化镁( $MgI_2$ )等。其中,卤素系镁盐优选为氯化镁。这是因为可以得到足够高的能量密度。

[0221] 酰亚胺系镁盐是具有酰亚胺型的分子结构的镁盐,优选具有磺酰亚胺型的分子结构的镁盐。这是因为可以得到更高的能量密度。特别是,如果并用酰亚胺系镁盐和卤素系镁盐,则可以得到更高的能量密度。

[0222] 酰亚胺系镁盐的具体例子是上述的全氟烷基磺酰亚胺的镁盐等。其中,在全氟烷基磺酰亚胺的镁盐的结构式  $(\text{Mg}(\text{Rf}_2\text{SO}_2)_2\text{N})$  中,全氟烷基(Rf)的碳原子数可以是1~10,也可以是1~8,也可以是1~6,也可以是1~4,也可以是1~3,也可以是1或2。全氟烷基磺酰亚胺的镁盐的具体例子是双(三氟甲烷磺酰)亚胺镁  $(\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$  等。特别是,如果并用双(三氟甲烷磺酰)亚胺镁和氯化镁,则可以得到更高的能量密度。

[0223] 在该情况下,在二次电池的充放电时也容易稳定地得到充分的放电容量,因此能够得到同样的效果。

[0224] [变形例3]

[0225] 在图5中,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来代替作为多孔质膜的隔膜23。

[0226] 具体而言,层叠型的隔膜包括具有一对面对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。这是因为由于隔膜相对于正极21以及负极22中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,即正极21、负极22以及隔膜中的每一个的卷绕偏移。由此,即使发生电解液的分解反应,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。这是因为聚偏氟乙烯等高分子化合物的物理强度优异并且电化学稳定。

[0227] 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。这是因为在二次电池发热时多个绝缘性粒子散热,因此该二次电池的安全性(耐热性)提高。多个绝缘性粒子包括无机粒子以及树脂粒子等绝缘性材料中的任意一种或两种以上。无机粒子是氧化铝、氮化铝、勃姆石、氧化硅、氧化钛、氧化镁以及氧化锆等。树脂粒子是丙烯酸树脂以及苯乙烯树脂等。

[0228] 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有机溶剂等的前体溶液,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,也可以在前体溶液中含有多个绝缘性粒子。

[0229] 在使用了该层叠型的隔膜的情况下,由于锂能够在正极21与负极22之间以离子状态移动,因此也能够得到同样的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于可以抑制了电池元件20的位置偏移,因此可以进一步抑制二次电池的膨胀,因此能够得到更高的效果。

[0230] [变形例4]

[0231] 在图5中,使用了作为液状的电解质的电解质。然而,虽然在此没有具体图示,但也可以代替电解质而使用作为凝胶状的电解质的电解质层。

[0232] 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以及电解质层相互层叠,并且该正极21、负极22、隔膜23以及电解质层被卷绕。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。

[0233] 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。这是因为可以抑制电解液的漏液。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、高分子化合物以及有机溶剂等前体溶液,然后将前体溶液涂布在正极21以及负极22各自的单面或两面上。

[0234] 在使用了该电解质层的情况下,锂也能够以离子状态经由电解质层在正极21与负极22之间移动,因此能够得到同样的效果。在该情况下,特别是,如上所述,由于可以抑制电

解液的漏液,因此能够得到更高的效果。

[0235] <4.二次电池的用途>

[0236] 二次电池的用途(应用例)没有特别限定。用作电源的二次电池可以是电子设备以及机动车辆等的主电源,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,或者是从主电源切换的电源。

[0237] 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。)等机动车辆。防备紧急情况等而预先蓄积电力的家用或产业用的电池系统等电力存储系统。在这些用途中,可以使用1个二次电池,也可以使用多个二次电池。

[0238] 电池包可以使用单电池,也可以使用电池组。机动车辆是将二次电池作为驱动用电源而工作(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电气产品等。

[0239] 当然,二次电池的用途也可以是在此示例的一系列用途以外的其他用途。

[0240] 实施例

[0241] 关于本技术的实施例进行说明。

[0242] <实施例1~4以及比较例1~3>

[0243] 如以下说明的那样,在制作二次电池之后,评价了该二次电池的电池特性。

[0244] [二次电池的制造]

[0245] 通过以下说明的步骤,制造了二次电池。

[0246] 在此,作为电池特性的评价,为了进行简单评价,制作了试验用的二次电池。图6示出了试验用的二次电池(硬币型的锂硫二次电池)的截面结构。

[0247] 如图6所示,该二次电池具备试验极61、对电极62、隔膜63、外包装杯64、外包装罐65、垫圈66和电解液(未图示)。在此,试验极61相当于正极,并且对电极62相当于负极。

[0248] 试验极61收容于外包装杯64,并且对电极62收容于外包装罐65。试验极61以及对电极62隔着隔膜63相互层叠,并且电解液分别浸渍于试验极61、对电极62以及隔膜63中。由于外包装杯64以及外包装罐65经由垫圈66相互铆接,因此试验极61、对电极62以及隔膜63被外包装杯64以及外包装罐65封入。

[0249] (试验极的制作)

[0250] 在制作试验极61的情况下,使用了烧成法。具体而言,首先,将多个保持粒子121(锐钛矿型的氧化钛(锐钛矿型 $TiO_2$ )或掺杂剂(硼)相对于钛掺杂4mol%的锐钛矿型的氧化钛(锐钛矿型 $TiO_2$ (硼掺杂)))、正极粘结剂(聚乙二醇)和水性溶剂(水)相互混合,由此得到水性糊剂。在该情况下,将混合比(重量比)设定为多个保持粒子121:正极粘结剂=90:10。

[0251] 接下来,通过在正极集电体110(厚度=20 $\mu m$ 的钛箔)的单面涂布水性糊剂,由此形成涂布膜。接下来,使用辊压机对形成有涂布膜的正极集电体110进行压制,由此使涂布膜压接在该正极集电体110上。

[0252] 接下来,在大气中,对形成有涂布膜的正极集电体110进行烧成(烧成温度=750 $^{\circ}C$ ,

烧成时间=1小时)。由此,由于正极粘结剂被脱脂,因此通过多个保持粒子121相互烧结而形成了多孔质结构124。

[0253] 接下来,将形成有多孔质结构124的正极集电体110冲裁成圆盘状(直径=15mm)。

[0254] 接下来,在溶剂(1,2-二甲氧基乙烷)中添加含硫材料(作为锂的多硫化物的硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}_8$ )),然后搅拌该溶剂,由此制备了含硫溶液。在该情况下,使含硫溶液的浓度为 $200\text{mmol/l}$ ( $=200\text{mmol/dm}^3$ )。

[0255] 最后,使形成有多孔质结构124的正极集电体110浸渍在含硫溶液中(浸渍时间=1小时),然后将形成有该多孔质结构124的正极集电体110从含硫溶液中取出后使其干燥。由此,多个正极活性物质粒子122(含硫材料)被多个保持粒子121各自保持,从而制作了试验极61。

[0256] 需要说明的是,为了进行比较,作为多个保持粒子121的形成材料(材质),除了使用了金红石型的氧化钛(金红石型 $\text{TiO}_2$ )代替锐钛矿型的氧化钛以外,通过同样的步骤制作了试验极61。

[0257] 另外,为了进行比较,除了使用了碳材料(科琴黑)代替锐钛矿型的氧化钛作为多个保持粒子121的形成材料(材质)以外,通过大致同样的步骤制作了试验极61。在该情况下,作为试验极61的制作方法,使用了涂布法。具体而言,在溶剂(作为水性溶剂的水与作为有机溶剂的乙醇的混合物)中加入正极活性物质(碳材料)、正极粘结剂(丁苯橡胶)以及分散剂(羧甲基纤维素),由此制备了糊剂状的合剂浆料。此外,将合剂浆料涂布在正极集电体110的单面上,由此使该合剂浆料干燥。

[0258] 在表1中的“多孔质结构”一栏中,示出了是否形成有多孔质结构124。“形成”是指由于形成了多个保持粒子121的烧结体,因此形成了多孔质结构124。“非形成”是指由于未形成多个保持粒子121的烧结体,因此未形成多孔质结构124。

[0259] (对电极的制作)

[0260] 将作为负极活性物质的碱金属(锂金属板)冲裁成圆盘状(直径=16mm)。由此,得到对电极62。

[0261] (电解液的制备)

[0262] 在溶剂(作为醚类的1,2-二甲氧基乙烷)中添加电解质盐(双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂)( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )以及硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ ),然后搅拌该溶剂。在该情况下,电解质盐(双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂)的含量相对于溶剂为 $1\text{mol/l}$ ( $=1\text{mol/dm}^3$ ),并且电解质盐(硝酸锂)的含量相对于溶剂为 $1\text{mol/l}$ ( $=1\text{mol/dm}^3$ )。由此,制备了电解液。

[0263] (二次电池的组装)

[0264] 首先,在外包装杯64中收容试验极61,并且在外包装罐65中收容对电极62。接下来,隔着浸渍有电解液的隔膜63(厚度=200 $\mu\text{m}$ 的玻璃纤维隔膜),将收容在外包装杯64中的试验极61和收容在外包装罐65中的对电极62相互层叠。在该情况下,以正极活性物质层120隔着隔膜63与对电极62对置的方式配置试验极61。最后,在试验极61以及对电极62隔着隔膜63相互层叠的状态下,经由垫圈66使外包装杯64以及包装罐65相互铆接。由此,将试验极61以及对电极62封入外包装杯64以及外包装罐65中,从而完成二次电池。

[0265] 在完成二次电池后,将该二次电池解体,由此回收试验极61。使用该试验极61,通过上述的步骤,计算出多个保持粒子121的平均粒径AS(nm)。该平均粒径AS的计算结果如表

1所示。

[0266] [电池特性的评价]

[0267] 作为电池特性,分别评价了初次充放电特性以及电池容量特性,得到了表1所示的结果。

[0268] (初次充放电特性)

[0269] 首先,在常温环境中(温度=25°C),使用循环伏安法测定了二次电池的充电容量(mAh)以及放电容量(mAh)。在该情况下,扫描速度=0.01mV/秒,在1.9V~2.8V的范围内扫描电位(V)的同时测定电流(mA),由此取得该电位与电流的相关关系(循环伏安图)。

[0270] 接下来,将循环伏安图划分为放电区域(电流为负的区域)和充电区域(电流为正的区域的区域)。由此,通过以时间对放电区域中的电流进行积分,从而计算出放电容量,并且通过以时间对充电区域中的电流进行积分,从而计算出充电容量。

[0271] 最后,基于初次效率(%)=充电容量(mAh)/放电容量(mAh)这一计算公式,计算出作为用于评价初次充放电特性的指标的初次效率。

[0272] (电池容量特性)

[0273] 在测定了上述的放电容量(mAh)之后,首先,将二次电池解体,由此回收试验极61,并且使正极集电体110从正极活性物质层120剥离。接下来,将正极活性物质层120加入到有机溶剂(1,2-二甲氧基乙烷)中,由此搅拌该有机溶剂,然后过滤了该有机溶剂。由此,由于多个正极活性物质粒子122溶解在有机溶剂中,因此作为非溶解成分过滤物被回收。该过滤物包含多孔质结构124(多个保持粒子121)。

[0274] 接下来,测定了多孔质结构124的表面积( $m^2$ )。在该情况下,作为表面积测定装置,使用了株式会社Mountech制的全自动比表面积测定装置Macsorb(注册商标)。另外,对多孔质结构124进行脱气(加热温度=200°C以及加热时间=30分钟),然后使用BET法(氮气)测定了表面积。

[0275] 最后,基于基本容量( $mAh/m^2$ )=放电容量(mAh)/表面积( $m^2$ )这一计算公式,计算出作为用于评价电池容量特性的指标的基本容量。

[0276] [表1]

[0277]

	保持粒子		多孔质结构	正极活性物质粒子		初次效率 (%)	基本容量 (mAh/m <sup>2</sup> )
	材质	平均粒径 AS (nm)		材质 (含硫材料)			
实施例 1	锐钛矿型 TiO <sub>2</sub>	7	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	96	14	
实施例 2	锐钛矿型 TiO <sub>2</sub>	30	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	97	10	
实施例 3	锐钛矿型 TiO <sub>2</sub>	100	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	93	8	
实施例 4	锐钛矿型 TiO <sub>2</sub> (硼掺杂)	30	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	91	14	
比较例 1	锐钛矿型 TiO <sub>2</sub>	500	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	—	—	
比较例 2	金红石型 TiO <sub>2</sub>	30	形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	13	2	
比较例 3	科琴黑	4	非形成	Li <sub>2</sub> S <sub>8</sub>	92	2	

[0278] [考察]

[0279] 如表1所示,初次效率以及基本容量分别根据试验极61的结构而大幅变动。

[0280] 具体而言,在保持粒子121的材质为金红石型的氧化钛,并且形成有多孔质结构124的情况(比较例2)下,初次效率显著减少,并且基本容量也显著减少。

[0281] 另外,在保持粒子121的材质为碳材料(科琴黑),并且未形成多孔质结构124的情况(比较例3)下,初次效率显著增加,但基本容量显著减少。

[0282] 与此相对,在保持粒子121的材质为锐钛矿型的氧化钛,并且形成有多孔质结构124的情况下(实施例1~4和比较例1),初次效率以及基本容量分别根据平均粒径AS而变动。

[0283] 在平均粒径AS大于100nm的情况下(比较例1),由于没有进行充放电反应,因此不

能分别计算出初次效率以及基本容量。

[0284] 然而,在平均粒径AS为100nm以下的情况下(实施例1~3),由于进行了充放电反应,因此能够分别计算出初次效率以及基本容量。在该情况下,初次效率显著增加,并且基本容量也显著增加。

[0285] 特别是,在平均粒径AS为100nm以下的情况(实施例1~3)下,如果其平均粒径AS为30nm以下,更具体而言为7nm~30 $\mu$ m,则初次效率进一步增加,并且基本容量也进一步增加。

[0286] 另外,在使用掺杂了硼的锐钛矿型的氧化钛作为保持粒子121的材质的情况(实施例4)下,与使用未掺杂该硼的锐钛矿型氧化钛的情况(实施例2)相比,可以在维持显著高的初次效率的同时,基本容量进一步增加。

[0287] [总结]

[0288] 由表1所示的结果可知,正极100包括正极集电体110以及正极活性物质层120,该正极活性物质层120包含多个保持粒子121(锐钛矿型的氧化钛)以及多个正极活性物质粒子122(含硫材料),该正极活性物质层120包含多孔质结构124,该多孔质结构124通过多个保持粒子121相互直接接合而形成,并且与正极集电体110直接连结,该多个正极活性物质粒子122由多个保持粒子121各自保持,如果该多个保持粒子121的平均粒径AS为100nm以下,则可以得到高初次效率,并且还可以得到高基本容量。因此,由于初始充放电特性以及电池容量特性双方提高,因此在二次电池中可以得到优异的电池特性。

[0289] 以上,列举一个实施方式以及实施例关于本技术的二次电池的结构进行了说明。然而,本技术的二次电池的结构不限于在一个实施方式以及实施例中说明的结构,因此能够进行各种变形。

[0290] 具体而言,关于二次电池的电池结构是层压膜型以及硬币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、方型以及纽扣型等。

[0291] 另外,关于电池元件的元件结构是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,因此可以是层叠型以及反复折叠型等。在该层叠型中,正极以及负极相互层叠,并且在反复折叠型中,正极以及负极被折叠成Z字形。

[0292] 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。

[0293] 需要说明的是,本技术也能够采用以下的结构。

[0294] <1>一种二次电池,具备正极、负极以及电解液,

[0295] 所述正极包括:

[0296] 正极集电体;以及

[0297] 由所述正极集电体支承的正极活性物质层,

[0298] 所述正极活性物质层包含:

[0299] 含有锐钛矿型的氧化钛的多个保持粒子;以及

[0300] 含有含硫材料的多个正极活性物质粒子,

[0301] 所述多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构,

[0302] 所述多孔质结构与所述正极集电体直接连结,

[0303] 所述多个正极活性物质粒子由所述多个保持粒子各自保持,

[0304] 所述多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。

- [0305] <2>根据<1>所述的二次电池，  
[0306] 所述平均粒径为30nm以下。  
[0307] <3>根据<1>或<2>所述的二次电池，  
[0308] 所述含硫材料包括碱金属的多硫化物。  
[0309] <4>根据<3>所述的二次电池，  
[0310] 所述碱金属的多硫化物包括锂的多硫化物。  
[0311] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的二次电池，  
[0312] 所述二次电池是锂硫二次电池。  
[0313] <6>一种二次电池用正极，包括：  
[0314] 正极集电体；以及  
[0315] 由所述正极集电体支承的正极活性物质层，  
[0316] 所述正极活性物质层包含：  
[0317] 含有锐钛矿型的氧化钛的多个保持粒子；以及  
[0318] 含有含硫材料的多个正极活性物质粒子，  
[0319] 所述多个保持粒子通过相互直接接合而形成多孔质结构，  
[0320] 所述多孔质结构与所述正极集电体直接连结，  
[0321] 所述多个正极活性物质粒子由所述多个保持粒子各自保持，  
[0322] 所述多个保持粒子的平均粒径为100nm以下。

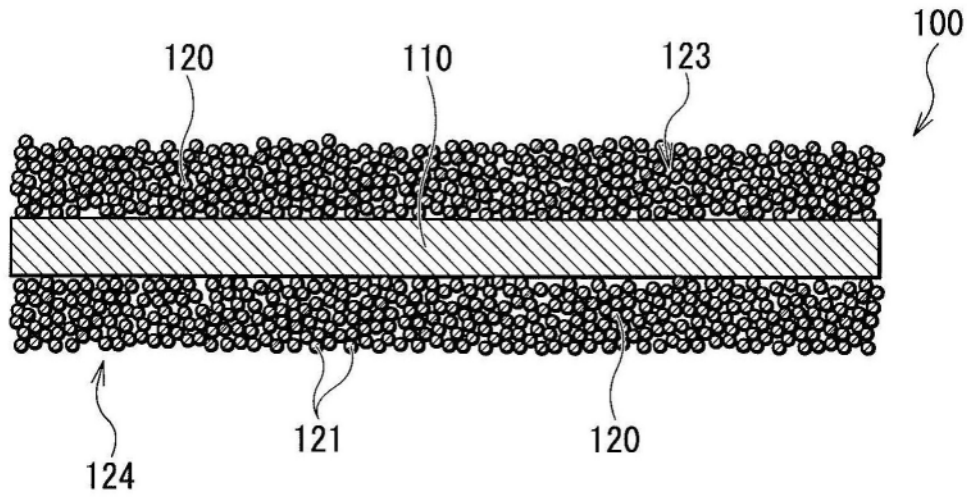


图1

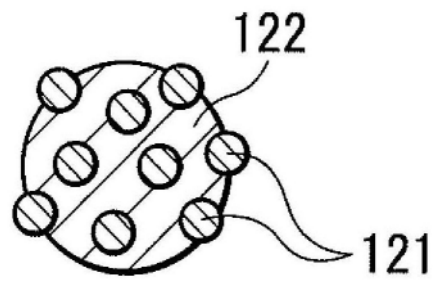


图2

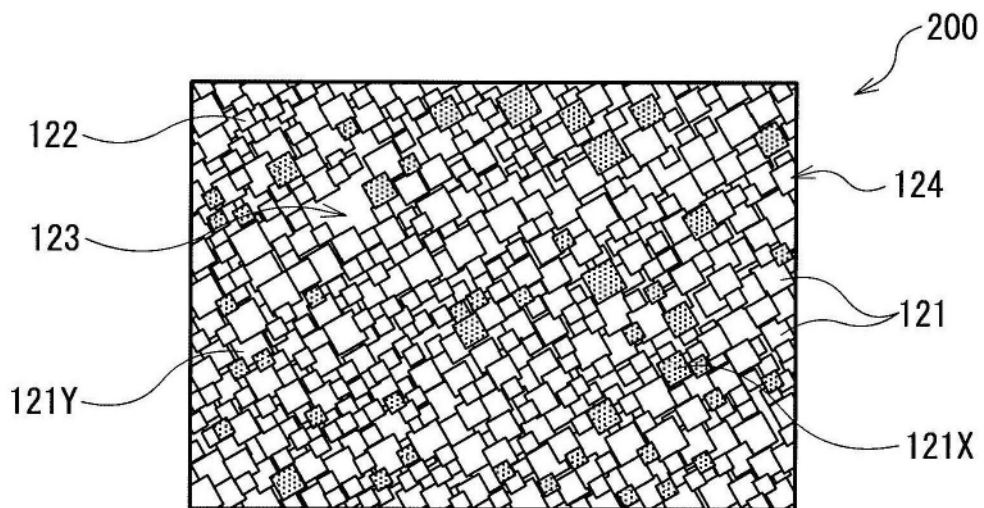


图3

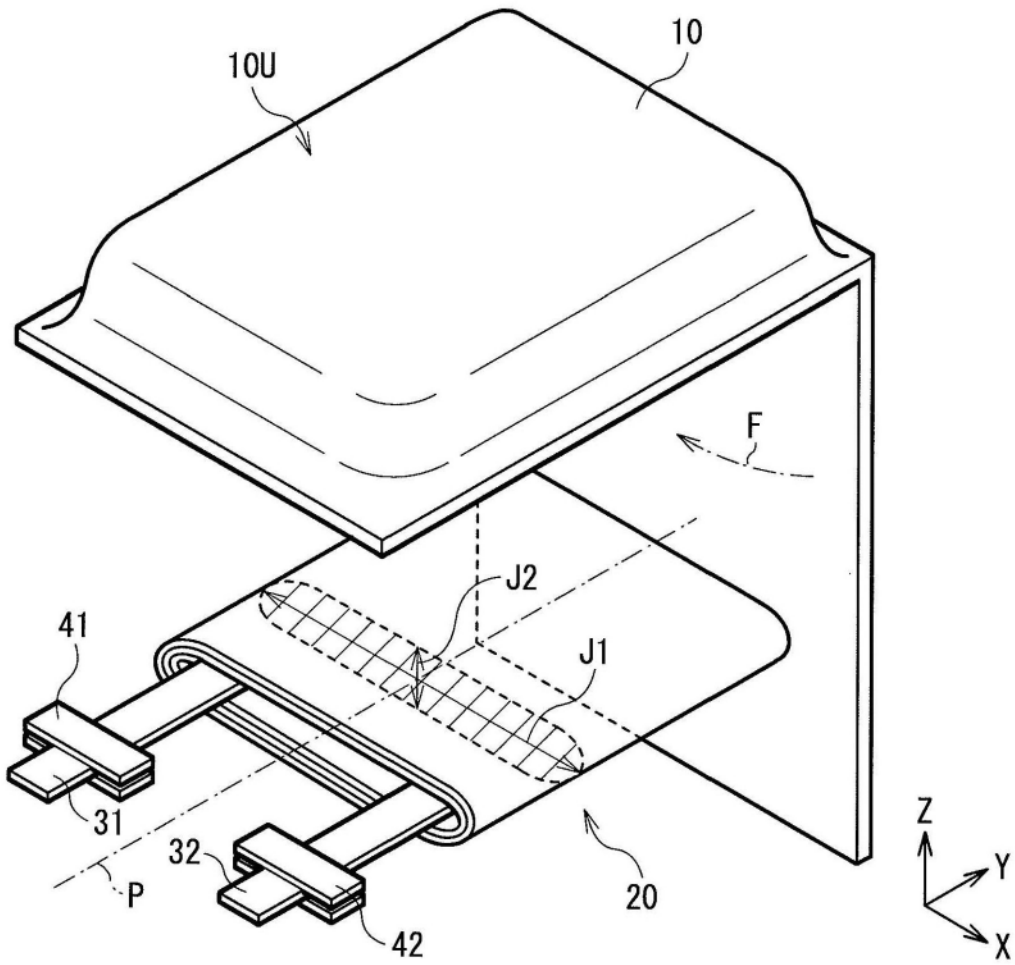


图4

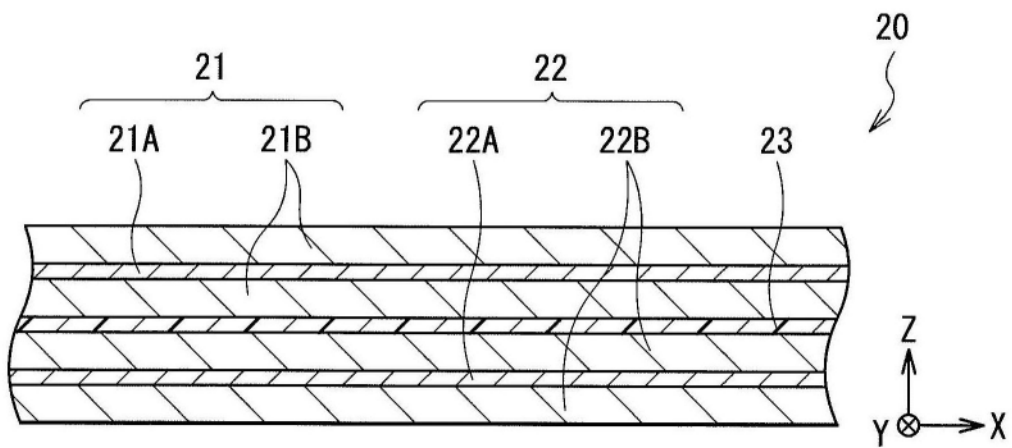


图5

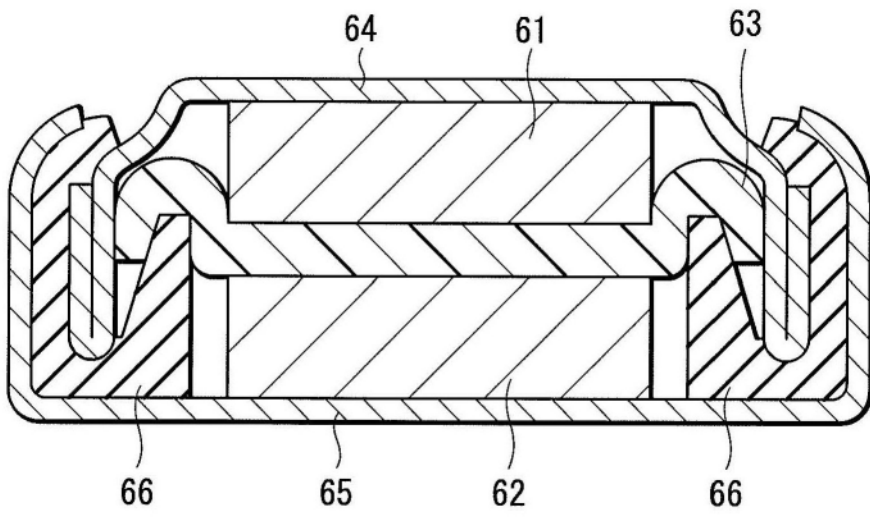


图6