



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117836998 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 05

(21) 申请号 202280057178.2

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

2021-140021 2021.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/025694 2022.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/032445 JA 2023.03.09

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 守屋茂树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 蒋亭

(51) Int.Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/0566 (2006.01)

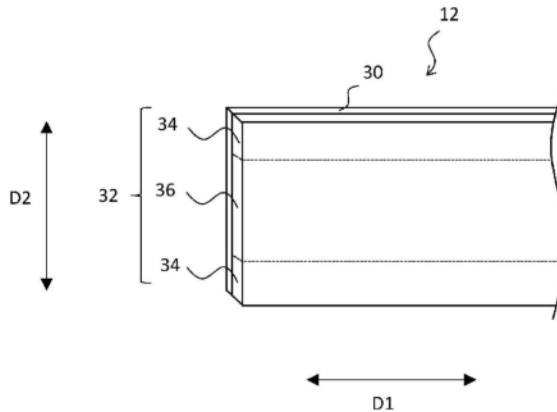
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池

(57) 摘要

作为本发明的一个方式的非水电解液二次电池的特征在于,具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体、和非水电解液,所述负极(12)具有负极集电体(30)和配置于负极集电体(30)上且包含Si系材料的负极合剂层(32),负极合剂层(32)具有配置于与卷绕方向D1正交的宽度方向D2的两端的一对端部合剂层(34)和夹持于一对端部合剂层(34)之间的中央部合剂层(36),一对端部合剂层(34)内的所述Si系材料的平均粒径大于中央部合剂层(36)内的所述Si系材料的平均粒径。



1. 一种非水电解液二次电池,其具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体、和非水电解液,

所述负极具有负极集电体和配置于所述负极集电体上且包含Si系材料的负极合剂层,

所述负极合剂层具有配置于与卷绕方向正交的宽度方向的两端的一对端部合剂层和夹持于所述一对端部合剂层之间的中央部合剂层,

所述一对端部合剂层内的所述Si系材料的平均粒径大于所述中央部合剂层内的所述Si系材料的平均粒径。

2. 根据权利要求1所述的非水电解液二次电池,其中,

所述一对端部合剂层中含有的所述Si系材料与所述中央部合剂层中含有的所述Si系材料以质量比计为40:60~60:40的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液二次电池,其中,

所述中央部合剂层与所述一对端部合剂层的面积比为30:70~45:55的范围。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水电解液二次电池,其中,

相对于所述一对端部合剂层内的所述Si系材料的平均粒径A的所述中央部合剂层内的所述Si系材料的平均粒径B的比即B/A为0.7以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非水电解液二次电池,其中,

所述一对端部合剂层内的所述Si系材料的含量相对于所述一对端部合剂层中含有的负极活性物质的总质量为3质量%~15质量%的范围,

所述中央部合剂层内的所述Si系材料的含量相对于所述中央部合剂层中含有的负极活性物质的总质量为3质量%~15质量%的范围。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解液二次电池,其中,

所述负极合剂层中含有的所述Si系材料包含锂离子传导相和分散于所述锂离子传导相中的Si粒子,所述锂离子传导相为选自硅氧化物相、硅酸盐相及碳相中的至少1种。

非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] Si系材料是与锂发生合金化的合金化材料,与石墨等碳系材料相比每单位体积能够吸留更多的锂离子,因此正在研究在非水电解液二次电池的负极活性物质中的利用(例如参照专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2019-536234号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2005-209411号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2015-191879号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,若使用Si系材料作为具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的卷绕型电极体的非水电解液二次电池的负极活性物质,则充电时的负极活性物质的膨胀量大,因此负极的中央部含有的电解液被推向负极的宽度方向的两端,负极的中央部的电解液容易不足。若像这样在负极内电解液的分布变得不均匀,则电极反应也变得不均匀,充放电循环使用特性容易降低。

[0010] 因而,本发明的目的在于,在使用Si系材料作为负极活性物质的非水电解液二次电池中,抑制充放电循环使用特性的降低。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 作为本发明的一个方式的非水电解液二次电池的特征在于,具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体和非水电解液,上述负极具有负极集电体和配置于上述负极集电体上且包含Si系材料的负极合剂层,上述负极合剂层具有配置于与卷绕方向正交的宽度方向的两端的一对端部合剂层和夹持于上述一对端部合剂层之间的中央部合剂层,上述一对端部合剂层内的上述Si系材料的平均粒径大于上述中央部合剂层内的上述Si系材料的平均粒径。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明,在使用Si系材料作为负极活性物质的非水电解液二次电池中,能够抑制充放电循环使用特性的降低。

附图说明

[0015] 图1是作为实施方式的一例的非水电解液二次电池的剖视图。

[0016] 图2是表示负极的构成的一例的局部示意立体图。

具体实施方式

[0017] 作为本发明的一个方式的非水电解液二次电池具备正极与负极夹隔着间隔件卷绕而得的电极体和非水电解液,上述负极具有负极集电体和配置于上述负极集电体上且包含Si系材料的负极合剂层,上述负极合剂层具有配置于与卷绕方向正交的宽度方向的两端的一对端部合剂层和夹持于上述一对端部合剂层之间的中央部合剂层,上述一对端部合剂层内的上述Si系材料的平均粒径大于上述中央部合剂层内的上述Si系材料的平均粒径。由于平均粒径大的Si系材料的充电时的膨胀量大于平均粒径小的Si系材料的充电时的膨胀量,因此在充电时在—对端部合剂层中非水电解液能够移动的间隙变小。因此,—对端部合剂层以在充电时阻挡从中央部合剂层推来的非水电解液的方式发挥作用。因而,根据本发明,可以抑制非水电解液从负极的宽度方向的两端部推向负极的外部(实质上从卷绕型的电极体的卷绕轴方向的两端部推向外)。需要说明的是,由于—对端部合剂层配置于负极的宽度方向的两端,因此推向负极的外部的电解液能够迅速地返回—对端部合剂层。其结果是,负极中的非水电解液的分布的不均匀化、进而是电极反应的不均匀化受到限制,充放电循环使用特性的降低得到抑制。

[0018] 以下,在参照附图的同时,对本发明的非水电解液二次电池的实施方式进行详细说明。

[0019] 图1是作为实施方式的一例的非水电解液二次电池的剖视图。图1所示的非水电解液二次电池10具备正极11与负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、非水电解液、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19和收容上述构件的电池盒15。电池盒15包括有底圆筒形状的盒主体16和封堵盒主体16的开口部的封口体17。作为电池盒15,可以例示出圆筒形、方形等金属制盒、层压树脂片而形成的树脂制盒(软包型电池)等。

[0020] 盒主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在盒主体16与封口体17之间设有衬垫28,确保电池内部的密闭性。盒主体16具有例如侧面部的一部分向内侧鼓出而成的支承封口体17的鼓出部22。鼓出部22优选沿着盒主体16的圆周方向形成为环状,以其上表面来支承封口体17。

[0021] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有滤片23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26以及帽27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形或环形,除去绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。若因内部短路等所致的发热而使非水电解液二次电池10的内压升高,则例如下阀体24以将上阀体26向帽27侧顶起的方式发生变形而断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流路径被阻断。若内压进一步升高,则上阀体26断裂,将气体从帽27的开口部排出。

[0022] 图1所示的非水电解液二次电池10中,安装于正极11的正极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔而向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21穿过绝缘板19的外侧而向盒主体16的底部侧延伸。利用焊接等正极引线20连接于作为封口体17的底板的滤片23的下表面,与滤片23电连接的作为封口体17的顶板的帽27成为正极端子。利用焊接等负极引线21连接于盒主体16的底部内表面,盒主体16成为负极端子。

[0023] 以下,对构成非水电解液二次电池10的正极11、负极12、间隔件13、非水电解液进行详述。

[0024] [正极]

[0025] 正极11为长条带状的片构件,具备正极集电体和配置于正极集电体上的正极合剂层。正极集电体可以使用铝、铝合金等在正极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层例如包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等。正极合剂层优选形成于正极集电体的两面。例如将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极合剂浆料涂布于正极集电体上,对涂膜进行干燥、压延,在正极集电体的两面形成正极合剂层,由此可以制造正极11。

[0026] 正极活性物质例如使用锂过渡金属复合氧化物等。作为锂过渡金属复合氧化物中含有的金属元素,可以举出Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。其中,优选含有Ni、Co、Mn中的至少1种。

[0027] 作为正极合剂层中含有的导电材料,可以例示出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨烯、碳纳米管、石墨等碳材料。作为正极合剂层中含有的粘结材料,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(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、聚环氧乙烷(PEO)等。

[0028] [负极]

[0029] 图2是表示负极的构成的一例的局部示意立体图。如图2所示,负极12为长条带状的片构件,具备负极集电体30和配置于负极集电体30的一个主面上的负极合剂层32。虽然图2中未图示,然而在负极集电体30的与一个主面相反的一侧的主面也配置有负极合剂层32。即,负极合剂层32配置于负极集电体30的两个主面上。

[0030] 负极集电体30例如可以使用铜、铜合金等在负极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。

[0031] 负极合剂层32包含负极活性物质。负极活性物质包含可逆地吸留、释放锂离子等离子的Si系材料。负极活性物质可以在Si系材料以外,还包含可逆地吸留、释放锂离子等离子的碳系材料等公知的材料。在此以外,负极合剂层32可以还包含粘结材料、导电材料等。

[0032] 负极合剂层32具有配置于与负极12的卷绕方向D1正交的宽度方向D2的两端的一对端部合剂层34和夹持于一对端部合剂层34之间的中央部合剂层36。负极12的卷绕方向D1是制作卷绕型的电极体14时卷绕负极12等的方向,一般与负极12的长度方向一致。另外,负极12的宽度方向D2一般与卷绕型的电极体14的卷绕轴方向一致。

[0033] 一对端部合剂层34中含有的Si系材料的平均粒径大于中央部合剂层36中含有的Si系材料的平均粒径。如前所述,通过使一对端部合剂层34中含有的Si系材料的平均粒径大于中央部合剂层36中含有的Si系材料的平均粒径,因非水电解液从负极12的宽度方向D2的两端部推走而产生的负极12中的非水电解液的分布的不均匀化受到限制,因此充放电循环使用特性的降低得到抑制。此处,所谓平均粒径,意指利用激光衍射散射法(例如Malvern公司制、MS2000)测定的粒度分布中体积累计值达到50%的体积平均粒径(Dv50)。

[0034] 相对于一对端部合剂层34中含有的Si系材料的平均粒径(A)的中央部合剂层36中含有的Si系材料的平均粒径(B)的比(B/A)优选为0.7以下,更优选为0.5以下。可以认为,通过将B/A设为0.7以下,与大于0.7的情况相比,充电时的一对端部合剂层34内的粒子间的间隙变得更小,能够利用一对端部合剂层34更加有效地阻挡从中央部合剂层36推过来的非水电解液,因此能够进一步抑制充放电循环使用特性的降低。关于B/A的下限值,例如从难以

制造平均粒径过小或过大的Si系材料等方面考虑,例如优选为0.05以上,更优选为0.1以上。

[0035] 一对端部合剂层34中含有的Si系材料的平均粒径例如优选为 $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $4\mu\text{m} \sim 13\mu\text{m}$ 的范围。另外,中央部合剂层36中含有的Si系材料的平均粒径例如优选为 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围,更优选为 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 的范围。通过将一对端部合剂层34中含有的Si系材料的平均粒径设为上述范围,与上述范围外的情况相比,能够利用一对端部合剂层34有效地阻挡从中央部合剂层36推过来的非水电解液,从而进一步抑制充放电循环使用特性的降低。另外,通过将中央部合剂层36中含有的Si系材料的平均粒径设为上述范围,与上述范围外的情况相比,Si系材料的比表面积达到恰当的范围,从而能够抑制与非水电解液的副反应所致的Si系材料的劣化。

[0036] 一对端部合剂层34中含有的Si系材料与中央部合剂层36中含有的Si系材料以质量比计优选为40:60~60:40的范围,更优选为45:55~55:45的范围。通过将Si系材料的质量比设为上述范围,能够利用一对端部合剂层34有效地阻挡非水电解液,从而进一步抑制充放电循环使用特性的降低。

[0037] 作为Si系材料,例如可以举出Si粒子、包含Si的合金粒子以及包含Si的复合化合物粒子等。它们单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0038] Si粒子例如可以利用气相法、通过将硅切粉进行微粉碎等而得到,无论利用哪种方法制造都可以。包含Si的合金粒子例如可以举出包含Si和选自碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属、或它们的组合中的金属的合金。包含Si的复合化合物粒子例如包含锂离子导电相和分散于锂离子导电相中的Si粒子。锂离子导电相例如为选自硅氧化物相、硅酸盐相及碳相中的至少1种。

[0039] 例如从锂离子传导性高等方面出发,硅酸盐相优选包含选自锂、钠、钾、铷、铯、钫、铍、镁、钙、锶、钡、镭中的至少1种元素。其中,从锂离子传导性高等方面出发,硅酸盐相优选包含锂的硅酸盐相(以下有时也称作锂硅酸盐相)。

[0040] 锂硅酸盐相例如以式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)表示。从稳定性、易制作性、锂离子传导性等观点出发,z优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选为 $z = 1/2$ 。

[0041] 在硅氧化物相中分散有Si粒子的复合化合物粒子例如以通式 SiO_x (优选 $0 < x < 2$ 的范围,更优选 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围)表示。在碳相中分散有Si粒子的复合化合物粒子例如以通式 Si_xC_y (优选 $0 < x \leq 1$ 及 $0 < y \leq 1$ 的范围,更优选 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 及 $0.7 \leq y \leq 0.55$ 的范围)表示。

[0042] 优选在Si系材料的粒子表面形成有包含导电性高的材料的导电被膜。作为导电被膜,可以举出碳被膜、金属被膜以及金属化合物被膜等,然而从电化学稳定性等方面出发,优选碳被膜。碳被膜例如可以利用使用了乙炔、甲烷等的CVD法、将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与硅系活性物质混合并进行热处理的方法等来形成。另外,也可以通过将炭黑等导电填料使用粘结材料固着(fixing)于Si系材料的粒子表面而形成导电被膜。

[0043] 一对端部合剂层34内的Si系材料的含量(相对于负极活性物质的总质量的Si系材料的质量的比例)相对于一对端部合剂层34中含有的负极活性物质的总质量优选为3质量%~15质量%的范围,更优选为5质量%~12质量%的范围。另外,中央部合剂层36内的Si系材料的含量相对于中央部合剂层36中含有的负极活性物质的总质量优选为3质量%~15质量%的范围,更优选为5质量%~12质量%的范围。通过将一对端部合剂层34内的Si系

材料的含量及中央部合剂层36内的Si系材料的含量设为上述范围,与上述范围外的情况相比,能够利用一对端部合剂层34有效地阻挡从中央部合剂层36推过来的非水电解液,从而进一步抑制充放电循环使用特性的降低。

[0044] 中央部合剂层36与一对端部合剂层34的面积比例如优选为30:70~45:55的范围,更优选为35:65~40:60的范围。若相对于一对端部合剂层34的面积中央部合剂层36的面积比为30/70以上,则与小于30/70的情况相比,一对端部合剂层34的面积不会变得过大,因此保持于一对端部合剂层34内的非水电解液因充电时的Si系材料的膨胀而推向负极12的量变少,从而能够进一步抑制充放电循环使用特性的降低。另外,若相对于一对端部合剂层34的面积中央部合剂层36的面积比为45/55以下,则与大于45/55的情况相比,一对端部合剂层34的面积不会变得过小,因此能够利用一对端部合剂层34有效地阻挡从中央部合剂层36推过来的非水电解液,从而进一步抑制充放电循环使用特性的降低。中央部合剂层36、端部合剂层34的面积是指根据将负极合剂层32在俯视时看成长条带状的层的情况下的长度方向的尺寸(图2的卷绕方向D1的尺寸)×宽度方向的尺寸(图2的宽度方向D2的尺寸)求出的面积。

[0045] 关于负极活性物质,作为Si系材料以外可以包含的公知的材料,例如从抑制充放电循环使用特性的降低等方面考虑,优选碳系材料,特别优选石墨材料。石墨材料为天然石墨、人造石墨等,没有特别限定。作为负极活性物质的石墨材料的含量例如相对于负极活性物质的总质量可以为80质量%~95质量%的范围,可以为85质量%~90质量%的范围。

[0046] 作为导电材料,例如可以举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管等。导电材料的含量例如相对于负极活性物质的总质量可以为0.1质量%~5质量%的范围。

[0047] 粘结材料例如可以举出正极11中例示的粘结材料等。粘结材料的含量例如相对于负极活性物质的总质量可以为0.5质量%~10质量%的范围。

[0048] 对负极12的制作方法的一例进行说明。例如,将包含Si系材料A的负极活性物质和粘结材料等与水等溶剂一起混合,制备中央部合剂层用的负极合剂浆料。另外,除了该浆料以外,还将包含与Si系材料A相比平均粒径更大的Si系材料B的负极活性物质和粘结材料等与水等溶剂一起混合,制备端部合剂层用的负极合剂浆料。此后,将中央部合剂层用的负极合剂浆料涂布于负极集电体30的中央部并进行干燥,形成中央部合剂层36后,将端部合剂层用的负极合剂浆料涂布于负极集电体30的两端部并进行干燥,形成一对端部合剂层34。在负极集电体30的两面形成具有中央部合剂层36及一对端部合剂层34的负极合剂层32后,进行压延。由此,可以制作本实施方式的负极12。上述方法中,先涂布中央部合剂层用的负极合剂浆料,然而例如也可以先涂布端部合剂层用的负极合剂浆料,也可以同时地涂布中央部合剂层用的负极合剂浆料和端部合剂层用的负极合剂浆料。

[0049] [间隔件]

[0050] 间隔件13可以使用具有离子透过性及绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件13的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯、包含乙烯及丙烯中的至少一者的共聚物等烯烃系树脂、纤维素等。间隔件13可以为单层结构、层叠结构中的任一者。在间隔件13的表面,可以形成有耐热层等。

[0051] [非水电解液]

[0052] 非水电解液包含非水溶剂和电解质盐。电解质盐例如使用LiFSI、LiTFSI、LiBF₄、

LiPF₆等锂盐。溶剂例如使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)等酯类、醚类、腈类、酰胺类以及它们的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将上述这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。

[0053] 作为卤素取代物,例如可以举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等。

[0054] 实施例

[0055] 以下,利用实施例对本发明进一步说明,然而本发明并不限于这些实施例。

[0056] <实施例1>

[0057] 将93质量份的石墨粉末、7质量份的在硅氧化物相中分散有Si粒子的Si系材料(组成:SiO₂、平均粒径:6 μ m)、0.8质量份的羧甲基纤维素、0.5质量份的碳纳米管和1.2质量份的苯乙烯丁二烯橡胶混合。向该混合物中添加混合适量的水,制备出中央部合剂层用的负极合剂浆料。

[0058] 另外,将93质量份的石墨粉末、7质量份的在硅氧化物相中分散有Si粒子的Si系材料(组成:SiO₂、平均粒径:12 μ m)、0.8质量份的羧甲基纤维素、0.5质量份的碳纳米管和1.2质量份的苯乙烯丁二烯橡胶混合。向该混合物中添加混合适量的水,制备出端部合剂层用的负极合剂浆料。

[0059] 在将模头的宽度方向的两端用金属平板遮盖的状态下,将中央部合剂层用的负极合剂浆料涂布于负极集电体的宽度方向的中央部后,进行干燥,形成中央部合剂层。然后,在将模头的宽度方向的中央部用金属平板遮盖的状态下,将端部合剂层用的负极合剂浆料涂布于负极集电体的宽度方向的两端部后,进行干燥,形成一对端部合剂层。以使中央部合剂层与一对端部合剂层的面积比为50:50的方式,将各浆料涂布于负极集电体。对负极集电体的两面进行各浆料的涂布。对形成于负极集电体的两面的具有中央部合剂层及一对端部合剂层的负极合剂层利用压延辊进行压延,制作出负极。

[0060] 将作为正极活性物质的LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂、乙炔黑和聚偏二氟乙烯以94:5:1的质量比混合后,加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备出正极合剂浆料。将该浆料涂布于铝箔的两面后,进行干燥,形成正极合剂层。此后,利用压延辊压延正极合剂层,制作出正极。

[0061] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)以3:3:4的体积比混合。在该混合溶剂中溶解LiPF₆,使之达到1.2mol/L的浓度,制备出非水电解液。

[0062] 将正极与负极以夹隔着由聚乙烯制微多孔膜制成的厚度20 μ m的间隔件相互面对的方式层叠,将其用曲率半径1.5mm的卷芯进行卷绕,在最外周面贴合胶带,制作出圆筒状的卷绕型电极体。在正极集电体焊接铝制的正极引线,在负极集电体焊接镍制的负极引线。然后,将电极体收容于有底圆筒形状的主体中,将正极引线焊接于封口体,将负极引线焊接于盒主体的内底面。将上述非水电解液注入盒主体后,利用衬垫及封口体将盒主体的开口部封口,制作出试验电池。

[0063] <比较例1>

[0064] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用平均粒径12 μ m的SiO₂作为Si系材料、在端部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用平均粒径6 μ m的SiO₂作为Si系材料以

外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0065] <比较例2>

[0066] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用平均粒径 $12\mu\text{m}$ 的SiO作为Si系材料以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0067] <实施例2>

[0068] 除了以使中央部合剂层与一对端部合剂层的面积比为70:30的方式将各浆料涂布于负极集电体以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0069] <实施例3>

[0070] 除了以使中央部合剂层与一对端部合剂层的面积比为55:45的方式将各浆料涂布于负极集电体以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0071] <实施例4>

[0072] 除了以使中央部合剂层与一对端部合剂层的面积比为30:70的方式将各浆料涂布于负极集电体以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0073] <实施例5>

[0074] 除了以使中央部合剂层与一对端部合剂层的面积比为45:55的方式将各浆料涂布于负极集电体以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0075] <实施例6>

[0076] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用平均粒径 $8.4\mu\text{m}$ 的SiO作为Si系材料以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0077] <实施例7>

[0078] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备及端部合剂层用的负极合剂浆料的制备中将Si系材料的添加量设为15质量份以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0079] <实施例8>

[0080] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备及端部合剂层用的负极合剂浆料的制备中将Si系材料的添加量设为3质量份以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0081] <实施例9>

[0082] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备及端部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用在锂硅酸盐相(组成: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)中分散有Si粒子的Si系材料以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0083] <实施例10>

[0084] 除了在中央部合剂层用的负极合剂浆料的制备及端部合剂层用的负极合剂浆料的制备中使用在碳相中分散有Si粒子的Si系材料以外,与实施例1同样地制作出试验电池。

[0085] [充放电循环试验]

[0086] 将各实施例及各比较例的试验电池在 25°C 的温度环境下进行恒电流充电(电流 $0.7\text{It}=2100\text{mA}$ 、终止电压 4.1V)后,进行恒电压充电(电压 4.1V 、终止电流 150mA)。其后,以电流值 900mA 恒电流放电至终止电压 2.75V 为止。将该充放电设为1个循环,进行400个循环。利用下式,算出各实施例及各比较例的试验电池的充放电循环的容量保持率。需要说明的是,容量保持率越高,则表示充放电循环使用特性的降低越受到抑制。

[0087] 容量保持率(%) = (第400个循环的放电容量/第1个循环的放电容量) $\times 100$

[0088] 表1中汇总了各实施例及各比较例的容量保持率的结果。

[0089] [表1]

[0090]

实施例	Si系材料中的Si粒子的分散相	Si系材料的平均粒径 (μm)		Si系材料的比平均粒径的比 (中央部合剂层/端部合剂层)	合剂层的面积比 (中央部合剂层/端部合剂层)	负极活性物质中的Si系材料的含量 (质量%)	容量保持率 (%)
		中央部合剂层	端部合剂层				
实施例1	硅氧化物相	6	1.2	0.5	50:50	7	77
比较例1	硅氧化物相	1.2	6	2	50:50	7	55
比较例2	硅氧化物相	1.2	1.2	1	50:50	7	60
实施例2	硅氧化物相	6	1.2	0.5	70:30	7	72
实施例3	硅氧化物相	6	1.2	0.5	5.5:4.5	7	76
实施例4	硅氧化物相	6	1.2	0.5	30:70	7	78
实施例5	硅氧化物相	6	1.2	0.5	4.5:5.5	7	77
实施例6	硅氧化物相	8.4	1.2	0.7	50:50	7	72
实施例7	硅氧化物相	6	1.2	0.5	50:50	1.5	71
实施例8	硅氧化物相	6	1.2	0.5	50:50	3	83
实施例9	锂硅酸盐相	6	1.2	0.5	50:50	7	75
实施例10	碳相	6	1.2	0.5	50:50	7	76

[0091] 构成负极合剂层的一对端部合剂层内的Si系材料的平均粒径大于构成负极合剂层的中央部合剂层内的Si系材料的平均粒径的实施例1~10中,与一对端部合剂层内的Si系材料的平均粒径小于中央部合剂层内的Si系材料的平均粒径的比较例1、一对端部合剂层内的Si系材料的平均粒径与中央部合剂层内的Si系材料的平均粒径相同的比较例2相

比,均显示出高的容量保持率。即,可以说实施例1~10与比较例1及2相比抑制了充放电循环使用特性的降低。

[0092] 附图标记说明

[0093] 10非水电解液二次电池,11正极,12负极,13间隔件,14电极体,15电池盒,16盒主体,17封口体,18、19绝缘板,20正极引线,21负极引线,22鼓出部,23滤片,24下阀体,25绝缘构件,26上阀体,27帽,28衬垫,30负极集电体,32负极合剂层,34端部合剂层,36中央部合剂层。

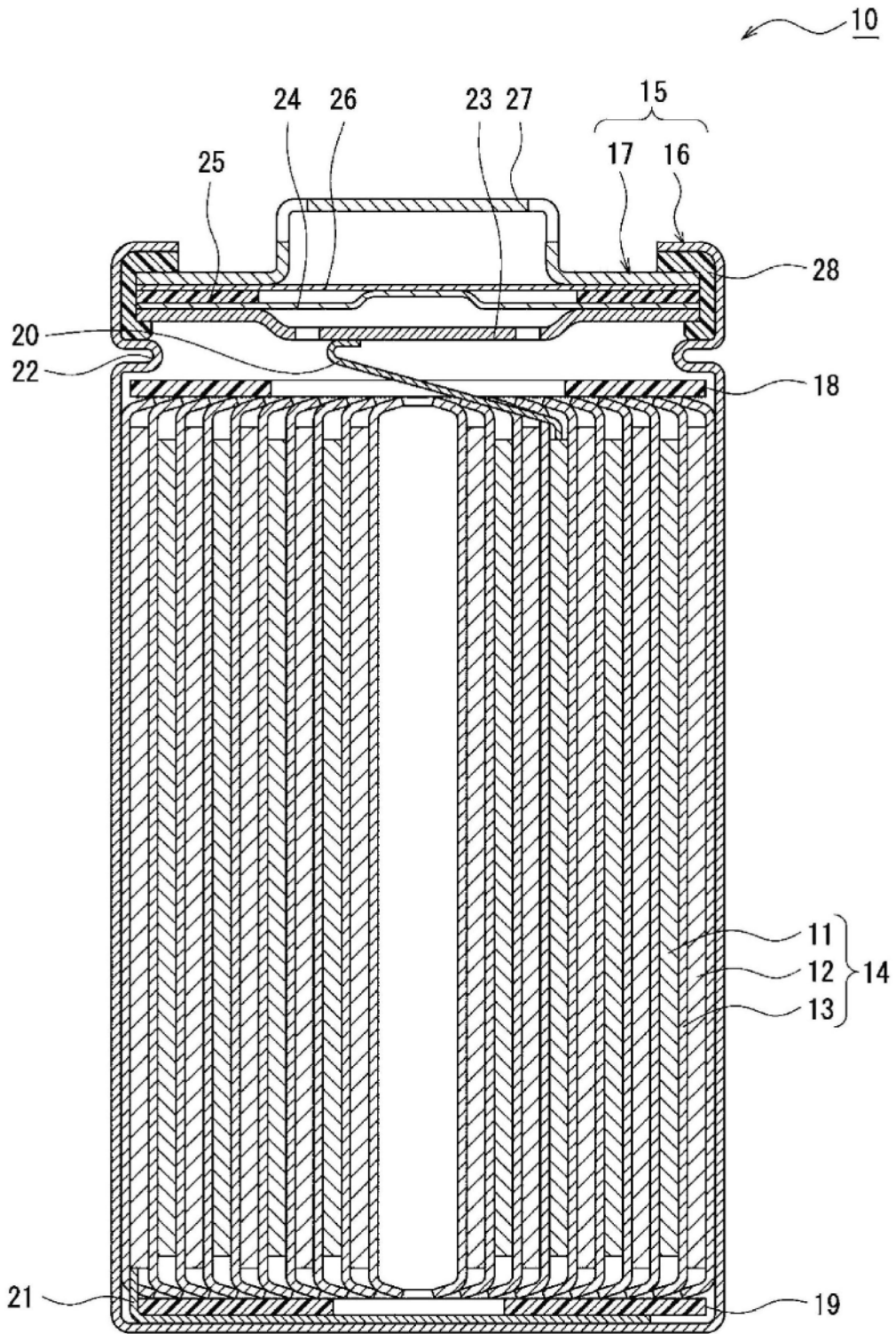


图1

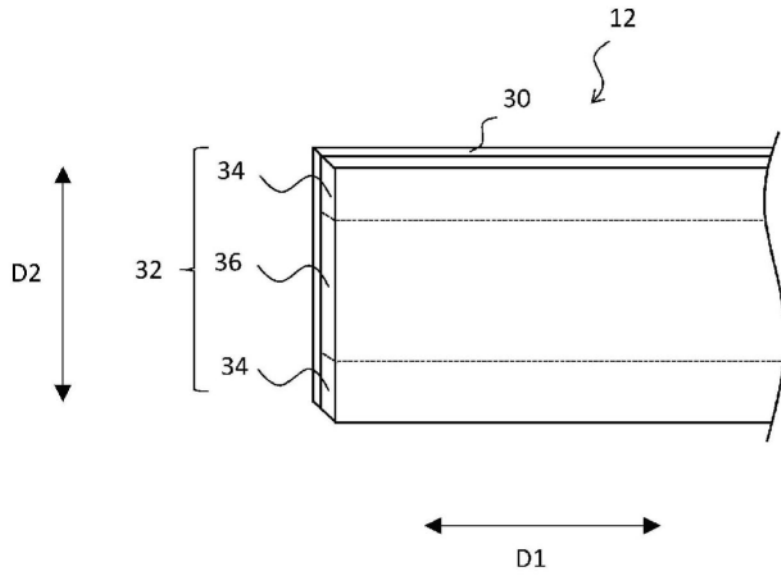


图2